

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI TIZI OUZOU



FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Chimie

Option : Chimie appliquée

Présenté par :

KADOUCHE Slimane

THEME :

UTILISATION DES BIOMATERIAUX DANS LE TRAITEMENT DES EAUX

Soutenu le : 21 janvier 2013

Devant le Jury composé de :

ADOUR	Lydia	Professeur	UMMTO	Présidente
LOUNICI	HAKIM	Professeur	U. Bouira	Directeur de Thèse
SHARROCK	Patrick	Professeur	U. P.S Toulouse	Co-Directeur de thèse
FIALLO	Marina	Professeur	U.P.S Toulouse	Examinatrice
NABIEV	Mohamed	Professeur	U. Boumerdes	Examineur
DELLAH	Saliha	MCA	UMMTO	Examinatrice

Les travaux qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au sein de laboratoire de BIOGEP de l'école nationale polytechnique d'El Harrach et le laboratoire LERISM de l'université Paul SABATIER de Toulouse – Castres. Sa réalisation a été financée par une bourse algero française.

Si ce travail a pu être réalisé, c'est grâce à :

-Mr LOUNICI Hakim Professeur à l'université de Bouira d'avoir accepté de m'encadrer et d'orienter ces travaux et pour m'avoir toujours encouragé et aidé.

- Mr Patrick SHARROCK Professeur à l'université Paul SABATIER de Toulouse qui a assuré la direction de mes travaux durant mon séjour dans son laboratoire et m'a fait bénéficier de son expérience et aussi de ses conseils

Je tiens à remercier ADOUR Lydia Professeur à l'université Mouloud MAMMERI de Tizi Ouzou d'avoir accepté de présider ce jury et d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier également Marina FIALLO Professeur à l'université de Toulouse d'avoir accepté à examiner ce travail et aussi pour sa sympathie et son aide durant mon séjour à Toulouse.

Je remercie aussi Mr NABIEV Mohamed Professeur à l'université de Boumerdes et Mme DELLAH Saliha d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.

Enfin je tiens à remercier Mme Marie de m'avoir facilité mon séjour à Castres et aussi le personnel de l'IUT de Castres en particulier Martine secrétaire du département de chimie.

Qu'auraient été ces deux années passées au laboratoire sans la bonne compagnie d'Ali LARAB, d'Ali RAMMAL et de Farid El Rassifi et l'arrivée de Mohamed Chabane que je tiens à les remercier profondément pour les bons moments que nous avons passé ensemble. Mes remerciements s'adressent également à Monsieur BENAOUIMER Kacem et FERHAT Mourad avec qui nous avons travaillé ensemble.

Mes remerciement vont également au personnel de l'ENOF El Harrach d'avoir mis à ma disposition des bentonites brute et traitée et les analyses qui m'a faites au sein de son laboratoire.

Je veux enfin remercier mon épouse et mes enfants, avec qui je partage la vie, mes parents et mes beaux-parents, dont le soutien fut très important pendant la période de préparation de ma thèse.

III.2.4 Le procédé d'obtention de la chitine et de chitosane	42
III.2.5 Les procédés de valorisation de la chitine brute	43
III.2.6 Caractéristiques du chitosane	45
III.2.7 Les propriétés du chitosane	47
III.2.8 Utilisation de chitosane	47
III.2.9 Modification de chitosane	48
III.2.10 Différentes méthodes de greffage de chitosane	49
III.3 Les argiles	50
III.3.1 Origines et composition des argiles	50
III.3.2 Généralités sur les argiles	50
III.3.3 La bentonite	51
III.3.3.1 Structure de la Montmorillonite	51
III.3.3.2 Propriétés de la bentonite	52

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE IV : Matériels et Méthodes

IV.1 Solutions et réactifs utilisées	55
IV.2 Appareillages	55
IV.3 Méthodes	55
IV.4.Optimisation de l'adsorption du Cu et Zn sur l'hydroxyapatite et bentonite	59
IV.5.Coagulation floculation des suspensions turbides d'hydroxyapatites	61
IV.6. Coagulation floculation des hydroxyapatites et la bentonite par le chitosane ...	61
IV.7. couplage : adsorption-floculation du Cu et Zn sur les hydroxyapatites et bentonite..	62

CHAPITRE V : Obtention et caractérisations du chitosane

V.1 Obtention de chitosane	63
V.2 Caractérisations	64
V.2.1 Détermination de degré de désacétylation (DDA)	64
V.2.2. Détermination du degré de DDA et du pKa du chit D7-T35 par pH-métrieque	66
V.2.3. Poids moléculaire	68
V.3. Analyse des chitosanes obtenus par RMN ¹³ C	74
V.4. L'analyse thermogravimétrique des échantillons de chitosanes obtenus	76
Conclusion	77

CHAPITRE VI : Obtentions et caractérisations de la bentonite et de l'hydroxyapatite

VI.1.Protocole d'obtention de l'hydroxyapatite(HA-0)	78
V1.1.1 Obtention d'échantillons de différentes granulométries de HA	78
VI.1.2 Caractérisation de l'apatite obtenue	79
VI.2. Protocole d'obtention de la bentonite de Maghnia	80

VI.2.1 Nature et origine de l'échantillon argileux	80
VI.2.2 Purification de la bentonite	80
VI.2.3 Lavage à l'acide chlorhydrique	80
VI.2.4 Saturation par NaCl	81
VI.2.5 Composition chimique de la bentonite	81
V.2.6 Spectroscopie infrarouge (IRTF) de la bentonite traitée	82
VI.3. Analyse granulométrique des hydroxyapatites et de la bentonite	82
VI.4. pH de point de charge nulle de l'hydroxyapatite et de la bentonite	86
VI.5. Distribution des ions Cu ²⁺ et Zn ²⁺ en fonction du Ph	88
 CHAPITRE VII : Adsorption suivi de la floculation-coagulation	
VII.1 Adsorption des ions Cu et Zn sur hydroxyapatite	90
VII.1.1. Cinétique d'adsorption	90
VII.1.2 Effet de la charge initiale et modélisation des isothermes d'adsorption	97
VII.1.3. Coagulation floculation des suspensions turbides d'hydroxyapatites	100
VII.1.4 Couplage : Adsorption- Floculation des suspensions turbides de HA	108
Conclusion	111
VII.2. Co-adsorption du cuivre et du zinc sur bentonite modifiée	112
VII.2.1 Cinétique d'adsorption	112
VII.2.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption	113
VII.2.3 Effet du pH de la solution sur l'adsorption	115
VII.2.4 Effet de la charge initiale et modélisation des isothermes d'adsorption	117
VII.2.5. Optimisation de la coagulation floculation	118
VII.2.6 .Couplage adsorption-floculation des suspensions turbides de la bentonite ..	123
VII.2.7. Effet de la présence du chitosane sur l'adsorption des cations métalliques .	124
Conclusion	126
 Conclusion générale	 127
 Bibliographie	 131
 Annexe	 150

Liste des tableaux

Tableau I.1: Les sources naturelles de zinc dans l'environnement	5
Tableau I.2 : Entrées anthropiques de zinc dans l'environnement (différentes réf)	7
Tableau N° I.3 : Normes françaises pour la qualité de l'eau potable et rejet industriel	11
Tableau II.1 : Élimination des métaux lourds par précipitation chimique.....	14
Tableau II.2 : L'absorption sélective des métaux lourds à l'aide clinoptilolite résine échangeuse d'ions.....	17
Tableau II.3 : Les capacités maximales de sorption d'ions métalliques par les CNT.....	19
Tableau II.4 : Elimination des ML par Ultrafiltration.....	23
Tableau II. 5: Liste de quelques exemples d'élimination des métaux lourds par RO, NF et NF + RO.....	26
Tableau II. 6 : Elimination des ML par procédés électrochimiques.....	31
Tableau III.1 : Sources potentielles de chitine (Mathur et Narang, 1990).....	42
Tableau III.2 : Caractéristiques résultantes de la cristallinité de la chitine et du chitosane (Grégorio et al , 2007)	45
Tableau III.3 : tableau donnant l'utilisation du chitosane en fonction de sa pureté.....	48
Tableau V.1 : Viscosité intrinsèque, poids moléculaire, DDA et la solubilité des échantillons de la chitine désacétylée à T 35°C et T 20°C.....	69
Tableau V.2 : Tableau donnant le degré de désacétylation (DDA) de l'échantillon chit D7-T35 par dosage conductimétrique basique et pH-métrique.....	72
Tableau VI.1 : Tableau donnant l'analyse par fluorescence X de la bentonite de Maghnia.....	81
Tableau VI.2 : Bandes d'adsorption IR de la bentonite sodique.....	82
Tableau VI.3 : Paramètres fournis par l'analyse granulométriques des échantillons d'hydroxyapatite et de bentonite	85
Tableau VII.1.1 : Valeurs expérimentales l'équilibre- à des capacités d'adsorption et des taux d'élimination par l'hydroxyapatite HA-0.....	91
Tableau VII.1.2 : Valeurs des coefficients de corrélation des deux modèles cinétiques linéarisés avec les résultats expérimentaux, et valeurs calculées de certains paramètres... ..	93
Tableau VII.1.3 : Comparaison des résultats de l'étude cinétique avec des travaux antérieurs.....	94

Tableau VII-1-4 : Coefficients de corrélation et paramètres d'adsorption déduits du modèle de Langmuir et du modèle de Freundlich après adsorption du Cu^{2+} et Zn^{2+} sur la bentonite et les hydroxyapatites	99
Tableau VII.1.5 : Turbidités initiales des suspensions d'hydroxyapatite (CA=3 g/L).....	101
Tableau VII.1.6 : Turbidités résiduelles et taux d'abattement pour chaque HA aux conditions optimales de coagulation-floculation (30 min de décantation).....	105
Tableau VII.2.1 : Valeurs expérimentales –à l'équilibre- des capacités d'adsorption et des taux d'élimination par la bentonite sodique.....	111
Tableau VII.2.2 : Valeurs des coefficients de corrélation des deux modèles cinétiques linéarisés avec les résultats expérimentaux, et valeurs calculées de certains paramètres.....	113
Tableau VII.2.3 : Comparaison des résultats de l'étude cinétique avec des travaux antérieurs.....	114
Tableau VII.2.4 : Coefficients de corrélation et paramètres d'adsorption déduits du modèle de Langmuir après adsorption du Cu et du Zn sur la bentonite.....	117

Liste des figures

Figure I.1 : Spéciation du Zn dans des eaux naturelles d'après Sigg et al (2000).....	6
Figure I.2 : Spéciation du Cu dans des eaux naturelles d'après Sigg et al (2000).....	10
Figure III.1 : schéma illustratif de processus de synthèse des nanocristaux d'hydroxyapatite par la technique pyrolyse-spray (Luo et Nieh, 1995).....	39
Figure III.2 : Structures chimique de la chitine et du chitosane.....	41
Figure III.3 : Procédé d'obtention de la chitine et de chitosane (Onsoyen et Skaugrud, 1990).....	43
Figure III.4 : Réaction d'hydrolyse de la chitine.....	44
Figure III.5 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 (Adel Ben Chabane, 2003).....	52
Figure V.1 : Dosage conductimétrique basique des échantillons de la chitine désacétylée à T 35°C : (m(chitosane)=150mg, C(HCl)= 0,1N, C(NaOH)= 0,1N).....	65
Figure V.2 : Dosage conductimétrique basique des échantillons de la chitine désacétylée à T 20°C : (m(chitosane)=150mg, C(HCl)= 0,1N, C(NaOH)= 0,1N).....	66
Figure V.3 : Dosage pH-métrique du chit D2-T35. Conditions opératoires : m(chitosane)= 0,135 g ; C(NaOH)= 0,05 N ; C(HCl)= 0,1 N.....	67
Figure V.4 : Dérivée seconde du dosage pH-métrique du chit 2-35. Conditions opératoires : m(chitosane)= 0,135 g ; C(NaOH)= 0,05 N ; C(HCl)= 0,1 N.....	68
Figure V.5 : Évolution de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la teneur en chitine désacétylée à 20°C : (T 30°C).....	70
Figure V.6 : Évolution de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la teneur en chitine désacétylée à 35°C : (T30°C).....	71
Figure V.7 : Évolution des degrés de à 20 et 35°C.....	73
Figure V.8 : Évolution de poids moléculaire des échantillons de la chitine incubée à 20 et 35°C au court de temps.....	73
Figure V.9 : spectre FT-IR de la chitine et des chitosanes.....	74

Figure V.10: Spectre RMN 13C d' échantillons de la chitine désacétylée et de la chitine.....	75
Figure V.11 : ATG de l'échantillon chitD7-T35.....	76
Figure V.12 : Évolution des rapports massique (m désacétylée à 20 et 35°C au court de temps.....	77
Figure VI.1 : Représentant IR de l'apatite obtenue par voie humide à partir de CaCO ₃	79
Figure VI.2 : Spectre infrarouge de la bentonite sodique.....	82
Figure VI.3 : Distribution granulométrique en volume des échantillons d'hydroxyapatite et de la bentonite.....	84
Figure VI.4 : Valeurs des diamètres moyens des particules pour les échantillons d'hydroxyapatite (µm), et surfaces spécifiques correspondantes (m ² /g).....	85
Figure VI.5: Détermination du pHPCN (pH de Point de Charge Nulle) pour l'hydroxyapatite et la bentonite. (Solution inerte de KNO ₃ à 0,1M; adsorbant à 3g/l ; temps de contact de 2h).....	87
Figure VI.6 : Variation de la charge de surface de l'hydroxyapatite (HA-0) et de la bentonite à différents pH de solution.....	88
Figure VI.7 : Prédiction de la spéciation du Cu et Zn en solutions aqueuses à différents pH. (CO en ion métallique = 100mg/l, solvant : eau distillée).....	89
Figure VII.1.1: Cinétique d'adsorption du Cu et Zn sur hydroxyapatite (HA -0).Conditions opératoires : pH 5 ; CO= 100 mg/L, CA = 3 g/L.....	91
Figure VII.1.2: Évolution du pH de la solution au cours du processus d'adsorption du Cu et Zn sur hydroxyapatite. Conditions opératoires : pH=5, CO= 100 mg/L, CA = 3g/L.....	92
Figure VII.1.3: Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre aux résultats des cinétiques d'adsorption du Cu et Zn sur hydroxyapatite	94
Figure VII.1.4 : Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du Cu et du Zn sur hydroxyapatite. Conditions opératoires: t=120 min, CA= 3g/L CO: 100mg/L.....	95
Figure VII.1.5 : Effet de la concentration initiale en adsorbant sur l'adsorption du Cu et du Zn sur hydroxyapatite. Conditions opératoires: t=120 min, pH 5, CO= 100mg/L.....	96
Figure VII.1.6 : Isothermes d'adsorption du Cu (a) et du Zn (b) sur les échantillons d'hydroxyapatites. Conditions opératoires: t=120 min, pH _i 5, CA = 3g/L.....	98
Figure VII.1.7 : Comparaison des capacités maximales d'adsorption du Cu et du Zn sur les échantillons d'hydroxyapatites.....	99
Figure VII.1.8 : Cinétique de décantation naturelle des suspensions turbides à base d'hydroxyapatites : HA-0, HA-A, HA-B, HA-C, HA-D et HA-E (avec : CA=3 g/l.....	101
Figure VII.1.10 : Cinétique de décantation des différentes suspensions d'hydroxyapatite après coagulation floculation par différentes doses de chitosane. Conditions opératoires : pH 7, v ₁ (200rpm/3min), v ₂ (45rpm/20min), V=250.....	103

Figure VII.1.11 : Turbidités résiduelles des suspensions d'hydroxyapatite au bout de 30 minutes de décantation après coagulation floculation par différentes doses de chitosane. Conditions opératoires : pH 7, v1 (200rpm/3min), v2 (45rpm/20min), V=250 ml.....	104
Figure VII.1.12 : Cinétique de décantation des différentes suspensions d'hydroxyapatite après coagulation floculation à différents pH. Conditions opératoires : v1 (200rpm/3min), v2 (45rpm/20min), V=250 ml	106
Figure VII.1.13 : Turbidités résiduelles des différentes suspensions d'hydroxyapatite au bout de 30 minutes de décantation après coagulation floculation à différents pH. Conditions opératoires : v1 (200rpm/3min), v2 (45rpm/20min), V=250 ml	107
Figure VII.1.14 : Cinétique de décantation des différents échantillons d'hydroxyapatite après Adsorption-floculation des cations métalliques Cu et Zn. Conditions opératoires : C0=100mg/ ; CA =3g/L ; pH6 ; chitosane aux doses optimales.....	108
Figure VII.1.15 : Turbidités résiduelles des différentes suspensions d'hydroxyapatite au bout de 30 minutes de décantation après coagulation floculation de l'adsorbant seul, ou après adsorption floculation de l'adsorbant en présence des métaux Cu et Zn.....	109
Figure VII.1.16 : Capacités d'adsorption des cations Cu et Zn après adsorption ou Adsorption floculation sur les échantillons d'hydroxyapatite. Conditions opératoires ; C0 = 100mg/l.....	110
Figure VII.2.1 : Cinétique de Co-adsorption du Cu et Zn sur bentonite Conditions opératoires : pH 6 ; C0= 100 mg/L, CA = 3 g/L.....	112
Figure VII.2.2 : Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre aux résultats des cinétiques d'adsorption du Cu et du Zn sur bentonite.....	114
Figure VII.2.3 : Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du Cu et du Zn sur bentonite. Conditions opératoires: t=120 min, C A= 3g/L C0: 100mg/L	115
Figure VII.2.4 : Isothermes d'adsorption du Cu (a) et du Zn (b) sur la bentonite. Conditions opératoires: t=120 min, pH _i 6, CA = 3g/L.....	116
Figure VII.2.5 : Cinétique de décantation naturelle de la bentonite. Conditions opératoires donnant le taux d'abattement en fonction du temps. CA =3g/l. T0 = 1100 NTU.....	118
Figure VII.2.6 : Cinétique de décantation d'une suspension de bentonite après coagulation floculation par différentes doses de chitosane. Condition opératoire : pH 7, mA=750 mg, v1 (200 rpm/3min), v2 (40rpm/20min), V=250ml T0= 1100 NTU.....	120
Figure VII.2.7 : Turbidités résiduelles des suspensions de bentonite au bout de 30 minutes de décantation après coagulation par différentes doses de chitosane Condition opératoires : pH 7, v1 (200 rpm/3min), v2 (40rpm/20min), V=250ml T0= 1100 NTU	120
Figure VII.2.8 : Cinétique de décantation des suspensions de bentonite après Coagulation-floculation à différents pH. Conditions opératoire: v1 (200 rpm/3min), v2 (40rpm/20min), V=250ml T0= 1100 NTU.....	121

Figure VII.2.9: Turbidités résiduelles des suspensions de bentonite au bout de 30 minutes de décantation après coagulation-floculation à différents pH (Conditions opératoires : v1 (200 rpm/3min), v2 (40rpm/20min), V=250ml T0= 1100 NTU	122
Figure VII.2.10 : Cinétique de décantation des suspensions de bentonite après adsorption-floculation des cations métalliques Zn et Cu (Conditions opératoires 3g/L, pH 7, Cchitosane= 2mg/L, : C0= 80mg/L, CA = 3g/L, pH 7, Cchitosane= 2mg/L, T0=1100 NTU.).....	123
Figure VII.2.11 : Turbidités résiduelles au bout de 30 minutes de décantation de bentonite seule et apadsorption-floculation des suspensions de bentonite en présence des ions métallique.....	123
Figure VII.2.12: Capacités d'adsorption des cations métalliques Cu et Z et après adsorption-floculation sur la bentonite. Conditions opératoires :C0= 80mg/L, pH 7, CA=3g/L.	124

Abréviation

- CEC : Capacité d'échange cationique
- Meq : milli équivalent gramme
- DA : degré d'acétylation
- DDA : degré de désacétylation
- $[\eta]$: viscosité intrinsèque
- PM : poids moléculaire moyen
- q_e : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)
- q_m : Quantité maximale d'adsorption à l'équilibre
- HA : hydroxyapatite
- BT : Bentonite
- B.E.T : Brunauer – Emmett- Teller
- PCN : Point de Charge nulle
- pH : Potentiel Hydrogène
- C_0 : concentration initiale
- A (%) : Taux d'abattement
- NTU : Nephelometric turbidity units
- Na-Bentonite : bentonite sodique
- rpm : Rotation par minute
- dl/g : décilitre par gramme
- ETM : élément trace métallique
- ML : métaux lourds
- CA : charbon actif
- NTC : nanotubes carbonés
- UF : ultrafiltration
- RO : osmose inverse
- NF : nano filtration
- ED : électrodialyse
- MEUF : ultrafiltration micellaires renforcée
- PEUF : ultra filtration polymère renforcée
- CMC : concentration micellaire critique
- DP : degré de pureté

INTRODUCTION

Introduction

Depuis un siècle, les sociétés humaines prélèvent, transforment, dégradent massivement leurs territoires, mais bien au-delà, jusqu'à porter atteinte aux cycles essentiels à travers lesquels se reproduisent les conditions de la vie sur terre.

La relation entre les sociétés humaines et leur environnement a atteint un seuil critique de dégradation de ce dernier. Cette criticité est due au fait que la vitesse d'assimilation par la nature des déchets générés par l'humanité est restée constante, alors que celle de sa dégradation a augmenté d'une manière exponentielle. Le déséquilibre étant en faveur de la pollution, il est évident que l'on s'achemine vers des phénomènes d'irréversibilité.

L'eau est l'élément essentiel à la vie (l'eau c'est la vie). Elle recouvre plus de 71% de surface de la terre (Cazenave et al, 2002). Elle rentre dans toutes les compositions de la matière vivante. Elle est aussi responsable et indispensable à toute activité biologique et chimique. 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 (Thais, 2004). 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 des terres, les tsunamis et les incendies de forêts.

Cette situation alarmante doit pousser les acteurs concernés, de près ou de loin, à trouver des méthodes de dépollution ou de proposer des procédés industriels moins polluants afin de préserver nos ressources en eau et assurer une continuité de la vie à toutes les espèces existantes sur terre et aussi préserver la faune et la flore.

A l'heure actuelle, la disponibilité en eau de bonne qualité, indispensable pour le bien être de l'homme, est loin d'être acquise. Elle pourra générer des conflits à l'avenir, surtout dans des pays où on ressent de plus en plus son manque. Une eau de normes potables, elle doit être claire, inodore de saveur agréable, pauvre en germes microbiens que possible et en matières en suspension. Elle ne doit pas aussi contenir des polluants métallifères et surtout les métaux lourds.

Avant l'apparition de la révolution industrielle, les eaux souterraines étaient suffisantes et non polluées pour satisfaire les besoins des populations. En ce moment, les eaux souterraines qui sont parfois contaminées ne suffisent plus au besoin accru des populations. A cet effet l'utilisation des eaux de surface devient indispensable et nécessaire afin d'assurer une alimentation des populations en eau.

Les eaux de surface sont des eaux de ruissellements qui acheminent avec elles des matières en suspension et des matières dissoutes. Pour rendre une eau de surface potable, elle devrait subir quelques traitements physico-chimiques et parfois biologiques.

Pour que le prix de revient d'un mètre cube d'eau potable revienne moins cher, il faut traiter les eaux de surface par des procédés appropriés et moins coûteux. Aussi, les eaux résiduaires doivent être aussi traitées avant leur déversement, ceci évitera le déplacement des polluants où leur traitement devient plus coûteux.

Les normes en vigueur, concernant la potabilité proprement dite prend, toujours en considération la santé publique et l'agrément de consommateur et aussi la protection de réseau contre la corrosion et l'entartrage.

Les procédés physico-chimiques de traitement et épuration des eaux en général et traitement des eaux usées en particulier contenant des ions métallifères sont efficaces mais leurs coûts énergétiques sont souvent très élevés.

Dans l'optique de pouvoir fixer ces ions métalliques sur des supports minéraux disponibles et peu coûteux tels que l'hydroxyapatite et la bentonite de Maghnia, nous nous sommes intéressés à utiliser et améliorer le procédé coagulation-floculation et de faire appel à des biofloculants (chitosanes) issus du recyclage des rejets de production halieutique.

Pendant la technique de la coagulation floculation utilise des produits chimiques avec une efficacité avérée mais leurs effets sur l'environnement et sur la santé commencent à susciter des inquiétudes et préoccupation notamment de la part des agences chargées de l'environnement et ou la santé de par le monde. En effet, l'utilisation des hydroxydes d'aluminium et des hydroxydes de fer comme coagulants peuvent être toxiques pour l'écosystème pouvant conduire à des maladies. Par exemple, des études récentes (Sakae et al, 2009 ; Percy et al, 2011 ; François Buraud, 2011), ont montré que la présence de traces des ions d'aluminium dans des eaux, après traitement, ceci peut provoquer ou accélérer l'Alzheimer. Des fortes concentrations en fer sont aussi toxiques pour la faune et la flore et provoquent des pathologies cardiovasculaires et la maladie de Parkinson chez l'homme (Chiara et al, 1997 ; Rhodes, 2008). L'utilisation des biofloculants d'origine halieutique peuvent répondre à ces dernières préoccupations.

Ce document sera présenté en trois grandes parties, la première est dédiée à une brève revue de la littérature relative aux systèmes colloïdaux, présentation des matériaux utilisés ainsi qu'une brève introduction aux traitements des eaux, la deuxième présente les méthodes opératoires et la troisième partie est consacrée au suivi de la cinétique d'adsorption sur les différentes tailles d'hydroxyapatite et la bentonite sodique de Maghnia, à la coagulation floculation (décantation naturelle et en présence de chitosane), couplage adsorption et coagulation-floculation, la présentation des résultats obtenus ainsi que leurs interprétations et enfin une conclusion générale.

Partie
Bibliographie

CHAPITRE UN

LES METAUX LOURDS ET L'ENVIRONNEMENT

I.1 INTRODUCTION

Depuis la révolution industrielle à ce jour, les eaux douces sont tout le temps exposées à la pollution avec ses diverses formes. Les eaux qui sont plus exposées à la pollution due aux métaux lourds sont les eaux près des centres d'enfouissement techniques, si leurs lixiviats ne sont pas dotés d'une station d'épuration moderne qui utilise des procédés appropriés aux traitements des métaux lourds et les eaux usées des miniers. Ajoutant aussi les eaux de ruissellements qui traversent les champs où on utilise des engrais, insecticides et pesticides contenant des métaux lourds.

L'eau est un vecteur transportant ces métaux lourds de leurs sources jusqu'à notre corps humain en passant par les chaînes alimentaires (fruits, légumes, algues, poissons, viande animale et l'eau potable). Même si les métaux lourds sont à l'état de trace, qui ne constituent pas un réel danger dans un environnement précis, leur toxicité se développe par bioaccumulation dans les organismes jusqu'à atteindre des concentrations critiques qui les rendent dangereux.

A cet effet leur élimination des eaux usées et potables devient impérative et une priorité majeure afin d'assurer une protection à long terme de l'écosystème.

Les métaux lourds sont aussi connus comme éléments traces métalliques (ETM). Ils sont ainsi nommés parce qu'ils se trouvent en faibles concentrations dans la croûte terrestre. Toutefois, des facteurs anthropiques comme l'activité minière, peuvent générer une augmentation considérable des concentrations en métaux dans les eaux et les sédiments de la région affectée, alors dans ce cas ces éléments peuvent être considérés comme des éléments majeurs dans le milieu étudié. C'est pourquoi au cours de ce travail, nous avons préféré utiliser l'expression « métaux lourds » pour ne pas altérer la définition des éléments traces métalliques.

I.2 DEFINITION DES « METAUX LOURDS »

L'utilisation des termes « métaux lourds » ne fait pas référence à une gamme de concentration donnée, mais d'un point de vue purement physique à une propriété intrinsèque des éléments : la densité ; selon Fergusson (1990) et Alloway & Ayres(1997) désignant les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes (environ 65 éléments), caractérisés par une forte masse volumique supérieure à 5 g.cm^3 . D'un point de vue purement chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux.

D'un autre point de vue biologique, on en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques : métaux essentiels et métaux toxiques.

- a) Les métaux essentiels sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques (Loué, 1993). Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil. C'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn), du fer (Fe). Par exemple, le zinc (Zn), à la concentration du millimolaire, est un oligo-élément qui intervient dans de nombreuses réactions enzymatiques (déshydrogénases, protéinase, peptidase) et joue un rôle important dans le métabolisme des protéines, des glucides et des lipides (Kabata-Pendias et Pendias, 2001).
- b) Les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg), du cadmium (Cd).

Dans ce qui suit, nous donnerons des informations sommaires sur le Zinc et le Cuivre objets de l'application de nos procédés développées dans ce mémoire

I.3. Le Zinc

I.3.1 Généralités et sources

Le zinc est un élément chimique de symbole Zn et de numéro atomique 30. Il appartient au bloc des éléments de transition du tableau périodique. Sa structure électronique est de $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$. Il se trouve à l'état abondant dans la croûte terrestre. Le zinc possède 5 isotopes : ^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn et ^{70}Zn . Sa masse molaire est de $65,37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, il fond vers $420 \text{ }^\circ\text{C}$ et il bout vers $907 \text{ }^\circ\text{C}$ et sa densité est de $7,11 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Le zinc est un métal, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène (Mahan, 1987). L'état d'oxydation unique du zinc est +2 (appelé ion zincique), ainsi la géochimie du zinc est relativement peu complexe et l'on note un comportement chalcophile assez marqué par une association fréquente avec le soufre (Mahan, 1987).

Les sources naturelles de zinc dans l'environnement sont l'altération de roches (56%), le volcanisme (22%) et la végétation (Lantzy et Mc Kenzie, 1979 ; Phelan et al., 1982 ; Horowitz, 1985). Cependant, Nriagu (1991 ; 1996) a calculé que ces sources naturelles ne représentent qu'environ 7% des émissions totales de cet élément dans l'environnement, étant donné que la production et le traitement de minerai et les activités industrielles représenteraient 75% et 18% respectivement, des émissions du Zn dans le milieu naturel.

Tableau (I.1): Les sources naturelles de zinc dans l'environnement

Sources naturelles de zinc	Quantité (tonnes/année)
Erosion des sols	915 000
Particules du sol transportées par les vents	19000
Emission incendie	9600
Feux de forêt	7600
Emissions biogéniques	8100
Pulvérisation des sels marins	440
Poussière volcanique	35800

Le minerai le plus utilisé est le sulfure de zinc sphalérite (ZnS). Ce sulfure — le plus répandu dans la lithosphère — cristallise dans le système cubique. Il peut contenir des impuretés métalliques, telles que du fer: la marmatite, $(Zn,Fe)S$, contient jusqu'à 14 % de fer (Hurlbut Jr. et Klein, 1982). Dans la nature, la sphalérite est associée à d'autres sulfures, comme la galène (sulfure de plomb, PbS). La wurtzite a la même composition chimique mais cristallise dans le système hexagonal : c'est le polymorphe de haute température de ZnS (Hurlbut Jr. et Klein, 1982). L'altération des sulfures par oxydation produit la libération de l'ion zincique

Le cation libre Zn^{2+} prévaut dans les eaux de surface pour les conditions environnementales de pH au-dessous 8, tandis que l'espèce neutre $ZnCO_3$ (smithsonite) est abondant dans les eaux à pH supérieur à 8 (Stumm et Morgan, 1996). Sous l'ancien vocable de calamine, on trouve ce carbonate de zinc (smithsonite) et l'hémimorphite (silicate de zinc, $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$). Les deux minéraux peuvent être associés, et le premier était une des premières sources exploitées pour l'obtention de Zn. En outre, quand les eaux sont acides, Zn va être complexé avec les sulfates (SO_4^{2-}). Si les conditions environnementales sont extrêmes en acidité ou en évapotranspiration, elles peuvent provoquer la précipitation de sels sulfatés (Nordstrom et Alpers, 1999 ; Jambor et al., 2000 ; Swedlund et Webster, 2001 ; Callender, 2003 ; Hammarstrom et al., 2005).

C'est un métal qui est beaucoup utilisé dans les revêtements anti corrosions connue sous le nom la galvanisation (fils, câbles, feuillard d'acier, la tuyauterie, ...). La galvanisation consomme 47 % du zinc exploité dans le monde. L'acier galvanisé est utilisé dans l'automobile, la construction, l'électroménager, les équipements industriels, etc. Le laiton – alliage de cuivre et de zinc – et le bronze – alliage de cuivre et d'étain, auquel on ajoute parfois du zinc – consomment 19 % du zinc. Les alliages de zinc, tel le zamac, pour pièces moulées (automobile, équipements ménagers, pièces industrielles...) représentent 14 % de sa consommation, les produits chimiques, 9 %, et les autres applications (dont les plaques et pièces pour toiture), 11 %

Il est aussi utilisé dans les produits pharmaceutiques et produits cosmétiques. Il rentre aussi dans la fabrication des équipements médicaux, dans la pneumatique et tous les produits de base de caoutchouc.

Il est aussi utilisé en agriculture comme apport d'oligo-élément, essentiellement en zone de sols fortement calcaires. La culture la plus sensible à la carence ou l'insuffisance en zinc est probablement le maïs. Des symptômes d'insuffisance apparaissent aussi sur la plupart des arbres fruitiers. Les apports, préventifs ou curatifs, se font sur le sol ou par pulvérisation foliaire. Pour exemple, les besoins annuels pour le maïs se situent autour de 300 à 500 grammes de zinc par hectare (anonyme, 2007). On le trouve aussi dans la nourriture des animaux.

La concentration maximale admissible de zinc dans les eaux potables est de 5 mg/l (Mohan et al, 2002). Au-delà de cette limite admissible, le zinc(II) est considéré comme toxique (Barksak et al, 2010)

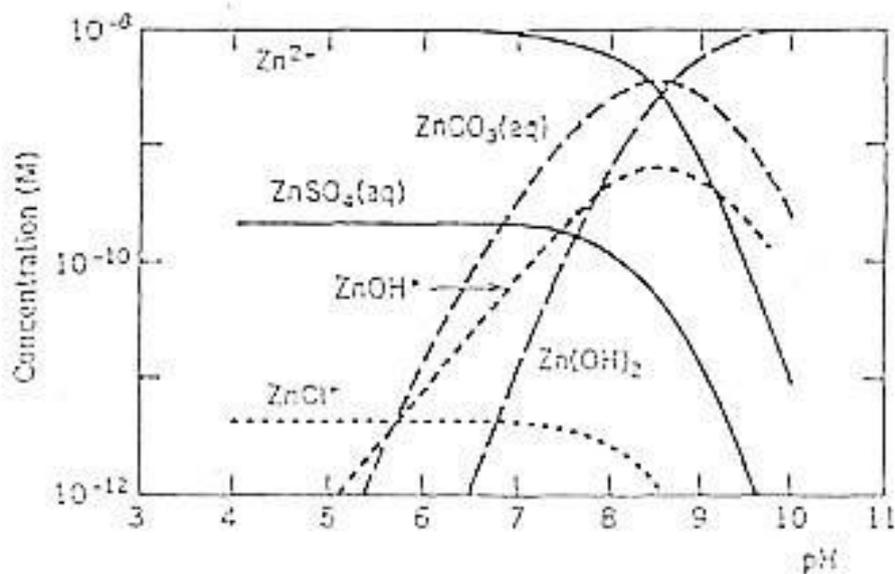


Figure I.1. Spéciation du Zn dans des eaux naturelles d'après Sigg et al (2000).

Tableau (1.2): Entrées anthropiques de zinc dans l'environnement (différentes réf)

Catégorie de Source		Zn
<i>Emission mondiale de zinc dans l'atmosphère (10³ kg/année)</i>		
Combustion du charbon		1.085-11.88
Combustion de pétrole		174-2506
Production de métaux non ferreux - -	Exploitation minière	Cd 310-620
	Production de Pb	195-468
	Production de Cu-Ni	4250-8500
	Production de Zn	46000-82800
Production secondaire des métaux non ferreux		270-1440
Fabrication d'aciers et de fer		7100-31950
Incinération des déchets	municipal	8400
	boues d'épuration	2800
Engrais phosphatés		1370-6850
Production de ciment		1780-17800
Combustion du bois		1200-6000
Divers		1724-4783
Emissions totales		70250-193500
Valeur moyenne		131-880
<i>Entrées mondiales de zinc dans l'écosystème aquatique (10⁶ kg/année)</i>		
Eaux usées domestiques		9-50
Vapeur électrique		6-30
Exploitation et traitement miniers		0.02-6
Fonte et affinage		2-24
Procédés de fabrication	métaux	25-138
	produits chimiques	0.2-5
	pâtes et papiers	0.09-1.5
	produits pétroliers	0-0.24
Retombées atmosphériques		21-58
Immersion des boues d'épuration		2.6-51
Dissolution totale dans l'eau		77-375
Valeur moyenne		226
<i>Emissions mondiales de zinc dans le sol (10⁶ kg/année)</i>		
Déchets agricoles et alimentaires		12-15
Déchets d'origine animale, fumiers		150-520
Exploitation forestière et autres déchets de bois		13-65
Déchets urbains		22-97
Boues d'épuration municipales		18-57
Divers déchets organiques, y compris les excréments		0.13-2.1
Déchets des sols, production de métaux		2.7-19
Les cendres volantes et cendres volantes en bas		112-484
Engrais		0.26-1.1
Tourbe (agricole et les utilisations de carburant)		0.15-3.5
Gaspillage des produits commerciaux		310-620
Retombées atmosphériques		49-135
Quantité totale adsorbée par le sol		689-2054
Résidus miniers		194-620
Décharges totales sur les sols		1193-3294

I.3.2. L'impact de zinc sur la santé humaine

Le zinc est un élément essentiel pour la croissance et la survie du corps humains. Il est nécessaire pour des nombreux processus métaboliques structural et catalytique. En revanche des fortes concentrations en zinc affectent le métabolisme des lipoprotéines qui augmentent les risques cardiovasculaires des personnes (Foster et al, 2010).Il provoque aussi les maladies coronarienne, hématologique et respiratoire (Gilmour et al, 2006). Il est aussi responsable de la dégradation de pancréas (Perez-Quintanila et al, 2007). Son excès provoque des effets indésirables chez les enfants et les femmes enceintes (Johnson et al, (2011).

Dans les poissons la dose létale est comprise entre 0,5 et 5 mg l⁻¹ en Zn (Moore et Ramamoorthy, 1984). A la dose de 150 et 650 mg, Zn est toxique chez l'homme, mais si cette dose descend au-dessous le 6 g, elle est létale (Emsley, 1991).Les troubles physiologiques humains causés par ce type d'intoxications dans un cas primaire, vont comprendre des nausées et des troubles du système gastro-intestinal, et seront suivis de complications dans le système respiratoire ainsi que par des affections cutanées (Yong et al., 1993). Enfin, Zn est soupçonné être cancérigène pour l'homme (Emsley, 1991; Yong et al., 1993).

I.3.3. L'impact de zinc sur l'environnement

Des fortes concentrations de zinc nuisent sur l'écosystème et interrompe l'activité du sol car il influe négativement sur l'activité des micro-organismes et de verres de terre qui sont responsables de la décomposition de la matière organique[(Olugbenga et al,2008),(Wei-Chun Ma et al,2011)]. La bioaccumulation du zinc sur la faune aquatique engendre un déséquilibre sur son écosystème (poisson, algue, champignon) (Kanae Matsuzak,2011).

Comme tout oligo-élément, l'incorporation du Zn en quantité trop importante peut entraîner un phénomène de toxicité. En effet, le caractère phytotoxique de Zn a été montré par de nombreuses études qui ont souligné une diminution de la production de biomasse dans des sols amendés avec des boues riches en Zn (Giordano et al., 1975 ; Hinesly et al., 1977 ; Koomen et al., 1990 ; Chang et al., 1992). Même si les végétaux arrivent à se développer sur sols pollués en Zn, les végétaux ayant poussé dans des sites contaminés présentent des concentration importantes, certaines dépassant des normes internationales de qualité alimentaire (Liu et al., 2005).

I.4. Cuivre

I.4.1 Généralités et sources

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu de numéro atomique 29. Sa masse molaire est de 63,546 g.mol⁻¹, il fond vers 1080 °C et il bout vers 2565 °C et sa densité est de 8,9 à 20 °C.

Métal de couleur rougeâtre, il possède une haute conductivité thermique et électrique à température ambiante, Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif. L'occurrence du cuivre natif est cependant assez faible (Hurlbut Jr. et Klein, 1982). Cu est moyennement abondant dans la croûte terrestre pour être un métal lourd (Wedepohl, 1995) ; Il est présent dans la nature sous forme sulfurés comme la covellite (CuS), le chalcocite (Cu₂S), la chalcopyrite (CuFeS₂) et la bornite (Cu₃FeS₃) ou oxydé sous forme malchite [CuCO₃(OH)₂], le chrysocolle [CuSiO₃.H₂O] et la chalcantile [CuSO₄.H₂O]. C'est un métal qui est beaucoup utilisé pour la fabrication des ustensiles de cuisine, des chaudières, des échangeurs de chaleurs. On l'utilise également dans la fabrication de toitures, les canalisations des eaux et de gaz en raison de sa résistance à la corrosion. Il est aussi utilisé dans la fabrication des câbles électriques.

Ces dernières années, la production du cuivre a augmenté d'une manière vertigineuse grâce à ses caractéristiques mécaniques, chimiques et électriques. De ce fait, des quantités de cuivre ont augmenté dans l'environnement en polluant les eaux, le sol et l'air. Les composés solubles du cuivre forment la plus grande menace pour la santé humaine.

On trouve des seuils critiques de concentration en cuivre dans nos aliments, dans les eaux potables et dans l'air que nous respirons.

Les modèles chimiques pour les eaux naturelles montrent que Cu reste à l'état d'ion 2+ jusqu'à un pH de 6 unités . Pour la plupart des eaux neutres, Cu(CO₃)₂²⁻ et CuCO₃⁰ sont également importants (Millero, 1975), le second est plus important entre pH 7 et 8 (Fig. I.2). Ensuite, à pH au-dessus de 8 le complexe de dihydroxide de cuivre (2+) prédomine. Le cuivre forme aussi plusieurs complexes avec des ligands organiques (Callender, 2003).

Le cuivre pourrait bien être le premier métal à avoir été utilisé, étant donné que des pièces datant de 8700 avant J.-C. ont été trouvées. En 2004, la production mondiale de cuivre est de 16.015 millions de tonnes. Les principaux producteurs sont le Chili (37.3%), les États-Unis (8%, dont 62 % en Arizona), le Pérou (7.1%) et l'Indonésie (5.7%). En Europe, le principal producteur est la Pologne avec 585 000 t an⁻¹(anonyme, 2007).

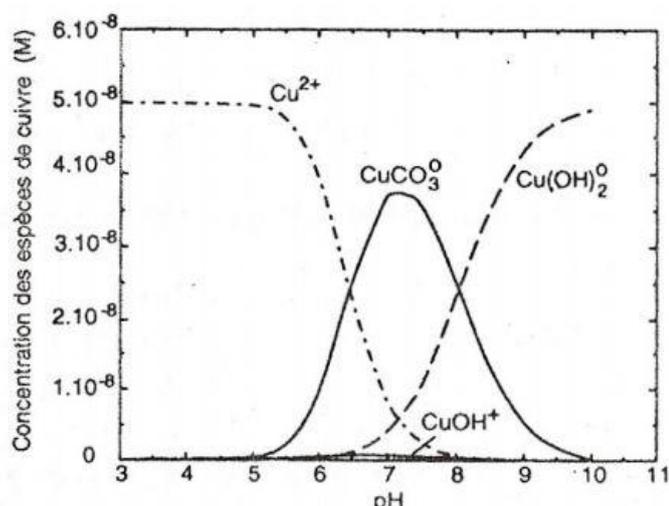


Figure I.2. Spéciation du Cu dans des eaux naturelles d'après Sigg et al (2000).

I.4.2 L'impact de cuivre sur la santé humaine

Le cuivre, à très faible dose est un oligo-élément indispensable à la vie (Fergusson, 1990 ; Alloway et Ayres, 1997). Il est notamment nécessaire à la formation de l'hémoglobine et remplace même le fer pour le transport de l'oxygène chez une espèce d'arthropode, le limule, dont le sang est bleu (Alloway et Ayres, 1997).

Chez l'homme et les mammifères, régulés par le foie, le cuivre intervient dans la fonction immunitaire et contre le stress oxydant, son manque cause le syndrome de Menke (Plumlee et Ziegler, 2003). Des études menées par des scientifiques montrent que des enfants exposés à long terme à des fortes concentrations du cuivre deviennent moins intelligents. Elles provoquent aussi la maladie de Wilson [(Karl et al, 2011), (Chris.M et al, 2006)]. Cette maladie se manifeste quand l'organisme humain reçoit des quantités importantes de cuivre et que le foie devient incapable de stocker son excès qui s'accumule en suite dans le cerveau et dans la cornée de l'œil.

1.4.3 L'impact du cuivre sur l'environnement

Le cuivre présent dans les milieux aquatiques provient en grande partie des sulfates de cuivre, utilisée en agriculture, et des rejets des eaux usées. Des études scientifiques menées récemment ont montré que la faune et la flore des milieux aquatiques sont menacées en présence de cuivre (Nga Cheung et al, 2006) pour une concentration $> 25 \mu\text{g/l}$.

Le cuivre contamine les eaux environnantes à des doses et concentrations infimes ($10 \mu\text{g l}^{-1}$, Leckie et Davis, 1979) pour de nombreux organismes : algues, mousses,

microorganismes marins, champignons microscopiques (Fergusson, 1990 ; Alloway et Ayres, 1997).

Tableau N° I.3 : Normes françaises pour la qualité de l'eau potable et rejet industriel décrit n° 89-3 du 3 janvier 1989

Composé toxique	Concentration maximale (eau potable)	Rejet industriel
Mercure	1 µg/l	-
Argent	10 µg/l	-
Plomb	50 µg/l	0,5 mg/l si rejet > 5g/j
Nickel	50 µg/l	0,5 mg/l si rejet > 5g/j
Cuivre	50 µg/l	0,5 mg/l si rejet > 5g/j
Zinc	5 mg/l	02 mg/l si rejet > 20g/j
Chrome total	50 µg/l	0,5 mg/l si rejet >5 g/j 0,1 mg/l si rejet > 1 g/j (Cr VI)
Cobalt	-	-
Vanadium	-	-
Arsenic	50 µg/l	-

CHAPITRE II

ÉLIMINATION DES IONS DE METAUX LOURDS ISSUS DES REJETS INDUSTRIELS ET D'EAUX USEES

II.1 INTRODUCTION

Les métaux lourds (ML) sont des éléments ayant des poids atomiques entre 63,5 et 200,6, et une densité supérieure à 5,0 (Srivastava et Majumder, 2008). Avec le développement rapide des industries telles que les installations de placage de métaux, les exploitations minières, les industries des engrais, des tanneries, des batteries, les industries du papier et des pesticides, etc. Les métaux lourds (des eaux usées) sont de plus en plus directement ou indirectement rejetés dans l'environnement, en particulier dans les pays en développement. Contrairement aux contaminants organiques, les métaux lourds ne sont pas biodégradables et s'accumulent dans les organismes vivants et de nombreux ions de métaux lourds sont connus pour être toxiques ou cancérigènes.

Les métaux lourds toxiques présentant un intérêt particulier dans le traitement des eaux usées industrielles sont le zinc, le cuivre, le nickel, le mercure, le cadmium, le plomb et le chrome.

Le zinc est un oligo-élément qui est essentiel pour la santé humaine. Il est important pour les fonctions physiologiques des tissus vivants et régule de nombreux processus biochimiques. Cependant, trop de zinc peut causer des problèmes de santé éminents, tels que des crampes d'estomac, des irritations cutanées, des vomissements, des nausées et une anémie (Oyaro et al., 2007). Le cuivre réalise un travail essentiel dans le métabolisme des animaux. Mais l'ingestion excessive de cuivre entraîne de graves préoccupations toxicologiques, tels que des vomissements, des crampes, des convulsions, voire la mort (Paulino et al., 2006).

Le Nickel dépassant son seuil critique pourrait provoquer et des problèmes pulmonaires et rénaux graves en dehors de troubles gastro-intestinaux, dermatite pulmonaire, fibrose et de la peau (Borba et al., 2006). Et il est connu que le nickel est cancérigène pour l'homme. Le mercure est une neurotoxine qui peut causer des dommages au système nerveux central. Des concentrations élevées de mercure affaiblit les

facultés de pulmonaire et la fonction rénale, douleurs thoraciques et dyspnée (Namasivayam et Kadirvelu, 1999). L'exemple classique d'un empoisonnement au mercure est la baie de Minamata. Le cadmium a été classé par l'Agence américaine de protection de l'environnement comme un cancérogène probable pour l'homme. Le Cadmium expose la santé humaine à des risques graves. L'exposition chronique au cadmium dans les résultats de dysfonction rénale et des niveaux élevés d'exposition peut entraîner la mort.

Le plomb peut causer des dommages au système nerveux. Le plomb peut également endommager les reins, le foie et le système reproducteur, processus cellulaires de base et les fonctions cérébrales. Les symptômes d'intoxication sont l'anémie, l'insomnie, des maux de tête, des étourdissements, de l'irritabilité, la faiblesse des muscles, des hallucinations et des dommages rénaux (Naseem et Tahir, 2001). Les rejets de chrome dans l'environnement aquatique sont principalement sous forme de deux états: Cr (III) et Cr (VI). En général, le Cr (VI) est plus toxique que le Cr (III). Le Cr (VI) affecte la physiologie humaine, s'accumule dans la chaîne alimentaire et provoque des problèmes de santé graves, allant d'une irritation cutanée simple de cancer du poumon (Khezami et Capart, 2005).

Face à la réglementation de plus en plus stricte, les métaux lourds sont aujourd'hui les polluants environnementaux prioritaires et deviennent l'un des problèmes environnementaux les plus graves. Donc, ces métaux lourds toxiques doivent être retirés des eaux usées afin de protéger les personnes et l'environnement. De nombreuses méthodes sont utilisées pour éliminer les ions de métaux lourds incluent la précipitation chimique, échange d'ions, adsorption, filtration membranaire, les technologies de traitement électrochimique, etc Dans ce chapitre, nous ferons une revue exhaustive des techniques actuelles d'élimination des ions de métaux lourds dans les eaux usées. Leurs avantages et les limites de l'application seront également soulignés

II.2. LES TECHNIQUES DE TRAITEMENT

II.2.1. La Précipitation chimique

La précipitation chimique est efficace et de loin le procédé le plus largement utilisé dans l'industrie (Ku et Jung, 2001), car il est relativement simple et peu coûteux à exploiter. Dans les procédés de précipitation, les produits chimiques réagissent avec les ions de métaux lourds pour former des précipités insolubles. La formation de précipités peut être séparée de l'eau par sédimentation ou filtration. Et l'eau traitée est ensuite décantée et convenablement déchargée ou réutilisée. Les procédés classiques de précipitation chimique incluent la précipitation d'hydroxyde et de la précipitation des sulfures.

II.2.1.1. La Précipitation d'hydroxyde

La technique chimique la plus largement utilisée est la précipitation d'hydroxydes en raison de sa relative simplicité, le faible coût et la facilité de contrôle du pH (Huisman et al., 2006). Les solubilités des hydroxydes de métaux divers sont réduites au minimum dans la gamme de pH de 8.0 à 11.0. Les hydroxydes de métaux peuvent être éliminés par floculation et sédimentation. Le tableau II.1 rapporte quelques d'hydroxydes utilisés pour précipiter les métaux des eaux usées.

Tableau II. 1. Élimination des métaux lourds par précipitation chimique.

Espèce	Concentration initiale en métal.	Précipitant	pH Optimum	Rendement d'abattement (%)	Refs.
Zn ²⁺	32 (mg/L)	CaO	9–10	99–99.3	Ghosh et al., in press
Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Cr ³⁺ , Pb ²⁺	100 (mg/L)	CaO	7–11	99.37–99.6	Chen et al., 2009b
Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺	0.018, 1.34, 2.3 (mM)	H ₂ S	3.0	100, >94, >92	Alvarez et al., 2007
Cr ³⁺	5363 (mg/L)	CaO and MgO	8.0	>99	Guo et al., 2006
Hg ²⁺	65.6, 188 (µg/L)	1,3-benzenediamidoethanethiolate	4.7 et 6.4	>99.9	Blue et al., 2008
CuEDTA	25, 50, 100 (mg/L)	1,3,5-hexahydrotriazinedithiocarbamate	3.0	99.0, 99.3, 99.6	Fu et al., 2007

Les procédés de précipitation de l'hydroxyde aide Ca(OH)₂ et NaOH pour éliminer les ions Cu(II) et Cr (VI) des ions à partir des eaux usées a été évalué par Mirbagheri et Hosseini (2005). Le Cr (VI) a été converti en Cr (III) en utilisant le sulfate ferreux. La précipitation maximale de Cr (III) a eu lieu à pH 8,7 avec l'addition de Ca(OH)₂ et la concentration de chromate a été réduite de 30 mg/L à 0,01 mg/L. Le tétrammine de cuivre a été réduit par une aération et le pH optimal pour la précipitation du cuivre est au maximum environ 12,0 fois pour Ca(OH)₂ et NaOH et la concentration de cuivre a été réduit de 48,51 mg / L à 0,694 mg / L.

Pour améliorer la précipitation de la chaux, des cendres volantes a été utilisées comme un matériau d'ensemencement (Chen et al., 2009b). Les cendres volantes et de chaux-carbonatation t a augmenté la taille des particules du précipité et a considérablement amélioré l'efficacité de l'élimination des métaux lourds. Les concentrations de chrome, de cuivre, de plomb et de zinc dans les effluents peut être

réduites de la concentration initiale de respectivement 100,0 mg/L à 0,08, 0,14, 0,03 et 0,45 mg / L,

Dans le processus de précipitation par un hydroxyde, l'addition de coagulants tels que l'alun, des sels de fer, et des polymères organiques peut améliorer l'élimination des métaux lourds dans les eaux usées. Charerntanyarak (1999) s'est intéressé à la coagulation et la précipitation chimique par de la chaux pour traiter les eaux usées synthétique constitué de Zn, Cd, Mn et Mg à la concentration respective de 450, 150, 1085 et 3154 mg/L. Il a constaté que le pH optimal était de plus de 9,5 et les eaux usées traitées pourraient satisfaire à la norme des eaux usées. En outre, si coagulant a été ajouté, la concentration résiduelle de métal lourd peut être encore diminuée.

Bien que largement utilisés, la précipitation d'hydroxyde a également certaines limites.

- La précipitation d'hydroxyde génère de grandes quantités de boues de densité relativement faible, ce qui peut présenter des problèmes de déshydratation et d'élimination (Kongsricharoern et Polprasert, 1995).
- Les hydroxydes de métaux sont amphotères, et les métaux mélangés créer un problème à l'aide d'hydroxyde de précipitation car le pH idéal pour un métal peut mettre un autre métal dans la solution.
- Les agents complexants sont dans les eaux usées, ils vont inhiber la précipitation d'hydroxyde de métal.

II2.1.2. La précipitation chimique couplée à d'autres procédés

La précipitation chimique en combinaison avec d'autres méthodes connaît un succès relatif. González-Muñoz et al. (2006) ont rapporté que la précipitation des sulfures en couplage avec la nanofiltration a permis la réutilisation et la récupération des ions de métaux lourds; Les résultats obtenus ont abouti à des solutions capables d'être directement réutilisée dans l'usine. Ghosh et al. (2011) ont utilisé le couplage de l'électro-Fenton et de la précipitation chimique pour traiter les eaux usées de l'industrie de la rayonne (textiles) afin de réduire les charges en DCO (2400 mg/ L) et en Zn^{2+} (32 mg/L). Les résultats ont révélé que la DCO est réduite d'environ 88%, et une élimination de l'ordre de (99 à 99,3%) en Zinc a été atteinte dans l'intervalle de pH 9-10 avec de la chaux précipitation.

Il ya des travaux rapportés sur la précipitation chimique en combinaison avec l'échange d'ions. Papadopoulos et al. (2004) ont utilisé la technique d'échange d'ions seule, puis en la combinant avec la précipitation chimique et ce pour l'élimination des eaux usées chargées nickel à partir d'un bain de rinçage de pièces en aluminium. Ils ont constaté que l'application individuelle d'échange d'ions conduit à l'élimination du nickel

de l'ordre de 74,8%, tandis que la combinaison avec la précipitation chimique a permis d'améliorer ce rendement à de 94,2% à 98,3%. En outre, le traitement des rejets miniers acides par la précipitation des métaux lourds avec de la chaux et de sulfures, suivis par l'échange d'ions a également été rapporté par Feng et al.,(2000).

II.2.1.3. Précipitation par chélateur

Cependant, les procédés classiques de précipitation chimique présentent de nombreuses limites, et il leur est difficile de répondre aux réglementations toujours plus strictes de l'environnement et en particulier contenant des agents de coordination.

En tant qu'alternative, de nombreuses entreprises utilisent des précipitants chélateurs pour précipiter les métaux lourds à partir de solutions aqueuses. (Matlock et al. 2002) a rapporté l'efficacité relative de trois précipitants de métaux lourds commerciaux, le trimercaptotriazine, le potassium/ sodiumthiocarbonate et sodiumdimethyldithiocarbamate. Cependant, les risques environnementaux et la sécurité liés à leur utilisation amènent les fournisseurs à chercher d'autres produits répondant aux exigences environnementales.

Le procédé de xanthate a également montré son efficacité comme méthode efficace pour éliminer les métaux lourds de l'eau contaminée. En effet (Chang et al., 2002) ont utilisé le Potassium éthylxanthate pour éliminer les ions cuivriques dans les eaux usées et les résultats obtenus ont montré que l'éthylxanthate était approprié pour le traitement des eaux usées contenant du cuivre sur une plage de concentration de cuivre large (50 - 1000 mg / l) la ramenant à niveau qui répond aux règlements sur les effluents de l'EPA de Taiwan (3 mg/l).

II.2.2. Echange d'ions

La technique de l'échange d'ions a été largement utilisée pour éliminer les métaux lourds des eaux usées en raison de nombreux avantages qu'elle présente, tels que la capacité de traitement élevée, une efficacité d'enlèvement élevé et une cinétique rapide (Kang et al., 2004). Les résines échangeuses d'ions, en résine synthétique et ou naturelle, ont la capacité spécifique d'échanger les cations avec les métaux présents dans les eaux usées. Parmi les matériaux utilisés dans les processus d'échange d'ions, les résines synthétiques sont souvent préférées du au fait de leur efficacité supérieure (Alyüz et Veli, 2009).

Les échangeurs de cations les plus courantes sont des résines fortement acides avec des groupes acide sulfonique (-SO₃H) et les résines faiblement acides avec des groupes d'acide carboxylique (-COOH). Les ions d'hydrogène dans le groupe sulfonique ou dans le groupe carboxylique de la résine peut servir ions échangeables avec des cations métalliques.

La fixation d'ions de métaux lourds par les résines échangeuses d'ions est affectée par certains paramètres tels le pH, la température, la concentration en métaux initiale et le temps de contact (Gode et Pehlivan, 2006). La charge ionique joue également un rôle important dans le processus de l'échange d'ions.

L'influence de la charge ionique sur l'élimination de Ce^{4+} , Fe^{3+} et Pb^{2+} à partir de solutions aqueuses par résine échangeuse de cations Purolite C100 a été testé par Abo-Farha et al. (2009). Ils ont constaté que la fixation des ions métalliques se fait séquentiellement comme suit $\text{Ce}^{4+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Pb}^{2+}$. Des résultats similaires pour Co^{2+} , Ni^{2+} et Cr^{3+} sur une Amberlite IRN-77 résine échangeuse de cations ont été obtenus précédemment par Kang et al. (2004).

Outre les résines synthétiques, les zéolites naturelles issues de minéraux silicatés naturels, ont été largement utilisées pour éliminer les métaux lourds à partir de solutions aqueuses en raison de leur faible coût et de leur forte abondance. De nombreux chercheurs ont démontré que les zéolithes présentent de bonnes capacités d'échange de cations pour les ions de métaux lourds dans différentes conditions expérimentales (Motsi et al., 2009, Ostroski et al., 2009 et Taffarel et Rubio, 2009). La clinoptilolite est l'une des zéolithes naturelles les plus fréquemment étudiée qui a reçu une attention considérable en raison de sa sélectivité pour les métaux lourds. Le tableau II.2 montre l'efficacité de la clinoptilolite pour éliminer les ions de métaux lourds.

Tableau II.2. L'absorption sélective des métaux lourds à l'aide clinoptilolite résine échangeuse d'ions.

Espèce	Procédé	Conc. initiale (mg/L)	pH optimal	Capacité d'adsorption (meq/g)	Rendement (%)	Clinoptilolite (g/L)	Ref.
Pb^{2+}	Mode batch et en colonne	2072	4.0	0.21–1		20–40	Inglezakis and Grigoropoulou, 2003
Pb^{2+}	Mode batch	1036	4.0	NA	55	20	Inglezakis et al., 2007
Ni^{2+}	Lit Fluidisé	2900	NA	0.5–1.77		50	Rodríguez-Iznaga et al., 2002
Ni^{2+}	Mode batch	25	7.0	0.11	93.6	15	Argun, 2008
Zn^{2+}	Mode batch	65.4–654	5.0	2.237 ± 0.15	100	25	Athanasiadis and Helmreich, 2005
Pb^{2+}	Mode batch	162.65–400	4.0	1.361, 1.372		0.52–4.17	Berber-Mendoza et al., 2006

Récemment, certains chercheurs ont rapporté qu'en chargeant la surface de la clinoptilolite avec des oxydes de fer amorphes permettrait d'améliorer sensiblement la

capacité d'échange de clinoptilolite (Doula et Dimirkou, 2008 et Doula, 2009). Doula (2009). Il a constaté que le composé a une très grande capacité d'adsorption de métal et dans la plupart des cas, les échantillons d'eau traitée étaient propres à la consommation humaine ou toute utilisation agricole.

Bien que de nombreux travaux aient été publiés sur l'utilisation de zéolithes et des montmorillonites pour éliminer les métaux lourds, leurs performances sont cependant limitées à l'heure actuelle par rapport aux résines synthétiques. L'application des zéolithes est présentement restreinte à l'échelle laboratoire, la portabilité vers l'échelle industrielle n'est pas encore réalisable.

II.2.3. Adsorption

Adsorption is now recognized as an effective and economic method for heavy metal wastewater treatment. The adsorption process offers flexibility in design and operation and in many cases will produce high-quality treated effluent. In addition, because adsorption is sometimes reversible, adsorbents can be regenerated by suitable desorption process.

Actuellement L'adsorption est reconnue comme une méthode efficace et économique pour le traitement des eaux usées chargées en ML. Le procédé d'adsorption offre une grande souplesse dans la conception et l'exploitation et dans de nombreux cas, produit des effluents de haute qualité .En outre, en raison d'adsorption est parfois réversible, les adsorbants peuvent être régénérés par le procédé de désorption pr approprié.

II.2.3.1. le Charbon Actif (CA)

Le charbon actif (CA) est largement utilisé dans l'élimination des métaux lourds. Son utilité provient principalement de sa grande porosité et le volume de surface élevée qui en résulte. Un grand nombre de chercheurs ont étudié l'utilisation de du charbon actif pour éliminer les métaux lourds (Jusoh et al., 2007 et Kang et al., 2008).

De nos jours, les ressources pour la fabrication des CA source s'appauvrissent entraînant des coûts de plus en plus élevés Une option a été étudiée par certains chercheurs est d'ajouter des additifs à des CA de moindre qualité sorptive tels l'alginate (Park et al., 2007), l'acide tannique (Ucer et al., 2006), le magnésium (Yanagisawa et al., 2010), les surfactants (Ahn et al., 2009) et aussi de composite en charbon afin d'augmenter leur performances sportives.

Une autre voie a été explorée par plusieurs auteurs est l'utilisation de sources abondantes et peu coûteuses est préoccupante consiste à la conversion de déchets riches en matières carbonées en CA (Dias et al. (2007). Kongsuwan et al. (2009) a exploré l'utilisation de l' CA à partir d'écorce d'eucalyptus dans la sorption composant binaire de

Cu^{2+} et Pb^{2+} , les capacités maximales de sorption obtenues pour Cu^{2+} et Pb^{2+} sont respectivement de 0,45 et 0,53 mmol/g. L'alitière de volaille a été utilisée pour la fabrication du CA pour le traitement de l'eau chargée en ML (Guo et al. (2010), ils ont démontré la grande affinité vis-à-vis des ML présentée par leur CA, les capacités d'adsorption obtenues sont de même ordre de grandeur que les CA commerciaux obtenus à de charbon bitumineux et de noix de coco.

II.2.3.2. Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (NTC) découverts par Iijima (1991) en 1991, ont été largement étudiés pour leurs excellentes propriétés et applications. Comme relativement nouveaux adsorbants, les CNT possèdent un grand potentiel pour éliminer les ions de métaux lourds tels que le plomb (Wang et al., 2007a et Kabbashi et al., 2009), le cadmium (Kuo et Lin, 2009), le chrome (Pillay et al., 2009), le cuivre (Li et al., 2010) et le nickel (Kandah et Meunier, 2007) dans les eaux usées. Les résultats de ces études montrent que les nanotubes de carbone sont des candidats prometteurs pour l'adsorption de métaux lourds (tableau II.3).

Tableau II.3. Les capacités maximales de sorption d'ions métalliques par les CNT.

CNT	ML	Q_m (mg/g)	Conditions	Ref.
CNTs acidifié	Pb^{2+}	85	$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{initial}} = 50 \text{ mg/L}$ avec 6 h CNT acidifié	Wang et al., 2007a
CNTs/oxyde de fer	Ni^{2+} , Sr^{2+}	Ni^{2+} : 9.18 Sr^{2+} : NA	$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{initial}} = 6.0 \text{ mg/L}$, $m/V = 0.75 \text{ g/L}$	Chen et al., 2009a
CNT	Pb^{2+}	102.04	pH 5, 40 mg/L of CNTs, temps de contact 80 min, vitesse d'agitation 50 r/min	Kabbashi et al., 2009
CNT	Cd^{2+}	25.7	Ultrason 45 min à 45 °C	Vuković et al., 2010
CNTs oxydé	Cr(VI)	4.262	$m/V = 1.0 \text{ g/L}$, $T = 20 \pm 2 \text{ °C}$, pH = 2.05, temps de contact = 165 h	Hu et al., 2009
CNTs immobilisé par l'alginate de calcium	Cu^{2+}	67.9	Dose of adsorbents 0.05 g, pH = 5.0, $T = 25 \text{ °C}$	Li et al., 2010
CNTs/oxydée	Ni^{2+}	CNTs: 18.08, CNToxydé: 49.26	$m/V = 0.2 \text{ g/L}$, pH 6	Kandah and Meunier, 2007

Les CNT sont divisés en deux types: (1) à paroi simple CNT (SWCNT) et (2) NTC multi-parois (MWNTC) (Odom et al, 1998.). Les mécanismes par lesquels les ions métalliques sont adsorbés sur les NTC sont très complexes et semblent attribuables à l'attraction électrostatique, la sorption-précipitation et l'interaction chimique entre les ions

métalliques et les groupes fonctionnels de surface des nanotubes de carbone (Rao et al., 2007).

Les capacités de sorption des ions métalliques par les CNT bruts sont très faibles, mais améliorées de façon significative après oxydation par des solutions de HNO₃, NaClO et KMnO₄. Wang et al. (2007a) ont rapporté lors de l'adsorption de Pb (II) en utilisant MWCNT acidifiés que les groupes fonctionnels oxygénés sur les MWCNT jouent un rôle important dans l'adsorption de Pb (II) en formant des complexes qui représentent 75,3% de l'ensemble du Pb (II) adsorbé.

Cependant l'utilisation répandue des nanotubes de carbone finira par être rejeté dans l'environnement de l'eau et présenterait un risque pour les humains. Pour résoudre ce problème, des CNT immobilisés par l'alginate de calcium (NTC/CA) ont été préparés et testés pour éliminer le cuivre (Li et al., 2010). La capacité d'adsorption du cuivre par CNT/CA atteinte est de 67,9 mg/g expérimentée à partir des concentrations à l'équilibre de cuivre de l'ordre de 5 mg / L.

II.2.3.3. Les Adsorbants low-cost

Le CA a été l'adsorbant le plus utilisé, il est néanmoins relativement coûteux. La recherche d'adsorbants à faible coût et facilement disponibles pour éliminer les ions de métaux lourds sont devenus un axe de recherche principal. À ce jour, des centaines d'études sur l'utilisation adsorbants de faibles coûts ont été publiés. Les déchets agricoles, industriels sous-produits et des déchets et des substances naturelles ont été étudiées comme adsorbants pour l'épuration des eaux usées de métaux lourds.

Bhattacharyya et Gupta (2008) ont étudié l'adsorption de quelques ML sur la kaolinite naturelle et modifiée et la montmorillonite. Sud et al. (2008) a rapporté que les déchets agricoles utilisés comme adsorbant présentent des potentialités de séquestration de ML très intéressantes. D'autres travaux ont été aussi rapportés par Wan Ngah et Hanafiah (2008), Babel et Kurniawan (2003) quant à l'utilisation des déchets végétaux modifiés chimiquement pour l'élimination des ions de ML à partir des eaux usées contaminées en ML.

D'autres chercheurs ont examiné des sous-produits industriels tels que la lignine (Betancur et al., 2009 et Reyes et al., 2009), la diatomite (Sheng et al., 2009), clinopyrrhotine (Lu et al., 2006), le lignite (Mohan et Chander, 2006), des coquilles d'aragonite (Kohler et al., 2007), les zéolithes naturelles (Apiratikul et Pavasant, 2008a), argile (Al-Jlil et Alsewailem, 2009), kaolinite (Gu et Evans, 2008) et de la tourbe (Liu et al., 2008a), etc

Jiang et al. (2010) ont étudié l'argile kaolinite obtenue de la région de Longyan (Chine) pour enlever les ions de ML Pb (II), Cd (II), Ni (II) et Cu (II) à partir des eaux usées. Il a démontré que l'absorption est rapide avec une adsorption obtenue les 30

minutes. Il a aussi utilisé de l'argile kaolinite pour l'élimination d'ions métalliques d'eaux usées réelles contenant Pb (II), ils ont réussi à amener la charge en Pb II de 160 mg / l à 8 mg/L.

Agoubordea et Navia (2009) ont rapporté l'élimination du zinc et de cuivre à l'aide de solutions aqueuses de saumure, de la sciure de sédiments et le mélange de ces deux matériaux, la capacité maximale d'adsorption a été constaté que de 4,85, 2,58 et 5,59 mg/g pour le zinc et 4,69, 2,31 et 4,33 mg / g pour le cuivre, respectivement, en utilisant un rapport adsorbant / solution de 1/40.

II.2.3.4. Les Biosorbants

La biosorption des ML des solutions aqueuses est un procédé relativement nouveau et très prometteur dans l'élimination des ML. Les principaux avantages de la biosorption sont sa grande efficacité dans la réduction des ions de métaux lourds et l'utilisation de biosorbants bon marché. Les procédés de biosorption sont particulièrement adaptés pour traiter les eaux usées de faible charge en ML. Les biosorbants typiques peuvent être tirés de trois sources comme suit (Apiratikul et Pavasant, 2008b):

- la biomasse non vivante comme l'écorce, la lignine, les crevettes, le krill, le calmar, crabe, etc;
- la biomasse des algues; la biomasse microbienne
- par exemple les bactéries, les champignons et les levures.

Les différentes formes de matériaux végétal non-vivant comme le épluchures de pommes de terre (Aman et al., 2008), la sciure de bois (KACZALA et al., 2009), écorces de haricot mungo (Saeed et al., 2005), coquille d'œuf (Jai et al., 2007), des coquilles de graines (Amudaa et al., 2009), coques de café (Oliveira et al., 2008), les gels de pectine de betterave à sucre (Mata et al., 2009) et des pelures d'agrumes (Schiewer et Patil, 2008) , etc, ont été largement étudiés comme biosorbants potentiels pour les métaux lourds.

Les algues, une biomasse naturelle renouvelable prolifère de façon ubiquitaire et en abondance dans les zones littorales du monde a attiré l'attention de nombreux chercheurs pour expérimenter des organismes à être utilisés comme nouveaux adsorbants pour les ions métalliques. Les avantages dans l'application des algues comme biosorbants résultent de la grande disponibilité, du faible coût, de la capacité de sorption élevée et de qualité assez régulière (Apiratikul et Pavasant, 2008b).

On peut citer la biosorption des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} par des macroalgues *Chaetomorpha* séchée utilisant séchée marine vert (Ajjabi et Chouba, 2009), la biosorption des ions Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} par la macroalgue *Caulerpalentillifera* (Pavasant et al., 2006), la biosorption du chrome des eaux usées à l'aide algue verte *Ulva lactuca* (El-Sikaily et al., 2007), et la biosorption du plomb (II) des eaux usées par les algues vertes *Cladophora fascicularis* (Deng et al., 2007).

L'élimination microbienne des ions métalliques provenant des eaux usées a été indiquée comme étant très efficace, la biosorption des ML dans des solutions aqueuses par des bactéries *Bacillus cereus* (Pan et al., 2007), *Escherichia coli* (Souiri et al., 2009 et Quintelas et al., 2009), *Pseudomonas aeruginosa* (Gabr et al., 2008 et TuZen et al., 2008).

Les champignons et levures sont faciles à cultiver, peuvent être produits à des rendements élevés en biomasse et en même temps peuvent être manipulés génétiquement et morphologiquement. Parmi les champignons utilisés comme biosorbants, on peut citer *Aspergillus Niger* (Amini et al., 2009 et Tsekova et al., 2010), *Rhizopusarrhizus* (Aksu et Balibek, 2007 et Bahadir et al., 2007), *Saccharomyces cerevisiae* (Chen et Wang, 2008 et Cojocar et al., 2009), *Lentinusedodes* (Bayramoğlu et Arica, 2008).

Les biosorbants présentent des caractéristiques très intéressantes la multitude des ressources abondantes à faible coût et la rapidité d'adsorption. Cependant à leur désavantage ces recherches sont encore dans la phase théorique et expérimentale. En outre, la séparation des biosorbants serait difficile après adsorption.

II.2.4. Les procédés à Membrane

Les Technologies de filtration membranaire avec différents types de membranes sont très prometteurs pour l'élimination des métaux lourds et ce pour leur rendement élevé, la facilité du procédé et l'encombrement réduit. Les procédés à membrane utilisés pour éliminer les ML des eaux usées sont l'ultrafiltration (UF), l'osmose inverse (RO), la nanofiltration (NF) et de l'électrodialyse (ED).

II.2.4.1. Ultrafiltration

L'Ultrafiltration (UF) est une technique à membrane qui nécessite des pressions transmembranaires faibles utilisée pour l'enlèvement des matières dissoute et colloïdale. Du fait que la taille des pores de membranes d'UF sont plus grandes que les ions métalliques (dissous sous forme d'ions hydratés ou complexés) avec un poids moléculaireassez, ces ions traversent facilement à travers les membranes UF. Pour l'obtention des rendements en élimination des ions métalliques, l'ultrafiltration micellaire renforcée (MEUF) et de d'ultrafiltration renforcée en polymère (PEUF) ont été proposées.

La MEUF a été introduite par Scamehorn et al. dans les années 1980 pour l'élimination de composés organiques dissous et des ions métalliques multivalents de solutions aqueuses(Landaburu-Aguirre et al., 2009). La MEUF est considérée comme une technique probante pour une séparation efficace afin éliminer les ions métalliques d'eaux usées (tableau II.4). Cette technique de séparation est basée sur l'addition de tensio-actifs dans les eaux usées. Lorsque la concentration en tensioactifs dans les solutions aqueuses

est au-delà de la concentration micellaire critique (CMC), les molécules de surfactant regroupées dans des micelles peuvent se lier avec les ions métalliques pour former de grandes structures métalliques tensioactifs. Les micelles contenant les ions métalliques peuvent être retenues par une membrane UF avec des tailles de pores plus petits que les tailles de micelles, tandis que les espèces non capturées passent facilement à travers la membrane UF. Pour obtenir des rétentions plus élevées. Les tensioactifs de charge électrique opposée à celle des ions à éliminer doivent être utilisés ; Le Dodécyl sulfate de sodium (SDS), un agent tensioactif anionique, est souvent choisi pour l'élimination efficace des ions de métaux lourds dans les MEUF.

Tableau II.4. Elimination des ML par Ultrafiltration.

UF type	Membrane	Surfactant/ agent complexant	ML	conc. Initial	pH Optimum	Rendement (%)	Ref.
MEUF	Céramique	Dodecylbenzenesulfonic acid, dodecylamine	Pb ²⁺ , AsO ₄ ⁻	4.4–7.6 mg/L	7.47	Pb: >99%, As: 19%	Ferella et al., 2007
MEUF	Polysulfone	SDS	Cd ²⁺ , Zn ²⁺	50 mg/L	NA	92–98	Huang et al., 2010
MEUF	Amicon regenerated cellulose	SDS	Cd ²⁺ , Zn ²⁺	0.5 mM	NA	99	Landaburu-Aguirre et al., 2010
MEUF	Polycarbonate	Sodium lauryl ether sulfate	Ni ²⁺	0.2 mM	7	98.6	Danisa and Aydiner, 2009
PEUF	Polyethersulfone	PEI	Cu ²⁺ , Ni ²⁺	50 mg/L	pH > 6.0, pH > 8.0	94, 100	Molinari et al., 2008
PEUF	Polyethersulfone	Carboxymethyl cellulose	Cu ²⁺ , Cr ³⁺ , Ni ²⁺	10 mg/L	7.0	97.6, 99.5, 99.1	Barakat and Schmidt, 2010
PEUF	AMICON 8400	Sodium polyacrylate, PEI	Cr(III), Cr(VI)	5, 50 mg/L	6–7, 5–6	82–100	Korus and Loska, 2009
PEUF	Céramique	Poly(acrylic acid) sodium	Cu ²⁺	160 mg/L	5.5	99.5	Camarillo et al., 2010
PEUF	Polysulfone	Poly(ammonium acrylate)	Cd(II)	112.4 mg/L	6.32	99	Ennigrou et al., 2009

L'efficacité d'élimination des ML la MEUF dépend des caractéristiques et des concentrations des métaux et des agents tensioactifs, du pH de la solution, de la force ionique, et des paramètres liés à l'exploitation membrane.

Landaburu-Aguirre et al. (2009) ont étudié l'élimination du zinc à partir des eaux usées synthétiques par la MEUF l'aide de SDS. Ils ont constaté que les coefficients de rejet jusqu'à 99% ont été obtenus lorsque le ratio molaire tensioactif/métal (S/M) était supérieur à 5.

Sampera et al. (2009) ont utilisé la MEUF pour éliminer les ions Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , et Zn^{2+} à partir de solutions synthétiques en utilisant deux agents de surface anioniques: alkylbenzènesulfonate SDS et linéaire (LAS) dans un système de membrane à l'échelle laboratoire. Le rapport de concentration molaire de l'agent tensio-actif / métal est supérieur à 5 dans toutes les expériences. Lorsque la concentration initiale en SDS est inférieure à la CMC, la rétention de métal supérieure à 90% a été obtenue de manière inattendue, à l'exception de Ni^{2+} . En outre, il a été montré que l'élimination complète des ions métalliques, à l'exception de Ni^{2+} , pourrait être réalisée à une concentration LAS ci-dessous CMC.

Le retentât est la solution concentrée de tensioactifs et ML retenus par la membrane. Du fait que le tensioactif peut représenter une part importante des coûts d'exploitation, il est essentiel de le récupérer et de le réutiliser aussi économiquement que possible. Et si le tensioactif et les métaux lourds ne sont pas récupérés, ils vont engendrer une pollution secondaire.

La PEUF a également été proposé comme une méthode possible de séparer une grande variété d'ions métalliques à partir de solutions aqueuses (tableau II.4). La PEUF utilise un polymère hydrosoluble afin de complexer les ions métalliques et former des macromoléculaire, ayant un poids moléculaire supérieur au poids moléculaire de cut off de la membrane. Les macromolécules seront conservés quand ils sont pompés à travers la membrane UF. Après cela, le retentât peut être traité en vue de récupérer les ions métalliques et de réutiliser l'agent polymère. La principale préoccupation des études précédentes PEUF était de trouver des polymères appropriés pour réaliser la complexation avec des ions métalliques.

Les agents complexants tels que l'acide polyacrylique (PAA) (Labanda et al., 2009), polyéthylèneimine (PEI) (Aroua et al., 2007 et Molinari et al., 2008), diéthylaminoéthyl cellulose (Trivunac et Stevanovic, 2006) et de l'acide humique (Kim et al., 2005), etc, ont fait leurs preuves pour obtenir une séparation sélective et la récupération des métaux lourds à faibles besoins énergétiques.

Les principaux paramètres affectant la PEUF sont le métal et le type polymère utilisé, le ratio métal/ polymère, le pH et la présence d'autres ions métalliques dans la

solution. Molinari et al. (2008) ont utilisé comme polymère le PEI pour étudier le procédé de complexation-ultrafiltration dans l'élimination sélective de Cu(II) à partir de Ni(II) contenu dans des milieux aqueux.

Des tests préliminaires ont montré que les conditions chimiques optimales pour la complexation des Cu(II) et Ni(II) par le PEI sont : $\text{pH} > 6,0$ et $8,0$, respectivement, et ratio t polymère / métal poids de $3,0$ et de $6,0$, respectivement. Aroua et al. (2007) ont étudié l'élimination des espèces de chrome à partir de solutions aqueuses diluées à l'aide de processus PEUF, trois polymères solubles dans l'eau, à savoir le chitosane, la pectine et le PEI. Des Rejets élevés de près de 100% pour le Cr (III) sont obtenus à pH supérieur à 7 pour les trois polymères testés.

Les avantages de la PEUF sont les rendements d'épuration élevés et la haute sélectivité de liaison et de métal hautement concentrés pour la réutilisation. Il ya beaucoup de publications sur ce thème, mais point d'applications industrielles.

II.2.4.2. L'osmose Inverse (RO)

Le procédé d'osmose inverse (RO) utilise des membranes semi-perméables, permettant au fluide purifié de la traverser, tout en rejetant les contaminants. La RO est l'une des techniques capables d'éliminer un grand nombre d'espèces dissoutes dans l'eau. Il représente plus de 20% de la capacité de dessalement du monde (Shahalam et al., 2002). La RO constitue présentement une option de traitement des eaux usées de plus en plus utilisée dans l'industrie chimique et le génie de l'environnement. L'Utilisation de systèmes de RO appropriées pour éliminer les métaux lourds ont été étudiés (tableau II.5), mais ceux-ci n'ont pas encore été largement appliqués.

Les ions Cu^{2+} et les ions Ni^{2+} ont pu être éliminés par le procédé de la RO avec des rendements de rejets de l'ordre de $99,5\%$ en utilisant la Na_2EDTA (Mohsen-Nia et al., 2007). Dialynas et Diamadopoulos (2009) a appliqué un système à l'échelle pilote pour un bioréacteur à membrane en combinaison avec la RO et ils ont pu obtenir une efficacité d'élimination de métaux lourds très élevée.

L'inconvénient majeur de RO est la forte consommation d'énergie en raison des pressions de pompage, et la restauration des membranes

Tableau II. 5. Liste de quelques exemples d'élimination des métaux lourds par RO, NF et NF + RO.

Membrane	Métal lourd	Conc. Initiale du métal	Efficacité d'élimination (%)	Conditions	Ref.
RO	Cu ²⁺ , Ni ²⁺	500 mg/L	99.5	Pression de service 5 atm	Mohsen-Nia et al., 2007
RO	Cu ²⁺	20–100 mg/L	70–95	Basse pression inverse osmotique combine avec un électrolytique	Zhang et al., 2009
RO	As	<500 µg/L	As(V) 91–99, As(III) 20–55	NA	Chan and Dudeney, 2008
RO	Ni ²⁺ , Zn ²⁺	Ni ²⁺ : 44–169 Zn ²⁺ : 64–170 mg/L	99.3 98.9	Pression opérationnelle 1100 kPa	Ipek, 2005
NF	Cu ²⁺	10 mM	47–66	Pression transmembranaire (1–3 bar)	Chaabane et al., 2006
NF	Cr(VI)	NA	99.5	Tension actif amélioré NF	Muthukrishnan and Guha, 2008
NF	Cu ²⁺	0.47 M	96–98	Membranes plates à 20 bar	Tanninen et al., 2006
RO + NF	Cu ²⁺	2 g/L	>95	Pression opérationnelle 35 bar	Cséfalvay et al., 2009
RO + NF	Cu ²⁺	15 mg/L	95–99	Combinaison flottation et membrane filtration membranaire, 3.8 bar	Sudilovskiy et al., 2008

II.2.4.3. Nanofiltration (NF)

La nanofiltration (NF) est le procédé intermédiaire entre l'UF et la RO. La NF est considérée comme une technologie prometteuse pour le rejet des ions de métaux lourds tels que le nickel (Murthy et Chaudhari, 2008), le chrome (Muthukrishnan et Guha, 2008), le cuivre (Cséfalvay et al., 2009 et Ahmad et Ooi, 2010) et l'arsenic (Nguyen et al., 2009 et Figoli et al., 2010) dans les eaux usées. Les avantages du procédé de la NF se résument à la facilité d'utilisation, la fiabilité et la consommation d'énergie relativement faible ainsi que le rendement élevé de l'élimination des polluants (Erikson, 1988).

Figoli et al. (2010) ont étudié l'élimination de l'arsenic pentavalent de l'eau synthétique par deux membranes commerciales NF (NF90 et N30F). Ils ont constaté que dans le cas de l'augmentation du pH et de la diminution de la température de fonctionnement, tant que les débits augmentent, tant les taux de rejet augmentent et ce pour les deux membranes.

Murthy et Chaudhari (2008) ont rapporté l'application d'une membrane de polyamide NF couche mince composite dans le cas des solutions chargées en nickel, les rejets maxima observés de nickel se situent entre 98% et de 92% et ce pour des charges initiales en nickel de 5 à 250 mg/L, respectivement. Aussi ils ont travaillé aussi sur la capacité de la membrane commerciale NF à éliminer les métaux lourds (cadmium

binaires et le nickel) à partir de solutions aqueuses (Murthy et Chaudhari, 2009), les rejets maxima relevés sont de l'ordre de 98,94% et 82,69%, respectivement, pour une concentration initiale d'alimentation de 5 mg/L.

Il existe de nombreux travaux sur la suppression des métaux lourds par les procédés NF et RO. Cséfalvay et al. (2009) ont utilisé les membranes de NF et OI pour récupérer le cuivre à partir de déchets de procédés. Liu et al. (2008b) ont étudié la performance des différentes membranes NF et RO dans le traitement des rejets métallifères de l'industrie métallurgique. Ils ont rapporté que l'eau produite à la fois par la NF et le dessalement par RO satisfait les contraintes requises pour la réutilisation de ces eaux cependant la NF serait plus appropriée à grande échelle (échelle industrielle).

II.2.4.4. Electrodialyse

L'électrodialyse (ED) est un autre procédé à membrane pour la séparation des ions à travers les membranes chargées à partir d'une solution en utilisant un champ électrique comme force motrice. Dans la plupart des procédés d'ED, les membranes échangeuses d'ions sont utilisées. Les membranes sont en fait de deux types de base: échangeuses de cations MEC et membranes échangeuses d'anions MEA. Ce procédé a été largement utilisé pour la production d'eau potable et l'eau dessalée, le traitement des effluents industriels, la récupération de matières utiles à partir d'effluents et la production de sel (Sadrzadeha et al., 2009). L'ED est également considéré comme une méthode prometteuse dans le traitement des eaux usées chargées des métaux lourds.

Nataraj et al. (2007) a réalisé un nouveau dispositif pour étudier la suppression de ions de chrome hexavalent à l'aide d'une installation pilote intégrée ED comprenant un ensemble de membranes échangeuses d'ions, les résultats ont été satisfaisants pour répondre à la norme de rejet de 0,1 mg/L pour le chrome.

L'efficacité de l'ED pour la séparation de Fe et de Cu et la récupération d'eau à partir de solutions de cuivre a été étudiée par Cifuentes et al. (2009), ils ont trouvé des résultats très probants.

Lambert et al. (2006) ont étudié la séparation du Cr(III) à partir d'ions de sodium par ED en utilisant des membranes ED échangeuses de cations. Mohammadi et al. (2004) ont étudié l'effet des paramètres opératoires sur la séparation de Pb^{2+} des eaux usées. Les résultats ont montré que l'augmentation de la tension appliquée améliore les performances, cependant le rendement diminue avec l'augmentation du débit.

II.2.5. La Coagulation -floculation

La coagulation - floculation suivie d'une décantation et de la filtration est également utilisée pour éliminer les métaux lourds des eaux usées. Beaucoup de

coagulants sont largement utilisés dans les procédés classiques de traitement des eaux usées tels que l'aluminium, le sulfate ferreux, le chlorure ferrique, ce qui entraîne l'élimination efficace des particules des eaux usées et des impuretés par neutralisation de la charge de particules et par enchevêtrement des impuretés sur l'hydroxyde de métal amorphe formé précipité.

La floculation est l'action de polymères pour former des ponts entre les floes et lier les particules en gros agglomérats ou de grumeaux. Une fois que les particules en suspension sont floculées en particules plus grosses, elles peuvent généralement être enlevées ou séparées par filtration, ou flottation. Aujourd'hui, de nombreux types de floculants, tels que les PAC, le sulfate de polyferrique (PFS) et de polyacrylamide (PAM), sont largement utilisés dans le traitement des eaux usées, cependant, il est presque impossible d'éliminer les métaux lourds très bien dans les eaux usées directement par ces floculants actuels

El Samrani et al. (2008) ont étudié l'élimination des métaux lourds par coagulation des déversoirs d'orage avec deux coagulants commerciaux, une solution de chlorure ferrique et de chlorure de polyaluminium (PAC). Ils ont trouvé une excellente élimination des métaux lourds dans une plage étroite autour de concentrations optimales en coagulants.

La coagulation est une des méthodes les plus importantes pour le traitement des eaux usées, mais les acteurs principaux de la coagulation ne sont que les colloïdes hydrophobes et les matières en suspension (MES). Afin de supprimer à la fois les substances insolubles et les métaux dissous efficacement par la technique de la coagulation, Chang et Wang, (2007) a mis au point un nouveau coagulant de type un polyélectrolyte amphotère en greffant le groupe xanthogénate de sodium à la polyéthylèneimine. Lorsque le pH de l'échantillon d'eau est plus faible, les substances colloïdales avec des charges négatives peuvent être coagulés, mais l'ion Ni^{2+} cationique NE peut pas être enlevé efficacement. Lorsque le pH de l'échantillon d'eau est plus élevé, le taux d'abattement Ni^{2+} augmente mais l'élimination de la turbidité diminue.

Chang et al. (2009b) ont préparé un nouveau floculant le mercaptoacétyl chitosane. Ils ont indiqué que ce nouveau floculant peut non seulement éliminer la turbidité, mais aussi éliminer les métaux lourds dans les eaux usées. Les floculants de Konjac-greffé-poly (acrylamide)-co-xanthate de sodium (Duan et al, 2010) et le polyampholyte et les dérivés de chitosane - N-carboxyethyl-chitosane (. Bratskaya et al, 2009) ont également été utilisés pour éliminer les métaux lourds.

La floculation par pontage de l'acide humique (HA) aux métaux est également étudiée. Une amélioration de la suppression des ions de métaux lourds en solution est

obtenue notamment pour les éléments Pb^{2+} et Zn^{2+} (Hankins et al., 2006). Récemment, Tokuyama et al. (2010) ont proposé une technique de floculation à l'aide d'un polymère thermosensible pour éliminer les métaux lourds indésirables et les substances humiques, et cette technique est exempte de centrifugation et de la filtration. Par ailleurs, un nouveau flocculant commercial à base de tanins a été signalé efficacement pour éliminer Zn^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} par le procédé de coagulation-floculation (Heredia et Martin, 2009).

II.2.6. Flottation

La Flottation a présentement trouvé des applications étendues dans le traitement des eaux usées. La Flottation a été utilisée pour séparer les métaux lourds des rejets miniers en utilisant la fixation par bulle. La flottation à air dissous (DAF), flottation ionique et précipitation - flottation sont les principaux procédés de flottation pour l'élimination d'ions métalliques de la solution.

La flottation à air dissous DAF permet par les micro-bulles d'air pour fixer les particules en suspension dans l'eau en développant des agglomérats de plus faible densité (que l'eau), provoquant ainsi l'élévation des floes à la surface où ils peuvent être éliminés par raclage (Lundhal., 2000). La technique DAF a été largement étudiée pour éliminer les métaux lourds dans les années 1990 (Waters, 1990, Tassel et al., 1997 et Tessele et al., 1998).

Le processus de flottation ionique est basée sur la transmission des espèces métalliques ioniques hydrophobes dans les eaux usées par l'utilisation d'agents tensio-actifs et le retrait subséquent de ces espèces hydrophobes par des bulles d'air (Polat et Erdogan, 2007). Yuan et al. (2008) ont étudié le potentiel de la flottation d'ions pour éliminer le cadmium, le plomb et le cuivre de la solution aqueuse diluée d'une saponine de thé d'origine végétale.

L'enlèvement maximal de Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} peut atteindre 89,95%, 81,13% et 71,17%, respectivement, lorsque le ratio surfactant/métal était de 3:1. Polat et Erdogan (2007) mis en œuvre la flottation ionique pour éliminer les ions Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} et Ag^{+} à partir des eaux usées. Le SDS et le bromure d'hexadécyl triméthyl ammonium ont été utilisés comme surfactants. L'éthanol et le méthylisobutylcarbinol ont été utilisés comme agents moussants, l'enlèvement ionique a atteint environ 74% dans les conditions optimales.

Le procédé de flottation- précipitation est une autre variante de procédé de flottation, sur la base de la formation du précipité et l'élimination ultérieure par attachement à des bulles d'air. En fonction de la concentration de la solution de métal, la précipitation peut avoir lieu par l'intermédiaire de la formation de l'hydroxyde de métal ou sous forme de sel avec un anion spécifique (sulfure, un carbonate, etc) (Capponi et al.,

2006). La suppression de Cr (III) par flottation-précipitation à partir de solutions aqueuses diluées, en utilisant comme agent collecteur anionique le SDS et l'éthanol comme agent moussant a été étudiée à l'échelle du laboratoire (Medina et al., 2005). Les résultats ont montré que le retrait maximal de 96,2% a été obtenu à un pH d'environ 8,0.

II.2.7. Traitement électrochimique

Les méthodes électrochimiques étaient utilisées pour le plaquage des ions métalliques sur une surface cathodique et la récupération des métaux à l'état de métal élémentaire. Les procédés électrochimiques n'ont pas été largement appliqués en traitement des eaux du fait des investissements relativement importants et l'approvisionnement en électricité, de sorte qu'ils. Cependant, avec les règles strictes de l'environnement concernant le rejet des eaux usées, les technologies électrochimiques ont retrouvé leur importance dans le monde entier au cours des deux dernières décennies (Wang et al., 2007b). Dans ce paragraphe, L'électrocoagulation (EC), électroflotation (EF) et d'électrodéposition (Ed) ont été examinés.

L'électrocoagulation (CE) implique la production de coagulants in situ en dissolvant électriquement soit des ions aluminium ou de fer à partir d'électrodes en aluminium ou en fer (Chen, 2004). La génération d'ions métalliques a lieu à l'anode, et de l'hydrogène gazeux est libéré à partir de la cathode. Le gaz d'hydrogène peut aider à faire flotter les particules floculées hors de l'eau (Chen, 2004).

Heidmann et Calmano (2008) ont étudié la performance d'un système avec des électrodes en aluminium pour éliminer les ions Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ et $Cr_2O_7^{2-}$. Les concentrations initiales de 50 mg/L à 5000 mg / L de Zn, Cu, Ni et Ag n'a pas d'influence sur les performances du système, les Cr, Zn, Cu, Ni et ions Ag sont hydrolysés et co-précipités sous forme d'hydroxydes.

Kabdaşlı et al. (2009) étudié expérimentalement la traitabilité des eaux usées d'un revêtement métallique contenant des métaux complexés provenant du nickel et du zinc par procédé de placage par le procédé EC en utilisant des électrodes en acier inoxydable. Leur étude a démontré que la plus grande réduction de COT (66%) ainsi que le transfert de nickel et de zinc (100%) ont été obtenus avec une densité de courant appliquée de 9 mA/cm². La technique de l'EC a également été utilisée pour évaluer le traitement de solutions synthétiques contenant du Hg^{2+} à une concentration de 2×10^{-5} M par Nansen-Njiki et al. (2009). L'efficacité d'élimination était au-dessus de 99,9% lorsque la distance entre les électrodes est de 3 cm, la densité de courant allant de 2,5 Adm⁻² à 3,125 Adm⁻² et le pH de la solution Hg^{2+} 3 à 7.

Ölmez (2009) ont étudié la performance la technique de l'électrocoagulation pour enlever le chrome hexavalent d'une solution synthétique avec une forte charge en Cr (VI)

de 1470 mg / L. Les conditions optimales pour l'abattement de 100% de Cr (VI) ont été établis avec une intensité de courant de 7,4A, une teneur en électrolyte de 33,6 mM électrolyte (NaCl) et un temps d'application de 70 min .

Par ailleurs, la EC a été utilisé pour éliminer d'autres métaux tels Mn^{2+} , As (V), Mn^{2+} et Ni^{2+} , etc (tableau II.6)

Tableau II. 6. Élimination des ML par procédés électrochimiques

Procédé	ML	Densité de courant	concInitial. (mg/L)	pHOptimalum	rendement (%)	Ref.
EC	Mn^{2+}	6.25 mA/cm ²	100	7.0	78.2	Shafaei et al., 2010
EC	Ni^{2+} , Zn^{2+}	9 mA/cm ²	248, 270, 282; 217, 232, 236	6.0	100	Kabdashli et al., 2009
EC	As(III), As(V)	3.7– 4.6 mA/cm ²	2.24	8.30	>99	Parga et al., 2005
EC	Cr(VI)	Current 7.4 A	1470	1.84	100	Ölmez, 2009
EF	Zn^{2+}	8 mA/cm ²	20	7.0	96	Casqueira et al., 2006
EF	Ni^{2+} , Cu^{2+}	Current 0.3 A	100	6	98–99	Khelifa et al., 2005

L'électroflotation (EF) est un procédé de séparation solide / liquide qui permet aux polluants de flotter à la surface d'un corps d'eau par la formation de petites bulles de gaz hydrogène et de l'oxygène générés par l'électrolyse de l'eau. L'EF a une large gamme d'applications dans l'élimination des métaux lourds des eaux usées industrielles. Belkacem et al. (2008) ont étudié la clarification des eaux usées en utilisant la technique EF avec des électrodes en aluminium. L'application des paramètres optimisés sur la séparation de certains ions de métaux lourds tels que le fer, le nickel, le cuivre, le zinc, le plomb et le cadmium a été étudiée. Leur étude a démontré que le taux d'enlèvement de métal a atteint 99%.

L'Électrodéposition a été généralement appliquée pour la récupération de métaux à partir des eaux usées. Il s'agit d'une technologie «propre» sans rajout de produits chimiques pour la séparation des métaux lourds (Issabayeva et al., 2006). Öztekin et Yazicigil (2006) a constaté que l'électrodéposition est une méthode applicable à la récupération des métaux dans des conditions appropriées. Ils ont étudié la récupération électrolytique de métaux à partir de solutions aqueuses contenant des agents complexants chélatants tels que l'EDTA, l'acide nitrilotriacétique et de citrate dans une cellule à deux compartiments de séparation avec une membrane commerciale échangeuse de cations. Les résultats ont montré que la plus petite valeur de récupération des métaux était

d'environ 40% et cette valeur a augmenté en raison de la nature des expériences jusqu'à 90% pour le cuivre.

II.3. Remarques générales sur les procédés de traitement

Bien que toutes les techniques de traitement des eaux usées puissent être utilisées pour éliminer les métaux lourds, elles présentent chacune des avantages et des inconvénients. L'Élimination des métaux lourds dans des solutions aqueuses a été traditionnellement effectuée par précipitation chimique pour sa simplicité et moindre coût. Cependant, la précipitation chimique est généralement adaptée pour traiter les eaux usées contenant une forte concentration des ions de métaux lourds et il est inefficace lorsque la concentration d'ions métalliques est faible. Et la précipitation chimique n'est pas économique et peut produire des grandes quantités de boues à traiter avec de grandes difficultés.

L'échange d'ions a été largement utilisé pour l'élimination des métaux lourds dans les eaux usées. Cependant, résines échangeuses d'ions doit être régénéré par des réactifs chimiques quand ils sont épuisés et la régénération peut causer une grave pollution secondaire. Et il est cher, surtout lorsque le traitement d'une grande quantité d'eaux usées contenant des métaux lourds en faible concentration, de sorte qu'ils ne peuvent pas être utilisés à grande échelle.

Adsorption est un procédé reconnu pour l'élimination de métaux lourds à partir des eaux usées contenant une faible concentration de métaux lourds. Le coût élevé de charbon actif limite son utilisation. De nombreuses composés de faible coût ont été développés et testés pour éliminer les ions de métaux lourds. Toutefois, l'efficacité d'adsorption dépend du type d'adsorbants. La Biosorption des métaux lourds des solutions aqueuses est un procédé relativement nouveau qui s'est avérée très prometteur pour l'élimination des métaux lourds dans les eaux usées.

Les Technologies de filtration membranaire peut éliminer les ions de métaux lourds avec une grande efficacité, mais ses problèmes tels que le coût élevé, la complexité du processus, l'encrassement des membranes et à faible flux de perméat ont limité leur utilisation dans l'élimination des métaux lourds.

L'Utilisation de la coagulation-floculation technique pour le traitement des métaux lourds des eaux usées, les boues produites offrent caractéristiques intéressantes pour la décantation et la déshydratation Mais cette méthode implique la consommation de produits chimiques et l'augmentation du volume des boues générées.

Flottation offre plusieurs avantages par rapport aux méthodes plus classiques, tels que la sélectivité élevée en métaux, l'efficacité d'élimination élevée, les taux élevés de débordement, les périodes de détention faibles, faibles coûts d'exploitation et la

production de boues concentrées plus (Rubio et al., 2002). Mais les inconvénients impliquent élevé du coût en capital initial, de l'entretien et des coûts de fonctionnement.

Les procédés Electrochimiques sont considérés comme des procédés rapides et bien contrôlés qui nécessitent moins de produits chimiques et permettent d'obtenir des rendements d'élimination maximal et produisent moins de boues. Cependant, les technologies électrochimiques exigent des investissements initiaux en capital initial élevé et la fourniture d'électricité coûteuse, ce qui limite son développement.

Bien que toutes les techniques citées ci-dessus peut être utilisés pour le traitement des eaux usées de métaux lourds, il est important de mentionner que le choix des techniques de traitement les plus appropriées dépend de la concentration initiale en métaux, la composante des eaux usées, l'investissement en capital et les coûts d'exploitation des, la flexibilité des installations et la fiabilité et l'impact environnemental, etc (Kurniawan et al., 2006).

CHAPITRE III

Matériaux utilisés pour le traitement des rejets métallifères

Dans ce présent chapitre, nous ferons une présentation exhaustive des matériaux objets des expériences utilisées pour la fixation des ions métalliques ou utilisées pour améliorer la fixation.

III.1 L'hydroxyapatite

III.1.1 Généralités :

Le terme général « apatite » est donné à quatre types de composés : la fluoroapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) qui est la plus répandue, la chloroapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$), l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) , et la bromoapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Br}$). Les cations Ca^{2+} constituant les réseaux cristallins des apatites peut être remplacé par différents cations tels que Ba^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Na^+ , K^+ , Sr^{2+} , Mn^{2+} ; tandis que les oxyanions AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, SO_4^{2-} , et SiO_4^{4-} peuvent remplacer PO_4^{3-} .

De cette définition chimique il en ressort que la formule générale des apatites est $\text{C}_5(\text{AO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br})$, où C et AO_4 peuvent sont les cations et anions susmentionnés (Bradl, 2005).

Les apatites existent naturellement soit sous forme de roches phosphatées à base de fluoroapatite carbonatée (Chen et al., 1997) ; soit sous forme de tissu solide constituant l'édifice des os et de l'émail dentaire, et il est, dans ce cas, constitué essentiellement d'hydroxyapatite (Eichert et al., 2009). Parmi les apatites précitées, l'hydroxyapatite calcique a suscité l'attention des chercheurs, grâce à ses diverses propriétés et son importance.

III.1.2 Composition et structure des hydroxyapatites :

C'est un sel très peu soluble, qui peut être synthétisé, par précipitation à partir de solutions de phosphates de calcium (Sheha, 2007). Sa formule générale typique est $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ avec une structure cristalline hexagonale, et un rapport Ca/P allant de 1,2 à 2 ; pour une hydroxyapatite stœchiométrique idéale, le rapport Ca/P est de 1,67 et la densité étant égale à 3.219. Cette composition est sujette à de nombreuses variations, ceci est dû à la mobilité et aux possibilités de substitution que peuvent subir les ions

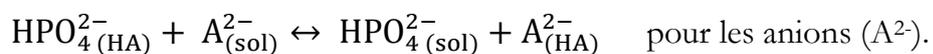
constituant sa structure ; toutefois sans altération de la rigidité et la stabilité du cristal (Rey et al., 2007).

L'étude poussée des nano-cristaux d'hydroxyapatite, par spectroscopie infrarouge et par résonance magnétique nucléaire, a révélé la présence d'un environnement non-apatitique –distinct du domaine apatitique- qui héberge des ions PO_4^- , CO_3^- et Ca^{2+} . Il a été suggéré que ce domaine hydraté serait localisé à la surface de l'hydroxyapatite, il aurait comme fonction d'abaisser l'énergie à l'interface en milieu aqueux. Il a été démontré aussi que ce domaine hydraté constitue une étape d'un processus complexe de maturation des cristaux d'hydroxyapatite. Ce domaine hydraté de l'hydroxyapatite est à l'origine de propriétés importantes, qui s'ajoutent à celle issues de sa structure. L'exploitation de toutes ces caractéristiques permet d'associer une panoplie d'applications à ce matériau (Eichert et al., 2009).

III.1.3 Propriétés des hydroxyapatites :

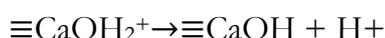
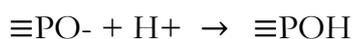
Mis à part ses propriétés mécaniques, représentées essentiellement par sa rigidité qui est plus ou moins proche des tissus durs (osseux, dentaires) ; les autres propriétés sont :

- a) La stabilité chimique :** l'hydroxyapatite est d'une très grande stabilité à divers pH, elle est soluble en solutions acides ; d'une solubilité très faible dans l'eau distillée, qui augmente avec l'augmentation de la concentration en électrolytes. La vitesse de solubilité de l'hydroxyapatite est fonction de nombreux paramètres comme la différence de forme, la porosité, la taille des cristaux,... on rapporte que cette vitesse est, pour une hydroxyapatite bio stable, de l'ordre de 0,1 mg/an (Park, 2008).
- b) Adsorption et capacité d'échange de la surface :** les ions qui se trouvent dans la couche hydratée de l'hydroxyapatite y sont maintenus avec des liaisons faibles ; ce ci rend possible l'échange de ces ions contre des ions du milieu aqueux environnant. Il a été démontré que l'équilibre d'échange ionique s'établit rapidement au bout de quelques minutes, et que chaque échange se fait entre un ion du solide contre un ion de la solution, sans altération de la composition de l'hydroxyapatite ni de son stœchiométrie (Rey et al., 2007). Ces réactions d'équilibre peuvent être représentées par l'isotherme de Langmuir, la constante d'affinité et la capacité d'échange dépendent à la fois de la nature de l'ion et de la composition du solide. Les mécanismes proposés pour ces échanges sont :



En plus de sa capacité d'échange d'ions, l'hydroxyapatite est connue par son pouvoir adsorbant vis-à-vis de solutés organiques et inorganiques. Ce pouvoir adsorbant sous-entend l'existence selon le modèle de Gibbs d'une faible énergie d'interface solide et solution grâce à la couche hydratée. On cite que ces adsorptions sont généralement irréversible ; tel est le cas des apatites minérales qui confinent des éléments métalliques dans leurs réseaux presque indéfiniment (Bradl, 2005).

c) La charge de surface : l'hydroxyapatite porte à sa surface des groupements fonctionnels qui sont $\equiv\text{POH}$ et $\equiv\text{CaOH}$ qui peuvent tous deux recevoir ou perdre des protons :



Cette propriété de surface permet à l'hydroxyapatite de retenir à sa surface différents solutés, tels que les cations métalliques qui s'y adsorbent par complexation à la surface et co-précipitation (Bradl, 2005).

Une autre propriété très importante de l'hydroxyapatite est son pH de point de charge nulle (pH_{PCN}), qui est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre ; la valeur de ce pH_{PCN} diffère selon les caractéristiques de surface de l'hydroxyapatite, qui sont, elles même, fonction de la méthode d'obtention. Ainsi, au-dessous de ce pH, l'hydroxyapatite sera chargée positivement, et au-dessus, elle sera chargée négativement (Yang, 2003).

III.1.4 Rappels sur les méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite

L'application divers de l'hydroxyapatite dans le domaine médical ou environnemental nécessite La maîtrise des conditions de synthèse de cette dernière par différentes méthodes, afin d'étudier leurs propriétés physico-chimiques. La méthode de préparation dépend essentiellement de la nature des ions constitutifs de l'hydroxyapatite. Les propriétés structurales des apatites sont nécessaires comme données de base pour interpréter et commenter les principaux résultats obtenus sur leurs propriétés physicochimiques, en particulier celles du processus d'adsorption. Dans ce contexte plusieurs grandes voies de synthèse sont proposées pour la préparation de cette dernière, mais les deux méthodes les plus utilisées sont :

- Méthode par voie solide.
- Méthode par voie aqueuse.

a) Méthode par voie solide

La synthèse par voie solide consiste à porter à haute température un mélange de précurseurs sous forme de sels. Le mélange pulvérulent des deux réactifs est préalablement broyé afin d'homogénéiser et d'augmenter la réactivité des poudres. Cette méthode reste peu coûteuse et très facile à mettre en œuvre. De plus, elle nécessite relativement peu de matériel. Néanmoins, les produits obtenus en fin de synthèse ne sont pas toujours purs (Bechade, 2008).

b) Méthode par voie aqueuse

La synthèse des apatites de calcium en phase aqueuse se font selon deux procédés différents : la méthode par double décomposition et la méthode par neutralisation. Ces deux procédés sont actuellement utilisés pour la production industrielle d'apatites.

c) Méthode par double décomposition

La méthode par double décomposition consiste à ajouter de façon contrôlée une solution du sel de cation Ca^{2+} dans une solution du sel de l'anion PO_4^{3-} à une température de 100 °C (Masmoudi et al., 2005) de telle façon que le pH du mélange reste entre 9 et 11. Le précipité est ensuite lavé et séché. Cette technique permet également d'obtenir des apatites mixtes (calcium-métal) de formule chimique générale $[\text{Ca}_{(10-x)}\text{Me}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ avec une maîtrise du rapport Ca/Me. Les sels des deux cations sont introduits simultanément dans le réacteur avec le rapport atomique Ca/Me désiré (Hidouri et al., 2004). Cette méthode consiste à verser une solution de nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sur une solution de phosphates solubles $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ en milieu ammoniacal de telle façon que le pH du mélange soit toujours entre 9 et 11. Le mélange est ensuite chauffé sous agitation magnétique à une température voisine de 100 °C (Raynaud et al., 2002). Après l'avoir laissé mûrir, pendant une durée optimale, le précipité obtenu est filtré, puis séché à l'étuve pendant une nuit.

d) Méthode par neutralisation

Selon Nadir et al., (1996) cette méthode consiste à neutraliser une solution de lait de chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par l'ajout d'une solution d'acide phosphorique selon la réaction suivante :



Cette méthode est une méthode non polluante par rapport à la méthode précédente qui utilise des nitrates qui se transforme en oxyde d'azote nocifs pour l'environnement lors de la calcination. Cependant, le problème de cette méthode se situe dans le fait que le pH de la solution doit être contrôlé afin d'éviter la formation d'autres phosphates de calcium (Bernard et al., 2000).

Les hydroxyapatites obtenues par ces processus de synthèse ne sont pas toujours stoechiométriques et ont une basse cristallinité dont le degré dépend de plusieurs paramètres tels que le pH, la température et le temps de maturation de la solution ainsi que la nature et la concentration des réactifs mise en jeu (Liu et al., 1997). Néanmoins, Il existe plusieurs techniques alternatives pour l'élaboration des poudres d'hydroxyapatite pure.

Nous énumérons ici la méthode sol-gel (Deptula et al, 1994) et la pyrolyse-spray (Luo et Nieh, 1995).

e) Méthode par voie sol-gel

La synthèse par voie sol-gel s'effectue généralement en utilisant des alkoxydes de formules $M(OR)_m$, où M est un atome métallique et R un groupement organique alkyl de type C_nH_{2n+1} (Brasse, 2009). En solution alcoolique et en présence d'eau, ces précurseurs alkoxydes subissent des réactions d'hydrolyse et de condensation qui conduisent à la gélification. Cependant, l'application de cette méthode est limitée par la possibilité d'hydrolyse des phosphates et le non disponibilité ainsi que le coût élevée des réactifs. Fellah et Layrolle (Fellah & Layrolle, 2009) ont réussi à synthétisé des poudres de l'hydroxyapatite très pures par la technique sol-gel ont utilisant de calcium métallique, des cristaux de (H_3PO_4) et de l'éthanol. Dans la première étape ils ont préparé le diethoxide de calcium $Ca(OEt)_2$ selon la réaction suivante :



Pour éviter la formation des précipités de $Ca(OH)_2$ et $CaCO_3$ causés par la présence d'air humide, la synthèse de $Ca(OEt)_2$ a été effectuée sous atmosphère azotée. La solution d'acide orthophosphorique a été préparée par une dissolution d'une quantité appropriée des cristaux de H_3PO_4 anhydres sous agitation dans 200 ml d'éthanol à température ambiante, cette dernière est ajoutée rapidement a la solution de diethoxide de calcium de tel manière à avoir le rapport atomique $Ca/P = 1,67$.

f) Méthode par pyrolyse-spray

Celon Luo et Nieh, (1995) cette technique consiste à synthétisée des nanocristaux sphériques d'hydroxyapatite selon les trois étapes élustrées dans la figure x. la première etape consiste à la préparation d'une solution, contenant les éléments constitutifs de l'hydroxyapatite c.a.d de nitrate de calcium $Ca(NO_3)_2$ et d'hydrophosphate d'ammonium $(NH_4)_2HPO_4$ selon un rapport 10:6 dans un flacon sous agitation magnétique. Le pH de la solution est maintenu à 2 par ajout de HNO_3 et NH_4OH . Dans la deuxième étape la solution préparée est pulvérisé dans un dissiccateur a jet avec un font connique. Le liquide a été rapidement séché par un écoulement coaxial d'air chaud. La troisième étape est

consacrée à la calcination des poudres obtenus pour former des nanocristaux sphériques d'hydroxyapatite.

III.1.5 Applications des hydroxyapatites

Les caractéristiques de surface de l'hydroxyapatite (différents groupements fonctionnels de surface, charge de surface, caractère hydrophile, et porosité) lui ont donné deux majeures applications:

- a) **Applications dans le domaine biomédicale :** en effet, l'hydroxyapatite est le matériau de base utilisé pour l'implantation de tissus durs au remplacement des tissus osseux ou des dents ; et ce grâce à sa bonne affinité aux tissus naturels et son caractère moulable. Encore plus, il est possible même d'adresser une molécule thérapeutique (antibiotique, polypeptide ou anti-inflammatoire) vers le tissu osseux en la fixant au préalable sur l'hydroxyapatite à implanter, ces molécules ne se libèrent de l'implant qu'après son durcissement (Yamamoto & Okonogi, 1999).

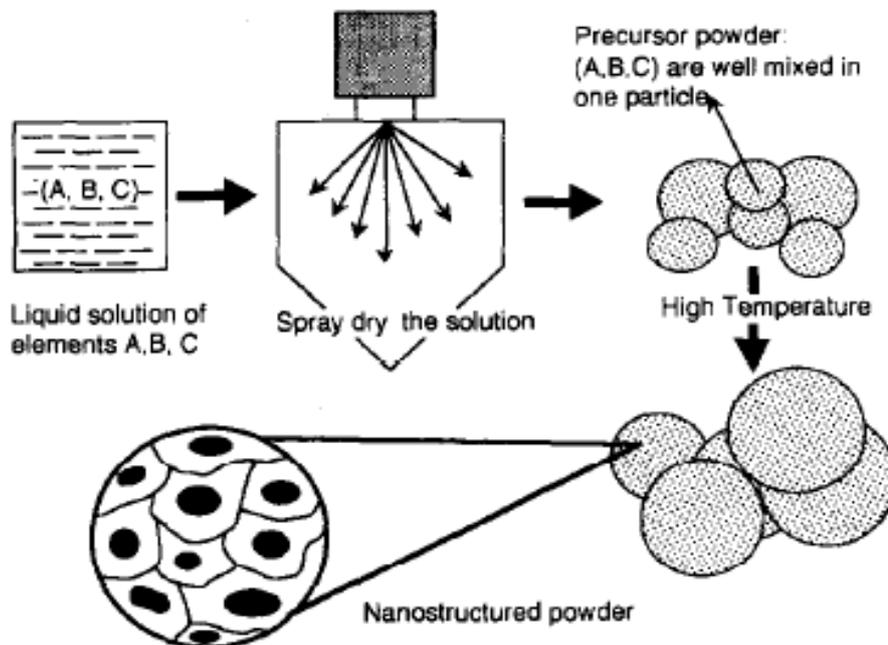


Figure III.1: schéma illustratif de processus de synthèse des nanocristaux d'hydroxyapatite par la technique pyrolyse-spray (Luo et Nieh, 1995)

- b) **Applications dans le domaine environnemental :** Les hydroxyapatites ont aussi montré leur efficacité à retenir différentes espèces polluantes à partir des eaux ou des sols pollués. ainsi, les cations métalliques tels que Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} sont

adsorbables (Chen et al., 1997), (Corami et al., 2007); aussi les molécules anioniques tels que les sélénites radioactives (SeO_3^{2-}) sont bien adsorbées (Monteil-Rivera et al., 1999).

- c) Autres applications :** un exemple est l'emploi de l'hydroxyapatite comme catalyseur hétérogène nano-structuré pour les réactions d'oxydation, grâce à l'incorporation de cations tels que le Ru^{3+} et la La^{3+} (Aissa et al., 2009). Notons aussi son utilisation en tant qu'adsorbant dans la chromatographie séparative (Sheha, 2007).

III.2 CHITINE ET CHITOSANE

III.2.1 Introduction

La chitine et le chitosane ont été découverts en 18^{ème} siècle, mais ce n'est que dans les années 1970 que leur mise en valeur avait commencé (Muzzarelli 1977 ; Roberts 1992]. Ces deux biopolymères sont obtenus par les transformations successives des exosquelettes (carapaces) de crustacés provenant des déchets de l'industrie agro-alimentaire. Cependant, la proportion de chitine dans ces déchets peut varier de 15 à 30% en masse sèche pour certaines carcasses de crabes et de 30 à 40% pour les crevettes grises (Mathur et Narang, 1990) . Décalcifiées, les cuticules sont constituées de 55 à 85% de chitine (Kurita, 2006).

La faible teneur de la chitine dans les autres corps tels que les insectes et les champignons laissent à suggérer que les crustacés sont les principales sources fournissant de cette matière première (la chitine) [Blackwell 1973 & Muzzarelli 1985]. Elle est le polysaccharide le plus abondant sur terre après la cellulose. Son hydrolyse en milieu fortement alcalin conduit à l'obtention de son dérivé principal qui est le chitosane caractérisé par son degré d'acétylation (DA) ou selon certains auteurs par son degré désacétylation (DD).

Le chitosane est une substance peu répandue dans la nature. Il est présent uniquement dans les parois cellulaires de certains micro-organismes fongiques (champignons zygomycètes) et dans mycélium, il n'est signalé que dans les exosquelettes de certains insectes (par exemple la paroi abdominale des reines de termites). Ce qui explique qu'il n'y a pas de sources primaires exploitables. Sa production sera systématiquement assurée à partir de la transformation de la chitine en chitosane.

Ce biopolymère a fait l'objet de plusieurs études qui ont mené à plusieurs brevets et continue à donner lieu à des nombreuses recherches académiques dans différents domaines. La production industrielle et l'utilisation du chitosane sont en constante augmentation depuis 1970. Actuellement, la production de chitine et de chitosane à partir des carapaces de crabes et de crevettes, est économiquement rentable surtout, si la récupération des caroténoïdes et des protéines peut être effectuée (Ravi Kumar, 2000)..

Récemment, son utilisation a touché plusieurs domaines à savoir le domaine de la pharmacie, agroalimentaire en passant par l'environnement, l'agriculture, le textile, la papeterie et les cosmétiques. Il est une ressource naturelle, renouvelable et biodégradable non toxique. Il est aussi une substance biocompatible qui a une réactivité chimique très intéressante. Il pourra jouer un rôle important dans plusieurs domaines vus ces propriétés filmogènes, biologiques, antifongiques et de rétention de l'eau (Hudson et Jenkins, 2003). Ces propriétés coagulantes floculantes et adsorbantes pourra aussi substituer les produits utilisés à ce jour dans les domaines de traitement des eaux.

III.2.2 Structure chimique de la chitine et de chitosane

La chitine est un polysaccharide constitué d'unités de poly N-acétyl-D-glucosamine liées par des liaisons de type $\beta(1\rightarrow4)$ tandis que le chitosane est constitué de poly D-glucosamine liées par des liaisons $\beta(1\rightarrow4)$ [Blackwelli 1973 & Roberts 1992]. Les structures chimiques de la chitine et du chitosane sont caractérisées par la présence de groupements amine et de groupements acétamide et la présence de nombreuses fonctions hydroxyle qui confèrent un fort caractère hydrophile notamment au chitosane. Ces deux biopolymères sont également caractérisés par la longueur de leurs chaînes moléculaires ou leurs masses moléculaires.

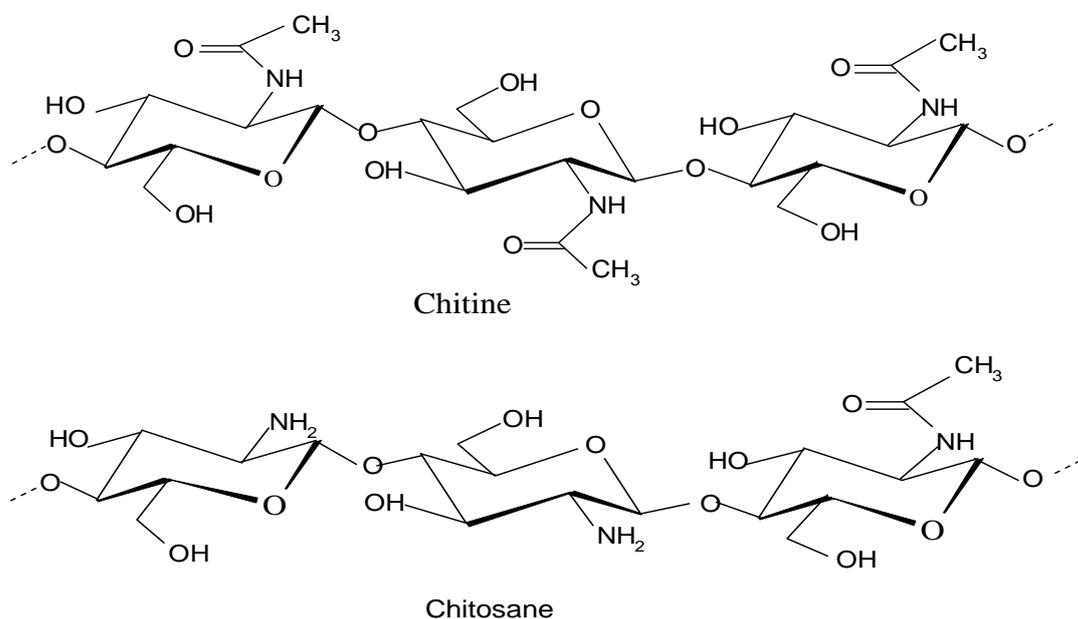


Figure III.2 Structures chimique de la chitine et du chitosane

III.2.3 Source de la chitine

Les publications récentes dans le domaine montrant les teneurs de la chitine de nombreux crustacés et champignons sont illustrées dans le tableau (III.2.3.1). 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. Leur exploitation sera une valorisation de la biomasse qui évitera une pollution marine. D'habitude ces déchets sont jetés directement à la mer. Les champignons utilisés par l'industrie des fermentations, sont une deuxième source de chitine exploitée commercialement. Il s'agit donc d'un autre exemple de revalorisation de la biomasse.

En réalité la chitine brute contient de protéines et des minéraux qui nécessite leur élimination pour sa valorisation par les procédés de déminéralisation et déprotéinisation.

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 squinata</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 rouxii</i>)	9,4
(<i>Aspergillus niger</i>)	42
(<i>Aspergillus phoenisis</i>)	23,7

III.2.4 Le procédé d'obtention de la chitine et de chitosane

Les étapes d'obtention de la chitine et de chitosane sont représentées dans la figure (III.2.4.1) ci d'après

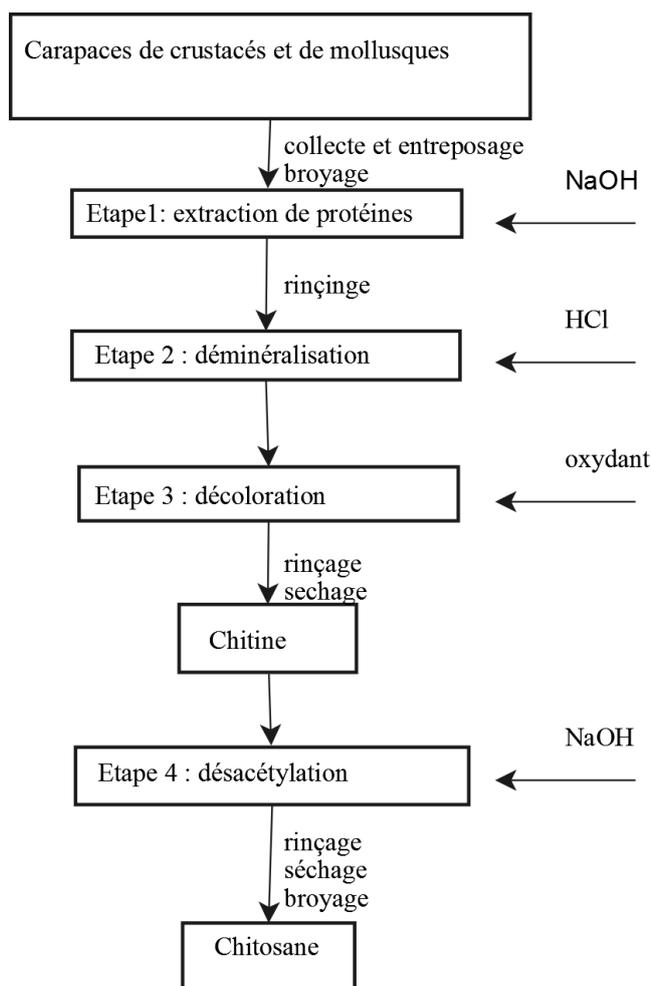


Figure (N° III.3) : Procédé d'obtention de la chitine et de chitosane (Onsoyen et Skaugrud, 1990).

III.2.5 Les procédés de valorisation de la chitine brute

Une fois que les carapaces sont lavées, imputées de leurs pattes puis séchées et broyées, la masse obtenue pourra être utilisée pour l'obtention de chitosane en respectant les étapes suivantes :

Déminéralisation : c'est une étape qui consiste à éliminer 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.

Désacétylation de la chitine

Ces trois étapes de traitement des carapaces débarrassent la chitine de ces impuretés et enfin la masse obtenue peut être utilisée comme matière première pour l'obtention de chitosane. Son obtention se fait par l'hydrolyse basique de la chitine ou par voie enzymatique. Cette étape est appelée aussi la désacétylation de la chitine. Une fois que la désacétylation des groupements amines a atteint plus de 70%, on peut dire qu'on a obtenu de chitosane qui pourra être soluble en milieu acide (à $\text{pH} < 6,5$) contrairement à la chitine qui est insoluble. En effet c'est le degré de désacétylation qui distingue le chitosane de la chitine. En conséquence, nous appellerons chitosane tout échantillon ayant un degré d'acétylation résiduel (DA) $< 30\%$ (Seng, 1988).

a) Désacétylation chimique

La désacétylation chimique se fait par hydrolyse de la chitine en milieu fortement alcalin (l'hydroxyde de sodium ou de potassium concentré (40-50 %) à une température $> 100\text{ }^\circ\text{C}$, pendant au moins 30 minutes) pour enlever certains ou tous les groupements acétyle de la chitine (No et Meyers, 1995). La désacétylation ne peut pas être réalisée avec un réactif acide (Muzzarelli, 1977).

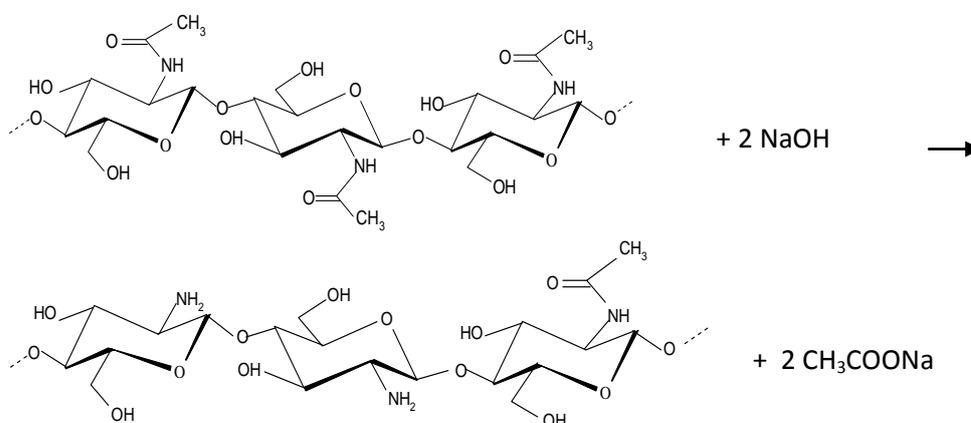


Figure (III.4) : Réaction d'hydrolyse de la chitine

b) Désacétylation enzymatique : La méthode classique employée pour produire du chitosane à partir de la chitine implique l'utilisation de l'hydroxyde de sodium à haute température qui est un traitement chimique agressive. Ce procédé n'est pas reproductible et peut mener à l'hydrolyse excessive des chaînes de polysaccharide de chitosane. L'intérêt croissant à ces polysaccharides et leurs avantages physiologiques et thérapeutiques, nécessite une méthode alternative. La production de chitosane par voie enzymatique (les

deacetylases de chitine) peut fournir une alternative au traitement thermochimique (Tokuyasu et al., 2000 ; Caufrier et al., 2003 ; Zhao et al., 2010 ; Tang et al., 2011) .

III.2.6 Caractéristiques du chitosane

III.2.6.1 Cristallinité :

La cristallinité de la chitine et du chitosane est un paramètre important. Elle contrôle un certain nombre de propriétés comme l'accessibilité aux sites internes dans la chaîne macromoléculaire, les propriétés de gonflement dans l'eau et les propriétés diffusionnelles (Kurita, 2006 ; Rinaudo, 2006) Les chaînes de polymères peuvent être agencées de différentes manières suivant l'origine du matériau. (Muzzareli, 1977 ; 1986).

Tableau (III.2) :Caractéristiques résultantes de la cristallinité de la chitine et du chitosane (Grégorio et al , 2007)

Produit	arrangement	maille	Ponts hydrogène	Caractéristiques
Chitine α	antiparallèle	orthorhombique	nombreux	rigidité
Chitine β	parallèle	monoclinique	Peu nombreux	solubilité
Chitine γ	2 parallèle pour 1 antiparallèle			Affinité pour les solvants hydrophile
Chitosane I		orthorhombique		Plus désordonné
Chitosane II		orthorhombique		Moins désordonné

La chitine α est la plus stable et aussi la plus abondante. Elle existe principalement dans les exosquelettes des crevettes et des crabes, et dans la membrane de certains champignons. Ses chaînes macromoléculaires s'arrangent d'une manière antiparallèle et elles se cristallisent, en absence de l'eau, dans un système orthorhombique. Les liaisons hydrogène confèrent au polymère une grande stabilité vis-à-vis des solvants courants et des solutions aqueuses.

La chitine β que l'on trouve dans la plume de calamar et l'endosquelette de seiche. Les chaînes de macromolécule s'arrangent d'une manière parallèle dans une maille monoclinique. C'est une forme de chitine qui possède une affinité pour l'eau et les solvants organiques (les liaisons intermoléculaires sont faible d'énergie).

La chitine γ que l'on trouve dans les cuticules d'un brachiopode inarticulé et les cocons des insectes, sa structure serait constituée par l'alternance de deux chaînes parallèles. (Muzzareli, 1986)

Le chitosane est également une substance semi-cristalline. Il se cristallise dans un système orthorhombique sous deux formes : le chitosane I (faible DDA, sous forme de sel) est plus désordonné et chitosane II (DDA élevé, forme amine libre) (Muzzareli, 1986 ; Hudson, 2003 ; Sandford, 2003)

III.2.6.2 Degré de désacétylation (DDA)

Le degré de désacétylation représente la proportion d'unités amine-D-glucosamine par rapport au nombre total d'unités glycosidiques. (Zhang et al., 2005). Le paramètre DDA est extrêmement important car il influe directement sur le comportement de ce polymère en solution. (Austin, 1984 ; Rinaudo, 1989 ; Aiba, 1991 ; Hudson et Jenkins, 2003 ; Varum, 2005), à savoir :

- 1) La solubilité du chitosane
- 2) La flexibilité des chaînes macromoléculaires
- 3) La conformation du polymère
- 4) La viscosité des solutions

III.2.6.3 Solubilité

La chitine est inerte insoluble dans l'eau et également dans la plupart des solvants (acides et bases) (Austin, 1984). Par chauffage, la chitine se décompose vers 250 °C sans se fondre (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, lui, est soluble en milieu aqueux d'acide dilué, et ce grâce à la protonation de ces fonctions amines selon l'équilibre suivant :



La solubilité de chitosane dépend de son DDA (Domard, 1987 ; Aiba, 1991 ; Rinaudo et al, 1999).

III.2.6.4 Viscosité

La viscosité de chitosane dépend essentiellement de son DDA (plus il est désacétylé plus il ya des groupements amines libres est plus le chitosane est soluble et plus

sa viscosité est importante) , de sa concentration , de son poids moléculaire et de la température (Wang, 1994 ; Berth,1998 ; Chen, 1998).

III.2.6.6 Poids moléculaire

Le poids moléculaire (PM) d'un polymère est une caractéristique très importante. Elle dépend essentiellement de la masse de son monomère et de nombre de monomère que constitue le polymère. La détermination du PM d'un chitosane se fait par la relation de Mark-HouwinkSakurada(Rinaudo et Al, 1993, Mohammad R. Kasaai, 2007)

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

Où

$[\eta]$: viscosité intrinsèque

PM : poids moléculaire moyen

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

III.2.7 Les propriétés du chitosane

Les propriétés particulières du chitosane sont liées essentiellement à la présence de la fonction amine portée par le carbone 2. 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. Il peut interagir avec des molécules chargées négativement (par exemple acides gras, protéines ...) (Fang *et al.*, 2001) et former ainsi des complexes polyanion-polycation.

- à pH plus élevé (> 6,5), le chitosane perd ses charges positives, le doublet électronique de l'azote est libre (Yen et al., 2009) . 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. Il est donc utilisé pour la purification des eaux, par exemple pour la récupération de métaux dans les effluents industriels

III.2.8 Utilisation de chitosane

L'utilisation de chitosane dans les domaines allant de l'agriculture à la médecine en passant par l'environnement dépend de ses caractéristiques, à savoir :

- La matière première dont il est issu (crevette, calamar,)
- De son degré de désacétylation qui dépend de la manière de sa désacétylation (biologique ou chimique) et aussi des paramètres de désacétylation (température, du temps de désacétylation et de milieu)

- De sa viscosité ou de son poids moléculaire, sa conformation et la longueur de sa chaîne moléculaire
- De sa pureté qui dépend notamment des cendres et de protéines restantes, de la concentration en substances insolubles (turbidité), en certains métaux lourds et de la charge biologique (bactéries, levures, moisissures.....).

Tableau (III.3): tableau donnant l'utilisation du chitosane en fonction de sa pureté

Chitosane technique	Chitosane pur	Chitosane ultra pur
Traitement des eaux : - Flocculant/ coagulant - Chelateur de métaux Pâtes et papier - Traitement de surface - Papier carbone Agriculture - Enrobage des graines - Relargage contrôlé de produits - Fertilisant - Bio fongicide - Protection contre le gel - Stimulateur de floraison ; germination et fructification Bioplastique - En substitution des dérivés pétroliers	Alimentation et nutraceutique - Agent de conservation (antibactérien et antifongique) - Épaississant - Emulsifiant - Stabilisant Antioxydant - Anti-cholestérolémiant - Fibre diététique-complément alimentaire - Flocculant pour la clarification des boissons voir leur désacidification - Films alimentaires de protection - Agent d'encapsulation et d'enrobage - Cosmétique - Hydratant - Anti-odeur - Traitements capillaires - Gel dentaire	Biotechnologies et biomédical - Anti-bactérien et anti-fongique - Immunostimulant - Hémostatique Anti-coagulant Antithrombogène - Agent d'accélération de la cicatrisation - Traitement des brûlures, des lésions épidermiques : pansements, bandages, peau artificielle, lentilles cornéennes, implants, fils de suture - Matrice pour la régénération des os et substituts de cartilages - Support de transport et de libération contrôlée de médicament - Immobilisation et encapsulation d'enzymes ou de cellules - Transport de gènes - Biocapteurs- nanocomposites

III.2.9 Modification de chitosane

Le chitosane est un biopolymère naturel, non toxique, biodégradable et biocompatible. C'est aussi un polymère très actif et versatile. C'est un biopolymère qui peut être modifié chimiquement afin d'élargir ses domaines d'applications. Sa modification chimique ne change ni le squelette de la macromolécule, ni ses propriétés physico-chimiques et biochimiques.

Récemment la modification chimique de chitosane a suscité un intérêt croissant dans le but d'augmenter sa solubilité et aussi d'élargir ses applications (Kurita et al., 1998 ; Heras et al., 2001). Sa modification a permis aussi d'augmenter sa solubilité en milieu neutre et basique sans affecter sa propriété polycationique (Jayakumar et al., 2006). Des

réactions de substitution par des groupes carboxyles permettent également d'obtenir des polymères avec des propriétés amphotères (Muzzarlli et al., 1982).

La polymérisation par greffage est la méthode la plus étudiée parmi les nombreuses méthodes existantes. Le greffage se fait par formation des liaisons covalentes avec les dérivés fonctionnels appelés, greffon, présents sur la longueur de la chaîne macromoléculaire. Il ya deux groupements fonctionnels qui peuvent être greffés, les hydroxyles présents sur les carbones C-3 et C-6 et la fonction amine. La modification de chitosane par greffage permet d'augmenter ces caractéristiques telles que la solubilité, les propriétés bactériennes et anti-oxydantes Xie et al., (2001 ; 2002).

Ce greffage modifié également le pouvoir de chélation (Yang et al., 2001), de complexation (Chem et al., 2001), d'adsorption (Thanou et al., 2001) et l'effet bactéricide de ce dernier (Jung et al., 1999). Cependant, ces modifications n'influent pas sur la biodégradabilité et la biocompatibilité de chitosane.

III.2.10 Différentes méthodes de greffage de chitosane

a) Greffage par copolymérisation : Il nécessite l'utilisation d'un initiateur de la réaction. A l'heure actuelle, il existe plusieurs initiateurs tels que le persulfate d'ammonium, le persulfate de potassium, le nitrate d'ammonium citrique, le bromate de thiocarbonate de potassium, le dipériodatocupérate(III) de potassium.

Les facteurs qui peuvent influencer le greffage par copolymérisation sont :

1. La concentration en initiateur de la réaction
2. La concentration en monomère
3. Température de la réaction
4. Le temps de réaction

Ce type de greffage a été développé, ces deux dernières décennies, grâce aux travaux de Sun et al suivis en suite par les travaux de Xie et al. (*Jayakumar et al., 2005*)

b) Greffage par Irradiation : une attention particulière est accordée aux polymères d'origine naturelle en vue de remplacer les polymères issus des huiles industrielles avec un meilleur respect de l'environnement et une gestion amélioré des ressources naturelles. La technique radiochimique est une technique utilisée, récemment, pour le greffage de chitosane. Elle repose sur l'utilisation d'une source d'irradiation (γ irradiation, ou micro-ondes). Les paramètres qui influent sur le taux de greffage par irradiation sont : la composition du solvant, la concentration en monomère à greffer, le taux de la dose de radiation et le temps de la radiation. A ce jour beaucoup de greffage ont été réalisés grâce à cette nouvelle technique.

c) Greffage enzymatique : l'utilisation d'enzyme pour le greffage de chitosane est une méthode avantageuse, car les enzymes sont moins agressives contrairement aux

réactifs chimiques (Dordick et al., 1992). cette technique permet un greffage sélective de chitosane (Kumar et al., 1999 ; Yamada et al., 2000).

III.3 Les argiles

III.3.1 Origines et composition des argiles

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 (géomembranes) et aussi dans retentions des radios éléments.

Ces multitudes applications dépendent des propriétés des argiles telles que la plasticité, sa capacité d'adsorption, sa capacité d'échange d'ions et la thixotropie.

III.3.2 GENERALITES SUR LES 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 μ m (figure 1). (Bouras, 2003)

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

- Groupe de minéraux à 7 Å°

Chacun de leur feuillet est constitué d'une couche de cations tétraédriques et une couche de cations octaédriques parmi ces minéraux il y a la kaolinite.

- Groupe de minéraux à 10 Å°

Leur structure est un peu complexe que celui du groupe à 7 Å°, cela est dû à la présence d'une couche supplémentaire tétraédrique , parmi ces minéraux il y a les smectites (dont les montmorillonites) et les illites.

- Groupe de minéraux à 14 Å°

Ce sont des argiles que l'on rencontre le plus souvent en forage, constituées de deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques, parmi ces minéraux il y a les chlorites . (S.Caillère, 1982)

III.3.3 LA BENTONITE

IL a été découverte au 19^{ème} 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 plus 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, tels que le gypse.

III.3.3.1 Structure de la Montmorillonite

La structure de la montmorillonite a été définie par HOFMAN , ENDEL et WILM.

Selon HOFMAN :

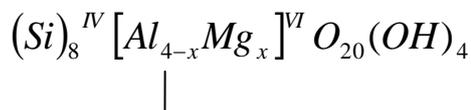
La montmorillonite est constituée par une couche d'octaèdres comprise entre deux couches de tétraèdres. Les sommets des octaèdres sont formés de quatre atomes d'oxygène et deux hydroxydes reliés à l'atome central d'aluminium par des liaisons de coordination.

Les tétraèdres ont par contre leurs sommets occupés par des atomes d'oxygène reliés à l'atome central de silicium. Les atomes d'oxygène aux sommets du tétraèdre et de octaèdre sont reliés par une liaison covalente. La projection horizontale de la maille donne des paramètres $a = 5.19 \text{ \AA}$, $b = 9.98 \text{ \AA}$ et le cristal anhydre a une hauteur ou une distance réticulaire de 9.6 \AA . La structure de la Montmorillonite est obtenue en substituant dans le réseau pyrophyllite un certain nombre d'ions d'aluminium dans la couche octaédrique par les ions de magnésium Mg^{2+} ou de fer Fe^{2+} , il en résulte ainsi un déficit de charges positives qui est compensé par la fixation d'un cation H^+ , Na^+ , Ca^{2+} qui se placent dans l'espace interfoliaire des feuillets.

La composition chimique de la pyrophyllite est



Elle devient pour la montmorillonite :



|
Mx

- M : est un cation compensateur monovalent en dehors du feuillet.
- X : est le nombre de cations compensateurs.

- Les exposants IV et VI indiquent les positions à coordinence tétraédrique et octaédrique.

Cette formule est celle de la montmorillonite dont les feuillets sont caractérisés par une superposition désordonnée, par contre dans la pyrophyllite, les feuillets sont superposés régulièrement de façon à former un réseau cristallin à trois dimensions.

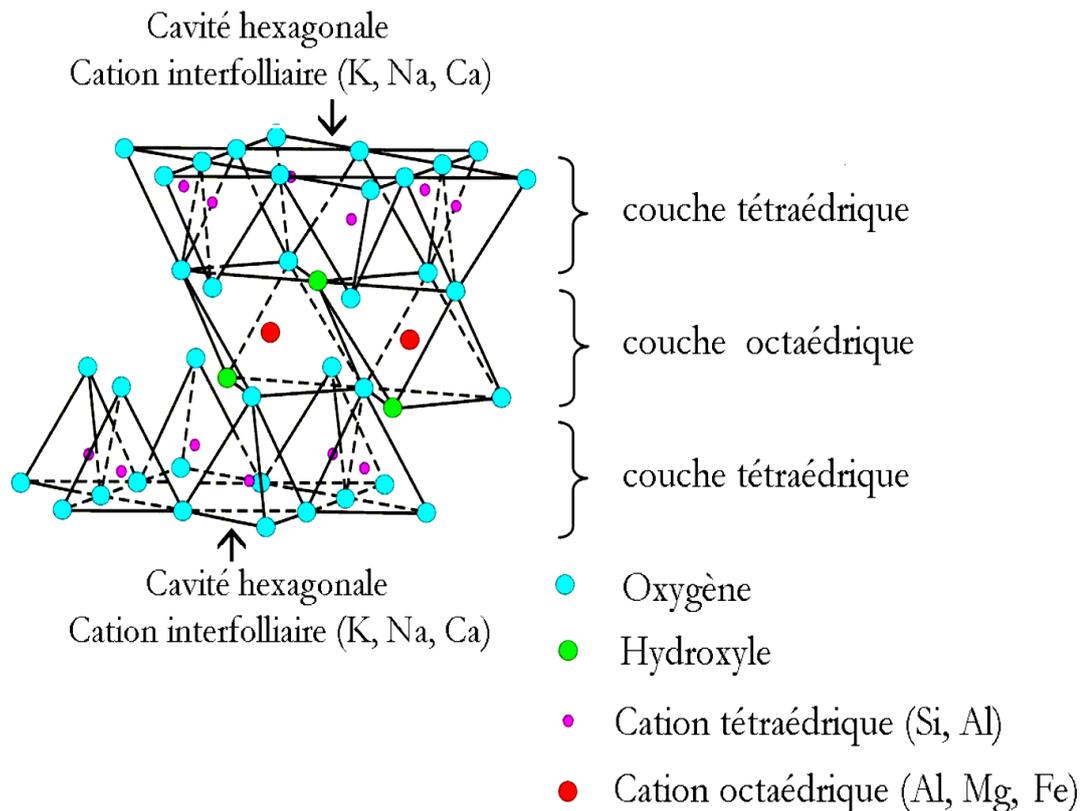


Figure (III.5): Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1
(Adel Ben Chabane, 2003).

III.3.3.2 Propriétés de la bentonite

III.3.3.2.1. Propriétés de gonflement

Parmi les propriétés la plus importante de la bentonite est son gonflement dans l'eau en formant une masse visqueuse et gélatineuse. Pour qu'une argile soit vraiment une bentonite au sens commercial du terme, elle doit au moins se gonfler cinq fois l'équivalent de son volume au contact de l'eau.. Ce gonflement est du à son adsorption de l'eau par la structure de sa molécule qui s'effectue entre les feuillets et écarte les uns des autres.

L'adsorption de l'eau par la bentonite est un processus exothermique qui se traduit par la formation des liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyles de la montmorillonite et l'hydratation des cations échangeables. (ElBatouti, Sadek et Assad, 2003). Ce gonflement est un processus réversible. Cela veut dire qu'une bentonite gonflée après son séchage à des températures modérées pourra être ensuite gonflée l'essentiel que l'eau adsorbée est pure ne contient pas d'impuretés. d'autres auteurs ont montré que la présence de certains métaux ou cations d'un grand rayon ionique pouvaient diminuer le gonflement interfoliaire .[Bereket *et al.* (1997) ; Aboiroux (1998) ; Kozakiet *al.* (1999)].

III.3.3.2.2. Etat colloïdal

La stabilité de l'état colloïdal de la bentonite est due, tout d'abord, à la taille des ses particules (environ 2 μm .) 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. Les ions positifs se rassemblent autour de la particule solide chargée négativement et se répartissent en deux couches:

- Une couche fixe de faible épaisseur liée au solide ;
- Une couche diffuse et mobile qui forme une sorte de nuage.

Le pH, force ionique et la température influent sur la stabilité de l'état colloïdal de la bentonite. L'augmentation de la température diminue l'épaisseur de la double couche qui devrait réduire la stabilité colloïdale. Les particules hydratées se déplacent dans l'eau librement et sont soumises à des forces d'attraction moléculaire qu'elles subissent et aux forces de répulsion dues à la charge négative qu'elles portent.

Si les forces électrostatiques de répulsion l'emportent , les particules restent séparées et peuvent donner une suspension stable : l'argile est alors défloculée.

La stabilité de la suspension dépend des facteurs suivants :

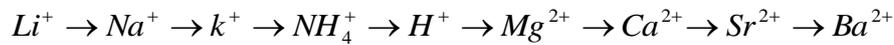
- la charge des particules ; la nature de l'atmosphère ionique, pH et la temperature. (Sandra García , 2006)

III.3.3.2.3. Cations échangeables

Une des propriétés les plus anciennement connues des argiles est leur aptitude à retenir des cations. Ces propriétés d'échange sont liées à la structure des minéraux argileux en particulier à l'existence d'espaces interfoliaires entre les feuillets.

Les argiles peuvent fixer pratiquement tous les cations : d'une manière générale, l'affinité des argiles pour ces cations est d'autant plus grande que leur valence et leur masse molaire est plus élevée.

Les cations courants peuvent être classés par affinité croissante de la façon suivante :



Dans le cas de la montmorillonite, les cations compensateurs ont la propriété d'être échangeables par d'autres cations du milieu dans lequel se trouve l'argile. Cette propriété est quantifiée par la capacité d'échange cationique.

La capacité d'échange représente la quantité de cations qu'une argile est susceptible de retenir ; elle s'exprime en milli-équivalents pour 100 g d'argile. Pour la montmorillonite, la CEC varie de 80 à 120 meq /100g. (Adel Ben Chabane, 2006)

III.3.3.2.4 Propriétés d'absorption

Les montmorillonites ont des propriétés d'absorption marquées en raison de leur grande surface spécifique. Comparé à d'autres types d'argile, la bentonite possède d'excellentes propriétés de sorption et sites de sorption disponibles au sein de son espace intercalaire ainsi que sur sa surface externe et sur ses bords (Tabak et al., 2007). La bentonite est largement appliquée dans de nombreux domaines de la technologie d'adsorption, notamment dans l'élimination des polymères (Alemdar et al, 2005.; .Bacquet et al, 2004), des colorants (Yue et al, 2007; Benguella et Yacouta-Nour, 2009) et les métaux (Tahir et Naseem, 2007; Sen et Gomez, 2011).

La finesse des particules confère aux argiles leur propriété colloïdale. D'autre part, des cations peuvent être fixés à la surface du feuillet, ceci sera d'autant plus important que la granulométrie de l'argile sera fine. (Karimi, 2011).

Partie
Expérimentale

CHAPITRE QUATRE

Matériel et Méthodes

IV MATERIEL

IV.1 Solutions et réactifs utilisés.

- Sel de cuivre (Nitrate de cuivre trihydraté) : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, DP 99 %
- Sel de zinc (Sulfate de zinc heptahydraté) : $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, DP 99.5%
- Solution d'acide chlorhydrique (HCl), DP 38 %
- Solution de la soude (NaOH) concentrées, DP 97%.
- Nitrate de potassium KNO_3 , DP 99%.
- Acide acétique, DP 99 %.
- Carbonate de calcium CaCO_3 , DP 98%.
- Phosphate monoammonique $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, DP 98%.
- Chlorure de sodium NaCl, DP 99.5%

IV.2 Appareillages

- Granulomètre laser de marque Mastersizer 100 (MALVERN INSTRUMENTS)
- Spectrophotomètre d'absorption atomique de marque Perkinelmer 200.
- Spectrophotomètre Infrarouge à transformations de Fourier de marque FT-IR SHIMADZU et MATTSON FT-IR GENESIS
- ATG/DSC de marque STD Q 600
- RMN ^{13}C de marque BRUCKER Spectrospin MAS (Magic Angle Spinning)
- pH mètre de marque HANNA instrument (type : pH 211)
- Turbidimètre de marque HANNA instrument (type : LP 2000)
- Agitateur à hélice
- Jar test de marque HANNA instrument (FP4 PORTABLE JAR TEST).

IV.3 METHODES

Iv.3.1 Méthodologie

Le travail effectué comporte les étapes suivantes :

- Obtention de la chitine par voie chimique à partir des déchets de la biomasse marine

- Suivi de la cinétique de la désacétylation chimique de la chitine dans un milieu fortement alcalin dans des conditions respectueuses de l'environnement (températures de 20°C et 35°C et concentration modérée en réactif : 40% de NaOH au lieu de 45% qui se fait habituellement)
- Caractérisation des différents chitosanes obtenus afin de déterminer les chitosanes ayant des propriétés des bons flocculants.
- Obtention de la bentonite sodique à partir de la bentonite brute de Maghnia.
- Obtention de l'hydroxyapatite (HA) par voie chimique.
- Obtention de différentes fractions granulométriques de taille très faible
- Etude de la granulométrie des échantillons obtenus (diamètre moyen et la surface spécifique)
- Evaluation de l'efficacité d'adsorption du cuivre et du zinc sur différentes tailles d'hydroxyapatite et sur la bentonite sodique et optimisation les paramètres influant.
- Augmentation les vitesses de décantation des particules adsorbantes (sur les différentes fractions de tailles d'hydroxyapatite et sur la bentonite sodique) grâce au procédé coagulation flocculation en utilisant le bioflocculant (le chitosane obtenu).
- Essai du couplage entre l'adsorption et la flocculation-coagulation.

Pour ce faire, une série d'expériences et de manipulations ont été réalisés pour optimiser les conditions opératoires de base de ces procédés.

IV.3.2 Caractérisation des chitosanes préparés

Les paramètres de base considérés pour la caractérisation des différents échantillons du chitosane de ce présent travail sont le degré d'acétylation, le poids moléculaire, le spectre IR, RMN ¹³C et ATG/DSC.

Les échantillons des chitosanes obtenus sont symbolisés respectivement par chitD 3-T35, chitD 7-T35, chitD 10-T35, chitD 14-T35, chitD 21-T35, chit D28-T35, chitD 35-T35, chit D3-T20, chit D7-T20, chitD 10-T20, chitD 14-T20, chit D21-T20, chit D28-T20 et chitD 35-T20 ou l'indice représente le jour de l'arrêt de la désacétylation et T la température d'incubation (d'hydrolyse).

IV.3.3 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 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;

- 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.

IV.3.4 Caractérisation de DA par dosage pH-métrique

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

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

- Solubilisation totale 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.

IV.3.5. 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 Marqué-Houwink (Kasaai, 2007):

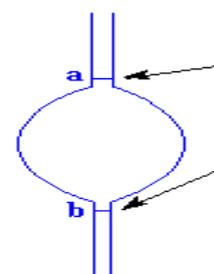
$$[\eta] = kM^a \quad (\text{éq IV.1})$$

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 :

$$\eta_{sp} = \frac{t-t_0}{t_0} \quad (\text{éq IV.2})$$

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 :

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C_i} \quad (\text{éq IV.3})$$

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 :

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C_i} \quad (\text{éq IV.4})$$

(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.

Quand aux valeurs des constantes a et k, celles-ci dépendent essentiellement du solvant utilisé. En se référant à Rao, qui a utilisé le même solvant, nous avons adopté la valeur 0,72 pour a et $4,74 \cdot 10^{-5}$ dL.g⁻¹ pour k (Kasaai, 2007).

IV.3.6. Caractérisation par FTIR

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 de prendre le spectre, chaque échantillon a été étuvé à 50°C pendant 24 heures.

IV.3.7. Caractérisation par RMN ¹³C

La RMN ¹³C est une méthode spectroscopique de résonance magnétique nucléaire. Elle permet l'analyse des atomes de carbone dans une molécule organique, elle est identique à la RMN de proton qui identifie des atomes d'hydrogène.

IV.3.8. Caractérisation par ATG/DSC

L'analyse thermogravimétrie (ATG) est une technique d'analyse de la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température alors que celle-ci est programmée elle est aussi en fonction du temps.

$$\left. \begin{array}{l} \Delta m = f(t) \\ T = g(t) \end{array} \right\} \Delta m = h(T) \quad (\text{éq IV.5})$$

DSC mesure la variation du flux de chaleur au cours de la programmation de la variation de température.

IV.3.9. Détermination du pH au point de charge nulle (pH_{PCN})

Pour la détermination du pH de point de charge nulle de chaque adsorbant par la méthode en batch [(Shawabkeh et al.,2007), (Smiciklas et al.,2008)] des solutions de KNO₃ de concentration 0,1 M 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 250 rpm pendant 24h.

Après équilibre, le pH final de chaque solution est mesuré et comparé avec le pH initial. L'expérience est faite pour l'hydroxyapatite (échantillon HA-0) comme pour la bentonite.

IV.4.Optimisation de l'adsorption du Cu²⁺ et Zn²⁺ sur HA et Bt-Na

IV.4.1 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, une quantité déterminée d'adsorbant (Hydroxyapatite ou bentonite) est mise en contact, sous agitation de 250 rpm, avec une solution synthétique de cuivre ou de zinc de volume et de concentration connue.

Après un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre, le pH final de la suspension est éventuellement mesuré, celle-ci est ensuite filtrée à l'aide d'un verre fritté de 0,45µm. La solution métallique recueillie est ensuite dosée pour 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, notée 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 :

$$q_e = \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) V \quad (\text{éq IV.6})$$

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

$$E = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (\text{éq IV.7})$$

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.4.2. Suivi de la cinétique d'adsorption

Pour étudier les cinétiques d'adsorption des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} sur hydroxyapatite et sur bentonite sodique, à 25°C , un volume de 15 ml de solution métallique à la concentration de 100 mg/L 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 150 minutes.

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

Pour mieux caractériser puis comparer l'efficacité des deux adsorbants étudiés, la modélisation de la cinétique d'adsorption de chaque ion métallique sur les deux supports est réalisée.

IV.4.3. Effet de la charge initiale en ion métallique sur l'adsorption

Pour chaque ion métallique des solutions de concentrations allant de 10 à 150 mg/l sont préparées, puis mises –chacune- en contact avec l'adsorbant (hydroxyapatite ou bentonite) à la concentration de 3g/l pendant 2 heures à 25°C . À la fin de l'adsorption, les concentrations à l'équilibre sont déterminées.

IV.4.4. 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, l'adsorption des trois métaux sur l'hydroxyapatite et la bentonite a été réalisée à des pH acides à légèrement alcalins pour éviter l'hydrolyse et la précipitation des métaux ; et ce dans les conditions suivantes : une charge initiale de 100mg/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.4.5. Effet de la concentration initiale en adsorbant sur l'adsorption

L'influence de la concentration en adsorbant sur le taux d'élimination du cuivre, et du zinc a été étudiée en mettant en contact chaque solution de 100 mg/l en ion métallique avec des concentrations allant de 1 à 5 g/l en adsorbant (hydroxyapatite et bentonite).

Les données d'équilibre issues de ces tests (capacités d'adsorption) serviront aussi pour l'étude et la modélisation des isothermes d'adsorption.

IV.5.COAGULATION FLOCCULATION DES SUSPENSIONS TURBIDES D'HYDROXYAPATITES

IV.5.1 Suivi de la décantation naturelle des échantillons d'hydroxyapatites et de la bentonite sodique

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

Pour ce faire, chaque échantillon d'hydroxyapatite et de la bentonite sodique est mis en suspension à raison de 3g/l dans un volume de 250 ml, cette suspension est agitée à 200 rpm 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 mesures sont faites directement grâce à un turbidimètre.

IV.6. COAGULATION FLOCCULATION DES HYDROXYAPATITES ET LA BENTONITE PAR LE CHITOSANE :

IV.6.1. Préparation de la solution de chitosane

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

100mg de chitosane / 1ml d'acide acétique à 98% / complément à 100ml en eau distillée

Le chitosane choisi pour le reste de ce travail de coagulation flocculation est le chitosane obtenu après le 7^{ème} jour et a la température 35 °C (chitD7-T35).

IV.6.2 Optimisation de la coagulation flocculation

La coagulation flocculation est un procédé qui permet d'éliminer les particules en suspension non décantables, Comme son nom l'indique, ce procédé 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 flocculation 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 d'hydroxyapatites de différentes granulométries (HA-0, HA-A, HA-B, HA-C, HA-D, HA-E) et la bentonite sodique Bt-Na ; et deux paramètres sont étudiés dans cette optimisation, à savoir : la dose du chitosane (allant de 0,08 à 10 mg/l), et le pH (allant de 4 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 d'hydroxyapatite : 0,750g dans 250 ml d'eau.
- 2- Ajustement du pH de la suspension à la valeur voulue en utilisant du HCl ou du NaOH à 0,1M.
- 3- Agitation rapide à 200 rpm, suivi de l'ajout d'une quantité déterminée de solution de chitosane ; l'agitation pendant 3min suffit à répartir le chitosane dans tout le volume d'essai (c'est l'étape de coagulation).
- 4- Réduction de la vitesse d'agitation à 45 rpm durant 20 min (c'est l'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 et 120 minutes) et déterminer leurs turbidités.

IV.7 Couplage : Adsorption-Floculation du Cu^{2+} et Zn^{2+} sur HA et Bt-Na

Pour visualiser l'efficacité de l'adsorption et de la coagulation floculation à éliminer les métaux lourds et la turbidité due à l'adsorbant respectivement nous avons réalisé le couplage de l'adsorption et coagulation floculation, 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 100 mg/l, de pH 6 ;
- 2- Ajouter l'adsorbant (hydroxyapatite ou bentonite sodique) à raison de 3g/l. et agiter à 200 rpm pendant 30 minutes (étape d'adsorption réalisée à 25°C);
- 3- Mettre la quantité adéquate en solution de chitosane tout en maintenant l'agitation pendant 3min (coagulation, 200 rpm).
- 4- Réduire l'agitation à 45 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 CINQ

Obtention et caractérisation du chitosane

V.1 OBTENTION DE CHITOSANE

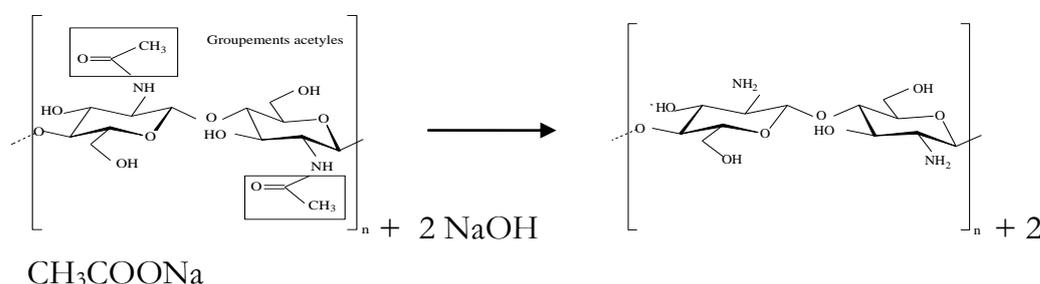
Chez les crustacés, la chitine est intimement associée au calcaire de la coquille, elle est liée par des liaisons covalentes aux protéines, aux caroténoïdes, aux lipides et aux pigments.

La déminéralisation : Elle a été faite par immersion des carapaces dans de l'acide chlorhydrique 2N sous agitation pendant 2 jours pour éliminer le CO₂ produit.

La déprotéinisation : elle a été faite par traitement alcalin par du NaOH 1 N à 80°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 a été faite par une légère oxydation en présence d'un mélange H₂O₂/HCl (10 % v/v) pendant plus d'une heure (Kuo-Shien et al., 2007). Après ces trois étapes fondamentales, la chitine obtenue a été rincée plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à stabilisation du pH de la solution issue du rinçage puis étuvée à 50°C pendant 24 heures.

Désacétylation : Le chitosane s'obtient par désacétylation de la chitine qui se fait par hydrolyse alcaline selon la réaction suivante :



Afin d'optimiser les conditions d'obtention du chitosane ayant des 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 (un gramme) ont été mis en suspensions dans 50 ml du NaOH à 40% dans des

flacons de 100 ml pendant 35 jours à deux températures différentes (20 et 35°C). Les échantillons 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.

V.2. Caractérisations :

Les paramètres de base considérés pour la caractérisation des différents échantillons de la chitine désacétylée de ce présent travail sont : le degré de désacétylation (DDA) et le poids moléculaire (PM).

V.2.1. Détermination de degré de désacétylation (DDA)

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

Cette analyse a été faite par solubilisation de 150 mg de chaque échantillon obtenu dans 10 ml de HCl à 0,1N; ajustement du volume de chaque solution à 200 ml avec l'eau distillée; titrage de chaque solution tout en agitant avec une solution de NaOH à 0.1 N et mesure de la conductance de chaque solution après chaque ajout du NaOH.

Le degré de désacétylation (DDA) a été calculé par la formule (1) où N représente la normalité de la solution de NaOH (N); V₂ et V₁ les volumes équivalents de NaOH comme présenté dans la figure V.1; m la masse du 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)*.

$$DDA = \frac{203 \cdot (V_2 - V_1) \cdot N}{m + 42 \cdot (V_2 - V_1) \cdot N} \cdot 100 \quad (\text{éq V.1})$$

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 :

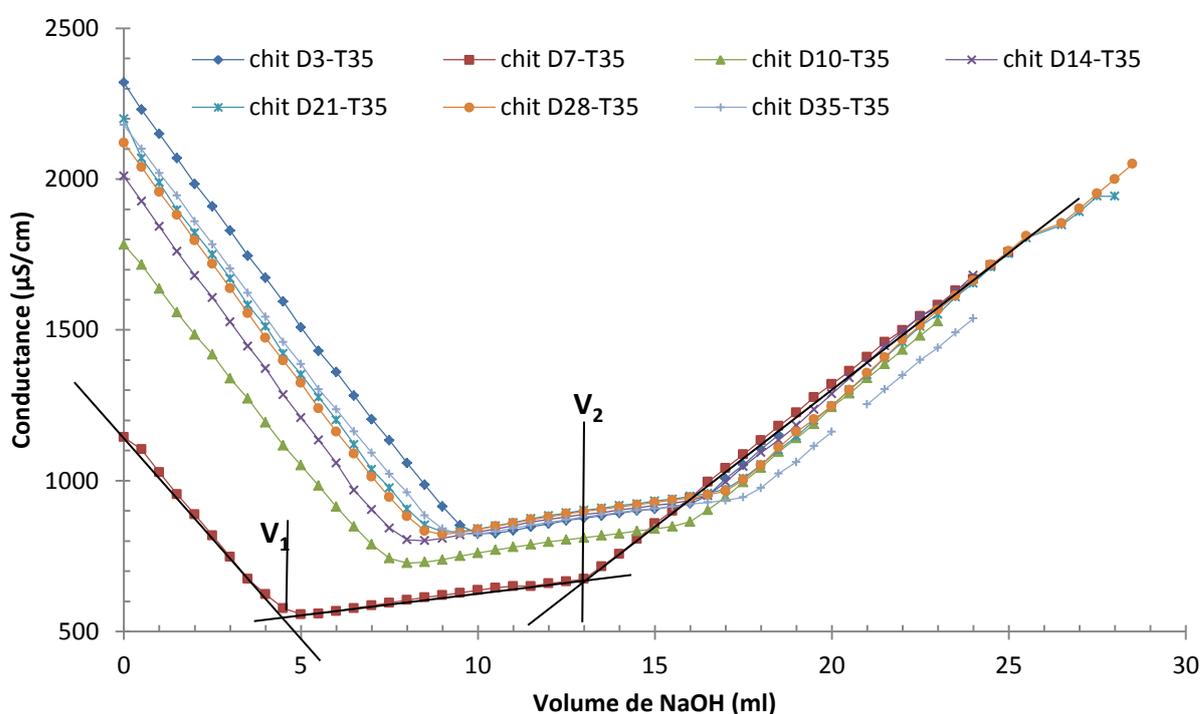
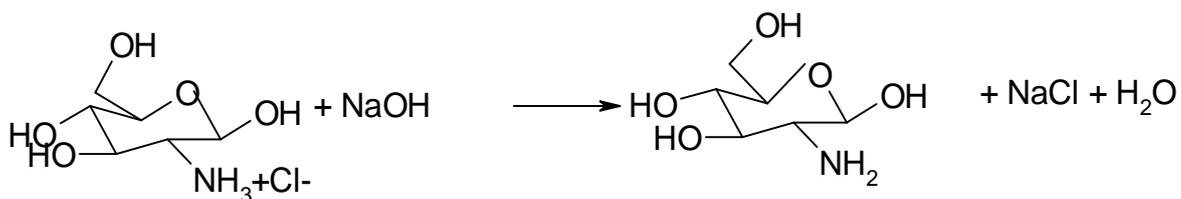


Figure V.1: Dosage conductimétrique basique des échantillons de la chitine désacétylée à $T\ 35^\circ\text{C}$: ($m_{(\text{chitosane})} = 150\text{mg}$, $C_{(\text{HCl})} = 0,1\text{N}$, $C_{(\text{NaOH})} = 0,1\text{N}$).

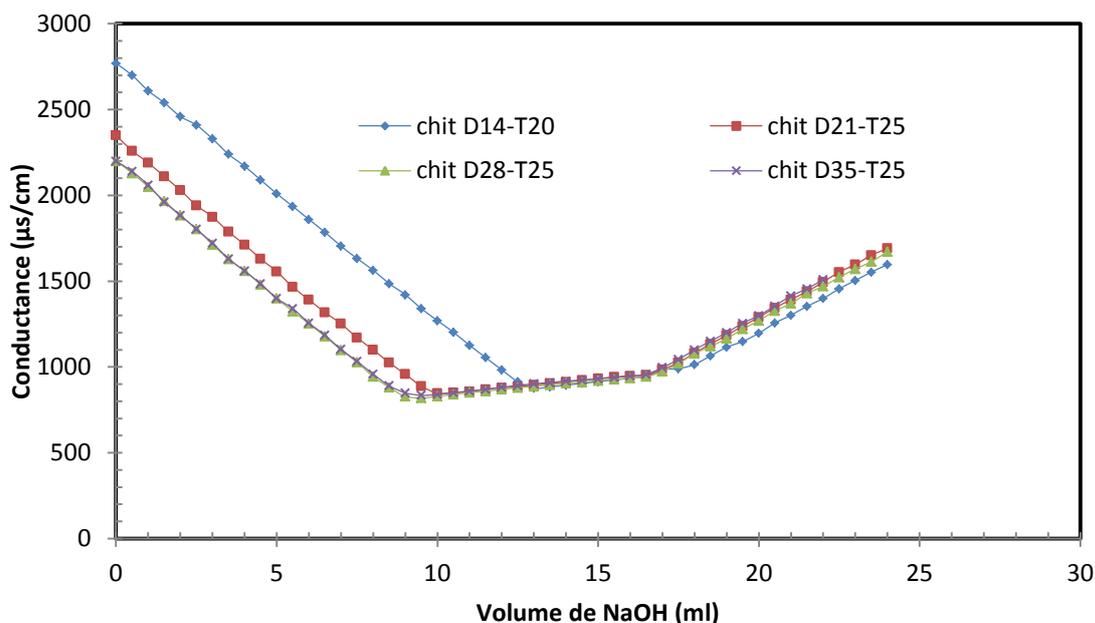


Figure V.2 : Dosage conductimétrique basique des échantillons de la chitine désacétylée à $T\ 20^{\circ}\text{C}$: ($m_{(\text{chitosane})}=150\text{mg}$, $C_{(\text{HCl})}=0,1\text{N}$, $C_{(\text{NaOH})}=0,1\text{N}$)

Les différents DDA des échantillons sont présentés dans le tableau V.1.

V.2.2. Détermination du degré de désacétylation et du pKa du chit D7-T35 par dosage pH-métrique

La détermination du DDA 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 la courbe correspondant au dosage de l'acide chlorhydrique utilisé pour la dissolution du chitosane par hydroxyde de sodium sont représentées dans la figure V. 3.

Comme dans le cas du dosage conductimétrique basique, cette courbe présente deux points d'inflexions. Ces points sont facilement identifiables dans la figure 4 qui correspond à la variation de la deuxième dérivée. Dans ce dernier cas, la courbe rencontre l'axe des volumes $V(\text{NaOH})$ en deux points. La différence de volume de NaOH entre ces deux points correspond à la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour protoner les groupements aminés du chitosane.

Le calcul du DDA du chitosane s'est effectué de la même manière que dans le cas du dosage conductimétrique basique.

Le pKa est égale au pH correspondant au point de demi-neutralisation, dans ce point la concentration des groupements ($-\text{NH}_3^+$) est égale à la concentration des groupements ($-\text{NH}_2$) du chitosane, ce qui veut dire que son pKa peut être déterminé graphiquement à partir du premier point d'inflexion (situé entre V_1 et V_2) de sa courbe du dosage pH-métrique (figure V. 3 et figure V. 4), ce qui donne une valeur de 6,14.

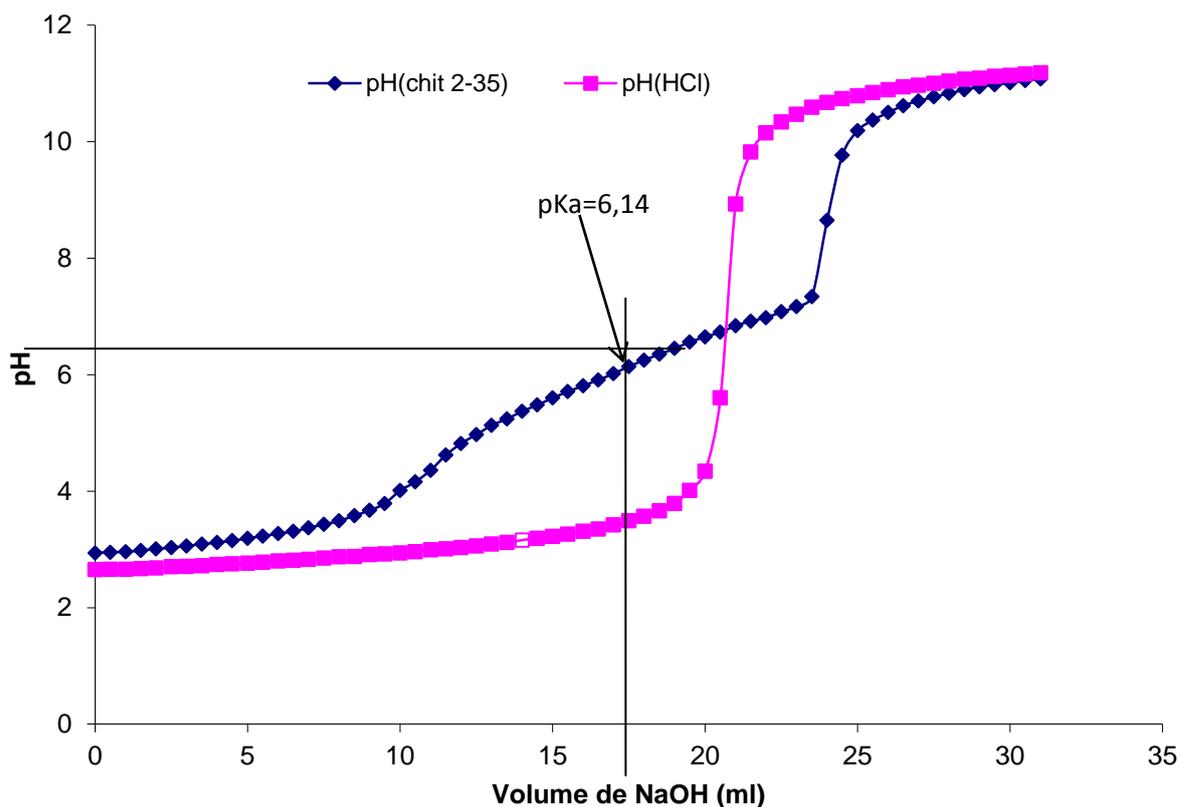


Figure V.3 : Dosage pH-métrique du chit D7-T35. Conditions opératoires :

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

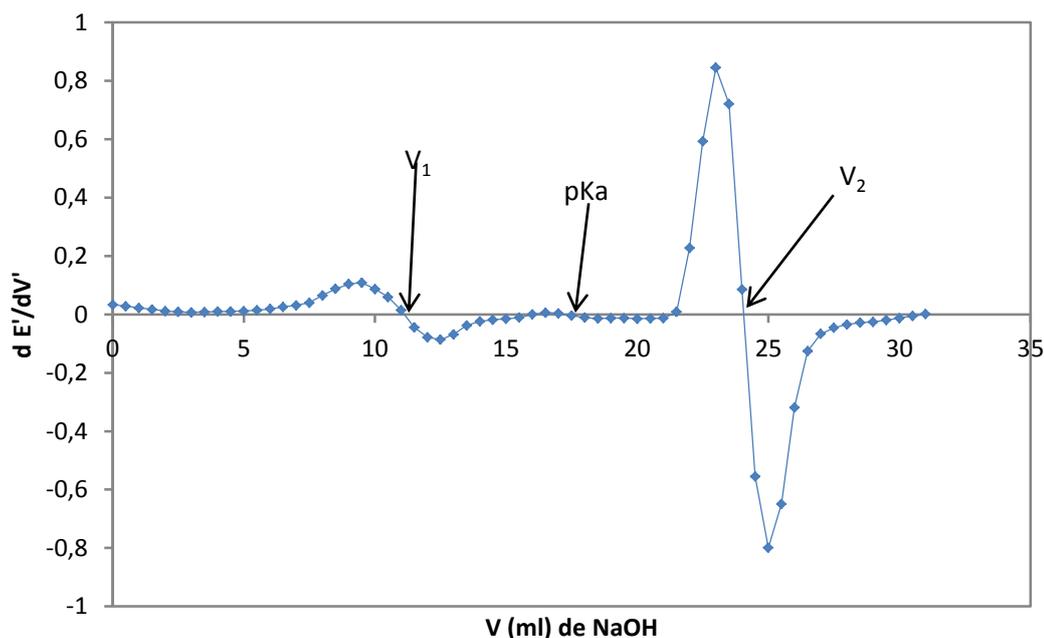


Figure V.4 : Dérivée seconde du dosage pH-métrique du chit 2-35.
Conditions opératoires : $m_{(\text{chitosane})} = 0,135 \text{ g}$; $C_{(\text{NaOH})} = 0,05 \text{ N}$; $C_{(\text{HCl})} = 0,1 \text{ N}$.

V.2.3. 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 (Eq 2) où K et a sont des constantes et M le poids moléculaire (daltons) (Kasaai, 2007)

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

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 $4,74 \cdot 10^{-5} \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$ pour k.

L'évolution des viscosités réduites (η_{red} (dL/g)) et des viscosités inhérente (η_{inh} (dL/g)) en fonction des concentration en chitine désacétylée (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.5 et V.6).

Tableau V.1 : Viscosité intrinsèque, poids moléculaire, DDA et la solubilité des échantillons de la chitine désacétylée à T 35°C et T 20°C.

Échantillon	Solubilité Dans CH ₃ COOH à 1%	Viscosité intrinsèque [η] (dL/g)	Poids moléculaire PM (kDa)	DDA(%)
chit D3-T35	Soluble	1,1435	1221 ± 50	75 ± 1
chit D7-T35	Soluble	0,5005	387 ± 20	89 ± 1
chit D10-T35	Soluble	0,4475	331 ± 20	92 ± 1
chit D14-T35	Soluble	0,4160	299 ± 20	94 ± 1
chit D21-T35	Soluble	0,3975	281 ± 20	96 ± 1
chit D28-T35	Soluble	0,3505	236 ± 20	97 ± 1
chit D35-T35	Soluble	0,2775	170 ± 20	99 ± 1
chit D3-T20	Insoluble	//	//	//
chit D7-T20	Insoluble	//	//	//
chit D10-T20	Insoluble	//	//	//
chit D14-T20	Soluble	0,6135	514 ± 20	54 ± 1
chit D21-T20	Soluble	0,5940	491 ± 20	76 ± 1
chit D28-T20	Soluble	0,5350	425 ± 20	85 ± 1
chit D35-T20	Soluble	0,3395	226 ± 20	88 ± 1

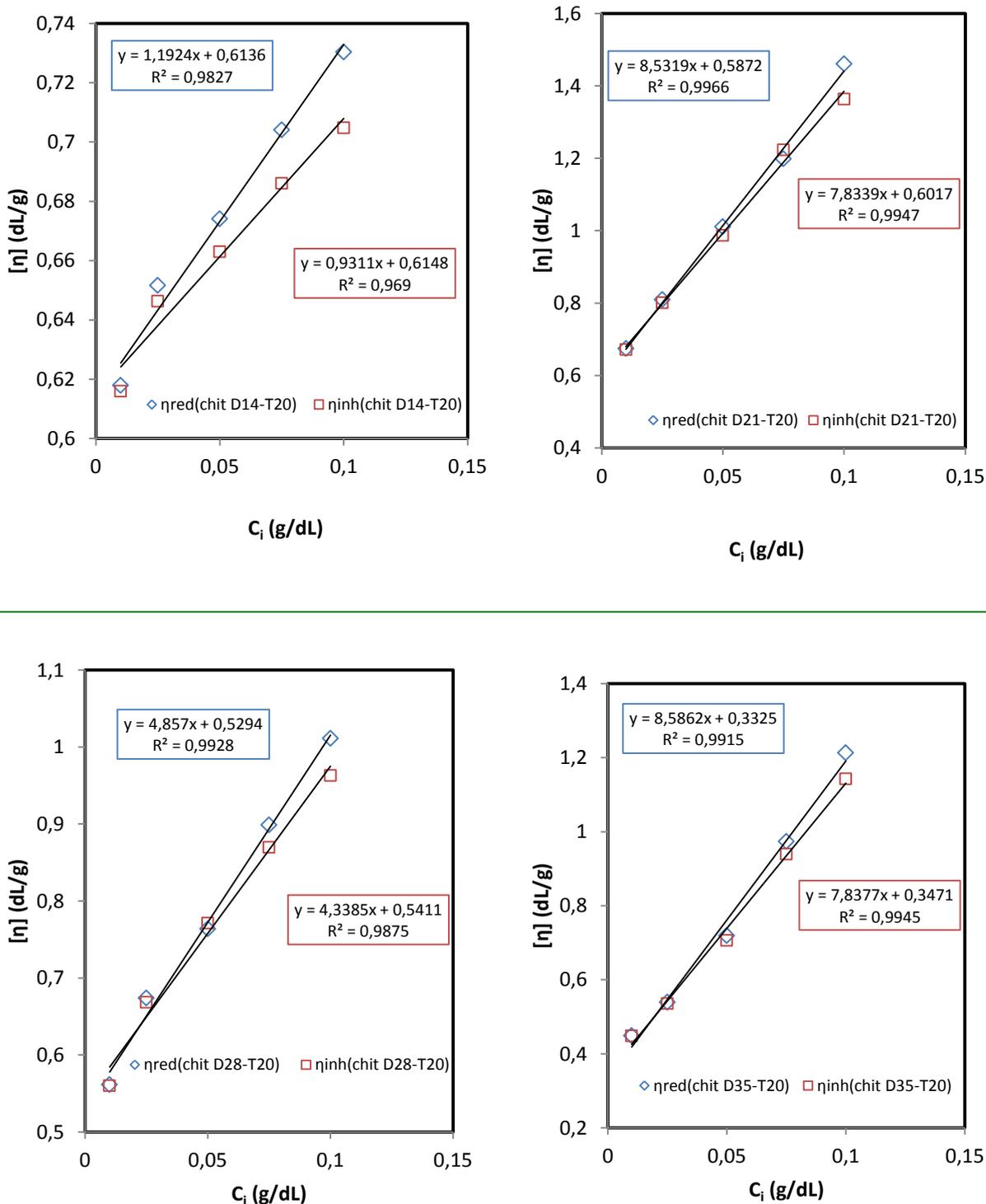


Figure V.5 : Évolution de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la teneur en chitine désacétylée à 20°C : (T 30°C).

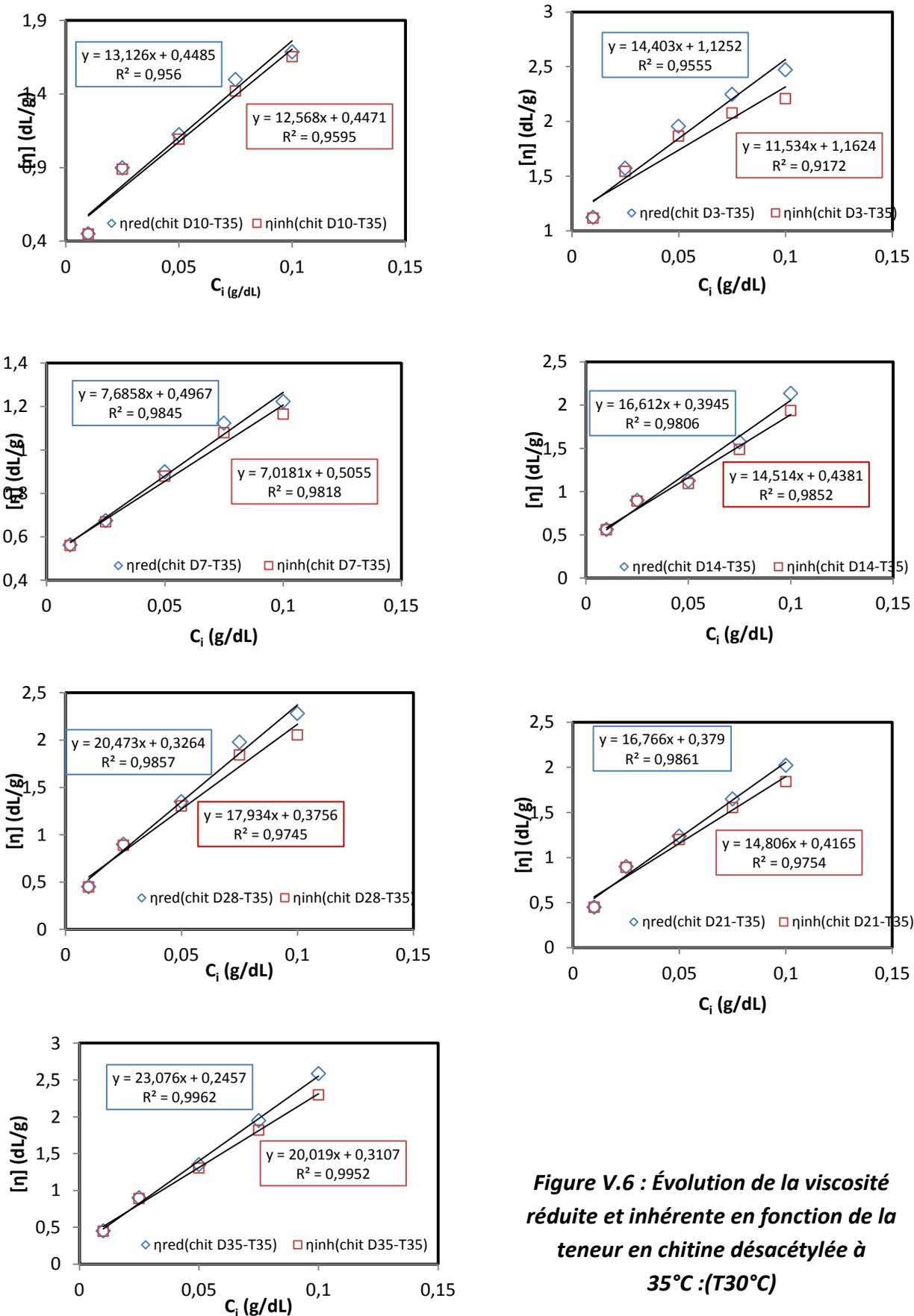


Figure V.6 : Évolution de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la teneur en chitine désacétylée à 35°C :(T30°C)

Nous constatons d'après ces graphiques (figure V-5 et V-6), 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 (2) nous obtenons le poids moléculaire de chaque échantillon. Les valeurs de ces derniers sont illustrées dans le tableau V.1.

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 (Jia et Shen, 2002). 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) lors de la désacétylation de la chitine, car le paramètre température a 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).

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 > 50 %). (Pillai 2009).

Tableau V.2 : Tableau donnant le degré de désacétylation (DDA) de l'échantillon chit D7-T35 par dosage conductimétrique basique et pH-métrique

Méthode de dosage	DDA (%)
Dosage conductimétrique basique	89,35
Dosage pH-métrique	81,30
moyenne	85,32

La moyenne des deux valeurs de DDA obtenues par les deux méthodes de dosage est de 85,32. Un tel DDA donne au chitosane une capacité de floculation et de fixation des cations métalliques très élevée.

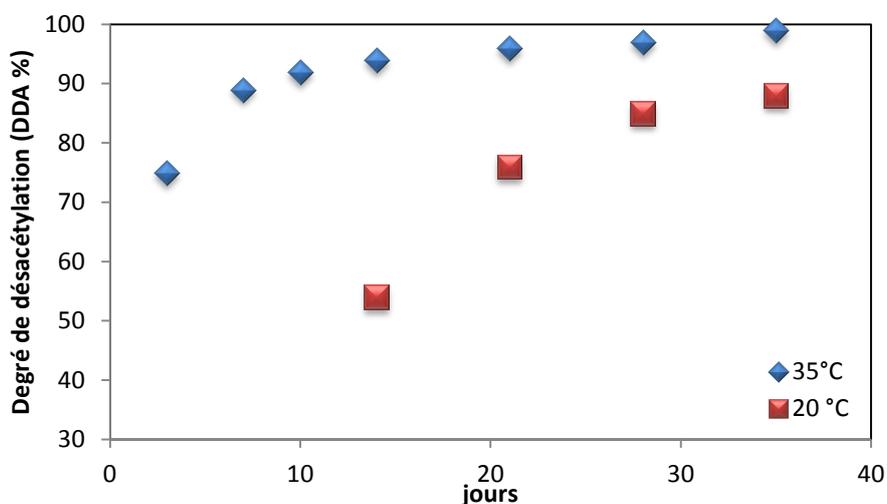


Figure V.7: Évolution des degrés de désacétylation (DDA) de la chitine au cours du temps à 20 et 35°C.

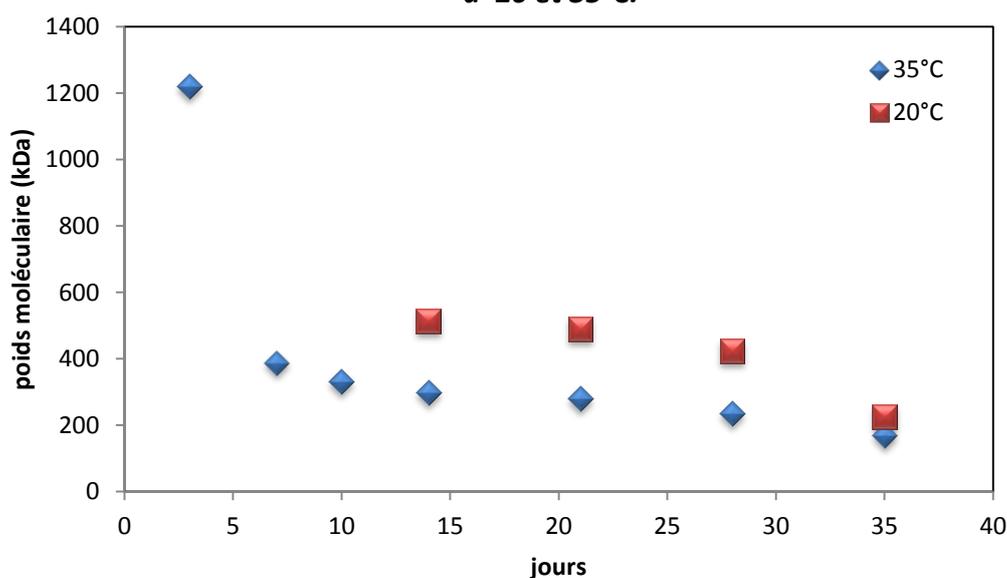


Figure V.8: Évolution de poids moléculaire des échantillons de la chitine incubée à 20 et 35°C au cours de temps.

D'après les graphes (figure V-7) et (figure V-8), le suivi de la cinétique de désacétylation est un processus important car il nous permet d'arrêter celui-ci en fonction des exigences de domaine de l'utilisation de chitosane fonction de DDA et PM que se soient dans le domaine de traitement des eaux ou autres domaines allant de l'agriculture jusqu'au domaine médical .

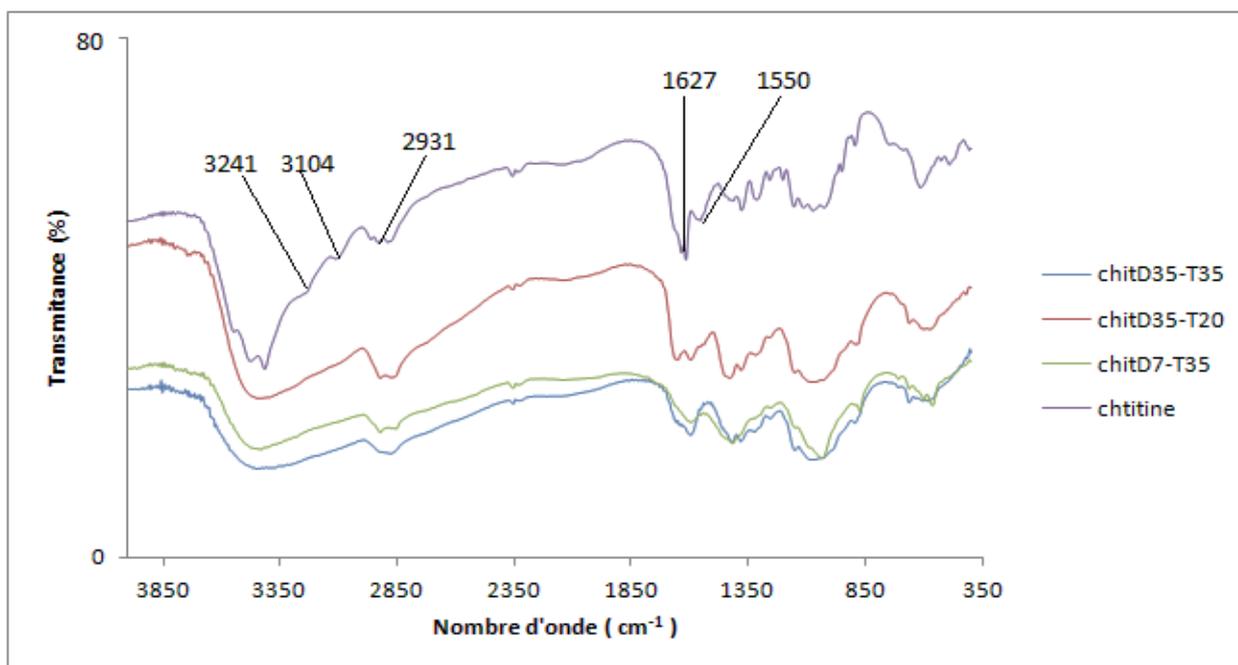


Figure V.9 : spectre FT-IR de la chitine et des chitosanes

La figure V. 9 montre que les intensités des pics à 3104 et à 3241 caractérisant les liaisons d'hydrogène intermoléculaire $C_{(2)}NH\cdots O=C_{(7)}$ et $C_{(6)}OH\cdots HOC_{(6)}$ (Liu et al, 2009) respectivement sont bien apparus dans le spectre de la chitine par contre dans les échantillons chitD35-T35, chitD7-T35 et chitD35-T20 sont inexistantes. On voit que le pic apparu à 2931 correspondant à $-CH_2$ est bien apparu dans le spectre de la chitine mais qui est absent dans les autres échantillons désacétylés. On voit aussi des pics de l'amine I et de l'amine II correspondant respectivement à 1627 cm^{-1} et 1550 cm^{-1} et la disparition de ce dernier dans les autres échantillons désacétylés prouve bien qu'ils sont bien désacétylés (Kassai 2009).

V.3. Analyse des chitosanes obtenus par RMN ^{13}C

L'analyse structurale à l'état solide de la chitine et de chitosane par la RMN ^{13}C est très utile car il ne détruit pas la conformation de monomère. Elle donne des pics qui correspondent à C_1 (104.5 ppm), C_2 (55.6 ppm), C_3 (73.8 ppm), C_4 (83.5 ppm), C_5 (76.1 ppm), C_6 (61.4 ppm), $>C=O$ (173,8 ppm) et $-CH_3$ (23 ppm) selon [(Zhang et al., 2000); (Lavertu, et al., 2003)] citées par(Paulino et al, 2006).

Les résultats de l'analyse par RMN ^{13}C illustrés dans la figure V.10, montrent clairement que les pics de CH_3 et $C=O$ du groupement acétylés sont intenses dans le spectre de la chitine non désacétylée (chitD0) mais, leurs intensités sont plus faibles dans les spectres de la chitine désacétylée (chitD7-T35, chitD35-T20) et quasi absents dans le spectre de l'échantillon chitD35-T35. Les pics de C_3 et C_5 ont le même signal à 75,6 ppm

dans les spectres de la chitine désacétylée (chitosanes obtenus). Cette superposition de signaux a été même signalée par [Paulino et al (2006), Heux et al, 2000)]. L'absence d'autres pics dans l'analyse des échantillons prouve que la chitine de départ est bien traitée.

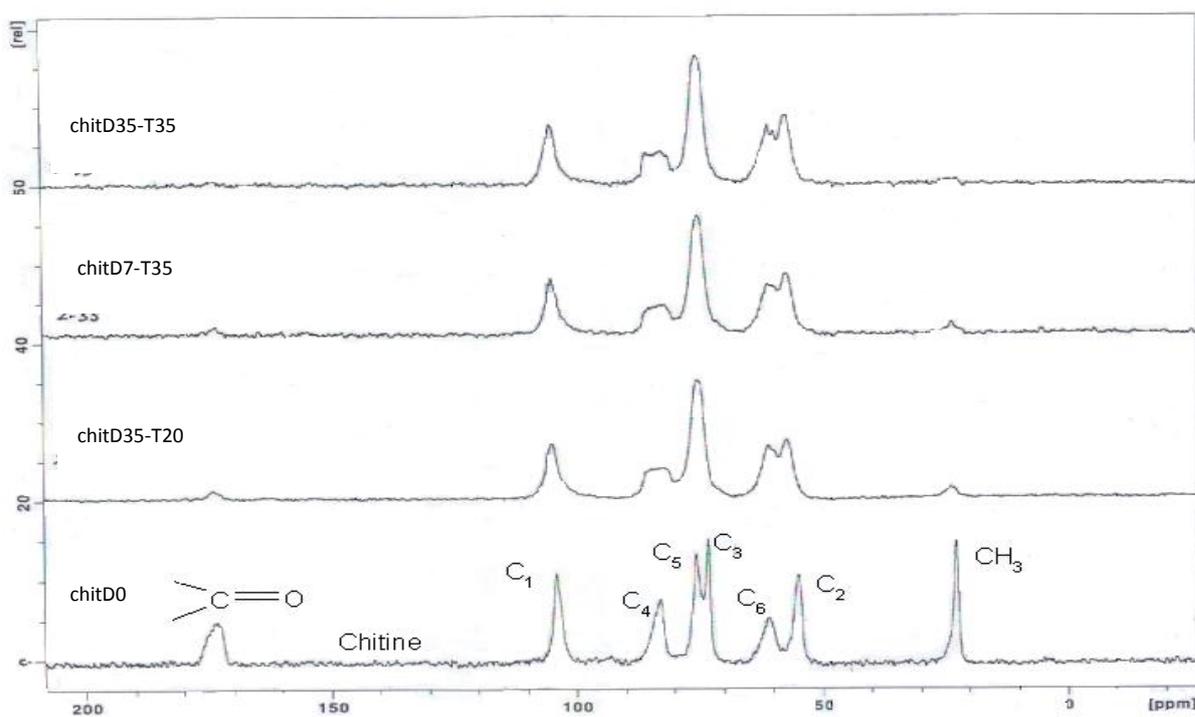
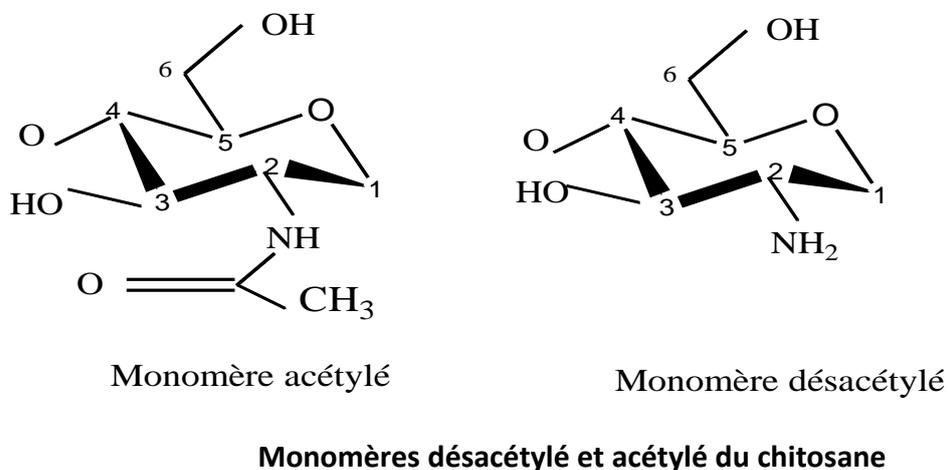


Figure V.10: Spectre RMN ¹³C d' échantillons de la chitine désacétylée et de la chitine.

V.4. L'analyse thermogravimétrique des échantillons de chitosanes obtenus

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique des échantillons, représentés dans la figure 12, montrent que le rapport de perte massique (m_1/m_2) de la partie aliphatique sur la partie cyclique de la chitine diminue en fonction du temps pendant la désacétylation. Cela explique que la masse de la partie aliphatique de polymère diminue à chaque fois que des groupements acétyles se détachent de celui-ci. La figure V 11 montre le traitement thermique pour l'analyse de l'échantillon chitD7-T35 (le reste des échantillons on les trouveras en annexe) en fonction du temps est une rampe en température allant de 30 °C jusqu'à 900°C et la vitesse de montée est de 15°C par minute. D'après le graphe en bleu qui représente les pertes de masse en fonction de la température, on peut distinguer trois intervalles de dégradation de l'échantillon :

- $T < 200$ °C qui représente la déshydratation de l'échantillon
- $200^\circ\text{C} < T < 320$ °C qui représente la dégradation de la partie aliphatique de l'échantillon
- 320 °C $< T < 650$ °C qui représente la dégradation de la partie cyclique de l'échantillon.

A la fin de la décomposition (température 900 °C) reste environ 3,3 % de la masse initiale de l'échantillon qui représente la partie minérale de la chitine.

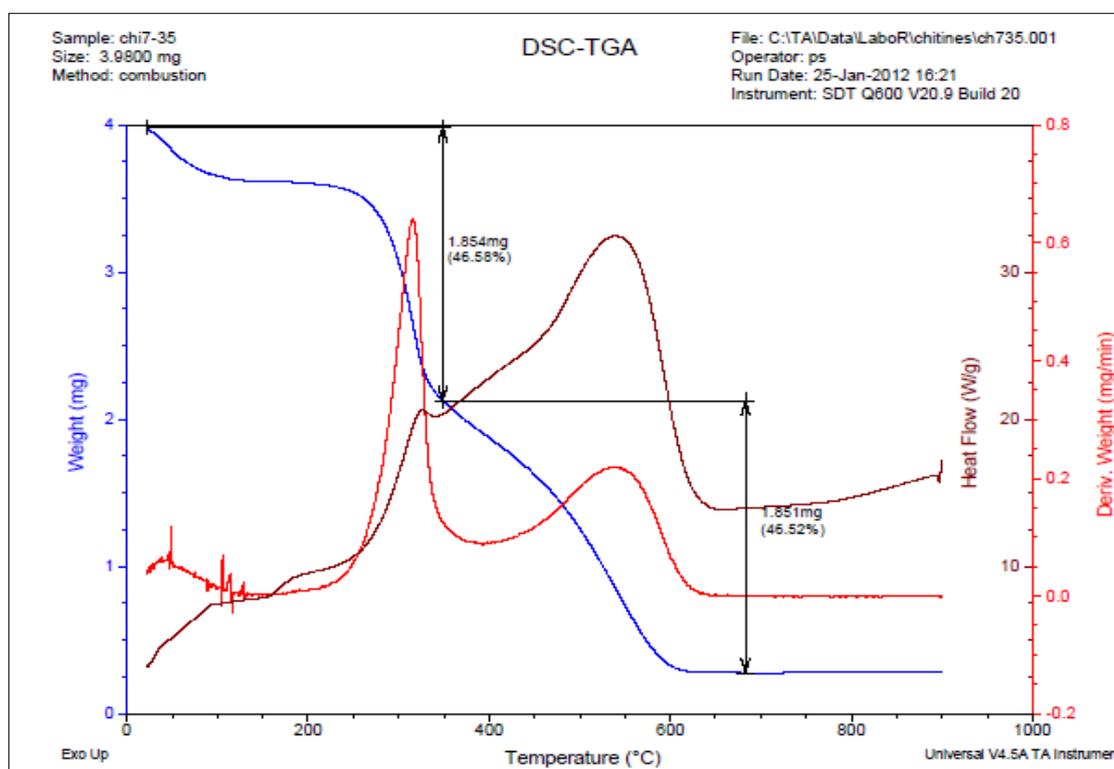


Figure V.11 : ATG de l'échantillon chitD7-T35

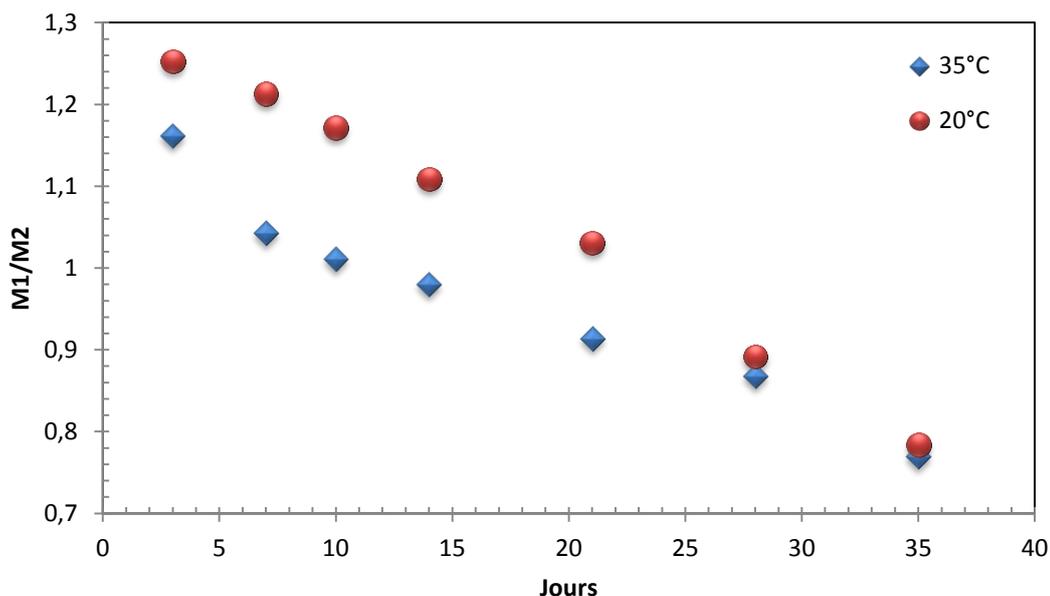


Figure V.12 : Évolution des rapports massique (m_1/m_2) des échantillons de la chitine désacétylée à 20 et 35°C au court de temps.

Conclusion :

Le suivi de la cinétique de désacétylation de la chitine incubée à 20 et 35°C pendant 35 jours a montré que le degré de désacétylation (DDA) de cette dernière augmente avec le temps d'incubation pour atteindre au bout de 35 jours, 99% à 35°C et 88% à 20°C et une diminution modérée de son poids moléculaire qui ne dépasse pas 170 kDa pour les échantillons incubés à 35°C et 226 kDa pour ceux incubés à 20°C, ce qui peuvent leur procurer un bon comportement au niveau de la floculation. L'analyse qualitative par RMN ^{13}C et l'analyse thermogravimétrie des différents échantillons de la chitine désacétylée, confirme les résultats trouvés par la méthode conductimétrique.

Obtentions et caractérisations de l'hydroxyapatite et de la bentonite

VI.1. Protocole d'obtention de l'hydroxyapatite (HA-0)

L'échantillon de base de l'hydroxyapatite est préparé suivant la voie humide classique publiée par (Hayek & Newesely, 1963), avec comme variante le remplacement du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ par CaCO_3 qui a l'avantage de ne pas se transformer en oxydes d'azote nocifs pour l'environnement lors de la calcination, et d'être disponible à moindre coût.

Deux solutions sont mélangées : la première constituée de 20,3167 g de carbonate de calcium mise en suspension dans 50 ml d'eau distillée, la seconde constituée de 13,8954 g de phosphate monoammonique dissouts dans le même volume d'eau distillée. Le mélange résultant est agité vigoureusement pendant 72 heures à la température ambiante. Le produit résultant est ensuite filtré puis lavé à l'eau distillée. Le solide (filtrat) récupéré est séché à l'étuve à 60 °C pour obtenir ainsi une poudre blanchâtre qui subit une calcination à 600 °C. Cette calcination permet de transformer les CaCO_3 non réagi en CaO (oxyde de calcium), ce dernier est éliminé de la poudre par lavage de celle-ci jusqu'à la stabilisation du pH (Hadioui, 2009). La poudre obtenue d'hydroxyapatite par cette méthode contient en grande proportion des grains de grandes de tailles (centaines μm). Pour ceci un tamisage est effectué pour obtenir toutes les particules qui sont de taille inférieure à 63 μm et que l'on a nommé fraction ou échantillon HA-0.

VI.1.1 Obtention d'échantillons de différentes granulométries (HA-A ; HA-B ; HA-C ; HA-D ; HA-E)

La fraction retenue par le tamisage précédent est désigné par HA-A. Les différentes fractions granulométriques HA-B, HA-C, HA-D et HA-E sont toutes obtenues à partir du même échantillon initial, HA-0, par des opérations successives de mise en suspension-décantation. Le principe de fractionnement étant le suivant : Une quantité de 10 g d'HA-0 est mise en suspension dans 1 L d'eau distillée, puis agitée pendant 5 minutes. Une fois l'agitation arrêtée, la suspension est laissée en décantation pendant 1 heure. Au bout de ce temps le surnageant est aspiré puis séché à l'aire libre, la poudre ainsi obtenue aura en principe des particules de tailles inférieures à celles de l'HA-0 elle constitue ainsi la fraction HA-B. L'obtention de l'HA-C est faite de la même façon : mise en suspension de

l'HA-B puis décantation, le surnageant, une fois séché correspond à la fraction HA-C. Pour les deux fractions restantes, HA-D et HA-E la même procédure est à chaque refaite.

VI.1.2 Caractérisation de l'apatite obtenue

Le spectre IR de l'hydroxyapatite synthétisée est donné sur la figure V.1.1. On y observe les pics d'adsorption IR caractéristiques de l'HA

L'adsorption IR de l'hydroxyapatite est due aux vibrations des ions PO_4^{3-} , OH^- et aussi CO_3^{2-} . Le spectre IR de l'hydroxyapatite est caractérisé par des pic pour OH^- à $3570,57 \text{ cm}^{-1}$ et $630,02 \text{ cm}^{-1}$, un groupe de pics pour PO_4^{3-} à $566,97 \text{ cm}^{-1}$, $602,64 \text{ cm}^{-1}$, $1,961.34 \text{ cm}^{-1}$, $1042,80 \text{ cm}^{-1}$ et à $1091,61 \text{ cm}^{-1}$ et un groupe de pics pour CO_3^{2-} à $1413,57 \text{ cm}^{-1}$ et à $1455,03 \text{ cm}^{-1}$.

Ces résultats prouvent qu'on a obtenu réellement de l'apatite contenant des carbonates non réagis avec les phosphates monoammonique.

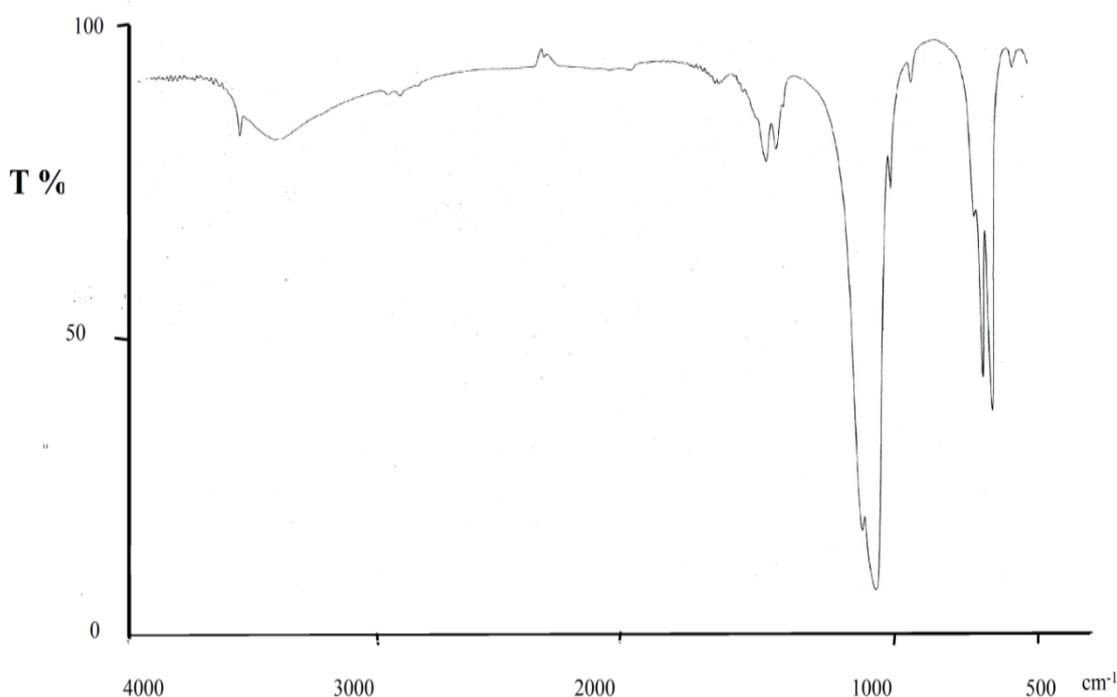


Figure VI.1 Représentation de FTIR de l'apatite obtenue par voie humide à partir de CaCO_3

VI.2 Protocole d'obtention de la bentonite de Maghnia

VI.2.1 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 1 cm et inférieur à 15 cm, 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, noté B-B, est réduit en grains de diamètre inférieur ou égal à 0,2 mm.

VI.2.2 Purification de la bentonite

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 implique 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.

VI.2.3 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 500 g, 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 feuillets 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 traverse dans des éprouvettes hautes 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.

VI.2.4 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 lavage à l'eau distillée, on provoque la dispersion de l'argile qu'est alors mise à sédimenter. On effectue des prélèvements dans les éprouvettes hautes de deux litres, à des profondeurs et à des moments déterminés (ces valeurs sont calculées selon la loi de Stokes). Cette opération est répétée deux fois de suite afin de permettre d'accéder à un taux maximal d'échange cationique.

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 B-Na.

VI.2.5 Composition chimique :

La composition chimique est déterminée par fluorescence X. Cette méthode de dosage consiste à prélever une quantité précise de bentonite naturelle puis de mettre l'échantillon à l'étuve à 110 °C. Celle-ci est chauffée à 1000 °C pour transformer les constituants de la bentonite en oxydes dont les teneurs sont évalués en pourcentages massiques.

L'analyse a été réalisée sur plusieurs échantillons au laboratoire de L'ENOF d'El-Harrach donné dans le tableau VI.1:

Tableau VI.1 : Tableau donnant l'analyse par fluorescence X de la bentonite de Maghnia (brute)

Composé	Teneur en (%)
SiO ₂	60-70
Al ₂ O ₃	17-20
Fe ₂ O ₃	1-3
CaO	0.5-1
MgO	2.5-4
K ₂ O	0-0.74
Na ₂ O	1-2

V.2.6 Spectroscopie infrarouge (IRTF) de la bentonite traitée

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. 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 étudiée, est examinée et le spectre infrarouge correspondant est présenté dans la figure VI-2.

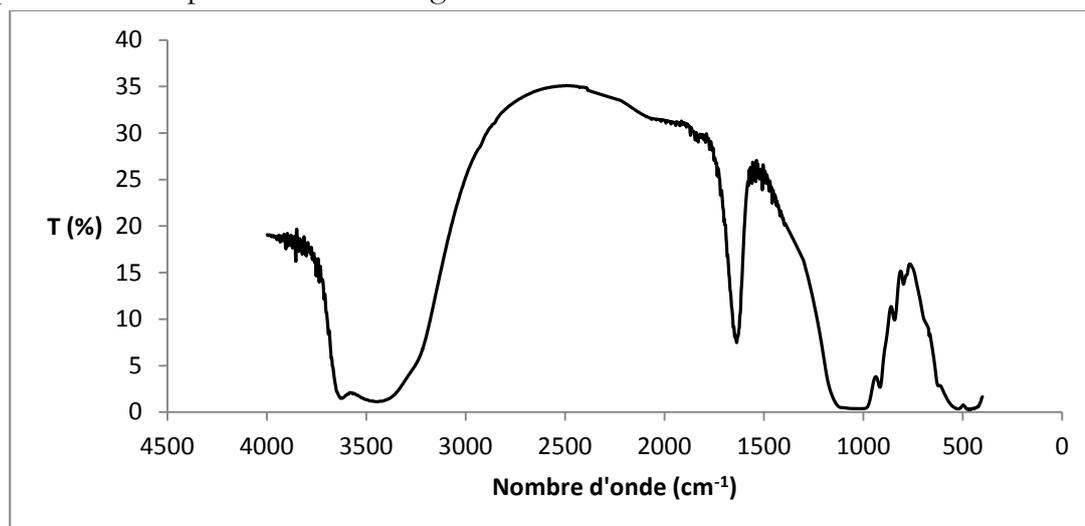


Figure VI.2 : Spectre infrarouge de la bentonite sodique

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 $Al-Mg-OH$.

Tableau VI.2. : Bandes d'adsorption IR de la bentonite sodique

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.*

VI.3 Analyse granulométrique des hydroxyapatites et de la bentonite

L'analyse granulométrique nous a permis de déterminer les différentes distributions ou répartitions granulométriques constituant chaque échantillon analysé. Chaque distribution granulométrique est présentée sous forme d'un tableau, d'un histogramme, ou encore en cumulé retenu. Par ailleurs, les fractions granulométriques et les distributions de tailles sont exprimées en nombre ou en volume, selon que l'on s'intéresse au nombre de particules ou au volume occupé par une fraction. En plus, cette technique nous a fournis la densité et la surface spécifique pour chaque échantillon.

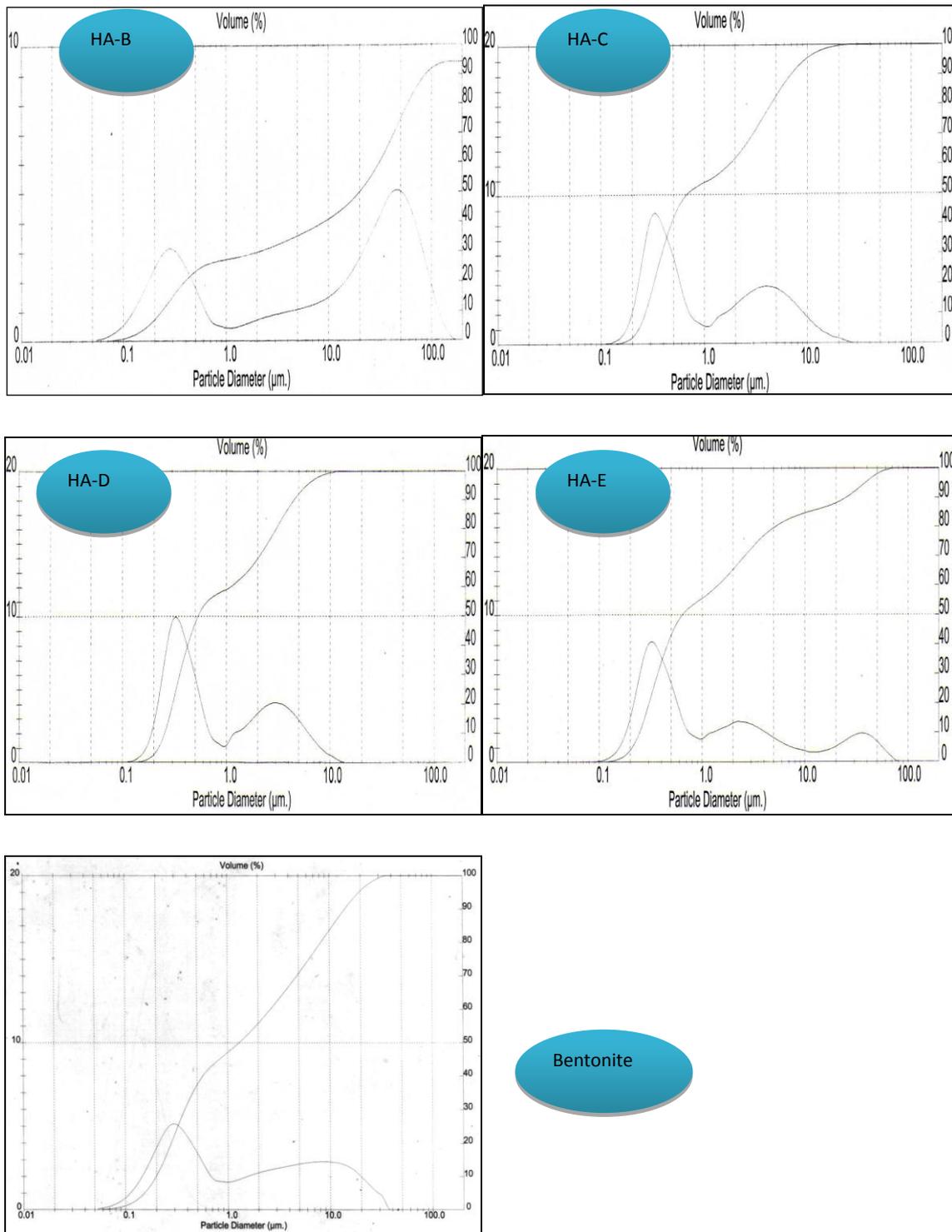
Les fiches de résultats de l'analyse granulométriques des hydroxyapatites HA-B, HA-C, HA-D et HA-E et de la bentonite sont montrés dans la figure VI.3, où les histogrammes et les cumulés retenus sont représentés par les axes gauches et droits respectivement. Les principales données issues de ces analyses sont classées dans le tableau VI.3.

Le paramètre D_{90} est déduit du cumulé en volume ; à titre d'exemple, si D_{90} pour l'HA-B est de $87,77\mu\text{m}$ cela signifie que 90% des particules d'HA-B ont un diamètre (en volume) inférieur à $87,77\mu\text{m}$. Idem pour D_{50} où 50 % des particules ont le diamètre désigné.

Nous remarquons à première vue que les distributions de taille des particules sont toutes hétérogènes ou multimodales, ainsi chaque échantillon contient deux populations de taille de particules caractérisées chacune par un pic, notons que pour l'HA-E elle en contient trois. Autrement dit, la méthode de fractionnement que nous avons utilisé (par sédimentation) n'a pas permis l'obtention de populations homogènes.

Néanmoins, l'obtention de poudres d'hydroxyapatite ayant des diamètres de particules de plus en plus petits est possible, car en passant de l'échantillon HA-B jusqu'à HA-D nous avons réussi à obtenir des poudres dont le diamètre moyen des particules va de $52,33\mu\text{m}$ à $1,65\mu\text{m}$ respectivement (figure VI.4).

Notons ici, que l'échantillon HA-E, contrairement à ce qui est attendu, montre un diamètre moyen nettement supérieur à celui de l'échantillon HA-D.



Bentonite

Figure VI.3 : Distribution granulométrique en volume des échantillons d'hydroxyapatite et de la bentonite

Tableau VI.3 : Paramètres fournis par l'analyse granulométriques des échantillons d'hydroxyapatite et de bentonite

<i>Échantillon</i>	<i>Densité (g/cm³)</i>	<i>Surface spécifique (m²/g)</i>	<i>Type de distribution</i>	<i>Diamètre moyen (μm)</i>	<i>D₉₀ (μm)</i>	<i>D₅₀ (μm)</i>
HA-B	3	2.41	Hétérogène	52,33	87,77	19,88
HA-C	3	3.40	Hétérogène	2,52	6,90	0,67
HA-D	3	3.83	Hétérogène	1,65	4,47	0,53
HA-E	3	3.64	Hétérogène	5,76	22,50	0,63
Bentonite*	3	48.3	Hétérogène	4,56	14,11	1,30

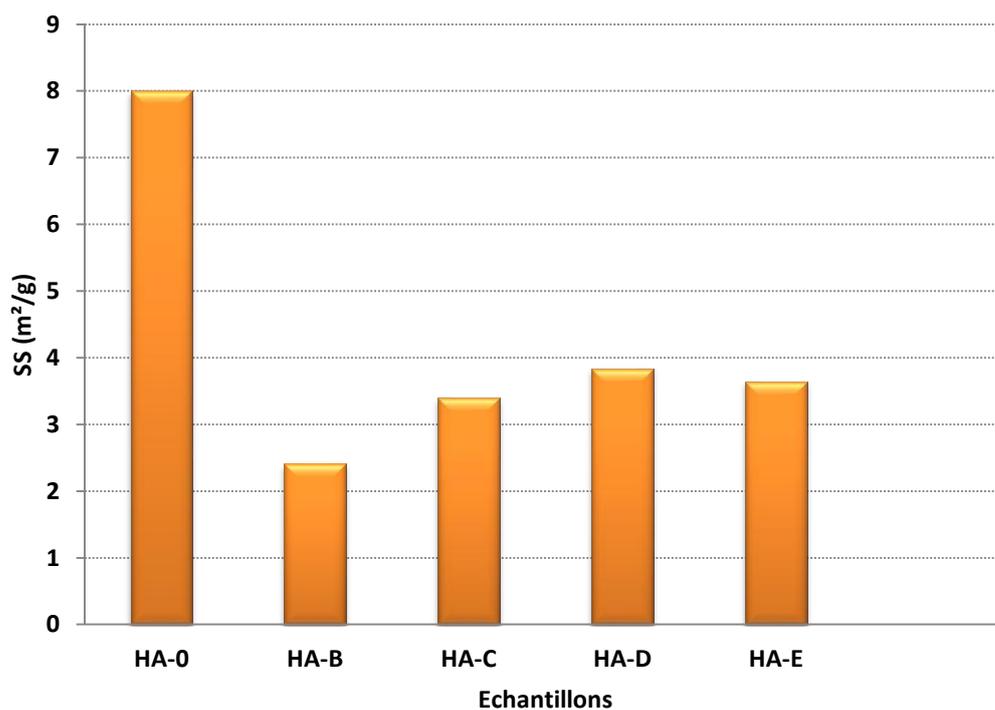


Figure VI.4 : Valeurs des diamètres moyens des particules pour les échantillons d'hydroxyapatite (μm), et surfaces spécifiques correspondantes (m²/g).

Pour la surface spécifique des échantillons d'hydroxyapatite, elle va de 2.4 m²/g pour l'PHA-B à 3.8 m²/g pour l'PHA-D, elle est donc d'autant plus grande que l'échantillon ait des particules de faibles diamètres. Notons que la surface spécifique de l'PHA-0 est de 8 m²/g et est ainsi la plus élevée. Toutefois, ces valeurs sont très faibles par rapport aux valeurs citées par plusieurs auteurs ayant travaillé sur des hydroxyapatites de diverses origines : Dimovic et al (0,1 jusqu'à 85 m²/g), Sheha (34 et 76 m²/g), Slijivic et al (24 m²/g). Or, toutes ces valeurs ont été obtenues par la méthode B.E.T par adsorption d'azote.

La surface spécifique calculée par un granulomètre laser ne fournit qu'une indication de la surface spécifique, en supposant des particules parfaitement sphériques et sans porosité. Elle ne doit pas être confondue avec la surface B.E.T. beaucoup plus proche de la réalité physique (porosité du matériau et particules de formes quelconques). Donc, nous concluons que la surface ainsi calculée sous-estime grandement la surface mesurée aux instruments de surface spécifique B.E.T.

La densité des échantillons d'hydroxyapatite est de 3, elle est proche de 3,219 que nous considérons comme valeur guide (Rey et al., 2007).

La bentonite sodique que nous avons analysée a montré des caractéristiques qui ne sont généralement pas loin des valeurs précitées par la littérature, en effet la valeur relevée est très proche de celle rapportée par (Benkorich & Mesbah, 2008) 56,44 m²/g pour une bentonite naturelle de même origine (Maghnia) ; elle est aussi faible en comparaison à la valeur citée par Erdem et al (67.49m²/g).

Il est à noter que la détermination de la surface spécifique a été réalisée par la technique de la BET, étant donné que les premières mesures faites par la technique de granulométrie laser ont donné des valeurs inférieures à 4 m²/g ce qui nous a conduit à les rejeter et à recourir à la technique recommandée de la BET. Cette disparité des valeurs s'explique tout simplement par la porosité de la bentonite.

VI.4 pH de point de charge nulle de l'hydroxyapatite et de la bentonite

Les résultats de la méthode en batch pour la détermination des pH_{PCN} sont visualisés sur la figure VI.5. L'hydroxyapatite synthétique est très connue par son pouvoir tampon grâce aux phosphates qu'elle contient ; ainsi, l'hydroxyapatite permettra de faire élever le pH des solutions acides ou d'abaisser le pH des solutions basiques vers des valeurs de pH proches de son point de charge nulle.

D'après le graphe VI.5, l'hydroxyapatite ; dans l'intervalle de pH allant de 1 à 4,5 et de 10 à 12, les valeurs du pH final augmentent avec l'augmentation des valeurs du pH initial ; alors que ce pH final se maintient constant en faisant varier le pH initial de 4,5 à 10 ; donc nous constatons que la capacité tampon de l'hydroxyapatite s'étale sur les pH de 4,5 à 10. Le plateau formé par cette invariabilité du pH final reflète le changement de la charge de surface de l'adsorbant du positif vers le négatif et vis versa. Selon la figure, le

plateau obtenu à la valeur de pH de $9,2 \pm 0,2$ correspondant au pH de point de charge nulle de l'hydroxyapatite. Un tel pH_{PCN} basique a été obtenue par Dimovic' et al, sa valeur si élevée est justifié par le recours à la température élevée lors de la calcination, qui génère des oxydes de calcium (Dimovic et al,2009)

Pour la bentonite, son pH_{PCN} est de $6,4 \pm 0,2$ et son pouvoir tampon est légèrement faible par rapport à l'hydroxyapatite car il s'étale sur la gamme de pH allant de 5 à 9.

L'exploitation des valeurs de pH_{PCN} permettra de prévoir la charge de l'adsorbant à un pH de solution donné (à un pH inférieur au pH_{PCN} de l'adsorbant, celui-ci se charge positivement en captant les H^+ du milieu acide ; et inversement au pH basique, l'adsorbant se charge négativement car il capte les OH^- du milieu).

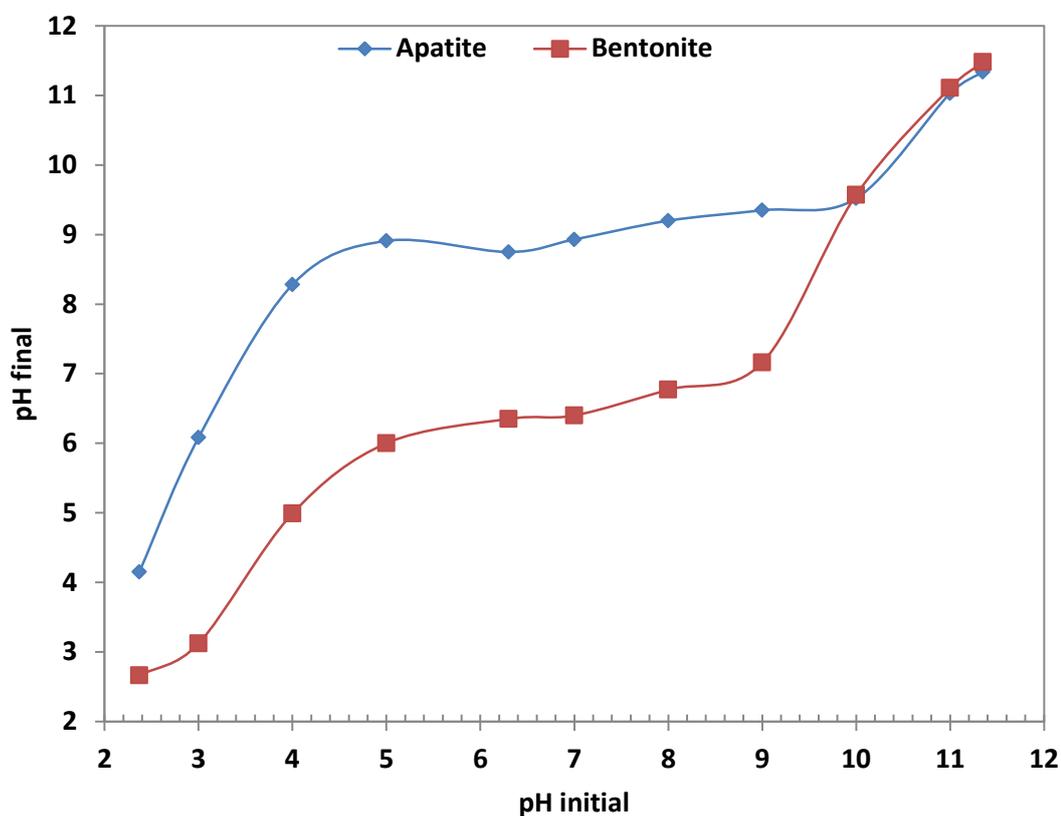


Figure VI.5: Détermination du pH_{PCN} (pH de Point de Charge Nulle) pour l'hydroxyapatite et la bentonite. (Solution inerte de KNO_3 à 0,1M ; adsorbant à 3g/l ; temps de contact de 2h)

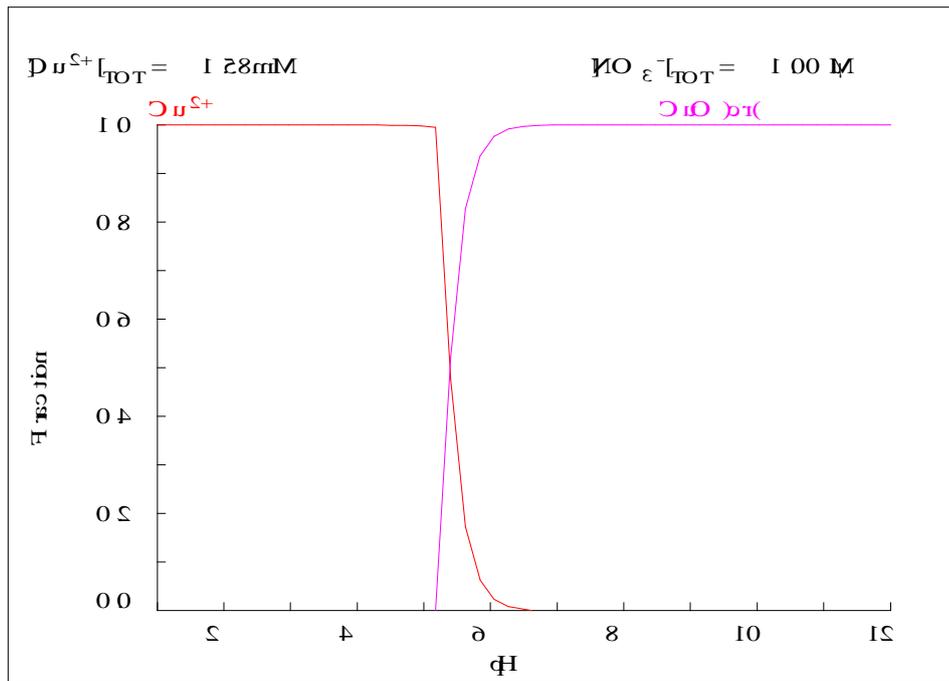
HA	HA ⁺											HA ⁰	HA ⁻
Bt-Na	BT ⁺				BT ⁰				BT ⁻				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	

Figure VI.6 : Variation de la charge de surface de l'hydroxyapatite (HA-0) et de la bentonite à différents pH de solution.

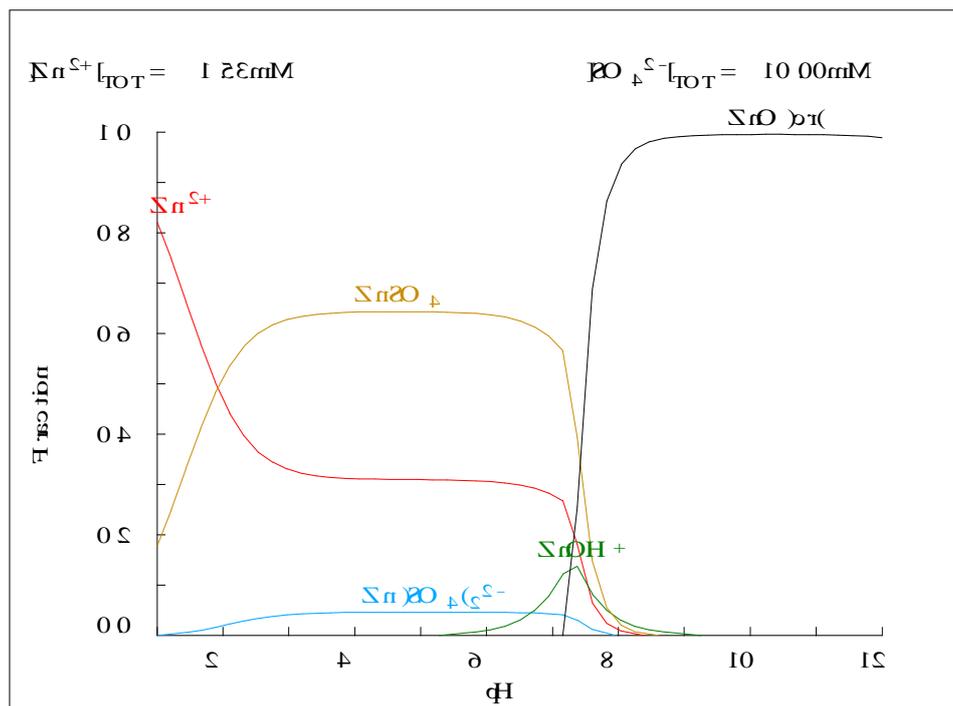
VI.5. Distribution des ions Cu²⁺ et Zn²⁺ en fonction du pH

Pour mieux interpréter l'efficacité d'adsorption des métaux sur les deux supports à différents pH, il convient de prédire les espèces ioniques présentes dans les solutions à différents pH. La figure suivante montre la distribution des ions Cu et Zn sous différents pH, elle est reproduite grâce au logiciel MEDUSA qui nous a permis de dresser les diagrammes d'équilibres, ou de distribution des espèces de chaque solution synthétique après indication de la composition exacte de celle-ci (sel utilisé, concentration en mM correspondant à 100mg/l, force ionique nulle) :

De ces diagrammes dans la figure VI.7, il en ressort qu'à des pH acides les métaux sont bien solubles, ils sont soit à l'état cationique, à l'exemple du cuivre ; soit à l'état anionique ou neutre à l'exemple du zinc. Cependant, dans tous ces états le métal se trouve dissous dans la solution. L'hydrolyse et la précipitation des métaux commencent à des pH se situant entre 5,2 pour le Cu et 7,2 pour le zinc. À des pH alcalins tous les métaux se trouvent sous forme de précipités insolubles (CuO , ZnO). C'est pourquoi nous nous sommes limité pour l'étude du pH aux valeurs allant de 3 à 8.



A : Cu à partir de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$



B : Zn à partir de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$

Figure VI.7 : Prédiction de la spéciation du Cu et Zn en solutions aqueuses à différents pH. (C_0 en ion métallique = 100mg/l, solvant : eau distillée)

CHAPITRE SEPT

Adsorption suivi de la floculation coagulation

Introduction

L'étude cinétique de l'adsorption des deux métaux : Cu et Zn sur les différentes tailles d'hydroxyapatite (HA) et bentonite traitée (B-Na) est exploitée en deux grandes étapes :

- ❖ déterminer le temps au bout duquel le processus atteint l'équilibre, et les capacités d'adsorption à l'équilibre pour chaque adsorbant vis-à-vis de chaque ion métallique, ainsi que l'évolution du pH pendant l'adsorption ;
- ❖ modéliser cette cinétique en vue de déterminer les paramètres cinétiques de l'adsorption, à savoir, les constantes de vitesse d'adsorption, et la participation de la diffusion intramoléculaire dans le mécanisme cinétique.

VII.1 Adsorption des ions Cu et Zn sur hydroxyapatite

VII.1.1 Cinétique d'adsorption

À partir de la figure VII.1.1, qui montre l'évolution de la capacité d'adsorption des ions métalliques au cours du temps, nous constatons que l'adsorption du Cu et du Zn sur l'hydroxyapatite se fait rapidement, vue que pour le premier, au bout de 20 minutes de contact seulement, plus de 90% des ions en solution sont éliminés ; et pour le second, l'élimination de 85% de la charge ionique initiale se fait après 50 minutes de contact. Ce temps d'adsorption rapide est suivi d'un temps relativement long durant lequel le processus d'adsorption continue jusqu'à atteindre l'équilibre (établissement du palier) ; les valeurs des capacités d'adsorption à l'équilibre sont citées dans le tableau VII.1.1.

VII.1 .1.1 Évolution du pH des solutions au cours de l'adsorption

En parallèle à la cinétique d'adsorption, nous avons suivi l'évolution du pH des solutions au cours du temps, figure VII.1.2. En fait, l'adsorption des ions Cu et Zn sur HA entraîne généralement une augmentation progressive du pH jusqu'à atteindre –à l'équilibre- un pH stable qui est toujours inférieur au pH_{PCN} de l'hydroxyapatite (9,2). Ce comportement peut être expliqué de deux façons :

1. D'un côté, le pouvoir tampon de l'hydroxyapatite tend à élever le pH de la solution à des valeurs basiques proches de son pH_{PCN} .

2. D'un autre côté, le mécanisme d'adsorption des ions métalliques par hydroxyapatite en question impliquerait un processus d'échange d'ions qui se fait à la fois entre les Ca^{2+} et H^+ du réseau apatitique et les ions métalliques. Les H^+ libérés ainsi tendent à abaisser le pH de la solution mais le pouvoir tampon de l'hydroxyapatite l'emporte sur l'effet des H^+ , d'où l'augmentation globale du pH au cours de l'adsorption (Sheha, 2007).

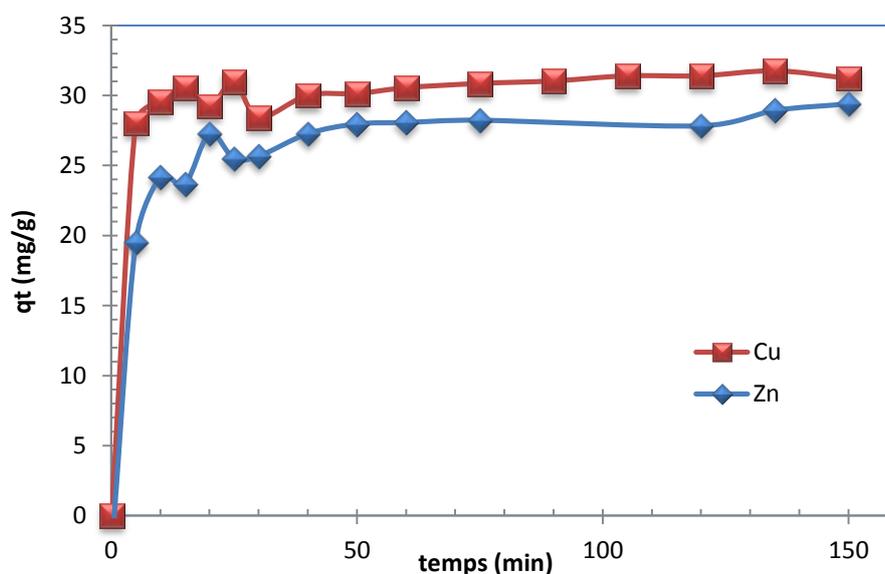


Figure VII.1.1: Cinétique d'adsorption du Cu et Zn sur hydroxyapatite (HA-0).

Conditions opératoires : pH 5 ; $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $C_A = 3 \text{ g/L}$

Tableau VII.1.1 : Valeurs expérimentales –à l'équilibre- des capacités d'adsorption et des taux d'élimination par l'hydroxyapatite HA-0.

Adsorbant	Métal	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)	Taux d'élimination à l'équilibre (%)	Temps d'équilibre (min)
Hydroxyapatite	Cu^{2+}	31,4	94,21	105
	Zn^{2+}	28,9	87,9	120

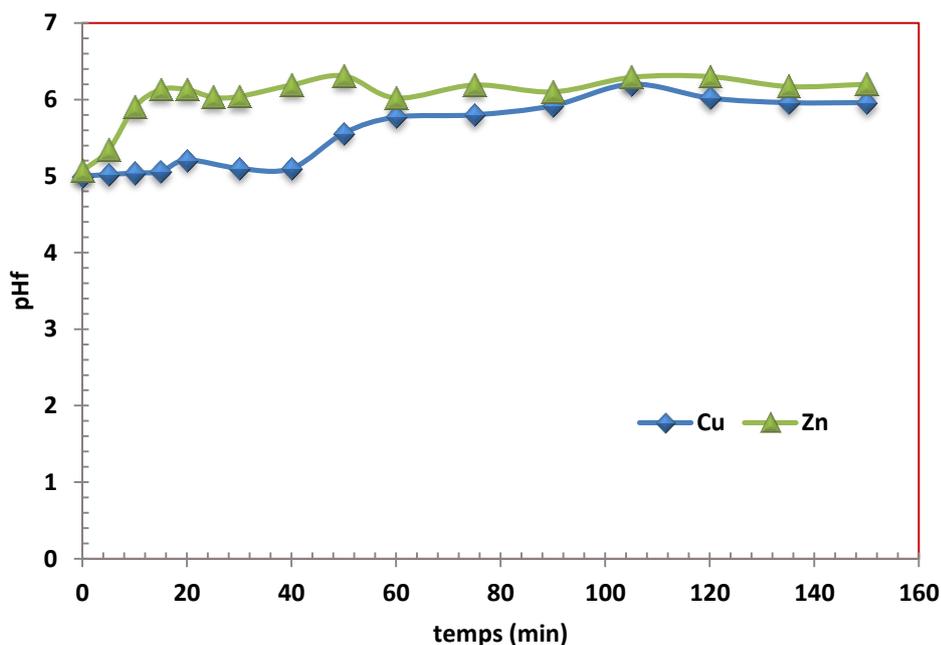


Figure VII.1.2: Évolution du pH de la solution au cours du processus d'adsorption du Cu et Zn sur hydroxyapatite. Conditions opératoires : pH_i 5 ; $C_0 = 100$ mg/L, $C_A = 3$ g/L

VII.1.1.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour déterminer les constantes de vitesses d'adsorption, les données cinétiques sont analysées en utilisant deux modèles cinétiques (Ho & McKay, 1998), à savoir le modèle du pseudo-premier ordre proposé par Lagergren s'écrivant:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - k_1 \cdot \frac{t}{2.303} \quad (\text{éq VII.1})$$

et celui du pseudo-second ordre de Ho et Mc Kay qui s'écrit:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{éq VII.2})$$

Le modèle le plus représentatif des données est choisi sur la base du coefficient de corrélation R^2 . Comme il est montré dans le tableau V.9.1 et la figure V.9.1, le modèle cinétique du pseudo-second ordre convient très bien à l'adsorption des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} sur l'hydroxyapatite (HA-0). Les constantes de vitesse d'adsorption sont ainsi 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) grâce à la formule :

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (\text{éq VII.3})$$

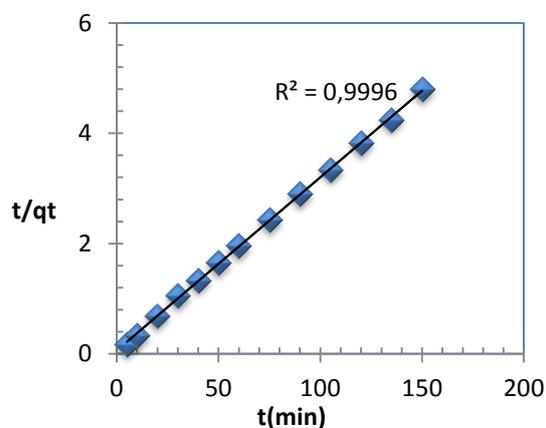
Les valeurs des constantes de vitesse d'adsorption (k_2), les valeurs des vitesses initiales (h), ainsi que les valeurs calculées des capacités d'adsorption à l'équilibre ($q_{e \text{ cal}}$) sont groupées dans le même tableau VII.1.2.

Tableau VII.1.2 : Valeurs des coefficients de corrélation des deux modèles cinétiques linéarisés avec les résultats expérimentaux, et valeurs calculées de certains paramètres.

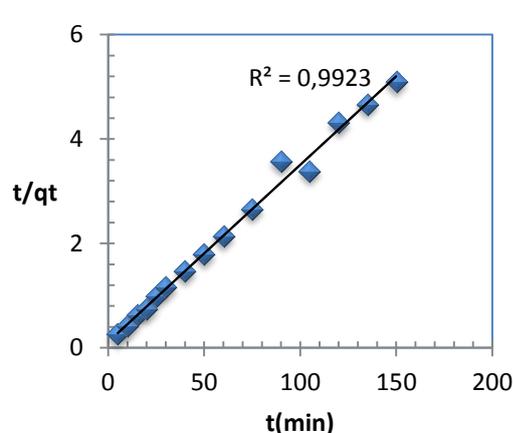
		Cinétique du pseudo-premier ordre			Cinétique du pseudo-second ordre			
		R^2	k_1	$q_{e \text{ cal}}$	R^2	k_2	$q_{e \text{ cal}}$	h
Hydroxy-apatite	Cu^{2+}	0,8837	0,0244	/	0,9996	0,0162	31,85	16,39
	Zn^{2+}	0,8432	0,0350	/	0,9923	0,0099	29,50	8,61

Les valeurs des constantes de vitesses d'adsorption k_2 des deux métaux sur hydroxyapatite reflètent bien le temps mis dans chaque cas pour atteindre l'équilibre. Ainsi, l'ordre décroissant des vitesses d'adsorption est : $k_{2,\text{Cu}} > k_{2,\text{Zn}}$. La même constatation est faite pour la vitesse initiale d'adsorption.

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre nous a aussi permis de déduire la valeur théorique de la capacité d'adsorption ($q_{e \text{ cal}}$) dans chaque cas (Tableau VII.1.2) ; ces valeurs calculées sont très proches aux valeurs expérimentales ce qui confirme l'adéquation du modèle aux résultats expérimentaux.



Cu sur hydroxyapatite



Zn sur hydroxyapatite

Figure VII.1.3: Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre aux résultats des cinétiques d'adsorption du Cu et Zn sur hydroxyapatite

La comparaison des résultats de l'étude cinétique avec des travaux antérieurs est faite dans le tableau VII.1.3. De ce tableau, il apparait évident qu'en plus de sa bonne capacité d'adsorption, l'hydroxyapatite en question a de très bonnes propriétés cinétiques.

Tableau VII.1.3 : Comparaison des résultats de l'étude cinétique avec des travaux antérieurs.

	q_e (mg/g)	k_2	h	Références
Cu ²⁺	26,73	0,0141	9,71	(Wang et al., 2009)
	32,32	0,00058	0,57	(Smiciklas et al., 2008)
	31,4	0,0162	16,39	Présente étude
Zn ²⁺	21,97	0,088	0,654	(Smiciklas et al., 2008)
	28,9	0,0099	8,61	Présente étude

VII.1.1.3 Effet du pH sur l'adsorption

L'adsorption des ions métalliques est un phénomène qui est fortement influencé par le pH; ceci est dû à l'implication de mécanismes qui sont -à leur tour- pH dépendants, tels que l'échange d'ions, la complexation, ou encore la rétention par des forces électrostatiques (Corami et al., 2007).

L'adsorption des deux ions métalliques sur hydroxyapatite à différents pH est montrée sur la figure VII.1.4. Nous remarquons que la capacité d'adsorption du matériau augmente d'autant plus que le pH augmente. Ce comportement est reproduit par les deux métaux. Ainsi, à pH acide de 3, la capacité d'adsorption est quasi nulle pour les deux métaux, elle atteint des valeurs d'environ 31 mg/g à pH 5 à 6 et se maintient à pH 7 et 8.

En effet, à des pH très acides les cations bivalents tendent à s'échanger contre les ions Ca²⁺ et H⁺ du réseau apatitique ; or, ils sont en compétition avec les ions H⁺ présents en grande concentration dans la solution. Les ions H⁺, de part leur faible taille et donc leur mobilité, se trouvent privilégié à occuper d'avantage de sites sur la surface de l'adsorbant.

À des pH alcalins, les graphes de la figure VII.1.4, montrent une élimination des cations métalliques, qui avoisine 100%, ceci est dû beaucoup plus à la précipitation des ions sous formes d'hydroxydes ou d'oxydes métalliques qui surviennent aux pH alcalins

(Dimovic et al., 2009). Cependant, aux pH légèrement acides à neutres (5, 6, 7), l'élimination est due en grande partie à l'adsorption proprement dite par échange d'ions qui se fait entre les espèces cationiques et le Ca^{2+} de l'hydroxyapatite. D'après ces résultats, nous pouvons déduire le pH optimal d'adsorption qui est jugé de 5 à 6.

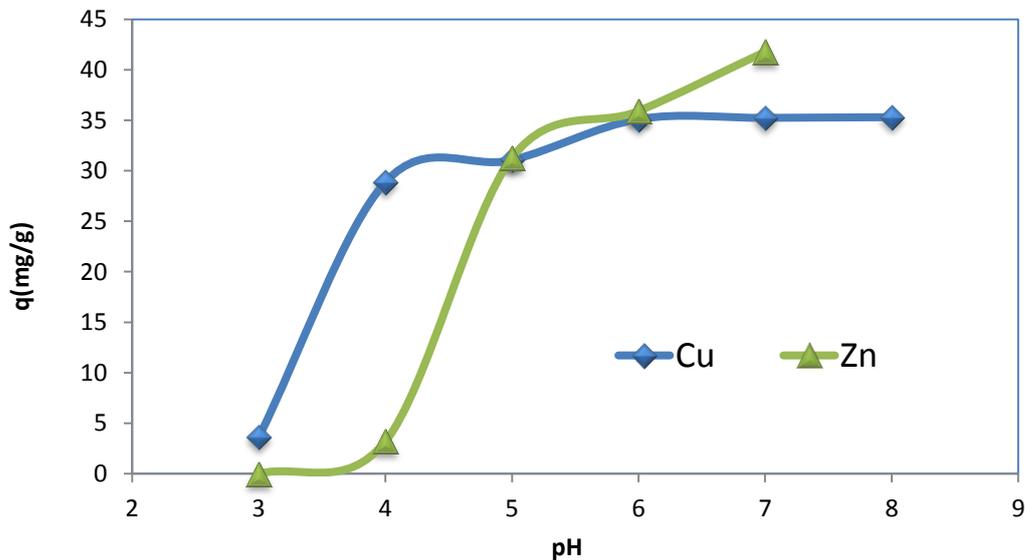


Figure VII.1.4 : Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du Cu et du Zn sur l'hydroxyapatite. Conditions opératoires: $t=120$ min, $C_A= 3\text{g/L}$ $C_0: 100\text{mg/L}$

VII.1.1.4. Effet de la concentration en adsorbant

D'après les graphes de la figure VII.1.5, le taux d'élimination des métaux par l'hydroxyapatite augmente avec la quantité d'adsorbant mise en solution, ainsi, à la concentration de 4 g/L s'associe une élimination de 100% pour les deux métaux.

À la différence du taux d'élimination, la capacité d'adsorption sur hydroxyapatite diminue progressivement en augmentant la quantité d'adsorbant mise en contact avec les métaux. Ceci est dû à la saturation de l'adsorbant à faible rapport solide/liquide (Zheng et al., 2007).

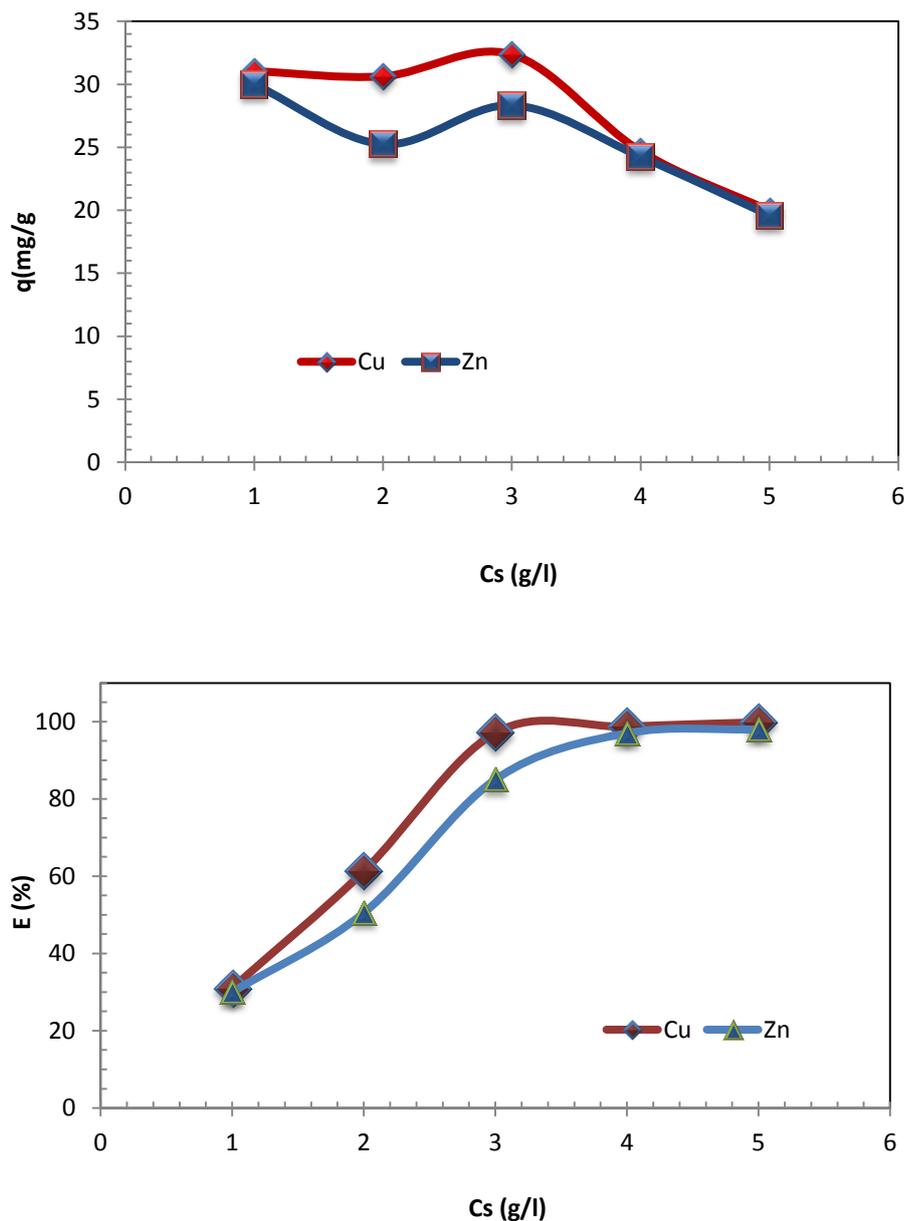


Figure VII.1.5 : Effet de la concentration initiale en adsorbant sur l'adsorption du Cu et du Zn sur hydroxyapatite. Conditions opératoires: $t=120$ min, pH 5, $C_0=100$ mg/L

VII.1.2 EFFET DE LA CHARGE INITIALE ET MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Cette investigation permettra de déduire l'efficacité des présents systèmes d'adsorption avec des effluents de concentrations variables. En plus, elle permettra l'étude du mécanisme mis en jeu à travers les différentes isothermes d'adsorption.

Pour ceci les expériences ont été réalisées avec chacun des échantillons d'HA (HA-0, HA-A, HA-B, HA-C, HA-D, HA-E). Les résultats sont présentés sous forme

d'isothermes d'adsorption figure VII.1.6, qui décrivent la relation entre la concentration du métal à l'équilibre dans la solution (C_e), et la concentration du métal à l'équilibre à la surface de l'HA (q_e).

Le suivi de l'effet de la charge initiale montre que la capacité d'adsorption à l'équilibre augmente avec l'augmentation de la charge initiale en métaux lourds et ce pour tous les échantillons, cette augmentation s'achève quand l'adsorbant atteint sa capacité maximale d'adsorption et est saturé par le métal adsorbé. Toutefois, nous pouvons remarquer que le meilleur adsorbant est l'hydroxyapatite HA-0 avec des capacités d'adsorption d'environ 22 mg/g pour le Zn et 32 mg/g pour le Cu.

À fin de déterminer le mécanisme impliqué dans l'adsorption, et les paramètres d'adsorption, nous avons appliqué aux données d'équilibre deux modèles (Roque-Malherbe, 2007) :

- Le modèle de Freundlich avec sa forme linéaire s'écrit :

$$\ln(q_e) = \ln k_F + n_F \cdot \ln C_e \quad (\text{éq VII.4})$$

- Celui de Langmuir avec sa forme linéaire s'écrit :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot k_L} \quad (\text{éq VII.5})$$

Nous avons déterminé les paramètres de Langmuir à savoir q_m et K_L ; et déterminé aussi le facteur de séparation R_L défini par (Sljivic et al., 2009):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (\text{éq VII.6})$$

Où : R_L (adimensionnel) est le facteur de séparation

K_L (L/mg) est la constante de Langmuir.

C_0 (mg/L) est la concentration initiale en métal (dans la gamme de 20 à 150 mg/L).

Pour chaque cas nous avons calculé le facteur de séparation pour les deux concentrations extrêmes 20 et 150 mg/L après introduction de la valeur de K_L correspondante.

Selon les valeurs de R_L obtenues le procédé d'adsorption est jugé comme :

Non favorable : si $R_L > 1$

Linéaire : si $R_L = 1$

Favorable : si $0 > R_L > 1$

Irréversible : si $R_L = 0$

Les résultats des ces différents paramètres sont résumés dans le même tableau VI-5.

Tableau VII-1-4 : Coefficients de corrélation et paramètres d'adsorption déduits du modèle de Langmuir et du modèle de Freudlich après adsorption du Cu^{2+} et Zn^{2+} sur la bentonite et les hydroxyapatites.

		Modèle de Langmuir					Modèle de Freundlich
		R^2	q_m	K_L	$R_{L(20)}$	$R_{L(150)}$	R^2
HA-0	Cu^{2+}	0.993	33.44	0.2584	0.1621	0.0251	0.3347
	Zn^{2+}	0.989	35.84	0.0488	0.5058	0.1201	0.9418
HA-A	Cu^{2+}	0.9996	20.62	8.3621	0.0059	0.0008	0.6665
	Zn^{2+}	0.9833	20.00	0.1953	0.2038	0.0330	0.9608
HA-B	Cu^{2+}	0.9661	18.94	0.1287	0.2799	0.0493	0.807
	Zn^{2+}	0.997	18.32	0.3555	0.1233	0.0184	0.9605
HA-C	Cu^{2+}	0.9994	14.90	1.6987	0.0286	0.0039	0.4937
	Zn^{2+}	0.9512	16.67	0.1259	0.2842	0.0503	0.8988
HA-D	Cu^{2+}	0.9964	19.08	0.3298	0.1317	0.0198	0.4767
	Zn^{2+}	0.9999	10.56	4.9323	0.0100	0.0013	0.7387
HA-E	Cu^{2+}	0.9979	19.08	0.5777	0.0797	0.0114	0.6437
	Zn^{2+}	0.9865	11.90	0.4553	0.0990	0.0144	0.9666

D'après les coefficients de corrélations montrés dans le tableau VII-2-4 du modèle de Langmuir ($> 0,95$), nous concluons que le modèle de Langmuir est le plus conforme aux données expérimentales d'équilibre, et ce quelque soit le couple adsorbant-adsorbat étudié. Le mécanisme impliqué est donc une adsorption en monocouche qui met en jeu des sites identiques et indépendants, en nombre limité (Do, 1998).

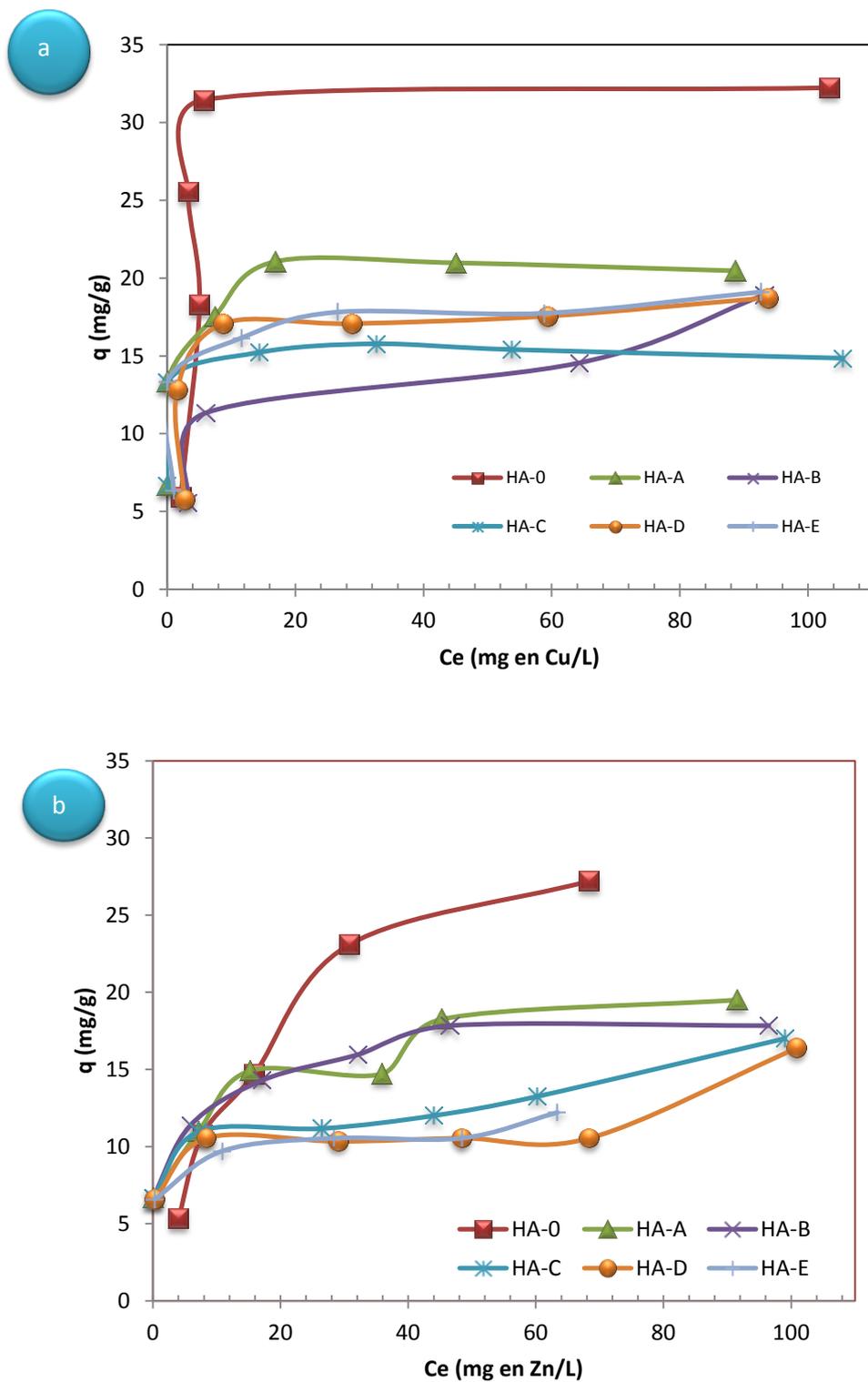


Figure VII.1.6 : Isothermes d'adsorption du Cu (a) et du Zn (b) sur les échantillons d'hydroxyapatites. Conditions opératoires: $t=120$ min, pHi 5, $C_A = 3g/L$

De surcroît, nous avons déterminé les paramètres de Langmuir à savoir q_m et K_L ; et déterminé aussi le facteur de séparation R_L pour les deux concentrations extrêmes 20 et 150 mg/L. Les résultats montrent des facteurs de séparation qui sont dans tous les cas compris entre 0 et 1, ce qui démontre que le procédé d'adsorption des métaux Cu et Zn sur les hydroxyapatites, dans la gamme de concentration allant de 20 à 150 mg/L, est favorable. Les capacités maximales d'adsorption déduites du modèle de Langmuir sont généralement en concordance avec les capacités déduites expérimentalement.

Pour pouvoir distinguer la sélectivité des échantillons et comparer leurs efficacités pour les deux métaux, nous avons représenté en histogrammes de la figure VII.1.7 les capacités maximales d'adsorption. Dans cette figure les échantillons sont classés par ordre décroissant de leurs surfaces spécifiques pour faciliter la lecture.

Nous observons d'après ces histogrammes que le meilleur adsorbant pour les deux métaux est l'HA-0 (dont nous avons optimisé les paramètres d'adsorption précédemment).

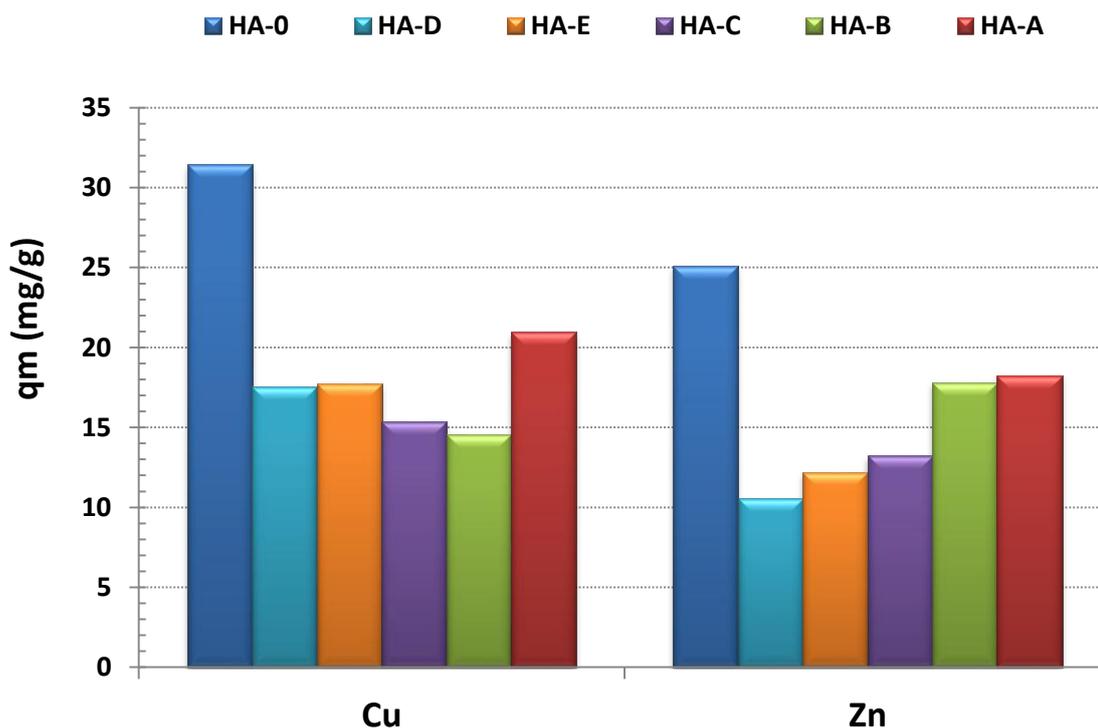


Figure VII.1.7 : Comparaison des capacités maximales d'adsorption du Cu et du Zn sur les échantillons d'hydroxyapatites.

Pour le reste des échantillons d'hydroxyapatite, nous remarquons clairement que leurs efficacités sont différentes mais surtout moindres. En fait, l'HA-A qui est l'échantillon le plus grossier, est le mieux classé, il présente une q_m d'environ 20 mg/g ($\approx 55\%$ d'élimination). Cependant les hydroxyapatites HA-B, HA-C, HA-D et HA-E ont présenté chacun différentes capacités selon le métal adsorbé. Il est remarquable que dans le cas du Cu, plus l'échantillon est fin plus il est mieux adsorbé. Cependant, pour le Zn, une observation contraire est à noter.

VII.1.3. COAGULATION FLOCCULATION DES SUSPENSIONS TURBIDES D'HYDROXYAPATITES

VII.1.3.1 Suivi de la décantation naturelle des échantillons d'hydroxyapatites

L'étude de la cinétique de décantation des échantillons d'hydroxyapatite est montrée sur la figure VII.1.8, qui présente l'évolution du taux d'abattement de la turbidité dans le temps. Le calcul du taux d'abattement est fait par la relation suivante :

$$A (\%) = \left(\frac{T_0 - T}{T_0} \right) \times 100 \quad (\text{éq VII.7})$$

Pour tous les échantillons étudiés une bonne partie des particules en suspension décante rapidement durant les 5 premières minutes ; au bout de ce temps, le taux d'abattement étant de 46% pour l'HA-A et de 65 à 75% pour chacun des autres échantillons. Durant le temps qui suit, la turbidité de tous les échantillons continue son abattement jusqu'à ce que l'eau devienne très claire.

Ainsi, au bout de 6 heures de décantation, des abattements de 90% et de 98% sont enregistrés pour l' HA-A et le reste des échantillons respectivement. Toute fois la turbidité finale correspondante est de 27 et 39 NTU pour l' HA-A et le reste des échantillons respectivement. La différence entre l'abattement de l'HA-A et celui des autres échantillons est due à la turbidité initiale présentée par chacun des échantillons (tableau VII.1.4). Comme l'HA-A présente une granulométrie élevée, celle-ci ne contient qu'une fraction minime de particules fines responsables de la turbidité de la suspension.

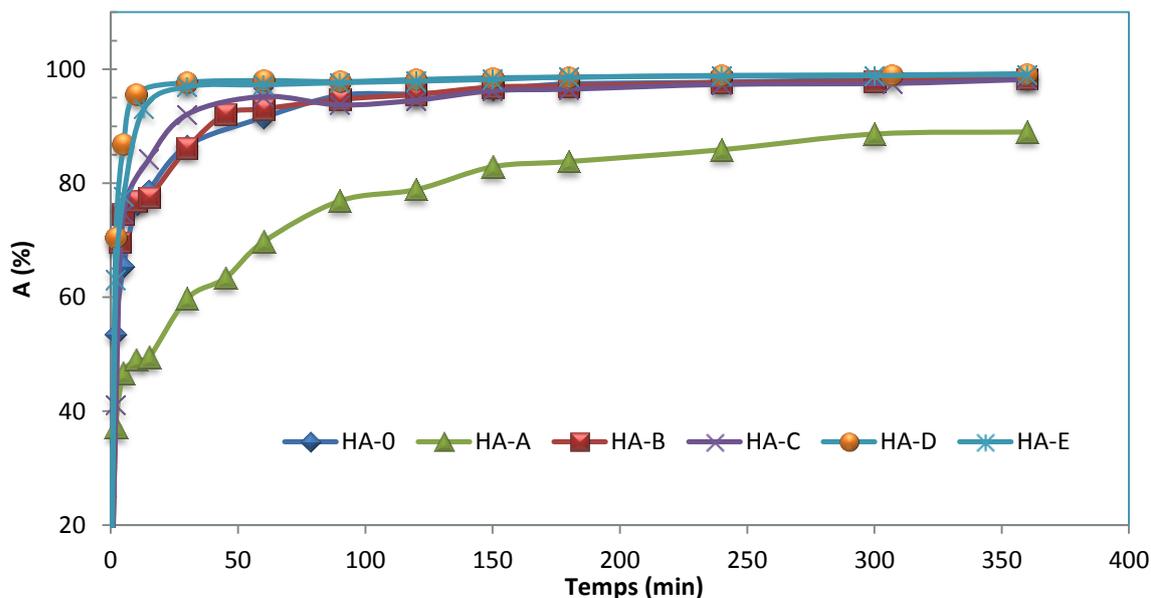


Figure VII.1.8 : Cinétique de décantation naturelle des suspensions turbides à base d'hydroxyapatites : HA-0, HA-A, HA-B, HA-C, HA-D et HA-E (avec : $C_A=3$ g/l)

En fait, le tableau VII.1.5 indique aussi que la turbidité initiale pour un échantillon est d'autant plus élevée que celui-ci présente des particules fines en nombre élevé, du fait qu'elles ont tendance à rester en suspension.

Donc nous pouvons constater que la turbidité de la suspension d'hydroxyapatite peut servir d'outil pour valider les données de la granulométrie : l'échantillon ayant de grosses particules (HA-A) a présenté une faible turbidité (251 NTU), ceux ayant de très fines particules (HA-D, HA-E) ont présenté des turbidités élevées (5980 et 5580 NTU). Idem pour l'HA-0 et HA-B de fine particules et dont les turbidités sont 2280 et 2170 NTU.

Tableau VII.1.5 : Turbidités initiales des suspensions d'hydroxyapatite ($C_A=3$ g/L)

Échantillon	Turbidité de la suspension (NTU)
HA-A	251
HA-0	2280
HA-B	2170
HA-C	3870
HA-D	5980
HA-E	5580

VII.1.3.2 OPTIMISATION DE LA COAGULATION FLOCCULATION

VII.1.3.2.1 Effet de la dose du chitosane (ChitD7-T35)

L'effet de la dose du chitosane sur chaque suspension d'hydroxyapatite est étudié en ajustant le pH de la suspension à 7 avant chaque test. Les résultats sont montrés sur la figure VII.1.9.

En analysant les courbes d'évolution de la turbidité avec des quantités de chitosane allant de 0,02 à 2,5 mg, nous tirons les remarques suivantes :

- L'élimination de la turbidité issue de tout type de suspensions est faisable avec le chitosane comme coagulant, la turbidité résultante au bout de 2 heures de décantation varie entre 11,4 et 60 NTU (abattement de 99,5% et 97,2%) tout dépend de la dose et de l'échantillon en question.
- Pour tous les échantillons, une forte chute de la turbidité est observée durant les 10 premières minutes, ainsi l'abattement est de l'ordre de 57% pour l'HA-A et de 99,16 pour l'HA-0.
- Une très bonne élimination de la turbidité est observée avec des doses de chitosane se situant entre 0,05 et 0,5 mg.

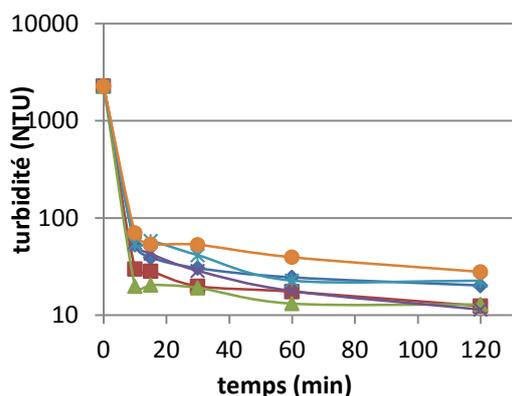
Pour déduire la dose optimale en chitosane pour chaque suspension, la présentation des turbidités des suspensions après 30 minutes de décantation à différentes doses et pour tous les échantillons d'hydroxyapatite est montrée sur la figure VII.1.10.

Nous remarquons pour chaque échantillon que la turbidité résiduelle diffère selon la quantité de chitosane ajoutée. Ainsi, pour des doses trop faibles et trop élevées, l'efficacité du chitosane diminue clairement. En fait, à des fortes doses les surfaces de toutes les particules d'hydroxyapatites seront chargées positivement du fait de leur couverture par le chitosane, induisant la restabilisation de la suspension (Letterman et al., 1999).

On en déduit que les doses optimales en chitosane pour les échantillons HA-0 et HA-A sont de 0,05 mg, pour l'HA-B elle est de 0,2 mg, et pour les échantillons HA-C, HA-D et HA-E cette dose optimale est de 0,5 mg. À ces doses optimales, on peut considérer que toutes les charges de surface sont neutralisées. Ces doses ont été adoptées dans l'étude de l'effet du pH.

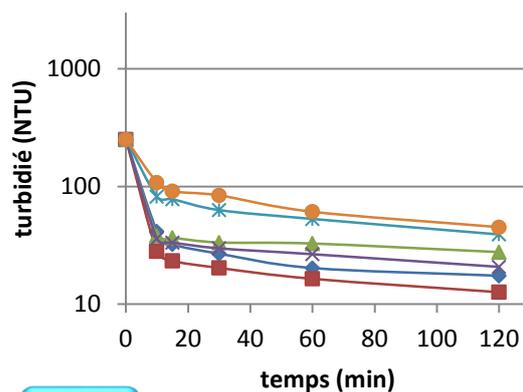
VII.1.3.2.2 Approche du mécanisme impliqué dans la coagulation-floculation

Le comportement des suspensions d'hydroxyapatite face aux différentes doses de chitosane dévoile un mécanisme de floculation impliquant l'adsorption et la neutralisation



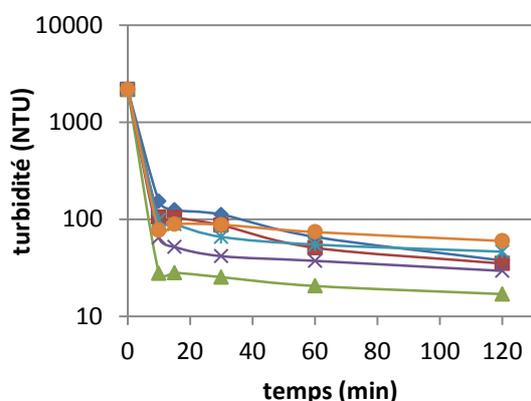
HA-0

0,02 mg 0,05 mg
0,2 mg 0,5 mg
1,5 mg 2,5



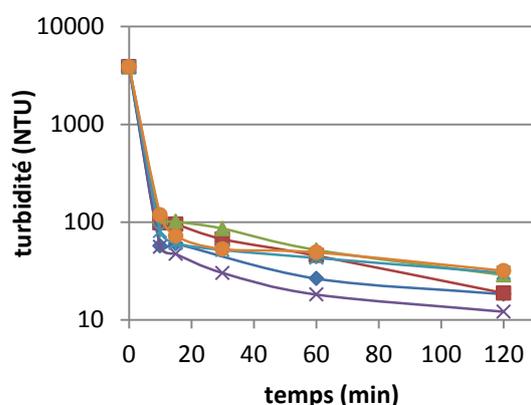
HA-A

0,02 mg 0,05 mg
0,2 mg 0,5 mg
1,5 mg 2,5 mg



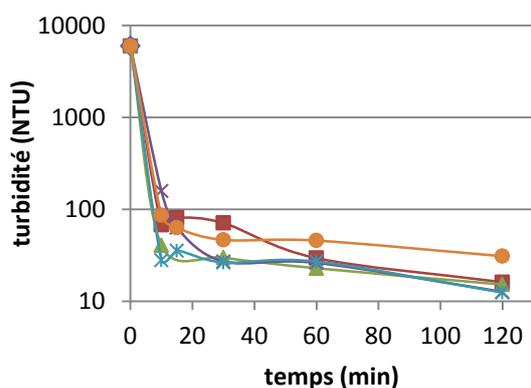
HA-B

0,02 mg 0,05 mg
0,2 mg 0,5 mg
1,5 mg 2,5 mg



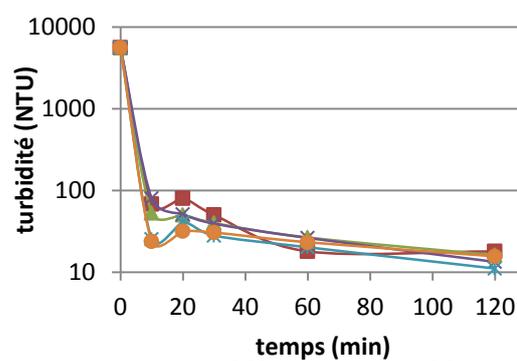
HA-C

0,02 mg 0,05 mg 0,2 mg
0,5 mg 1,5 mg 2,5 mg



HA-D

0,05 mg 0,2 mg 0,5 mg
1,5 mg 2,5 mg



HA-E

0,05 mg 0,2 mg
0,5 mg 1,5 mg
2,5 mg

Figure VII.1.10 : Cinétique de décantation des différentes suspensions d'hydroxyapatite après coagulation floculation par différentes doses de chitosane. Conditions opératoires : pH 7, v1 (200rpm/3min), v2 (45rpm/20min), V=250 ml.

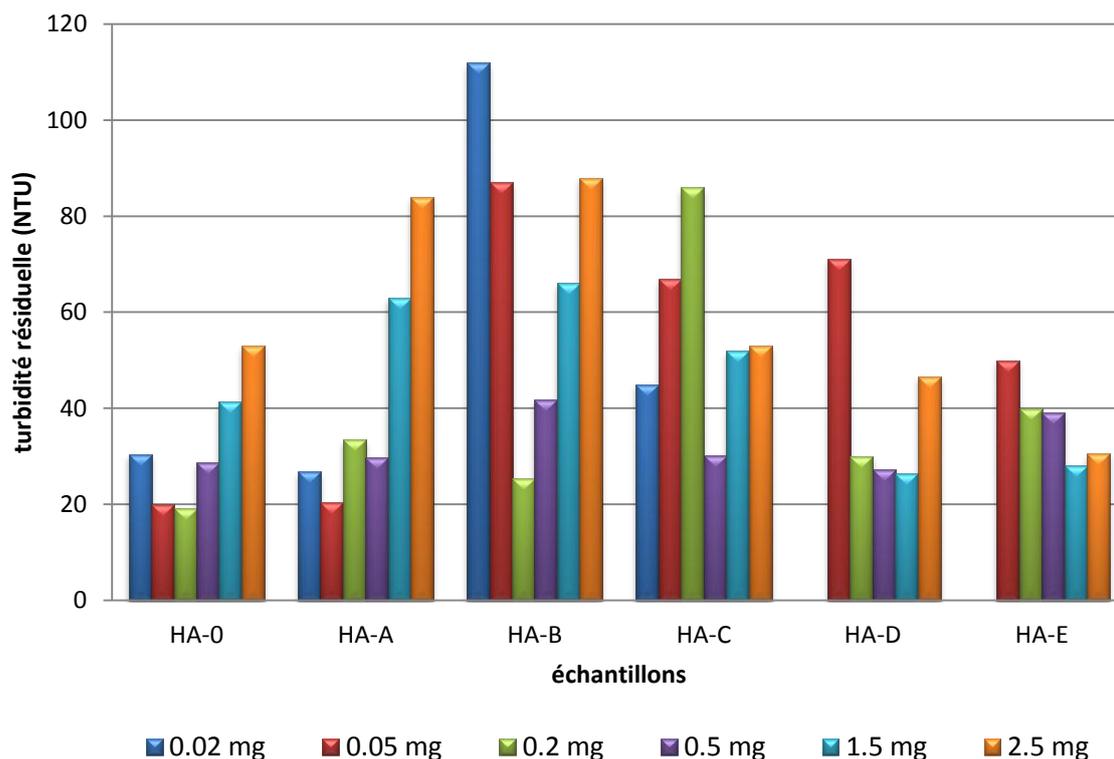


Figure VII.1.11 : Turbidités résiduelles des suspensions d'hydroxyapatite au bout de 30 minutes de décantation après coagulation floculation par différentes doses de chitosane. Conditions opératoires : pH 7, v1 (200rpm/3min), v2 (45rpm/20min), V=250 ml.

decharge (Guibal & Roussy, 2007) que nous avons évoqué dans la partie théorique. Dans ce mécanisme les groupements cationiques $-\text{NH}_3^+$ du chitosane neutralisent les charges négatives de surface des particules d'hydroxyapatite tels que les groupements $\equiv\text{PO}^-$. Il se peut également que l'adsorption a lieu entre les $-\text{NH}_3^+$ et les sites d'échange de cations de l'hydroxyapatite (Mandjiny et al., 1998), causant ainsi le pontage entre un polymère de chitosane et plusieurs particules du solide. Ce pontage permet le rapprochement des particules de la suspension et ensuite la déstabilisation de celle-ci.

VII.1.3.2.3 Effet du pH des suspensions turbides

Les résultats de l'effet du pH sur la coagulation floculation des différentes suspensions d'hydroxyapatite sont portés sur les graphes de la figure VII.1.12. Il est remarquable qu'aux pH acides (pH 4 et 5) et légèrement basiques (pH 8) s'associe une légère diminution de l'efficacité du chitosane, et ce pour les échantillons HA-0, HA-A et

HA-B. Dans le cas de l'HA-C, HA-D et HA-E, l'effet du pH n'est presque pas perceptible à moins que nous fassions une comparaison au bout de 30 minutes de décantation.

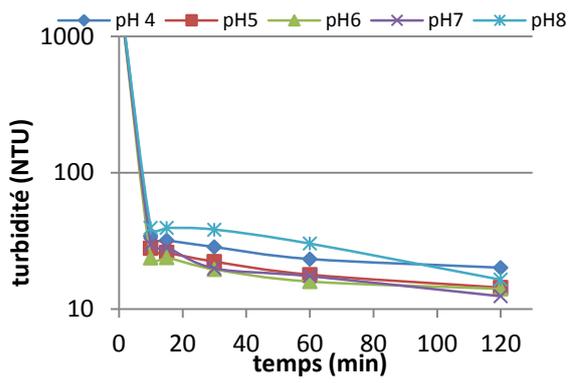
Le pH optimal pour une bonne coagulation floculation des suspensions d'hydroxyapatite est déduit après comparaison de la turbidité résiduelle au bout de 30 minutes de décantation (figure VII.1.13).

Ce pH optimal est de 6 pour l'HA-0, de 8 pour l'HA-D et de 7 pour le reste des échantillons. Or, pour faciliter le couplage entre les deux procédés, adsorption et coagulation floculation, il serait pratique de choisir un seul pH pour les deux étapes du traitement ; pour ceci, le pH 6 a été adopté, d'autant plus que les taux d'abattement engendrés par le pH 6 ne sont pas loin de ceux engendrés par les pH 7 et 8.

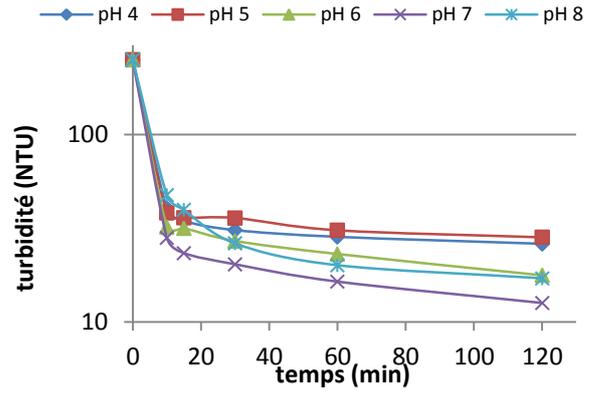
La turbidité résiduelle et le taux d'abattement pour chaque échantillon, dans les conditions optimales sont réunis dans le tableau VII.1.6.

Tableau VII.1.6 : Turbidités résiduelles et taux d'abattement pour chaque HA aux conditions optimales de coagulation-floculation (30 min de décantation)

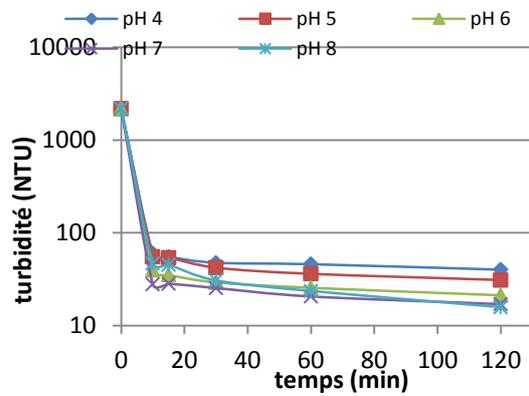
<i>Échantillon</i>	<i>Dose optimale (mg/250 ml)</i>	<i>pH optimal</i>	<i>Turbidité résiduelle (NTU)</i>	<i>Taux d'abattement (%)</i>
<i>HA-A</i>	0,05	7	27,07	91,90
<i>HA-0</i>	0,05	6	19,57	99,14
<i>HA-B</i>	0,2	7	29,24	98,65
<i>HA-C</i>	0,5	7	35,29	99,09
<i>HA-D</i>	0,5	8	47,97	99,19
<i>HA-E</i>	0,5	7	57	98,98



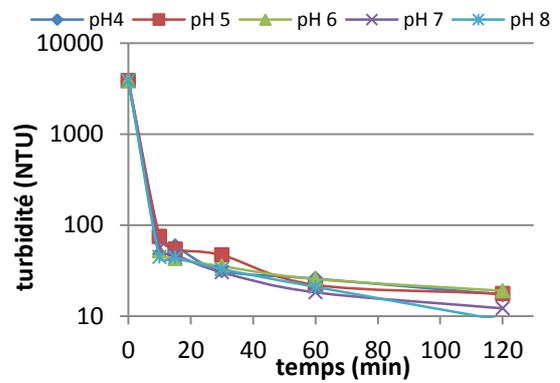
HA-0 (0,05 mg en chitosane)



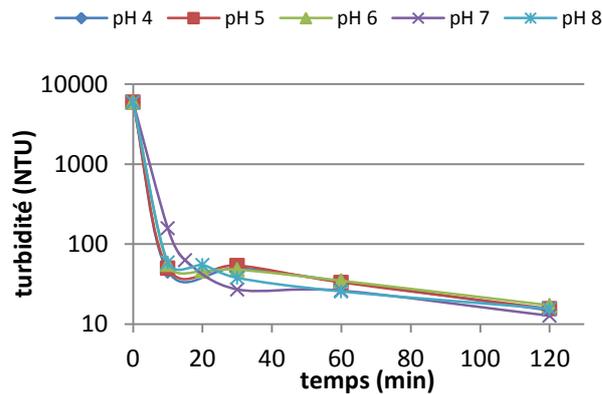
HA-A (0,05 mg en chitosane)



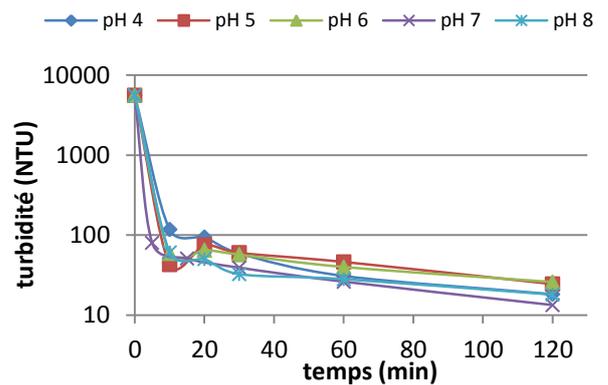
HA-B (0,2 mg en chitosane)



HA-C (0,5 mg en chitosane)



HA-D (0,5 mg en chitosane)



HA-E (0,5 mg en chitosane)

Figure VII.1.12: Cinétique de décantation des différentes suspensions d'hydroxyapatite après coagulation floculation à différents pH. Conditions opératoires : v1 (200rpm/3min), v2 (45rpm/20min), V=250 ml.

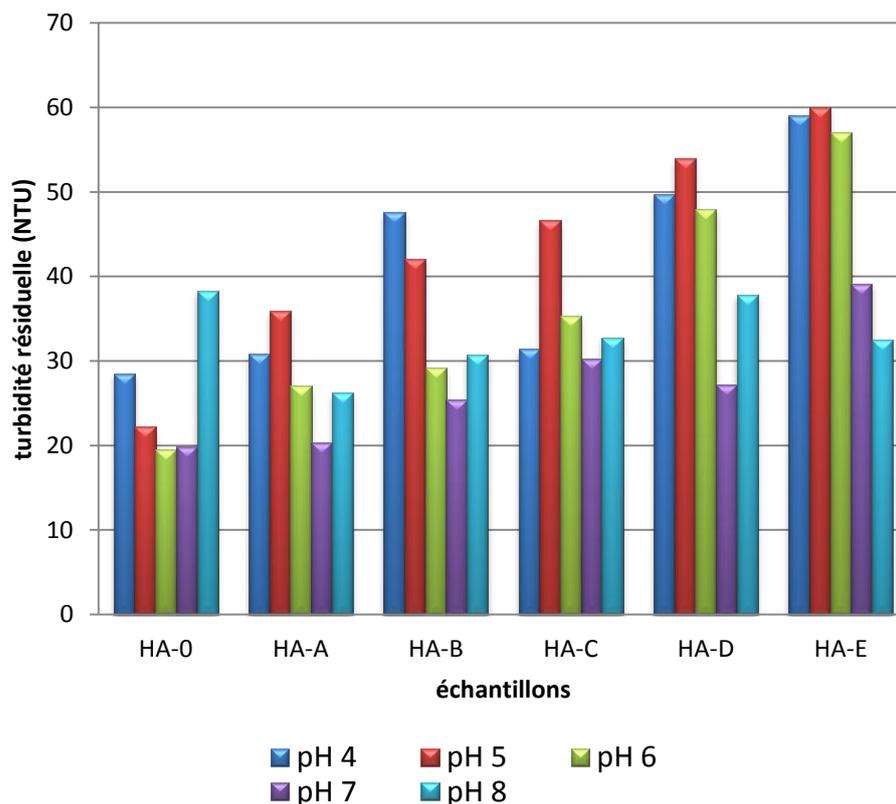


Figure VII.1.13: Turbidités résiduelles des différentes suspensions d'hydroxyapatite au bout de 30 minutes de décantation après coagulation floculation à différents pH. Conditions opératoires : v1 (200rpm/3min), v2 (45rpm/20min), V=250 ml.

VII.1.4 COUPLAGE : ADSORPTION- FLOCCULATION DES SUSPENSIONS TURBIDES D'HYDROXYAPATITES PAR LE CHITOSANE

La figure VII.1.14 montre les cinétiques de décantation après adsorption-floculation de Cu et Zn sur les différents échantillons d'hydroxyapatite.

Pour une meilleure comparaison, les turbidités résiduelles après coagulation-floculation de l'adsorbant seul, ou après adsorption floculation en présence des cations métalliques sont aussi présentées ; et ce après 30 minutes de décantation (la figure VII.1.15).

VII.1.4.1 Effet de la présence des cations métalliques sur la coagulation- floculation

De cette comparaison il apparait claire que l'existence d'un ion métallique dans la suspension d'hydroxyapatite, quel que soit sa granulométrie, n'affecte pas l'efficacité de floculation du chitosane. Au contraire, des valeurs de turbidités plus basses sont enregistrées avec tous les échantillons à l'exception de l'HA-0.

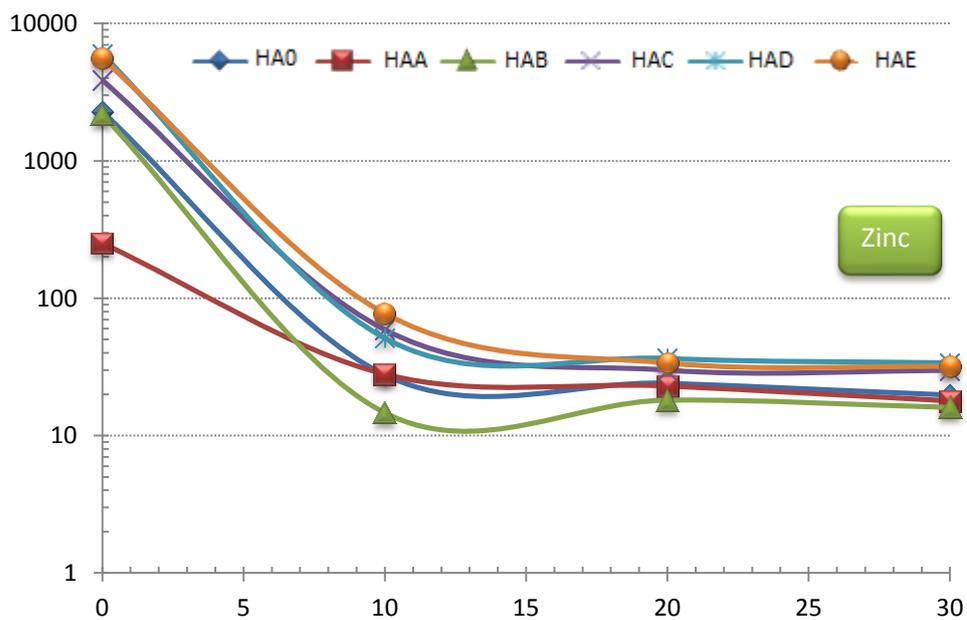
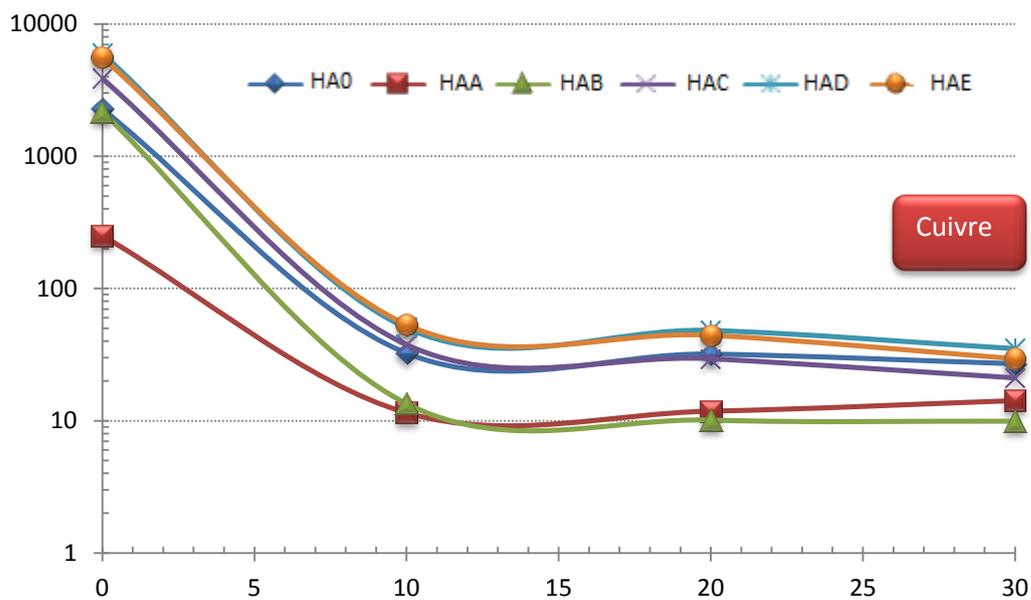


Figure VII.14: Cinétique de décantation des différents échantillons d'hydroxyapatite après Adsorption-floculation des cations métalliques Cu et Zn. Conditions opératoires : $C_0=100\text{mg/L}$; $C_A =3\text{g/L}$; $\text{pH}6$; chitosane aux doses optimales

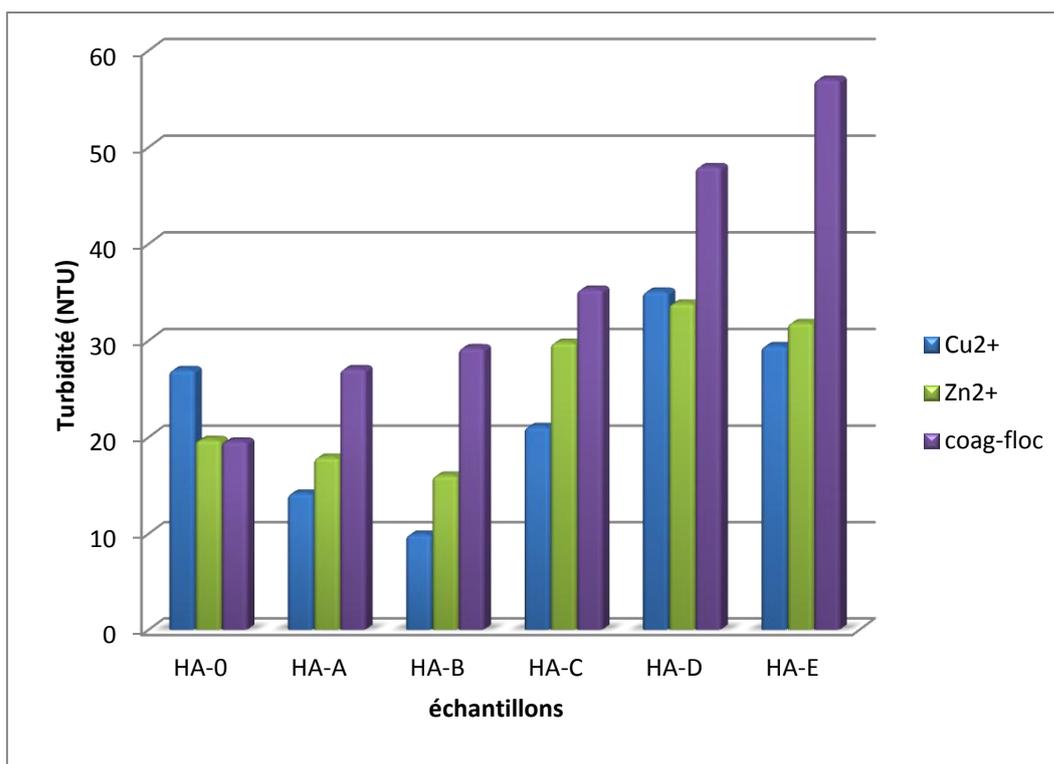


Figure VII.1.15: Turbidités résiduelles des différentes suspensions d'hydroxyapatite au bout de 30 minutes de décantation après coagulation floculation de l'adsorbant seul, ou après adsorption floculation de l'adsorbant en présence des métaux Cu et Zn.

Cette augmentation de l'efficacité du chitosane en présence des cations métalliques est due en partie à la contribution des cations à la compression de la double couche, et à la minimisation des forces répulsives par neutralisation de charges négatives (Shammas, 2005).

VII.1.4.2 Effet de la présence du chitosane sur l'adsorption des cations métalliques

En ce qui concerne l'efficacité des hydroxyapatites à adsorber les cations métalliques après 30 minutes seulement et en présence du chitosane, les mesures des concentrations résiduelles en fin de traitement (après 30 minutes de décantation) sont portées sur la figure VII.1.16, qui rappelle aussi des capacités maximales après adsorption seules (issues de la figure VII.1.7).

En analysant ces histogrammes, nous pouvons remarquer que l'adsorption des cations Cu²⁺ et Zn²⁺ est globalement affectée par la présence du chitosane, car dans tous les cas, les capacités d'adsorption après adsorption-floculation sont légèrement inférieures aux capacités d'adsorption après adsorption seule. Ceci est probablement dû au concours du chitosane sur les sites d'adsorption des cations métalliques. Ou encore à l'insuffisance du temps de contact choisi pour l'adsorption floculation (30 minutes) pour l'établissement

de l'équilibre d'adsorption. Néanmoins le procédé reste faisable et efficace et mérite d'être mis en valeur.

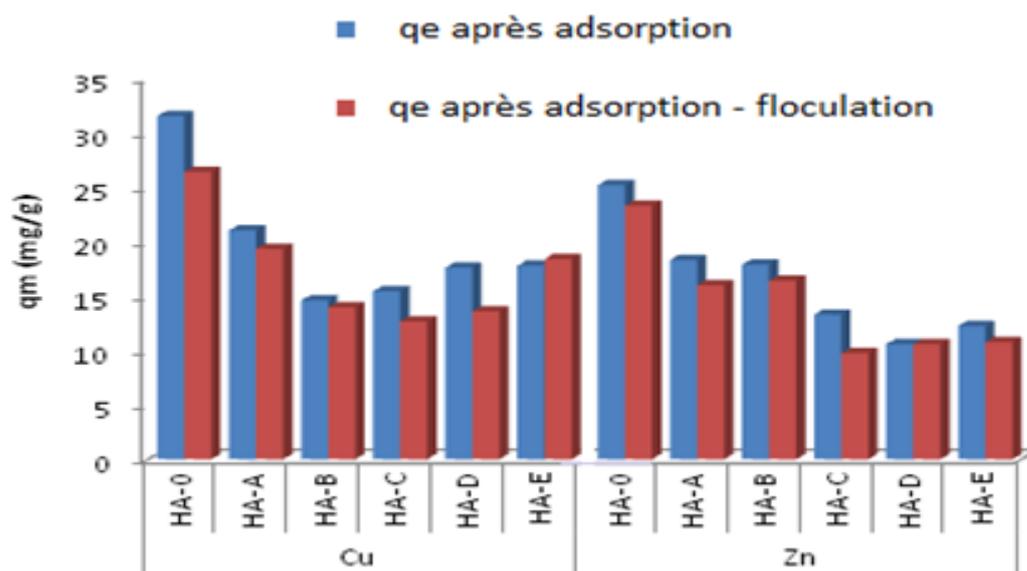


Figure VII.1.16 : Capacités d'adsorption des cations Cu^{2+} et Zn^{2+} après adsorption ou Adsorption floculation sur les échantillons d'hydroxyapatite. Conditions opératoires : $C_0 = 100\text{mg/l}$;

Conclusion

L'étude de l'adsorption du Cu et du Zn sur hydroxyapatite (échantillon HA-0) a montré son efficacité à éliminer 88 à 95 % de la charge initiale avec une cinétique relativement rapide.

La modélisation de la cinétique a révélée sa conformité au modèle cinétique du pseudo-second ordre. L'ordre décroissant des vitesses d'adsorption est $k_{2,\text{Cu}} > k_{2,\text{Zn}}$. Le mécanisme d'adsorption sur hydroxyapatite est un échange d'ion, avec comme cations échangeable Ca^{2+} et H^+ de la structure apatitique.

L'étude de l'effet du pH et celui de la concentration en adsorbant a donné comme résultats un pH optimal de 5 à 6 et une charge d'adsorbant optimale de 3 g/L.

L'étude de l'effet de la charge cationique initiale, et des isothermes d'adsorption des deux métaux sur les différentes fractions d'hydroxyapatite a révélé une bonne adsorption avec l'échantillon HA-0 ; avec des isothermes d'adsorption suivant le modèle de Langmuir.

L'utilisation du chitosane comme biofloculant accélère la sédimentation des hydroxyapatites et donne des résultats satisfaisants et qu'il n'influe pas sur leur rendement.

En fin ; les résultats de cette étude sont encourageants, et originaux, notamment qu'ils mettent un accent sur la valorisation des déchets pour la préservation de l'environnement. Comme perspective, nous incitons les prochaines études, 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.

VII.2. ADSORPTION DES IONS Cu^{2+} ET Zn^{2+} SUR BENTONITE MODIFIEE

VII.2.1 CINETIQUE D'ADSORPTION

La figure VII.2. 1 montre l'évolution de la capacité d'adsorption des ions métalliques au cours du temps. Pour le cuivre, plus de 90% de la charge initiale est adsorbée au bout de 50 minutes, ce qui correspond à une capacité d'adsorption de 22,4 mg/g. Cependant, l'adsorption du zinc par le même échantillon est relativement lente et peu efficace, car 60 minutes de contact n'engendre qu'un taux d'élimination de 54,4% et une capacité d'adsorption de 20,6 mg de Zn/g. Les valeurs des capacités d'adsorption à l'équilibre sont portées dans le tableau VII.2.1.

L'ordre de sélectivité de la bentonite sodique pour les deux métaux est donc $\text{Cu} > \text{Zn}$. Cette sélectivité pour les ions métalliques étudiés peut être justifiée par le fait que l'adsorption de l'ion métallique dans le solide est fonction du rayon ionique du soluté et de son électronégativité. Les rayons ioniques des deux métaux sont très proches, le zinc et le cuivre ont des rayons ioniques de 0,74 Å et 0,69 Å respectivement. Les électronégativités sont respectivement 1,65 ; 1,9 ces valeurs s'accordent avec le fait que Zn^{2+} soit le moins adsorbé (Smiciklas et al., 2008).

Tableau VII.2.1: Valeurs expérimentales –à l'équilibre- des capacités d'adsorption et des taux d'élimination par la bentonite sodique.

Adsorbant	Métal	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)	Taux d'élimination à l'équilibre (%)	Temps d'équilibre (min)
Na-Bt	Cu^{2+}	22,4	91,6	50
	Zn^{2+}	20,6	54,4	60

En parallèle à la cinétique d'adsorption, nous avons suivi l'évolution du pH des solutions au cours du temps du traitement (figure VI.3). On peut observer que l'adsorption des ions Cu et Zn sur bentonite sodique entraîne une légère augmentation du pH de la solution ; le pH se trouve ainsi élevé de 6 à 6,4. Cette augmentation est due au

pouvoir tampon de la bentonite étudiée qui fait augmenter le pH vers son pH de point de charge nulle (6,4). Elle peut aussi être due à l'échange des métaux alcalins et alcalino-terreux de la bentonite contre les ions métalliques en solution (Kaya & Oren, 2005).

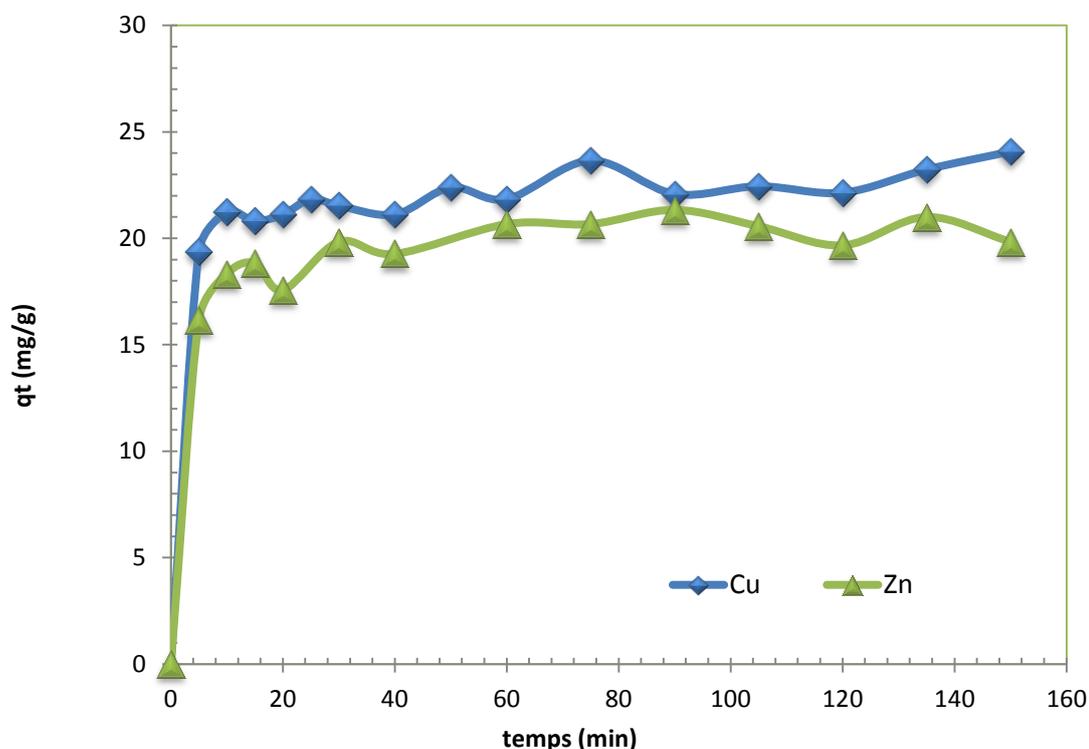


Figure VII.2.1: Cinétique de co-adsorption du Cu et Zn sur bentonite
Conditions opératoires : pH 6 ; $C_0 = 100$ mg/L, $C_A = 3$ g/L

VII.2.2 MODELISATION DE LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION

Pour déterminer les constantes de vitesses d'adsorption, les données cinétiques sont analysées en utilisant deux modèles établis (Ho & McKay, 1998), à savoir le modèle du pseudo-premier ordre proposé par Lagergren s'écrivant:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - k_1 \cdot \frac{t}{2.303} \quad (\text{éq VII.8})$$

et celui du pseudo-second ordre de Ho et Mc Kay qui s'écrit:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{éq VII.9})$$

Le modèle le plus représentatif des données est choisi sur la base du coefficient de corrélation R^2 .

Comme il est montré dans le tableau V.2.2 et la figure V.2.2, le modèle cinétique du pseudo-second ordre convient très bien à l'adsorption des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} sur la bentonite. Les constantes de vitesse d'adsorption sont ainsi 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) grâce à la formule :

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \text{ (écVII.10)}$$

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 VII.2.2

Tableau VII.2.2 : 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	$q_{e \text{ cal}}$	R^2	k_2	$q_{e \text{ cal}}$	h
Cu^{2+}	0,6186	0,0608	/	0,9970	0,0176	23,47	9,70
Zn^{2+}	0,564	0,0343	/	0,9972	0,0411	20,58	17,39

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre nous a aussi permis de déduire la valeur théorique de la capacité d'adsorption ($q_{e \text{ cal}}$) dans chaque cas (Tableau VII.2.2) ; ces valeurs calculées sont très proches aux valeurs expérimentales ce qui confirme l'adéquation du modèle aux résultats expérimentaux.

La comparaison des résultats de l'étude cinétique avec des travaux antérieurs est faite sur le tableau VII.2.3, il apparaît que la capacité d'adsorption de notre bentonite est moyenne.

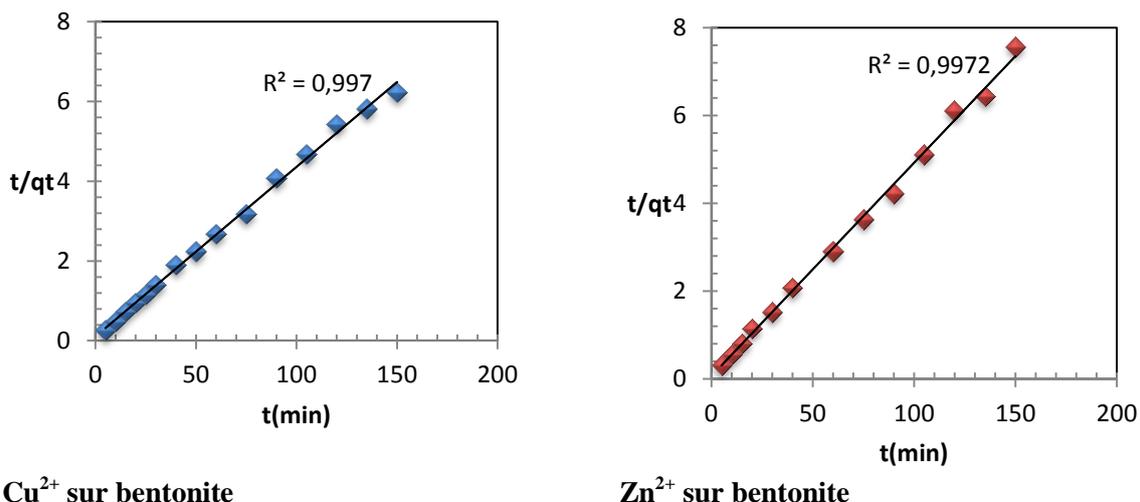


Figure VII.2.2 : Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre aux résultats des cinétiques d'adsorption du Cu^{2+} et du Zn^{2+} sur la bentonite sodique.

Tableau VII.2.3 : Comparaison des résultats de l'étude cinétique avec des travaux antérieurs.

	q_e (mg/g)	k_2	h	Références
Cu^{2+}	17,65	0,02589	8,06	(Liu et al., 2006)
	21,72	0,1513	71,24	(Liu et al., 2006)
	40,99	0,0609	/	(Erdem et al., 2009)
	22,4	0,0176	9,70	Présente étude
Zn^{2+}	54	ND	ND	(Kaya & Ören, 2005)
	15	ND	ND	(Kubilay et al., 2007)
	20,6	0,0411	17,39	Présente étude

VII.2.3 Effet du pH de la solution sur l'adsorption

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

L'adsorption des deux ions métalliques sur bentonite sodique à différents pH est montrée sur la figure VII.2.3.

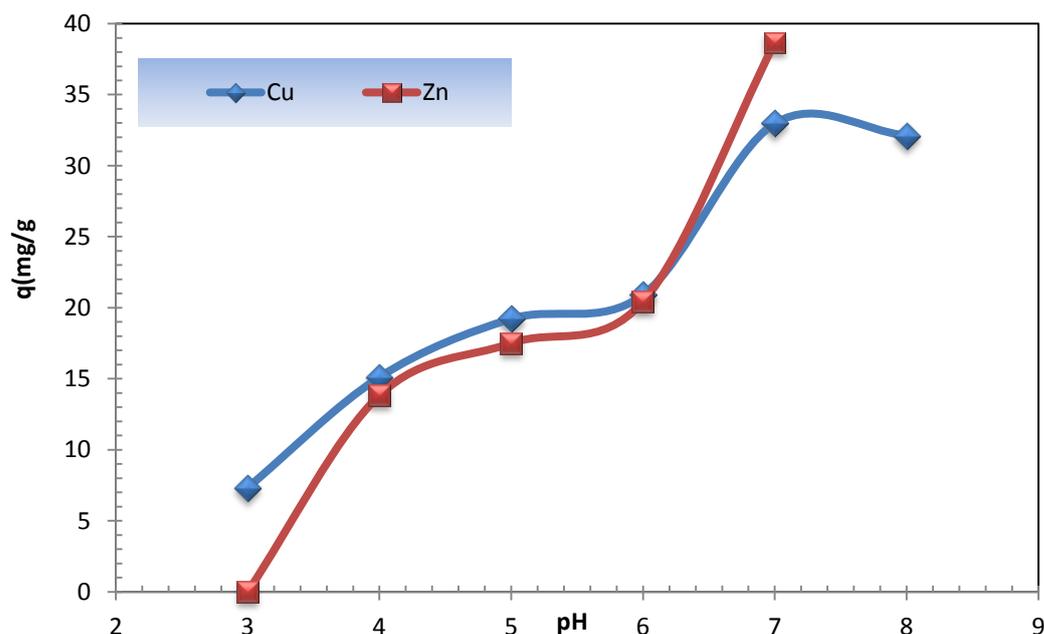


Figure VII.2.3 : Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du Cu et du Zn sur bentonite. Conditions opératoires: $t=120$ min, $C_A= 3$ g/L $C_0: 100$ mg/L

Nous remarquons que la capacité d'adsorption du matériau augmente d'autant plus que le pH augmente. Ce comportement est reproduit par les deux métaux. Ainsi, à pH acide = 3, l'adsorption est trop faible (de 0 et 7 mg/g), elle augmente avec l'élévation du pH jusqu'à atteindre, à pH 6, les valeurs de 20,4 et 20,4 mg/g respectivement pour les deux métaux.

La faible capacité d'adsorption de la bentonite à pH = 3 peut être expliquée par les charges positives qu'elle porte à ce pH. Ainsi elle n'a pas le pouvoir d'attraction électrostatique pour piéger les cations métalliques. En plus, l'effet compétiteur des H^+ présents dans la solution acide, joue aussi son rôle ; ces ions hydroniums sont donc plus adsorbés que les ions métalliques vu leurs grande mobilité.

Aux pH légèrement acides (allant de 4 à 6), l'adsorption est plus prononcée, le mécanisme impliqué dans cette gamme de pH est un échange d'ion qui se fait entre les cations métalliques et les cations Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} localisés dans les sites d'échange de la bentonite (Kaya & Ören, 2005).

L'élimination presque totale des ions Cu et Zn est obtenue à pH 7 et 8 ; elle est notamment due à l'hydrolyse et la précipitation de ces métaux à ces pH.

VII.2.4 EFFET DE LA CHARGE INITIALE ET MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

L'étude de l'effet de la charge initiale permet de déduire l'efficacité du présent système d'adsorption avec des effluents de concentrations variables. En plus, elle permettra l'étude du mécanisme mis en jeu à travers les différentes isothermes d'adsorption.

Le suivi de l'effet de la charge initiale montre que la capacité d'adsorption à l'équilibre augmente avec la croissance de la charge initiale en métaux lourds, cette augmentation se finisse quand la bentonite atteint sa capacité maximale d'adsorption et est devient saturée par le métal adsorbé. En fait, à de faibles concentrations initiales, les sites d'adsorption au niveau de la bentonite sont vacants et ont tendance à fixer d'avantage d'ions métalliques ; le palier caractérisant la capacité maximale d'adsorption, est généralement atteint à partir de la concentration initiale de 100 mg/L. Des expériences réalisées, les valeurs des capacités maximales d'adsorption obtenues sont respectivement de 23,5 pour le Cu et de 21,8 pour les Zn.

Les isothermes d'adsorption des ions Cu et Zn sur la bentonite sont présentés et portés sur la figure VII.2.4, qui décrit la relation entre la concentration du métal à l'équilibre dans la solution (C_e), et à la surface de la bentonite (q_e).

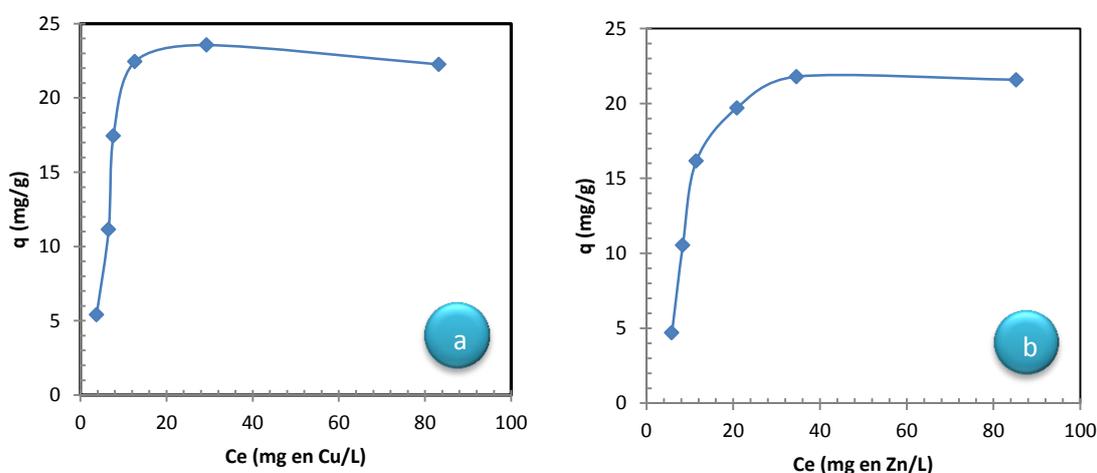


Figure VII.2.4 : Isothermes d'adsorption du Cu (a) et du Zn (b) sur la bentonite.
Conditions opératoires: $t=120$ min, pHi 6, $C_A = 3g/L$

Afin de déterminer le mécanisme impliqué dans l'adsorption, et les paramètres d'adsorption, nous avons appliqué à ces données d'équilibre deux modèles (Roque-Malherbe, 2007) :

- Le modèle de Freundlich avec sa forme linéaire s'écrit :

$$\ln(q_e) = \ln k_F + n_F \cdot \ln C_e \quad (\text{éq VII.11})$$

- Et celui de Langmuir avec sa forme linéaire s'écrit :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L} \quad (\text{éq VII.12})$$

D'après les coefficients de corrélations (Tableau N° VII.2.4), nous observons que le modèle de Langmuir est le plus conforme aux données expérimentales d'équilibre, et ce quel que soit le couple adsorbant-adsorbat étudié. Le mécanisme impliqué serait donc une adsorption en monocouche qui mette en jeu des sites identiques et indépendants, en nombre limité (Do, 1998).

De surcroît, nous avons déterminé les paramètres de Langmuir à savoir q_m et K_L ; et déterminé aussi le facteur de séparation R_L pour les deux concentrations extrêmes 20 et 150 mg/L (tableau VII.2.4). Les résultats montrent des facteurs de séparation compris entre 0 et 1, ce qui démontre que le procédé d'adsorption des métaux Cu, et Zn sur la bentonite, dans la gamme de concentration allant de 20 à 150 mg/L, y est favorable. Les capacités maximales d'adsorption déduites du modèle de Langmuir sont généralement en concordance avec les capacités déduites expérimentalement.

Tableau VII.2.4 : Coefficients de corrélation et paramètres d'adsorption déduits du modèle de Langmuir après adsorption du Cu et du Zn sur la bentonite.

		Modèle de Langmuir			Modèle de Freunlich		
		R^2	q_m	K_L	$R_{L(20)}$	$R_{L(150)}$	R^2
<i>Na-Bt</i>	Cu^{2+}	0.9865	23.31	0.3654	0.1204	0.0179	0.5725
	Zn^{2+}	0.9359	25.58	0.0824	0.3777	0.0749	0.6485

VII.2.5 OPTIMISATION DE LA COAGULATION FLOCCULATION

VII.2.5.1 La décantation naturelle de la bentonite

Le suivi de la cinétique de décantation de la bentonite en fonction du temps est montré sur la figure VII.2. 5, qui présente l'évolution du taux d'abattement de la turbidité en fonction du temps.

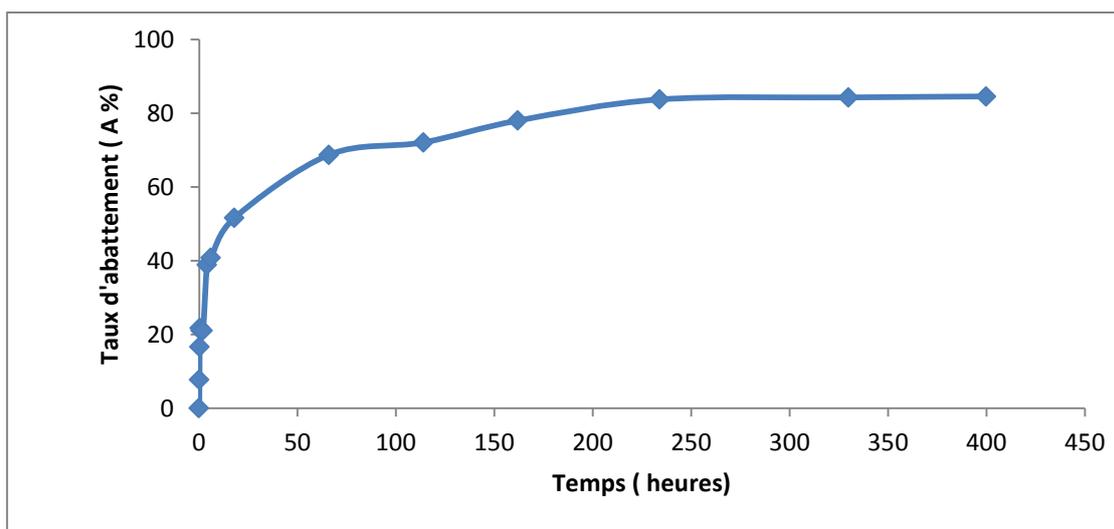


Figure VII.2.5 : Cinétique de décantation naturelle de la bentonite. Conditions opératoires donnant le taux d'abattement en fonction du temps. $C_A = 3\text{g/l}$. $T_0 = 1100\text{ NTU}$

La figure VII.2.5 montre que la clarification de la bentonite est un processus lent, elle atteint que 84% du taux d'abattement pendant 400 heures (17 jours).

VII.2.5.2. Effet de la dose du chitosane

L'effet de la dose du chitosane sur la suspension de bentonite est étudié en ajustant le pH de la suspension à 7 avant chaque test. Les résultats sont représentés sur la figure VII.2.6.

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 faisable avec le chitosane comme coagulant. La turbidité résultante au bout de 2 heures de décantation varie entre 9,7 à 700 NTU tous dépend 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, ainsi l'abattement est de l'ordre de 99,11% à 96,53% respectivement. Une très bonne élimination de la turbidité est observée avec des doses de chitosane se situant entre 0,25 et 0,50 mg.

Pour déduire la dose optimale en chitosane, la présentation des turbidités des suspensions après 30 minutes de décantation à différentes doses est montrée sur la figure VII.2.7.

Nous remarquons pour la suspension que la turbidité résiduelle diffère selon la quantité de chitosane ajoutée. Ainsi, pour des doses trop faibles 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 même charge 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. Ainsi, cette dose a été adoptée dans l'étude de l'effet du pH.

VII.2.5.3.APPROCHE DU MECANISME IMPLIQUE DANS LA COAGULATION/FLOCCULATION

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).

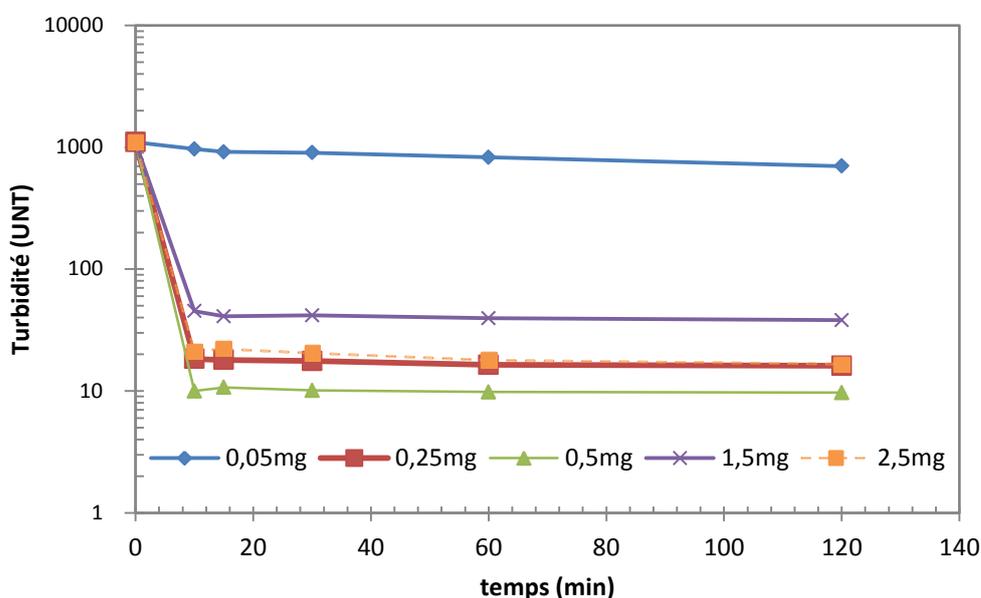


Figure VII.2.6 : Cinétique de décantation d'une suspension de bentonite après coagulation floculation par différentes doses de chitosane. Condition opératoire : pH=7, $m_A=750$ mg v_1 (200 rpm/3min, v_2 (40rpm/20min), $V=250$ ml $T_0=1100$ NTU.

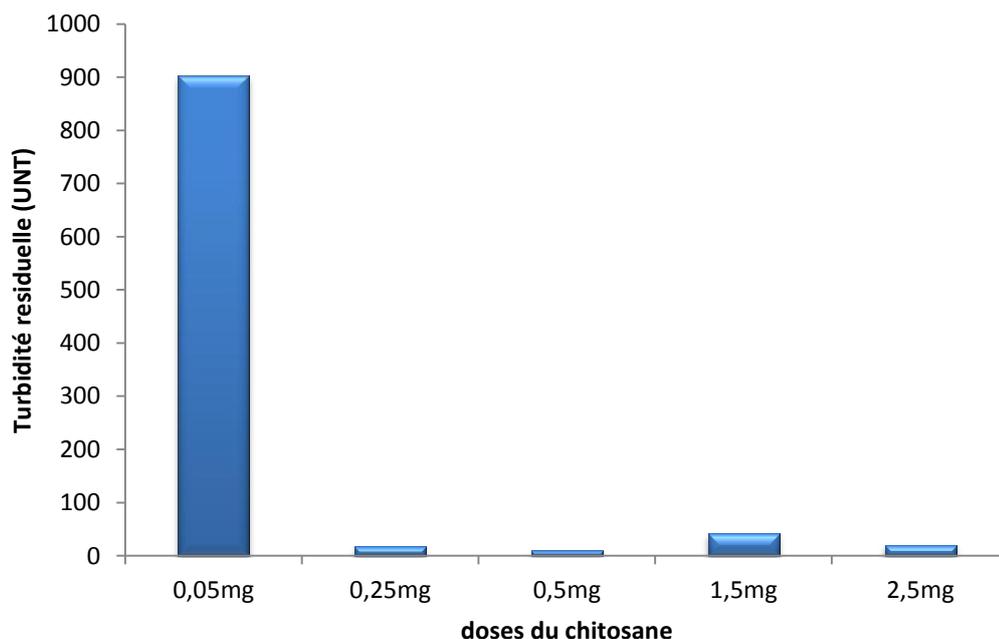


Figure VII.2.7: Turbidités résiduelles des suspensions de bentonite au bout de 30 minutes de décantation après coagulation-floculation par différentes doses de chitosane
Condition opératoires : pH 7,1 (200 rpm/3min, v_2 (40rpm/20min), V=250ml $T_0= 1100$ NTU.

VII.2.5.4. 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 VII.2. 8. 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 VII.2.9).Ainsi, on remarque à première vue que le pH optimal est entre 6,5 et 7.

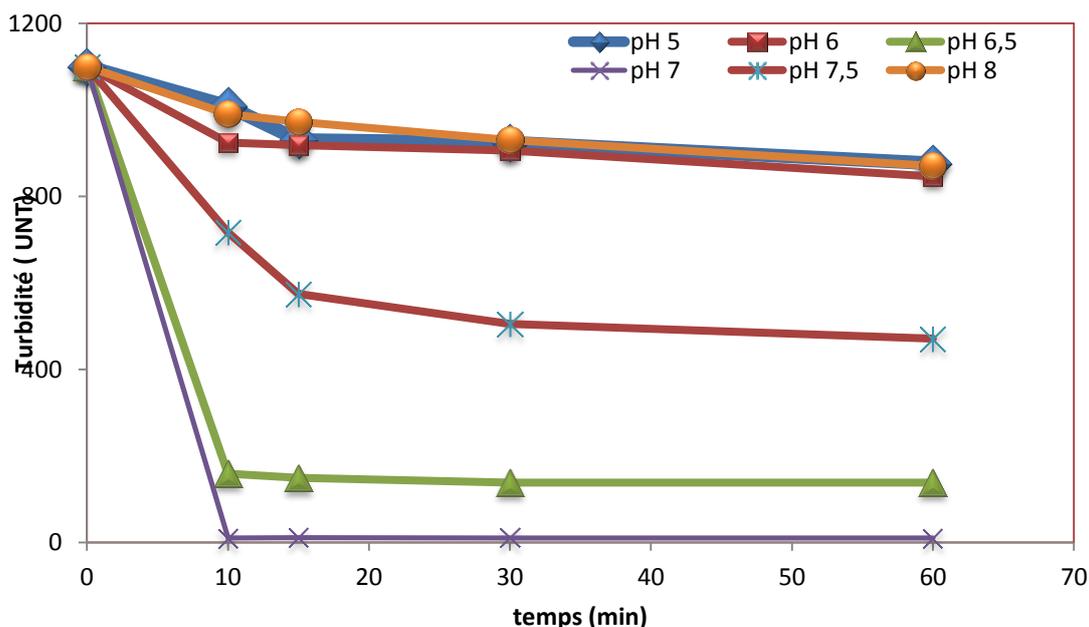


Figure VII.2.8 : Cinétique de décantation des suspensions de bentonite après Coagulation-floculation à différents pH. Conditions opératoires : v_1 (200 rpm/3min, v_2 (40rpm/20min), $V=250ml$ $T_0= 1100$ NTU

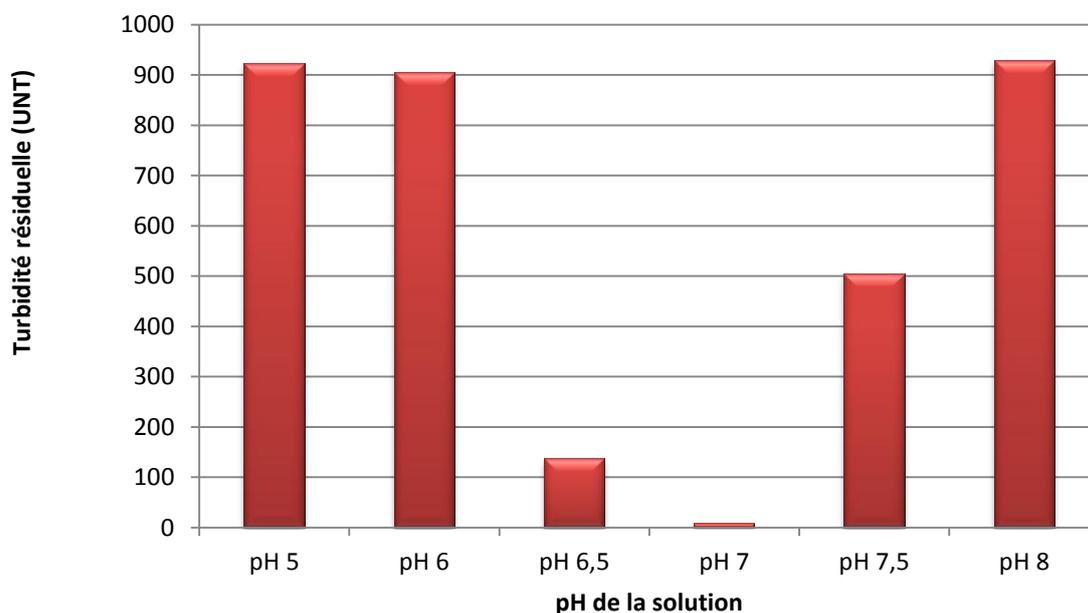


Figure VII.2.9: Turbidités résiduelles des suspensions de bentonite au bout de 30 minutes de décantation après coagulation-floculation à différents pH (Conditions opératoires : v_1 (200 rpm/3min, v_2 (40rpm/20min), $V=250ml$ $T_0= 1100$ NTU)

Ces résultats confirment que le mécanisme impliqué dans la coagulation-floculation de système bentonite-chitosane est en majeure partie imputable à une adsorption par formation des liaisons de coordinations entre les groupements aminés ($-NH_2$) du chitosane et les cations métalliques interfoliaires de la bentonite (Pusino et al., 1987) cité par (Crini et al., 2009) ; et ce par le fait qu'à un pH 7 les groupement cationiques ($-NH_3^+$) se transforment par déprotonation en groupement aminés ($-NH_2$) à raison que le pKa du chitosane (chit D7-T35) est égale à 6,14.

VII.2.6 COUPLAGE ADSORPTION-FLOCCULATION DES SUSPENSIONS TURBIDES DE LA BENTONITE

VII. 2.6.1 Effet de la présence des cations métalliques sur la coagulation-floculation

La figure VII.2.10 montre la cinétique de décantation de la bentonite après adsorption du , Cu et Zn. 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 en figure VI.2.11.

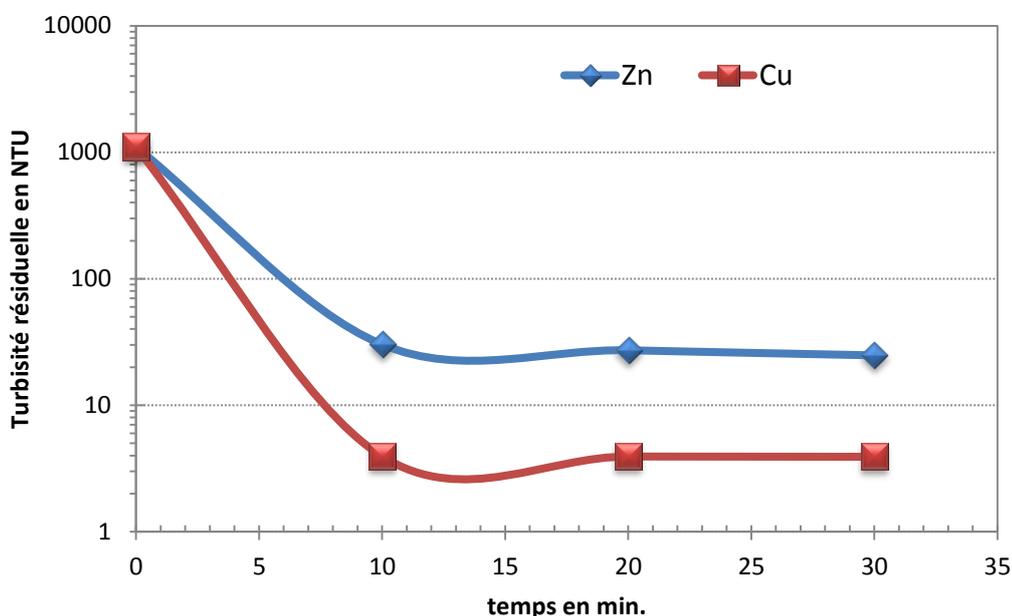


Figure VII.2.10 : Cinétique de décantation des suspensions de bentonite après adsorption-floculation des cations métalliques Zn et Cu (Conditions opératoires : $C_0= 80\text{mg/L}$, $C_A = 3\text{g/L}$, pH 7, $C_{\text{chitosane}}= 2\text{mg/L}$, $T_0=1100\text{ NTU}$.)

D'après les résultats illustrés dans les figure VII.10 et VII.11, nous constatons que la présence des ions de cuivre avec les suspensions du bentonite, n'affecte pas l'efficacité de floculation du chitosane. Au contraire, des valeurs de turbidités plus basses sont enregistrées. Par contre la présence d'ions de zinc avec la bentonite affecte légèrement l'efficacité de floculation de chitosane.

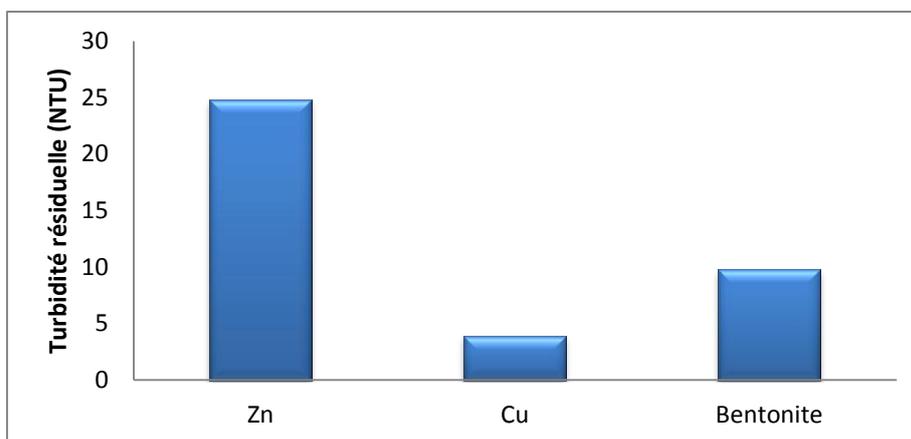


Figure VII.2.11 : Turbidités résiduelles au bout de 30 minutes de décantation de bentonite seule et après adsorption-floculation des suspensions de bentonite en présence des ions métalliques

. VII.2.7. 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 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 VII.2.12.

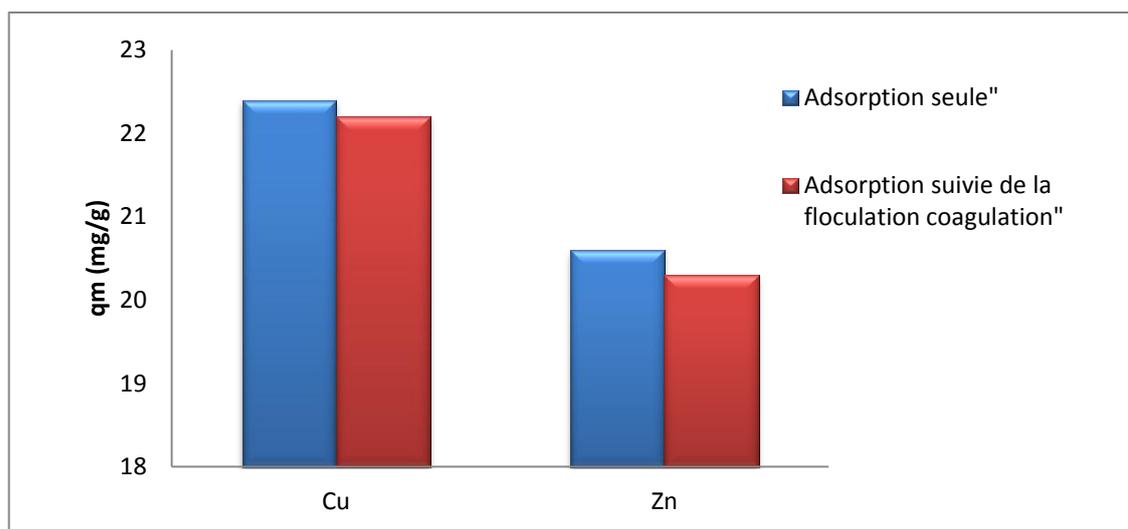


Figure VII.2.12: Capacités d'adsorption des cations métalliques Cu et Zn après adsorption et après adsorption-floculation sur la bentonite.

Conditions opératoires : $C_0 = 80 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7$, $C_A = 3 \text{ g/L}$.

Toutefois, nous remarquons que l'adsorption de Zn est 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.

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 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 sur la bentonite [(Pusino et al.,1987) cité par (Crini et al., 2009) Maria Lourdes et al (2011), Tania Chatterjee et al (2009), Cybelle et al (2011)]

Conclusion

Nous avons étudié dans cet article la faisabilité de l'adsorption des cations Cu (II) et Zn (II) sur une bentonite sodique que nous avons obtenue par modification de la bentonite algérienne de Maghnia.

Notre adsorbant a montré son efficacité à éliminer 91,5 et 54,5 % de la charge initiale en Cu et en Zn respectivement avec une cinétique relativement rapide.

La modélisation de la cinétique a révélé sa conformité au modèle cinétique du pseudo-second ordre. L'ordre décroissant des vitesses d'adsorption est $k_{2,Zn} > k_{2,Cu}$

L'étude de l'effet du pH et celui de la concentration en adsorbant a donné comme résultats un pH optimal de 6 et une charge optimale d'adsorbant de 3 g/L.

L'étude de l'effet de la charge cationique initiale, et des isothermes d'adsorption des métaux Cu et Zn sur la bentonite a révélé une bonne adsorption avec des isothermes d'adsorption suivant le modèle de Langmuir.

Donc, la bentonite étudiée peut jouer le rôle de matrice d'adsorption ou de confinement pour les cations métalliques existant dans les eaux contaminées ou dans le sol, reste que des études de faisabilité avec des effluents réels doivent être conduites pour une application industrielle.

Toutefois l'utilisation de chitosane comme biofloculant influe légèrement les capacités d'adsorption de la bentonite (une légère diminution de sa capacité d'adsorption) mais par contre il accélère la décantation de celle-ci.

CONCLUSION GENERALE

La pollution provoquée par l'urbanisation, due à la croissance rapide de la population sur notre planète, la concentration industrielle et l'agriculture, ne peut être résorbée par les processus naturels d'autoépuration. Elle perturbe les cycles biochimiques et géochimiques de la planète. La pollution n'est que la face cachée, ou plutôt ignorée, de la production, qu'il s'agisse des rejets accompagnant tout processus industriel ou de la destination des produits après consommation. Actuellement, les sources de pollution sont les combustibles fossiles utilisés pour la production de l'énergie, les rejets des industries chimiques et agro-alimentaires, l'usage intensif d'engrais chimiques et d'insecticides en agriculture.

A travers notre étude bibliographique, nous pouvons dire que l'eau est la matière la plus importante pour l'existence de l'homme (l'eau c'est la vie). Elle est indispensable pour la survie et le développement de la société moderne. L'effet de la pollution diminue considérablement les quantités des eaux potables existantes dans le monde. Elle sature aussi les capacités d'auto-épuration. La dépollution de ces quantités énormes d'eau est quasiment impossible, de point de vue économique. C'est pour cette raison qu'il faut agir avant leur contamination. Cela veut dire qu'il faut penser aux traitements des eaux rejetées par ces industries polluantes ainsi que les eaux usées urbaines.

En Algérie, la protection de l'environnement, en particulier les sources d'eaux potables, est absente dans notre comportement. Qu'il soit à l'échelle individuelle ou industrielle. On constate souvent l'absence des stations d'épuration des rejets industriels, et même quand elles existent elles ne fonctionnent pas totalement. Les déversements arbitraires, l'absence de normes dans les rejets industriels ou urbains. Ceux-ci provoquent des situations catastrophiques (décès, maladies chroniques, toxicité,...), dégradation de l'environnement (déséquilibre écologique).

Vu la situation alarmante que vit l'Algérie : manque d'eau potable (la pluviométrie diminue de plus en plus), sécheresse chronique, les autorités du pays doivent imposer des normes sévères, qui rentreront dans le cadre d'ordonner ce qui est désordonné, dans la protection de l'environnement.

L'absence d'une gestion technique urbaine liée à la protection de l'environnement rend le traitement des eaux urbaines, par les simples procédés de traitement biologique, plus compliqué par la présence en amont des stations de traitement des eaux urbaines des poches des petites et moyennes entreprises. On se croit qu'on traite uniquement des eaux urbaines mais on réalité on est en face des eaux usées contenant des métaux lourds provenant de ces sites industriels. Les centres d'enfouissement technique non dotées des stations de traitement des lixiviats pourront aussi être une source de contamination.

La gestion et le contrôle des eaux usées urbaines et industrielles et aussi les lixiviats pourront réduire considérablement la contamination de nos ressources en eau potable par un traitement in situ de leurs rejets. Ceci pourra réduire la propagation de la contamination qui pourra préserver nos ressources, réduira les coûts de traitement des eaux potables et préservera la santé humaine et l'équilibre de notre écosystème.

Dans le but de porter une contribution à protection de l'environnement en général et au traitement des eaux en particulier que nous avons orienté ce travail vers la fixation des métaux lourds (Cu^{2+} et Zn^{2+}) à l'état ionique par des supports minéraux disponibles ou synthétisés par des méthodes écologiques (hydroxyapatite et bentonite sodique), à l'état fin (à l'état micromètre), suivi de l'utilisation d'un biopolymère comme biofloculant (chitosane) synthétisé, à température 20°C et 35 °C, à partir de la biomasse marine (chitine) pour accélérer la sédimentation de ces supports.

La première partie de notre travail a consisté à la synthèse de chitosane à partir de la chitine issue de la biomasse marine (les carapaces de crevettes). A cet effet nous avons pu suivre la cinétique de la désacétylation à deux températures différentes 20 °C et 35 °C (ce choix a été fait par rapport aux moyennes approximatives de températures d'hiver et d'été du climat de bassin méditerranéen), pendant 35 jours. La désacétylation a été faite dans un milieu fortement alcalin à 40 % du poids de NaOH. Ces conditions de désacétylation de températures et de concentration de la solution alcaline ont été optimisées d'une manière à réduire les dépenses d'énergie et les quantités de réactifs en respectant l'environnement contrairement à ce qui se fait habituellement (températures entre 120 -140 °C et à 45 % du poids de NaOH).

L'optimisation de ces conditions de synthèse nous ont permis aussi d'obtenir des chitosanes, à température 35 °C, dont le DDA a atteint 89% et un P M de 387 KDA en 7 jours pour atteindre 99% de DDA et un PM de 170 KDA en 35 jours. Par contre, à la température de 20 °C, on a obtenu des chitosanes qu'à partir de 14 ème jours dont le DDA est de 54% et un PM de 514 KDA pour atteindre un DDA de 88% et un PM de 206 KDA. Ces PM élevés des chitosanes obtenus en fonction du temps sont dus aux températures de l'hydrolyse, qui sont pas trop agressives ce qui gardent la confirmation du polymère (les cassures au niveau de la chaîne de polymère sont minimales). Les résultats obtenus dans cette première partie sont justifiés par différentes méthodes de l'analyse élémentaire (méthodes de dosages et calculs de viscosités) au analyse plus poussées (FT-IR, RMN ^{13}C et ATG/DSC).

La deuxième partie consiste à élaborer des supports minéraux d'hydroxyles apatites à différentes tailles de l'ordre de quelques micromètres et sur la bentonite sodique. A cet effet nous avons pu obtenir des différentes fractions de particules d'hydroxyapatite à différentes tailles grâce à la technique de sédimentation des suspensions en fonction de la taille des particules. La caractérisation de ces supports a été faite par le granulomètre laser et aussi par FT-IR.

La troisième partie est l'étude de fixation des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} sur ces des différentes fractions de tailles d'HA et Bt-Na. Les résultats montrent que les taux d'élimination sont assez encourageants. Les capacités d'adsorption de l'hydroxyapatite à l'équilibre sont de 31,4 mg/g pour le cuivre et 28,9 mg/g pour zinc correspondant aux taux d'élimination à l'équilibre dépassent 94% pour le cuivre et 89% pour le zinc. Par contre les capacités d'adsorption de la bentonite sodique à l'équilibre sont de 21,4 mg/g pour le cuivre et 20,6 mg/g pour le zinc correspondant aux taux d'élimination à l'équilibre qui dépassent 91% pour le cuivre et 54% pour le zinc. La modélisation de la cinétique a révélée sa conformité au modèle cinétique du pseudo-second ordre. Le mécanisme d'adsorption sur hydroxyapatite est un échange d'ion, avec comme cations échangeable Ca^{2+} et H^+ de la structure apatitique. Et celui sur bentonite est aussi un échange d'ions alcalins et alcalino-terreux contre les ions métalliques en solution.

L'étude de l'effet du pH et celui de la concentration en adsorbant a donné comme résultats un pH optimal de 5 à 6 et une charge d'adsorbant optimale de 3 g/l et ce pour les deux adsorbants.

Enfin la dernière partie de ce travail est l'utilisation de chitosane comme biofloculant dans le but d'améliorer le temps de décantation des ces adsorbants (qui sont à l'état micromètre). A cet effet nous pu suivre la décantation naturelle de ces adsorbants. Les résultats montrent qu'est un processus lent car un abattement de Le suivi de la décantation naturelle a démontré que le processus est lent, car un abattement de la turbidité de 98% n'est atteint qu'au bout de 6 heures de décantation pour l'hydroxyapatite et 17 jours pour la bentonite. L'ajout de chitosane a amélioré d'une manière exponentielle la sédimentation des fractions d'hydroxyapatite et de la bentonite sodique.

- Une très bonne efficacité est montrée par le chitosane pour éliminer la turbidité des différents échantillons d'hydroxyapatite de différentes fractions et la bentoite. Le taux d'élimination au bout de 30 minutes de décantation excède dans tous les cas plus de 98%.

- L'étude de l'effet de la dose du chitosane et l'effet du pH sur la coagulation-floculation a montré des doses optimales allant 0,2 à 2 mg de chitosane/l ; et des pH optimaux entre 6 et 7.

- Le couplage entre l'adsorption et la coagulation-floculation a prouvé aussi l'efficacité de cette dernière, même en présence des cations métalliques, la turbidité résiduelle va de 10 à 40 NTU, soit plus de 99% d'abattement.

On peut dire que les résultats de notre étude peuvent être qualifiés de très importants, encourageants, et originaux, notamment qu'ils mettent un accent sur la valorisation des déchets pour la préservation de l'environnement.

Les résultats des essais de coagulation floculation avec les eaux brutes de la station d'épuration de Taksebt et la comparaison de taux d'abattement entre le floculant habituellement utilisé et les chitosanes que nous avons synthétisés sont encourageants. ils sont plus rentables.

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.

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE

- Abo-Farha, S.A., Abdel-Aal, A.Y., Ashourb, I.A., Garamon, S.E., 2009. Removal of some heavy metal cations by synthetic resin purolite C100, *J. Hazard. Mater.*, 169 , 190-194
- Adel Benchabane, 2006. Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères. Effets de l'ajout de polymères. Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur - Strasbourg I.
- Agoubordea, L., Navia, R., 2009. Heavy metals retention capacity of a non-conventional sorbent developed from a mixture of industrial and agricultural wastes. *J. Hazard. Mater.*, 167 , 536-54
- Ahmad, A.L., Ooi, B.S., 2010. A study on acid reclamation and copper recovery using low pressure nanofiltration membrane, *Chem. Eng. J.*, 56, 257-263.
- Ahn, C.K. , Park, D., Woo, S.H. , Park ,J.M., 2009. Removal of cationic heavy metal from aqueous solution by activated carbon impregnated with anionic surfactants, *J. Hazard. Mater.*, 164 , 1130-1136
- Aissa, A., Debbabi, M., Gruselle, M., Thouvenot, R., Flambard, A., Patrick, G., et al, 2009. Sorption of tartrate ions to lanthanum (III)-modified calcium fluor- and hydroxyapatite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 330, 20-28.
- Ajjabi, L.C., Chouba, L., 2009. Biosorption of Cu^{2+} and Zn^{2+} from aqueous solutions by dried marine green macroalga *Chaetomorpha linum*, *J. Environ. Manage.*, 90 , 3485-3489
- Aksu, Z., Balibek, E., 2007. Chromium(VI) biosorption by dried *Rhizopus arrhizus*: effect of salt (NaCl) concentration on equilibrium and kinetic parameters, *J. Hazard. Mater.*, 145 , 210-220
- Alemdar, A., Oztekin, N., Gungor, N., Ece, Ö.I., Erim, F.B., 2005. Effects of polyethyleneimine adsorption on rheology of bentonite suspensions. *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 28, No. 3, 287-291
- Al-Jlil, S.A., Alsewailam, F.D., 2009. Saudi Arabian clays for lead removal in wastewater, *Appl. Clay Sci.*, 42, 671-674
- Alloway, B.J. , Ayres, D.C., 1997. *Chemical Principles of Environmental Pollution*. Blackie Academic and Profesional, an imprint of Chapman and Hall, London, 394.
- Alvarez, M.T., Crespo, C., Mattiasson, B., 2007. Precipitation of Zn(II), Cu(II) and Pb(II) at bench-scale using biogenic hydrogen sulfide from the utilization of volatile fatty acids, *Chemosphere*, 66, 1677-1683.
- Alyüz, B. Veli, S., 2009. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins, *J. Hazard. Mater.*, 167, 482-488
- Aman , T., Kazi, A.A., Sabri, M.U., Bano, Q., 2008. Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper(II) from waste water/industrial effluent, *Colloid Surf.*, 63, 116-121
- Amini, M., Younesi, H., Bahramifar, N., 2009. Statistical modeling and optimization of the cadmium biosorption process in an aqueous solution using *Aspergillus niger*, *Colloid Surf.*, 337 , 67-73
- Amudaa, O.S., Adelowa, F.E., Ologunde, M.O., 2009. Kinetics and equilibrium studies of adsorption of chromium(VI) ion from industrial wastewater using *Chrysophyllum albidum* (Sapotaceae) seed shells

- Anonyme, 2007. Britannica Encyclopedia. Sociedad Comercial y Editorial santiago Ltda., Lima, 2800 .
- Apiratikul, R., Pavasant, P., 2008. Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*, Bioresour. Technol., 99, 2766-2777
- Apiratikul, R., Pavasant, P., 2008. Sorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} using modified zeolite from coal fly ash, Chem. Eng. J., 144, 245-258
- Argun, M.E., 2008. Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: kinetics and thermodynamics, J. Hazard. Mater., 150, 587-595
- Aroua, M.K., Zuki, F.M., Sulaiman, N.M., 2007. Removal of chromium ions from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration, J. Hazard. Mater., 147, 752-758
- Athanasiadis, K., Helmreich, B., 2005. Influence of chemical conditioning on the ion exchange capacity and on kinetic of zinc uptake by clinoptilolite, Water Res., 39, 1527-1532
- Auboiroux, M., 1998. "Affinité de différents cations métalliques (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{1+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) pour une montmorillonite calcique. Expérimentation et applications.," Thèse de l'Université de d'Orléans.
- Babel, S., Kurniawan, T.A., 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, J. Hazard. Mater., 97, 219-243
- Bacquet, M., Martel, B., Morcellet, M., Benabadi, K.I., Medjahed, K., Mansri, A., Meniai, A.H., Lehocine, A.B., 2004. Adsorption of poly(4-vinylpyridine) onto bentonites. Mater. Lett. 58, 455-459.
- Bahadir, T., Bakan, G., Altas L., Buyukgungor, H., 2007. The investigation of lead removal by biosorption: an application at storage battery industry wastewaters, Enzym. Micro. Technol., 41, 98-102
- Barakat, M.A., Schmidt, E., 2010. Polymer-enhanced ultrafiltration process for heavy metals removal from industrial wastewater, Desalination, 256, 90-93
- Barczak, M., Skwarek, E., Janusz, W., Dąbrowski, A., Pikus, S., 2010. Functionalized SBA-15 organosilicas as sorbents of zinc(II) ions. Applied surface science, vol.256, Iss17, 5370-5375.
- Bayramoğlu, G., Arica, M.Y., 2008. Removal of heavy mercury(II), cadmium(II) and zinc(II) metal ions by live and heat inactivated *Lentinus edodes* pellets, Chem. Eng. J., 143, 133-140
- Bechade. E., 2008. Nouveaux Matériaux de Structure Apatite : Synthèse, Structure et Mécanismes de Conduction Ionique. Thèse de doctorats 2008. Université de Limoges.
- Belkacem, M., Khodir, M., Abdelkrim, S., 2008. Treatment characteristics of textile wastewater and removal of heavy metals using the electroflotation technique, Desalination, 228, 245-254
- 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.
- Berber-Mendoza, M.S., Leyva-Ramos, R., Alonso-Davila, P., Fuentes-Rubio, L., Guerrero-Coronado, R.M., 2006. Comparison of isotherms for the ion exchange of Pb(II) from aqueous solution onto homoionic clinoptilolite, J. Colloid Interface Sci., 301, 40-45

- Bernard, L., Freche. M., Lacout, J.L., Biscans, B., 2000. Modeling of the dissolution of calcium hydroxide in the preparation of hydroxyapatite by neutralization. *Chemical Engineering Science* 55, 5683-5692.
- Betancur, M., Bonelli, P.R., Velásquez, J.A., Cukierman, A.L., 2009. Potentiality of lignin from the Kraft pulping process for removal of trace nickel from wastewater: effect of demineralization, *Bioresour. Technol.*, 100, 1130-1137
- Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S., 2008. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 140, 114-131
- Blackwell J., 1973. Chitin in: *Biopolymers*. Walton AG, Blackwell J, eds. New York: Academic Press, 474.
- Blue, L.Y., Van Aelstyn, M.A., Matlock, M., Atwood, D.A., 2008. Low-level mercury removal from groundwater using a synthetic chelating ligand, *Water Res.*, 42, 2025-2028
- Borba, C.E., Guirardello, R., Silva, E.A., Veit, M.T., Tavares, C.R.G., 2006. Removal of nickel(II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: experimental and theoretical breakthrough curves, *Biochem. Eng. J.*, 30, 184-191
- Bouras Omar, 2003. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat de l'université de Limoges.
- Bradl, H.B., 2005. *Interface science and technology: Heavy metals in the environment* (Vol. 6). ELSEVIER.
- Brasse, G., *Fibres optiques nanostructurées par voies sol-gel dans le système Silice-Zircone dopé terre rare : Élaboration, caractérisation microstructurale et étude des propriétés de luminescence*. Thèse de doctorat (2009). Université de LIMOGES.
- Bratskaya, S.Y., Pestov, A.V., Yatluk, Y.G., Avramenko, V.A., 2009. Heavy metals removal by flocculation/precipitation using *N*-(2-carboxyethyl)chitosans, *Colloid Surf.*, 339, 140-144
- Callender, E., 2003. Heavy Metals in the Environment-Historical Trends. In: B.S. Lollar (Ed.), *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 67-105
- Camarilloa, R., Llanos, J., García-Fernández, L., Pérez, Á., Cañizares, P., 2010. Treatment of copper (II)-loaded aqueous nitrate solutions by polymer enhanced ultrafiltration and electrodeposition, *Sep. Purif. Technol.*, 70, 320-328
- Capponi, F., Sartori, M., Souza, M.L., Rubio, J., 2006. Modified column flotation of adsorbing iron hydroxide colloidal precipitates, *Int. J. Miner. Process*, 79, 167-173
- Casqueira, R.G., Torem, M.L., Kohler, H.M., 2006. The removal of zinc from liquid streams by electroflotation, *Miner. Eng.*, 19, 1388-1392
- Caufrier, F., Martinou, A., Dupont, C., Bouriotis, V., 2003. Carbohydrate esterase family 4 enzymes: substrate specificity. *Carbohydr. Res.* 338, 687-692.
- Cazenave, A. and Nerem, S. 2002. Redistributing earth's mass. *Science*, 297, 783-784.
- Chaabane, T., Taha, S., Taleb Ahmed, M., Maachi, R., Dorange, G., 2006. Removal of copper from industrial effluent using a spiral wound module – film theory and hydrodynamic approach, *Desalination*, 200, 403-405
- Chang, A.C., Granato, T.C. et Page, A.L., 1992. A methodology for establishing phytotoxicity criteria for chromium, copper, nickel, and zinc in agricultural land

- application of municipal sewage sludges. *Journal of Environmental Quality*, 21(4): 521-536.
- Chang, J.H., Ellis, A.V., Yan, C.T., Tung, C.H., 2009. The electrochemical phenomena and kinetics of EDTA-copper wastewater reclamation by electrodeposition and ultrasound, *Sep. Purif. Technol.*, 68,216-221
 - Chang, Q., Wang, G., 2007. Study on the macromolecular coagulant PEX which traps heavy metals, *Chem. Eng. Sci.*, 62, 4636-4643,
 - Chang, Q., Zhang M., Wang, J.X., 2009. Removal of Cu^{2+} and turbidity from wastewater by mercaptoacetyl chitosan, *J. Hazard. Mater.*, 169, 621-625
 - Charerntanyarak, L., 1999. Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation, *Wat. Sci. Technol.*, 39, 135-138
 - Chem, S., Wang, Y.J., 2001. *Polym Sci* 82, 2414.
 - Chen, C., Wang, J.L., 2008. Removal of Pb^{2+} , Ag^+ , Cs^+ and Sr^{2+} from aqueous solution by brewery's waste biomass, *J. Hazard. Mater.*, 151, 65-70
 - Chen, C.L., Hu, J., Shao, D.D., Li, J.X., Wang, X.K., 2009. Adsorption behavior of multiwall carbon nanotube/iron oxide magnetic composites for Ni(II) and Sr(II), *J. Hazard. Mater.*, 164, 923-928
 - Chen, G.H., 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol.*, 38, 11-41
 - Chen, L., Chen, D., Wu, C., 2003. A new approach for the flocculation mechanisms of chitosan. *Journal polymer and environnement* 11, 87-92.
 - Chen, Q.Y., Luo, Z., Hills, C., Xue, G., Tyrer, M., 2009. Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide, *Water Res.*, 43, 2605-2614
 - Chen, X., Wright, J.V., Conca, J.L., 1997. Evaluation of heavy metal remediation using mineral apatite. *Water, Air, and Soil Pollution* (98), 57-78.
 - Chris M. Lim, Michael A., Cater Julian, F.B. Mercer, Sharon La Fontaine, 2006. Copper-dependent interaction of glutaredoxin with the N termini of the copper-ATPases (ATP7A and ATP7B) defective in Menkes and Wilson diseases. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, Volume 348, Issue 2, 22, 428-436.
 - Cifuentes, L., García, I., Arriagada, P., Casas, J.M., 2009. The use of electrodialysis for metal separation and water recovery from $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Fe}$ solutions, *Sep. Purif. Technol.*, 68 , 105-108
 - Cojocar, C., Diaconu, M., Cretescu, I., Savić, J., Vasić, V., 2009. Biosorption of copper(II) ions from aqua solutions using dried yeast biomass, *Colloid Surf.*, 335, 181-188
 - Corami, A., Mignardi, S. & Ferrini, V., 2007. Copper and zinc decontamination from single- and binary-metal solutions using hydroxyapatite. *Journal of Hazardous Materials* 146, 164-170.
 - 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.
 - 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.

- Cséfalvay, E., Pauer, V., Mizsey, P., 2009. Recovery of copper from process waters by nanofiltration and reverse osmosis, *Desalination*, 240, 132-142
- Cybelle Morales Futralan, Chi-Chuan Kan, Maria Lourdes Dalida, Kuo-Jung Hsien, Chelo Pascua, and Meng-Wei Wan, 2011. Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite. *Carbohydrate Polymers* 83, 528-536.
- Danisa, U., Aydiner, C., 2009. Investigation of process performance and fouling mechanisms in micellar-enhanced ultrafiltration of nickel-contaminated waters, *J. Hazard. Mater.*, 162, 577-587
- 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.
- Degremont, 1989. *Mémento technique de l'eau* (éd. 9). Paris, France: Lavoisier.
- Demirbas, A., 2008. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials* (157), 220-229.
- Deng, L.P., Su, Y.Y., Su, H., Wang, X.T., Zhu X.B., 2007. Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis*, *J. Hazard. Mater.*, 143, 220-225
- Deptula, A., Olczak, T., Lada, W., et al., 1994. Preparation of calcium phosphate powders by water extraction variant of sol-gel process, *Hydroxyapatite and Related Compounds*, 263-271.
- Dialynas, E., Diamadopoulos, E., 2009. Integration of a membrane bioreactor coupled with reverse osmosis for advanced treatment of municipal wastewater, *Desalination*, 238, 302-311
- Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F., Rivera-Utrilla, J., Sanchez-Polob, M., 2007. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review, *J. Environ. Manage.*, 85, 833-846.
- Dimovic, S., Smiciklas, I., Plecas, I., Antonovic, D., & Mitric, M., 2009. Comparative study of differently treated animal bones for Co²⁺ removal. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 279-287
- Do, D.D., 1998. Adsorption analysis: Equilibria and kinetics. Imperial College Press.
- Dordick, J.S., 1998. Trends biotechnol 10 (1992) 287], [Kaplan, D.L., Dordick, J.S., Gross, R.A., Swift, G. Enzymes in Polymer synthesis in : ACSsymposium series, Gross, R.A., Kaplan, D.,L., Swift, G., eds. Washington, DC: ACS 684, 2-16.
- Doula, M.K., 2009. Simultaneous removal of Cu, Mn and Zn from drinking water with the use of clinoptilolite and its Fe-modified form, *Water Res.*, 43, 3659-3672
- Doula, M.K., Dimirkou, A., 2008. Use of an iron-overexchanged clinoptilolite for the removal of Cu²⁺ ions from heavily contaminated drinking water samples, *J. Hazard. Mater.*, 151, 738-745
- Duan, J.C., Lu, Q., Chen, R.W., Duan, Y.Q., Wang, L.F., Gao, L., Pan, S.Y., 2010. Synthesis of a novel flocculant on the basis of crosslinked Konjac glucomannan-graft-polyacrylamide-co-sodium xanthate and its application in removal of Cu²⁺ ion, *Carbohydr. Polym.*, 80, 436-441
- El-Batouti, M., Sadek, O., Assaad, F.F, 2003. «Kinetics and Thermodynamics Studies of Copper Exchange on Na-montmorillonite Clay Mineral». *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 259, 223-227.

- Eichert, D., Drouet, C., Sfihia, H., Rey, C., & Combes, C., 2009. *Nanocrystalline apatite-based biomaterials*. Nova Science Publishers.
- El Samrani, A.G., Lartiges, B.S., Villiéras, F., 2008. Chemical coagulation of combined sewer overflow: heavy metal removal and treatment optimization, *Water Res.*, 42, 951-960
- El-Sikaily, A., Nemr, A.E., Khaled, A., Abdelwehab, O., 2007. Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *Ulva lactuca* and its activated carbon, *J. Hazard. Mater.*, 148, 216-228
- Emsley, J., 1991. *The elements*. Oxford University Press-Clarendon Press, New York, 264 pp.
- Ennigrou, D.J., Gzara, L., Ben Romdhane, M.R., Dhahbi, M., 2009. Cadmium removal from aqueous solutions by polyelectrolyte enhanced ultrafiltration, *Desalination*, 246, 363-369
- Erikson, P., 1988. Nanofiltration extends the range of membrane filtration, *Environ. Prog.*, 7, 58-61
- Fellah, B.H., Layrolle, P., 2009. Sol-gel synthesis and characterization of macroporous calcium phosphate bioceramics containing microporosity. *Acta Biomateria* 5, 735-742.
- Feng, D., Aldrich, C., Tan, H., 2000. Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange, *Miner. Eng.*, 13, 623-642
- Ferella, F., Prisciandaro, M., Michelis, I.D., Veglio, F., 2007. Removal of heavy metals by surfactant-enhanced ultrafiltration from wastewaters, *Desalination*, 207, 125-133
- Fergusson, J. E., 1990. *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. Pergamon Press, Oxford, 614.
- Figoli, A., Cassano, A., Criscuoli, A., Mozumder, M.S.I., Uddin, M.T., Islam, M.A., Drioli, E., 2010. Influence of operating parameters on the arsenic removal by nanofiltration, *Water Res.*, 44, 97-104
- Foster, M., Petocz, P., Samman, S., 2010. Effects of zinc on plasma lipoprotein cholesterol concentrations in humans: A meta-analysis of randomised controlled trials. *Atherosclerosis* 210, 344-352.
- François Bouraud, 2011. Alumina contre aluminium et maladie d'Alzheimer. *La revue d'homéopathie*, Volume 2, issue 1, 12-16.
- Fu, F.L., Chen, R.M., Xiong, Y., 2006. Application of a novel strategy—coordination polymerization precipitation to the treatment of Cu²⁺-containing wastewaters, *Sep. Purif. Technol.*, 52, 388-393
- Gabr, R.M., Hassan, S.H.A., Shoreit, A.A.M., 2008. Biosorption of lead and nickel by living and non-living cells of *Pseudomonas aeruginosa* ASU 6a, *Int. Biodeterior. Biodegradation*, 62, 195-203
- Ghosh, P., Samanta, A.N., Ray, S., 2011. Reduction of COD and removal of Zn²⁺ from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation. *Desalination*, 266, 1, 213-217
- Gilmour, P.S., Abraham Nyska, Mette, C., Schladweiler, John K., McGee, J., Grace Wallenborn, Judy H., Richards, Urmila P., Kodavanti, 2006. Cardiovascular and blood coagulative effects of pulmonary zinc exposure. *Toxicology and Applied Pharmacology* 211, 41-52.
- Gilmour, P.S., Abraham Nyska, Mette C. Schladweiler, John K. McGee, J. Grace Wallenborn, Judy H. Richards, Urmila P. Kodavanti. 2006. Cardiovascular and blood

- coagulative effects of pulmonary zinc exposure. *Toxicology and Applied Pharmacology* 211 , 41 - 52
- Giordano, P.M., Mortvedt, J.J. et Mays, D.A., 1975. Effect of municipal wastes on crop yields and uptake of heavy metals. *Journal of Environmental Quality*, 4(3): 394-399
 - Gode, F., Pehlivan, E., 2006. Removal of chromium (III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: the effect of pH, time, metal concentration and temperature, *J. Hazard. Mater.*, 136, 330-337
 - González-Muñoz, M.J., Rodríguez, M.A., Luquea, S., Álvarez J.R., 2006. Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration, *Desalination*, 200 , 742-744
 - Gu, X.Y., Evans, L.J., 2008. Surface complexation modelling of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) adsorption onto kaolinite, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72, 267-276
 - Guibal, E., Roussy, J., 2007. Coagulation and flocculation of dye-containing solutions using chitosan. *React. Funct. Polym.* 67(1) 33-42
 - Guo, M.X., Qiu, G.N., Song, W.P., 2010. Poultry litter-based activated carbon for removing heavy metal ions in water, *Waste Manage.*, 30, 308-315
 - Guo, Z.R., Zhang, G.M., Fang, J.D., Dou, X.D. 2006. Enhanced chromium recovery from tanning wastewater, *J. Clean. Prod.*, 14, 75-79
 - Gupta, K.C., Jabrail, F.H., 2006. Effects of degree of deacetylation and Cross-linking on physical characteristics, Swelling and release behavior of chitosan microspheres. *Carbohydrate Polymers* 66, 43-54.
 - Hadioui, M., 2007. *Synthèse d'hydroxyapatite et de silices greffées pour l'élimination des métaux toxiques en solution aqueuse. Thèse de doctorat de Toulouse III.*
 - Hammarstrom, J.M., Seal II, R.R., Meier, A.L. et Kornfeld, J.M., 2005. Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments. *Chemical Geology* ,215 , 407- 431
 - Hankins, N.P., Lu, N., Hila, N., 2006. Enhanced removal of heavy metal ions bound to humic acid by polyelectrolyte flocculation, *Sep. Purif. Technol.*, 51, 48-56
 - Hayek, E. and Newesely, H., 1963. "Pentacalciummonohydroxyorthophosphate," *Inorg. Synth.*, 7, 63.
 - Heidmann, I., Calmano, W., 2008. Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) and Cr(VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation *J. Hazard. Mater.*, 152, 934-941
 - Heras, A., Rodriguez, N.M., Ramos, V.M., 2001. *Cerbohydr polym* 44, 1.
 - Heredia, J.B., Martín, J.S., 2009. Removing heavy metals from polluted surface water with a tannin-based flocculant agent *J. Hazard. Mater.*, 165, 1215-1218
 - Heux, L.J., Brugnerotto, J., Desbrieres, J.M-F., Versali, M-F and M. Rinaudo. Solid State NMR for Determination of Degree of Acetylation of Chitin and Chitosan. *Biomacromolecules*, 1, 746-751.
 - Hidouri, M., Bouzouita, K., Aissa, A., Debbabi, M., 2004. Etude structural des fluorapatites contenant du magnésium en substitution. *C. R. Chimie* 7, 699-705.
 - Hinesly, T.D., Jones, R.L., Ziegler, E.L. et Tyler, J.J., 1977. Effects of annual and accumulative applications of sewage sludge on assimilation of zinc and cadmium by corn (*Zea mays* L.). *Environmental Science and Technology*, 11(2): 182-188.
 - Ho, Y.S., & McKay, G., 1998. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans IChemE* , 76 (Part B).

- Horowitz, A., 1985. A primer on Trace Metal Sediment Chemistry, United States Geological Survey
- Huang, G.M., Zeng, C.F., Zhou, X., Li, L.J., Shi, S.B. He., 2010. Adsorption of surfactant micelles and Cd²⁺/Zn²⁺ in micellar-enhanced ultrafiltration J. Hazard. Mater., 183, 287-293
- Hudson, S.M., Jenkins, D.W., 2003. Chitin and Chitisan in: EPST. Mark HF, ed. New York: Wiley, 569.
- Huisman, J.L., Schouten, G., Schultz, C., 2006. Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry Hydrometallurgy, 83, 106-113
- Hurlbut Jr., C.S. et Klein, C., 1982. Manual de Mineralogía de Dana. Editorial Reverté, Barcelona, 564 pp.
- Inglezakis, V.J., Grigoropoulou H.P., 2003. Modeling of ion exchange of Pb²⁺ in fixed beds of clinoptilolite Microporous Mesoporous Mater., 61, 273-282
- Inglezakis, V.J., Stylianou, M.A., Gkantzou, D., Loizidou, M.D., 2007. Removal of Pb(II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents, Desalination, 210, 248-256
- Ipek, U., 2005. Removal of Ni(II) and Zn(II) from an aqueous solution by reverse osmosis Desalination, 174, 161-169
- Issabayeva, G., Aroua, M.K., Sulaiman, N.M., 2006. Electrodeposition of copper and lead on palm shell activated carbon in a flow-through electrolytic cell Desalination, 194, 192-201
- Jai, P.H., Wook, J.S., Kyu, Y.J., Gil, K.B., Mok, L.S., 2007. Removal of heavy metals using waste eggshell J. Environ. Sci., 19, 1436-1441
- Jambor, J.L., Nordstrom, D.K. et Alpers, C.N., 2000. Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation. In: C.N. Alpers, J.L. Jambor et D.K. Nordstrom (Eds.), Sulfate Minerals - Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Mineralogical Society of America, Washington, D. C., pp. 303-350.
- Jayakumar R., Reis, R.L., Mano, J.F., 2006. Mat Sci Forum 514-516, 1015.
- Jayakumar. R., Prabakaran. M., Reis. R.L., Mano. J.F., 2005. Graft copolymerized chitosan—present status and applications. Carbohydrate Polymers, 62, 142-158
- Jiang, M.Q., Jin, X.Y., Lu, X.Q., Chen, Z.L., 2010. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay Desalination, 252, 33-39
- Johnson. F.O., Gilbreath, E.T., Ogden, L., Graham, T.C., Gorham, S., 2011. Reproductive and developmental toxicities of zinc supplemented rats. Reproductive Toxicology 31, 134-143.
- Jung, B.O., Kim, C.H., Choi, K.S., Lee, Y.M., Kim, J.J., 1999. J Appl polym Sci 72, 713.
- Jusoh, A., Shiung, L.S., Ali, N., Noor, M.J.M.M., 2007. A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead Desalination, 206, 9-16
- Kabata-Pendias, A. and Pendias, H., 2001. Trace elements in soils and plants. CRC Press, London.
- Kabbashi, N.A., Atieh, M.A., Al-Mamun, A., Mirghami, M.E.S., Alam, M.D.Z., Yahya, N., 2009. Kinetic adsorption of application of carbon nanotubes for Pb(II) removal from aqueous solution J. Environ. Sci., 21, 539-544
- Kabdaşlı, I., Arslan, T., Ölmez-Hancı, T., Arslan-Alaton, I., Tünay, O., 2009. Complexing agent and heavy metal removals from metal plating effluent by electrocoagulation with stainless steel electrodes J. Hazard. Mater., 165, 838-845

- Kaczala, F., Marques, M., Hogland, W., 2009. Lead and vanadium removal from a real industrial wastewater by gravitational settling/sedimentation and sorption onto *Pinus sylvestris* sawdust
- Kanae Matsuzaki, 2011. Validation trial of Japan's zinc water quality standard for aquatic life using field data *Ecotoxicology and Environmental Safety* 74, 1808-1823.
- Kandah, M.I., Meunier, J.L., 2007. Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes *J. Hazard. Mater.*, 146, 283-288
- Kang, K.C., Kim, S.S., Choi, J.W., Kwon, S.H., 2008. Sorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} onto acid- and base-pretreated granular activated carbon and activated carbon fiber samples *J. Ind. Eng. Chem.*, 14, 131-135
- Kang, S.Y., Lee, J.U., Moon, S.H., Kim, K.W., 2004. Competitive adsorption characteristics of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater *Chemosphere*, 56, 141-147
- Karimi, L., Salem, A., 2011. The role of bentonite particule size distribution on kinetic of cation exchange capacity. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 17, Issue 1, 25 January 2011, 90-95.
- Karl H. Summera, Josef Lichtmaneggera, Nathan Bandowb, Don W. Choib, Alan A. DiSpirito, Bernhard Michalke, 2011. The biogenic methanobactin is an effective chelator for copper in a rat model for Wilson disease. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 25, 36-41.
- 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.
- Kaya, A., & Ören, A.H., 2005. Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, B125, 183-189.
- Khelifa, A., Moulay, S., Naceur, A.W., 2005. Treatment of metal finishing effluents by the electroflotation technique, *Desalination*, 181, 27-33
- Khezami, L., Capart, R., 2005. Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: kinetic and equilibrium studies, *J. Hazard. Mater.*, 123, 223-231
- Kim, K.-W. & Kang, S.-Y., 2006. Bacterial Biosorption of Trace Elements. Dans T. e. environment. Taylor & Francis.
- Kohler, S.J., Cubillas, P., Rodriguez-Blanco, J.D., Bauer, C., Prieto, M., 2007. Removal of cadmium from wastewaters by aragonite shells and the influence of other divalent cations, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 112-118
- Kongsricharoen, N., Polprasert, C., 1995. Electrochemical precipitation of chromium (Cr^{6+}) from an electroplating wastewater, *Wat. Sci. Technol.*, 31, 109-117
- Kongsuwan, A., Patnukao, P., Pavasant, P., 2009. Binary component sorption of $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Pb}(\text{II})$ with activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn bark, *J. Ind. Eng. Chem.*, 15, 465-470
- Koomen, I., Mc Grath, S.P. et Giller, K.E., 1990. Mycorrhizal infection of clover is delayed in soils contaminated with heavy metals from past sewage sludge applications. *Soil Biology & Biochemistry*, 22: 871-873.
- Korus, I., Loska, K., 2009. Removal of $\text{Cr}(\text{III})$ and $\text{Cr}(\text{VI})$ ions from aqueous solutions by means of polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration, *Desalination*, 247, 390-395
- Kozaki, T., H., Sato, S., Sato and H., Ohashi, 1999. "Diffusion mechanism of cesium ions in compacted montmorillonite" *Engineering Geology* 54, 223-230.
- Ku, Y., Jung, I.L., 2001. Photocatalytic reduction of $\text{Cr}(\text{VI})$ in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide, *Water Res.*, 35, 135-142

- Kumar, G., Smith, P.J., Payne, G.F., 1999. *Biotechnol Bioeng* 63, 154.
- Kuo, C.Y., Lin, H.Y., 2009. Adsorption of aqueous cadmium (II) onto modified multi-walled carbon nanotubes following microwave/chemical treatment, *Desalination*, 249,792-796
- Kuo-Shien, H., Wei, J., 2007. Dans CC. « Effect of pretreatment with low molecular weight chitosan on the dyeability of cotton Fabrics ». *Res J Textile Apparel* 11, 54-59.
- Kurita, K., 2006. *Marine Biotechnol* 8, 203.
- Kurita, Kojimat, Munakatat, Akaoh, Mori, T., Nishiyama, Y., 1998. *Chem letters* 27, 317.
- 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), 83-98.
- Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.H., Babel, S., 2006. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chem. Eng. J.*, 118, 83-98
- Labanda, J., Khaidar, M.S., Iorens, J.L., 2009. Feasibility study on the recovery of chromium (III) by polymer enhanced ultrafiltration, *Desalination*, 249,, pp. 577-581
- Lagaly, G. and Ziesmer, S., 2006. Surface modification of bentonites. III. Sol-gel transitions of Na-montmorillonite in the presence of trimethylammonium- end-capped poly(ethylene oxides). *Clay Minerals*, December 2005, v. 40, 523-536.
- Lambert, J., Avila-Rodriguez, M., Durand, G., Rakib, M., 2006. Separation of sodium ions from trivalent chromium by electro dialysis using monovalent cation selective membranes, *J. Membr. Sci.*, 280, 219-225
- Landaburu-Aguirre, J., García, V., Pongrácz, E., Keiski, R.L., 2009. The removal of zinc from synthetic wastewaters by micellar-enhanced ultrafiltration: statistical design of experiments, *Desalination*, 240 , 262-269
- Landaburu-Aguirre, J., Pongrácz, E., Perämäk, P., Keiski, R.L., 2010. Micellar-enhanced ultrafiltration for the removal of cadmium and zinc: use of response surface methodology to improve understanding of process performance and optimization, *J. Hazard. Mater.*, 180, 524-534
- Lantzy, R.J., Mc Kenzie, F.T., 1979. Atmospheric trace metals: global cycles and assessment of man's impact. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43,511-523
- Lavertu, M., Xia, Z., Serregi, A.N., Berrada, M., Rodrigues, A., Wang, D. et al. 2003. A validated ¹H NMR method for the determination of the degree of deacetylation of chitosan. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 32, 1149-1158.
- Leckie, J.O. and Davis, J.A., 1979. Aqueous environmental chemistry of copper. In *Copper in the Environment, Part 1*. J. O. Nriagu, Ed., J. Wiley and Sons, p. 90-121
- Lefebvre, D.D. & Edwards, C., 2010. Decontaminating Heavy Metals from Water Using Photosynthetic Microbes. Dans E. E. Technologies, & V. Shah (Éd.). Springer.
- 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, 6.66). McGraw-HILL, INC.
- Li, X., Zeng, G.M., Huang, J.H., Zhang, C. , Fang, Y.Y. , Qu, Y.H., Luo, F., Lin, D., Liu, H.L. 2009. Recovery and reuse of surfactant SDS from a MEUF retentate containing Cd²⁺ or Zn²⁺ by ultrafiltration, *J. Membr. Sci.*, 337, 92-97

- Li, Y.H., Liu, F.Q., Xia, B., Du, Q.J., Zhang, P., Wang, D.C., Wang, Z.H., Xia, Y.Z., 2010. Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginate composites, *J. Hazard. Mater.*, 177, 876-880
- Liu, F.N., Zhang, G.L., Meng, Q., Zhang, H.Z., 2008. Performance of nanofiltration and reverse osmosis membranes in metal effluent treatment, *Chin. J. Chem. Eng.*, 16, 441-445
- Liu, H., Probst, A. et Liao, B., 2005. Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China). *Science of The Total Environment*, 339(1-3): 153-166.
- Liu, Z.R., Zhou, L.M., Wei, P., Zeng, K., Wen, C.X., Lan, H.H., 2008. Competitive adsorption of heavy metal ions on peat, *J. China Univ. Min. Technol.*, 18, 255-260
- Liu, H.S., Chin, T.S., Lai, L.S., Chin, S.Y., Chung, K.H., Chang, C.S., Lui, M. T., 1997. Hydroxyapatite synthesized by a simplified hydrothermal Method. *Ceramics International* 23, 19-25.
- Loué, A., 1993. Oligo-éléments en agriculture. Ed. Nathan (ed), 45-177.
- Lu, A.H., Zhong, S.J., Chen, J., Shi, J.X., Tang, J.L., Lu X.Y., 2006. Removal of Cr (VI) and Cr (III) from aqueous solutions and industrial wastewaters by natural clinopyrrhotite, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 3064-3069
- Lundh, M., Jönsson, L., Dahlquist, J., 2000. Experimental studies of the fluid dynamics in the separation zone in dissolved air flotation, *Water Res.*, 34, 21-30
- Luo, P. et Nieh, T.G., 1995. Synthesis of ultrafine hydroxyapatite particles by a spray dry method. *Materials Science and Engineering: C* 3, 75-78.
- Mahan, B.H., 1987. Química. Curso Universitario. Fondo Educativo Interamericano S. A.
- Mandjiny, K.A., Matis, A.I., Zouboulis, M., Fedoroff, J., Jeanjean, J.C., Rouchaud, N., Toulhoat, V., Potocek, C., Loos-Neskovic, et al, 1998. Calcium hydroxyapatites: Evaluation of sorption properties for cadmium ions in aqueous solution. *Journal of Materials Science*, 33(22), 5433-5439.
- Maria Chiara, M.C., Gaziano, M., Hennekens, C.H., 1997. Iron status and risk of cardiovascular disease. *Annals of epidemiology*, 7, 1, 62-68.
- Maria Lourdes, P., Dalida Ana Francia, V., Mariano, Cybelle M. Futralan, Chi-Chuan Kan, Wan-Chi Tsai and Meng-Wei Wan, 2011. Adsorptive removal of Cu(II) from aqueous solutions using non-crosslinked and crosslinked chitosan-coated bentonite beads. *Desalination* 275, 154-159.
- Marie E. Percy, Theo P.A. Kruck, Aileen I. Pogue, Walter J. Lukiw, 2011. Towards the prevention of potential aluminum toxic effects and effective treatments for Alzheimer's disease. *Journal of inorganic biochemistry*, 105, 1505-1512.
- Masmoudi, S., Ben Amar, R., Larbot, A., El Feki, H., Ben Salah, A., Cot, L., 2005. Elaboration of inorganic microfiltration membrane with hydroxyapatite applied to the treatment of wastewater from sea product industry. *Journal of Membrane Sciences* 247, 1-9.
- Mata, Y.N., Blázquez, M.L., Ballester, A., González, F., Muñoz, J.A., 2009. Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: preparation and determination of biosorption and desorption characteristics, *Chem. Eng. J.*, 150, 289-301
- Mathur, N.K., Narang, C.K. (1990). Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals. *J. Chem. Educ.* 67, 938-942.
- Matlock, M.M., Howerton, B.S., Atwood, D.A., 2002. Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage, *Water Res.*, 36, 4757-4764

- Medina, B.Y., Torem, M.L., de Mesquita L.M.S., 2005. On the kinetics of precipitate flotation of Cr III using sodium dodecylsulfate and ethanol, *Miner. Eng.*, 18, 225-231
- Mohan, D., Chander, S., 2006. Removal and recovery of metal ions from acid mine drainage using lignite—a low cost sorbent, *J. Hazard. Mater.*, 137, 1545-1553
- Mohan. D., Kunwar, P. Singh, 2002. Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse an agricultural waste. *Water Research* 36, 2304-2318.
- Mohan.D, Kunwar P. Singh, 2002.Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse an agricultural waste. *Water Research* 36.,2304-2318.
- Mohsen-Nia, M., Montazeri, P., Modarress, H., 2007. Removal of Cu^{2+} and Ni^{2+} from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes, *Desalination*, 217, 276-281
- Monteil-Rivera, F., Masset, S., Dumonceau, J., Fedoroff, M. & Jeanjean, J., 1999. Sorption of selenite ions on hydroxyapatite. *Journal of Materials Science Letters* (18), 1143- 1145.
- Moore, J.W. et Ramamoorthy, S., 1984. *Metals in Water, Sediment and Soil Systems*. Springer-Verlag, New York, 125 .
- Motsi, T., Rowson, N.A., Simmons, M.J.H., 2009. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite, *Int. J. Miner. Process*, 92, 42-48
- Murthy, Z.V.P., Chaudhari, L.B., 2008. Application of nanofiltration for the rejection of nickel ions from aqueous solutions and estimation of membrane transport parameters, *J. Hazard. Mater.*, 160, 70-77
- Murthy, Z.V.P., Chaudhari, L.B., 2009. Separation of binary heavy metals from aqueous solutions by nanofiltration and characterization of the membrane using Spiegler-Kedem model, *Chem. Eng. J.*, 150, 181-187
- Muthukrishnan, M., Guha, B.K, 1999. Effect of pH on rejection of hexavalent chromium by nanofiltration, *Desalination*, 219, 171-178
- Muzzarelli, R.A.A., 1985. Chitin in: *The polysaccharides*. Aspinall GO, ed, London: Academic Press 3, 417.
- Muzzarelli, R.A.A., Emmanueili, M., Mariotti, S., 1982. *Carbohydr Res* 107, 199.
- Nadir, E.C., Gregory, T.M., Brown, W.E., 1996. Synthèse par neutralisation d'une hydroxyapatite pure à partir de l'acide orthophosphorique technique et de la calcite. *Phosphorus, Sulfur and Silicon* 112, 33-40.
- Namasivayam, C., Kadirvelu, K., 1999. Uptake of mercury (II) from wastewater by activated carbon from unwanted agricultural solid by-product: coirpith, *Carbon*, 37, 79-84
- Nanseu-Njiki, C.P., Tchamango, S.R., Ngom, P.C., Darchen, A., Ngameni, E., 2009. Mercury (II) removal from water by electrocoagulation using aluminium and iron electrodes, *J. Hazard. Mater.*, 168, 1430-1436
- Naseem, R., Tahir, S.S., 2001. Removal of Pb(II) from aqueous solution by using bentonite as an adsorbent, *Water Res.*, 35, 3982-3986
- Nataraj, S.K., Hosamani, K.M., Aminabhavi, T.M., 2007. Potential application of an electro dialysis pilot plant containing ion-exchange membranes in chromium removal, *Desalination*, 217, 181-190

- Nga Cheung Wong, Ming H. Wong, Kwok Keung Shiu, Jian-Wen Qiu, 2006. Dependency of copper toxicity to polychaete larvae on algal concentration. *Aquatic Toxicology* 77, 117-125.
- Nguyen, C.M., Bang, S., Cho, J., Kim, K.W., 2009. Performance and mechanism of arsenic removal from water by a nanofiltration membrane, *Desalination*, 245, 82-94
- 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.
- Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., Ptacek, C.J. et Blowes, D.W., 2000. Negative pH and extremely acidic mine Waters from Iron Mountain, California. *Environmental Science and Technology*, 34(2): 254-258.
- Nriagu, J.O., 1979. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature*, 279: 404-411.
- Nriagu, J.O., 1991. Human influence on the global cycling of trace metals. In: J.D. Farmer (Ed.), *Heavy Metals in the Environment*. CEP Consultants, Edinburgh, pp. 1-5.
- Nriagu, J.O., 1996. A History of Global metal Pollution. *Science*, 272(april): 223-224
- Odom, T.W., Huang, J.L., Kim, P., Lieber, C.M., 1998. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes, *Nature*, 391, 62-64
- Oliveira, L., Franca, A.S., Alves, T.M., Rocha, S.D.F., 2008. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters, *J. Hazard. Mater.*, 155, 507-512
- Ölmez, T., 2009. The optimization of Cr(VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology, *J. Hazard. Mater.*, 162, 1371-1378
- Olugbenga J. Owojori , Adriaan J. Reinecke , Andrei B. Rozanov 2008. Effects of salinity on partitioning, uptake and toxicity of zinc in the earthworm *Eisenia fetida*. *Soil Biology & Biochemistry* 40, 2385-2393
- Olugbenga, J. Owojori, Adriaan J. Reinecke, Andrei B. Rozanov, 2008. Effects of salinity on partitioning, uptake and toxicity of zinc in the earthworm *Eisenia fetida*. *Soil Biology & Biochemistry* 40, 2385-2393.
- Onsoyen, E., Skaugrud, O.J., 1990. *Chem Technol Biotechnol* 49, 395.
- Ostroski, I.C., Barros, M.A.S.D., Silvab, E.A., Dantas, J.H., Arroyo, P.A., Lima, O.C.M., 2009. A comparative study for the ion exchange of Fe(III) and Zn(II) on zeolite NaY, *J. Hazard. Mater.*, 161, 1404-1412
- Oyaro, N., Juddy, O., Murago, E.N.M., Gitonga, E., 2007. The contents of Pb, Cu, Zn and Cd in meat in Nairobi, Kenya, *Int. J. Food Agric. Environ.*, 5, 119-121
- Oztekin, Y., Yazicigil, Z., 2006. Recovery of metals from complexed solutions by electrodeposition, *Desalination*, 190, 79-88
- Pan, J.H., Liu, R.X., Tang, H.X., 2007. Surface reaction of *Bacillus cereus* biomass and its biosorption for lead and copper ions, *J. Environ. Sci.*, 19, 403-408
- Papadopoulos, A., Fatta, D., Parperis, K., Mentzis, A., Haralambous, K.J., Loizidou, M., 2004. Nickel uptake from a wastewater stream produced in a metal finishing industry by combination of ion-exchange and precipitation methods *Sep. Purif. Technol.*, 39, 181-188
- Parga, J.R. Cocke, D.L., Valenzuela, J.L., Gomes, J.A. , Kesmez, M., Irwin, G., Moreno, H., Weir, M., 2005. Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera México, *J. Hazard. Mater.*, 124, 247-254,

- Park, H.G., Kim, T.W., Chae, M.Y., Yoo, I.K., 2007. Activated carbon-containing alginate adsorbent for the simultaneous removal of heavy metals and toxic organics, *Process Biochem.*, 42, 1371-1377
- Park, J., 2008. *Bioceramics: Properties, Characterizations, and Applications*. Springer.
- Paulino, A.T., Minasse, F.A.S., Guilherme, M.R., Reis, A.V., Muniz, E.C., Nozaki, J., 2006. Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters, *J. Colloid Interface Sci.*, 301, 479-487
- Paulino, T.A I., Simionato, J.I., J.C, Nozak, J., 2006. Characterization of chitosan and chitin produced from silkworm chrysalides. *Carbohydrate Polymers*, 64, 98-103.
- Pavasant, P., Apiratikul, R., Sungkhum, V., Suthiparinyanont, P., Wattanachira, S., Marhaba, T.F., 2006. Biosorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*, *Bioresour. Technol.*, 97, 2321-2329
- Pérez-Quintanilla, D., Sánchez, A., del Hierro, I., Fajardo, M., Sierra, I., 2007. Preparation, characterization, and Zn(2+) adsorption behavior of chemically modified MCM-41 with 5-mercapto-1-methyltetrazole. *J Colloid Interface Sci.* 313(2), 551-562
- Phelan, J.M., Finnegan, D.L., Ballantine, D.S., Zoller, W.H., Hart, M.A. et Moyers, J., 1982. Airborne aerosols measurements in the quiescent plume of Mount St. Helen in September, 1980. *Journal of Geophysics Research*, 90, 1093-1096.
- Pillai, C.K.S., Willi Paul, Chandra P. Sharma, 2009. Chitin and chitosan polymers : chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in polymer science.* 34, 641-678.
- Pillay, K., Cukrowska, E.M., Coville, N.J., 2009. Multi-walled carbon nanotubes as adsorbents for the removal of parts per billion levels of hexavalent chromium from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.*, 166, 1067-1075
- Plumlee, G.S. et Ziegler, T.L., 2003. The medical geochemistry of dust, soils and other earth materials. In: B.S. Lollar (Ed.), *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 264-310
- Polat, H., Erdogan, D., 2007. Heavy metal removal from waste waters by ion flotation, *J. Hazard. Mater.*, 148, 267-273
- Pusino, A., Micera, G., Premoli, A., Gessa, C., 1989. *Clays clay Minerals* 37, 377.
- Quintelas, C., Rocha, Z., Silva, B., Fonseca, B., Figueiredo, H., Tavares T., 2009. Biosorptive performance of an *Escherichia coli* biofilm supported on zeolite NaY for the removal of Cr(VI), Cd(II), Fe(III) and Ni(II), *Chem. Eng. J.*, 152, 110-115
- Rao, D.G., 1993. Studies on viscosity-molecular weight relationship of chitosan solutions. *Journal of Food Science and Technology*, 30(1), 66-67.
- Rao, G.P., Lu, C., Su, F., 2007. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: a review, *Sep. Purif. Technol.*, 58, 224-231
- Raynaud. S., Champlon. E., Bernache-Assollant, D., Thomas, P., 2002. Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. synthesis, characterization and thermal stability of powders. *Biomaterials* 23, 1065-1072.
- Rey, C., Combes, C., Drouet, C., Sfihi, H. & Barroug, A., 2007. Physico-chemical properties of nanocrystalline apatites: Implications for biominerals and biomaterials. *Materials Science and Engineering* , C 27, 198-205.
- Reyes, I., Villarroel, M., Diez, M.C., Navia, R., 2009. Using lignin (a recovered organic material from Kraft cellulose mill wastewater) as sorbent for Cu and Zn retention from aqueous solutions, *Bioresour. Technol.*, 100, 4676-4682

- Rhodes, Shannon, L., Beate, 2008. Genetics of iron regulation and the possible role of iron in parkinson's disease. *Journal Neurobiology of disease*, 32, 2, 183-195.
- Rinaudo M., 2006. *Prog Polym Sci* 31, 603.
- Roberts, G.A.F., 1992. *Chitin Chemistry*. London: MacMillan.
- Rodríguez-Iznaga, I., Gómez, A., Rodríguez-Fuentes, G., Benítez-Aguilar, A., Serrano-Ballan, J., 2002. Natural clinoptilolite as an exchanger of Ni^{2+} and NH_4^+ ions under hydrothermal conditions and high ammonia concentration, *Microporous Mesoporous Mater.*, 53, 71-80
- Roque-Malherbe, R.M., 2007. *Adsorption and diffusion in nanoporous materials*. Taylor & Francis.
- Rubio, J., Souza, M.L., Smith, R.W., 2002. Overview of flotation as a wastewater treatment technique, *Miner. Eng.*, 15, 139-155
- S. Caillère, S. Hénin et M. Rautureau, 1982. *Minéralogie des argiles : Classification et Nomenclature*; Editions Masson; Paris.
- S. Caillère, S. Hénin et M. Rautureau, 1982. *Minéralogie des argiles : Structure et propriétés physico-chimique* ; Editions Masson ; Paris.
- Sadrzadeha, M., Mohammadi, T., Ivakpour, J., Kasiri, N., 2009. Neural network modeling of Pb^{2+} removal from wastewater using electrodialysis, *Chem. Eng. Process.*, 48, 1371-1381
- Saeed, A., Iqbal, M., Akhtar, M.W., 2005. Removal and recovery of lead(II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk), *J. Hazard. Mater.*, 117, 65-73
- Sakae Yumoto, Shigeo Kakimi, Akihino Ohsaki, Akira Ishikawa, 2009. Demonstration of aluminum in amyloid fibers in the cores of senile plaques in the of patients with Alzheimer's disease. *Journal of inorganic biochemistry* 103, 1579-1584.
- Sampera, E., Rodríguez, M., De la Rubia, M.A., Prats, D., 2009. Removal of metal ions at low concentration by micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) using sodium dodecyl sulfate (SDS) and linear alkylbenzene sulfonate (LAS) *Sep. Purif. Technol.*, 65, 337-342
- 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.
- Schiewer, S., Patil, S.B., 2008. Modeling the effect of pH on biosorption of heavy metals by citrus peels, *J. Hazard. Mater.*, 157, 8-17
- Sen, T.K., Gomez, D., 2011. Adsorption of zinc (Zn^{2+}) from aqueous solution on natural bentonite. *Desalination* 267, 286-294.
- Shafaei, A., Rezayee, M., Arami, M., Nikazar, M., 2010. Removal of Mn^{2+} ions from synthetic wastewater by electrocoagulation process, *Desalination*, 260, 23-28
- Shahalam, A.M., Al-Harthy, A., Al-Zawhry, A., 2002. Feed water pretreatment in RO systems in the Middle East, *Desalination*, 150, 235-245
- Sheha, R.R., 2007. Sorption behavior of Zn(II) ions on synthesized hydroxyapatites. *Journal of Colloid and Interface Science* (310), 18-26.
- Sheng, G.D., Wang, S., WHua, J., Lu, Y., Li, J.X., Dong, Y.H., Wang, X.K., 2009. Adsorption of Pb(II) on diatomite as affected via aqueous solution chemistry and temperature, *Colloid Surf.*, 339, 159-166
- Sigg, L., Behra, P. et Stumm, W., 2000. *Chimie des Milieux aquatiques*. Dunod, Paris, 592 pp.

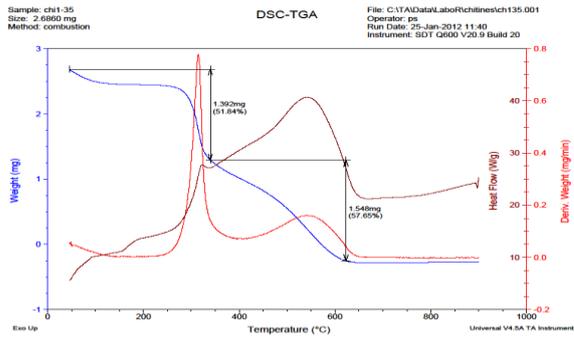
- Smiciklas, I., Dimovic, S., Plecas, I. & Mitric, M., 2006. Removal of Co^{2+} from aqueous solutions by hydroxyapatite. *Water Research*, 40, 2267 - 2274
- Souiri, M., Gammoudi, I., Ouada, H.B., Mora, L., Jouenne, T., Jaffrezic-Renault, N., Dejous, C., Othmane, A., Duncan, A.C., 2009. *Escherichia coli*-functionalized magnetic nanobeads as an ultrasensitive biosensor for heavy metals, *Proced. Chem.*, 1, 1027-1030
- Srivastava, N.K., Majumder, C.B., 2008. Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater, *J. Hazard. Mater.*, 151, 1-8
- Stumm, W. et Morgan, J.J., 1996. *Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters*. Wiley Interscience, New York.
- Tabak, A., Afşin, B., Aygün, S.F., Köksal, E., 2007. Structural characteristics of organomodified bentonites of different origin. *J. Therm. Anal. Calorim.* 87, 375-381.
- Taffarel, S.R., Rubio, J., 2009. On the removal of Mn^{2+} ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites, *Miner. Eng.*, 22, 336-343
- Tahir, S.S., Naseem, R., 2007. Removal of Cr(III) from tannery wastewater by adsorption onto bentonite clay. *Sep. Purif. Technol.* 53, 312-321.
- Tang, M-C., Nicole A., Dupont C., Pollelier J-N., Waldron K-C., 2011. Chemical Profiling of the deacetylase activity of acetyl xylan esterase A (AxeA) variants on chitooligosaccharides using hydrophilic interaction chromatography-mass spectrometry. *Journal of Biotechnology* 155, 257-265.
- Tania Chatterjee, Sudipta Chatterjee, Seung Han Woo, 2009. Enhanced coagulation of bentonite particles in water by a modified chitosan biopolymer. *Chemical Engineering Journal* 148, 414-419.
- Tassel, F., Rubio, J., Misra, M., Jena, B.C., 1997. Removal of mercury from gold cyanide solution by dissolved air flotation, *Miner. Eng.*, 10, 803-811
- Tessele, F., Misra, M., Rubio, J., 1998. Removal of Hg, As and Se ions from gold cyanide leach solutions by dissolved air flotation, *Miner. Eng.*, 11, 535-543
- Thanou M., Vehoeft J.C., Junginger H.F., 2001. *ADV Drug Del Rev* 52 5, 117.
- Tokuyama, H., Hisaeda, J., Nii, S., Sakohara, S., 2010. Removal of heavy metal ions and humic acid from aqueous solutions by co-adsorption onto thermosensitive polymers, *Sep. Purif. Technol.*, 71, 83-88
- Tokuyasu, K., Mitsutomi, M., Yamaguchi, I., Hayashi, K., Mori, Y., 2000. Recognition of chitooligosaccharides and their N-acetyl groups by putative subsites of chitin deacetylase from a deuteromycete, *Colletotrichum lindemuthianum*. *Biochemistry* 39, 8837-8843.
- Trivunac, K., Stevanovic, S., 2006. Removal of heavy metal ions from water by complexation-assisted ultrafiltration, *Chemosphere*, 64, 486-491
- Tsekova, K., Todorova, D., Dencheva, V., Ganeva, S., 2010. Biosorption of copper(II) and cadmium(II) from aqueous solutions by free and immobilized biomass of *Aspergillus niger*, *Bioresour. Technol.*, 101, 1727-1731
- Tuzen, M., Saygi, K.O., Usta, C., Soylak, M., 2008. *Pseudomonas aeruginosa* immobilized multiwalled carbon nanotubes as biosorbent for heavy metal ions, *Bioresour. Technol.*, 99, 1563-1570
- Üçer, A., Uyanik, A., Aygün, Ş.F., 2006. Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilised activated carbon, *Sep. Purif. Technol.*, 47, 113-118

- Vuković, G.D., Marinković, A.D., Čolić, M., Ristić, M.Đ., Aleksić, R., Perić-Grujić, A.A., Uskoković, P.S., 2010. Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes, *Chem. Eng. J.*, 157, 238-248
- Wan S.W., Ngah, M.A., Hanafiah, .K.M., 2008. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review, *Bioresour. Technol.*, 99, 3935-3948
- Wang, H.J., Zhou, A.L., Peng, F., Yu, H., Yang, J., 2007. Mechanism study on adsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to Pb(II), *J. Colloid Interface Sci.*, 316, 277-283
- Wang, L.K., Hung, Y.T., Shammass, N.K., 2007. Advanced physicochemical treatment technologies, *Handbook of Environmental Engineering*, vol. 5Humana, New Jersey.
- Waters, A., 1990. Dissolved air flotation used as primary separation for heavy metal removal, *Filtrat. Sep.*, 27, 70
- Wedepohl, H.K., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7): 1217-1232.
- Wei-Chun Ma, Luc T.C. Bonten, 2011. Bioavailability pathways underlying zinc-induced avoidance behavior and reproduction toxicity in *Lumbricus rubellus* earthworms. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 74, 1721-1726.
- Xie, W.N., Xu P.X., Wang, W., Lu, Q., 2001. Antioxidant activity of water-soluble chitosan derivatives. *Biorganic Med Chem let* 11, 169.
- Xie, W.N., Xu, P.X., Wang, W., Lu, Q., 2002. Preparation and antibacterial activity of a water-soluble chitosan derivative *Carbohydr polym* 50, 35.
- Yamada, K., Chen, T., Kumar, G., Vesnovsky, O., 2000. Topoles LTD, Payne GF. *Biomacromolecules* 1, 252.
- Yamamoto, K. & Okonogi, S., 1999. Adsorption of Pharmaceutical Organic Compounds onto Porous Materials. Dans *Surface of nanoparticles and porous materials*, 763-780.
- Yanagisawa, H., Matsumoto, Y., Machida, M., 2010. Adsorption of Zn(II) and Cd(II) ions onto magnesium and activated carbon composite in aqueous solution, *Appl. Surf. Sci.*, 256, 1619-1623
- Yang Z.K., Yuan Y.J., 2001. *Appel Polym Sci* 82, 1838.
- Yang, C.C., 2003. Recovery of heavy metals from spent Ni-Cd batteries by a potentiostatic electrodeposition technique, *J. Power Sources*, 115, 352-359
- Yang, R.T., 2003. *Adsorbents, Fundamentals and applications*. WILEY INTERSCIENCE.
- Yang, S.Y., Jung, H.S., Choi, M.S. et Li, C.X., 2002. The rare earth element compositions of the Changjiang (Yangtze) and Huanghe (Yellow) river sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 201(2): 407-419.
- Yen M.T., Yang J.H., Mau J.L., 2009. «Physico-chemical characterization of chitin from crab shells». *Carbohydrate Polymers* 75, 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, 518-520.
- Yuan, X.Z., Meng, Y.T., Zeng, G.M., Fang, Y.Y., Shi, J.G., 2008. Evaluation of tea-derived biosurfactant on removing heavy metal ions from dilute wastewater by ion flotation, *Colloid Surf.*, 317, 256-261

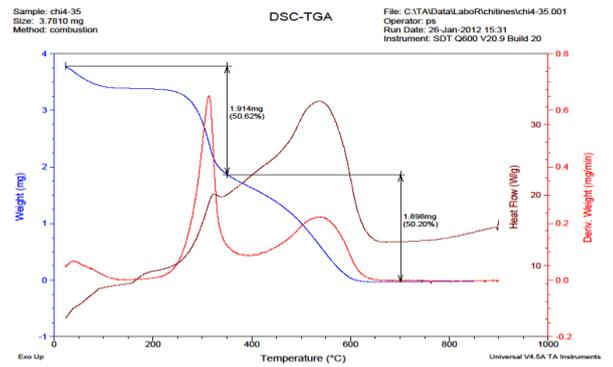
- Yue, Q.-Y., Li, Q., Gao, B.-Y., Wang, Y., 2007. Kinetics of adsorption of disperse dyes by polyepichlorohydrin-dimethylamine cationic polymer/bentonite. *Sep. Purif. Technol.* 54, 279-290.
- Zhang, L.N., Wu, Y.J., Qu, X.Y., Li, Z.S., Ni, J.R., 2009. Mechanism of combination membrane and electro-winning process on treatment and remediation of Cu^{2+} polluted water body, *J. Environ. Sci.*, 21, 764-769
- Zhang, M., Hagga, A., Sekiguchi, H., Hirano, S., 2000. chitin isolated from beetle larva cuticle and silkworm (*Bombix mori*) pupa exuvia. *International Journal of Biological Macromolecules*, 27, 99-105.
- Zhang, S., Wang, Y.S., Zeng, X.T., Cheng, K., Sun, D.E., Weng, W.J., 2007. Evaluation of interfacial shear strength and residual stress of sol-gel derived fluoridated hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V substrates. *Engineering Fracture Mechanics*, 74, 12, 1884-1893
- Zhao, Y., Park, R.-D., Muzzarelli, R.A.A., 2010. Chitin deacetylases: properties and applications. *Mar. Drugs* 8, 24-46.

Annexe

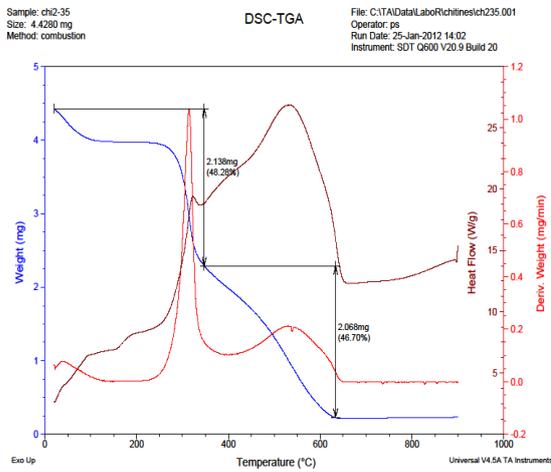
I- Les ATG/DSC des chitoses obtenus



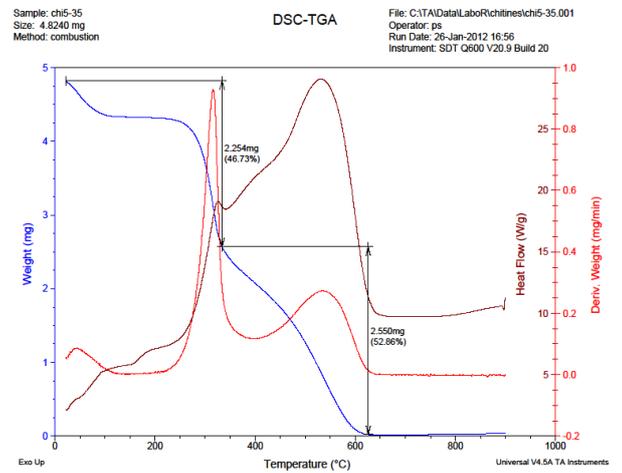
Chitine



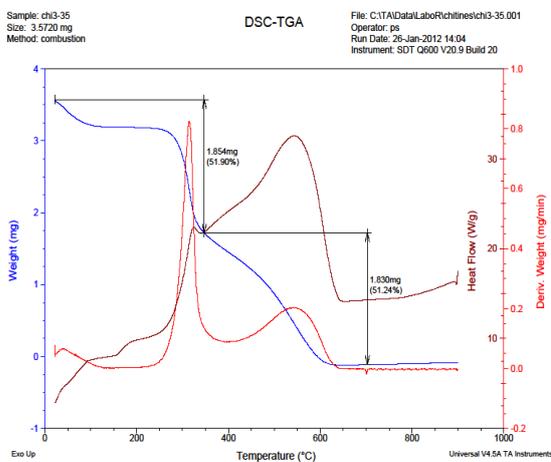
ChitD10-T35



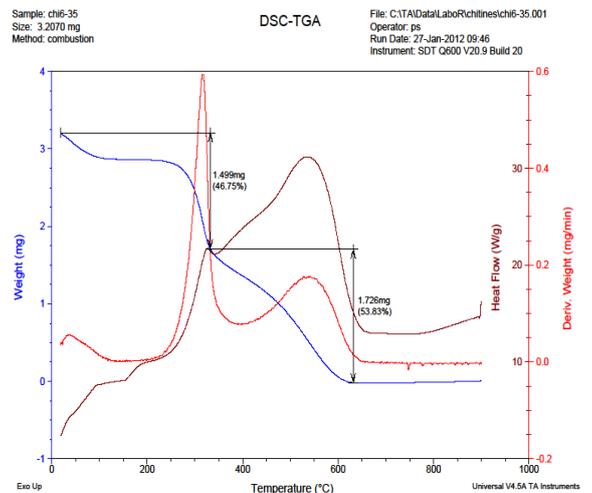
ChitD3-T35



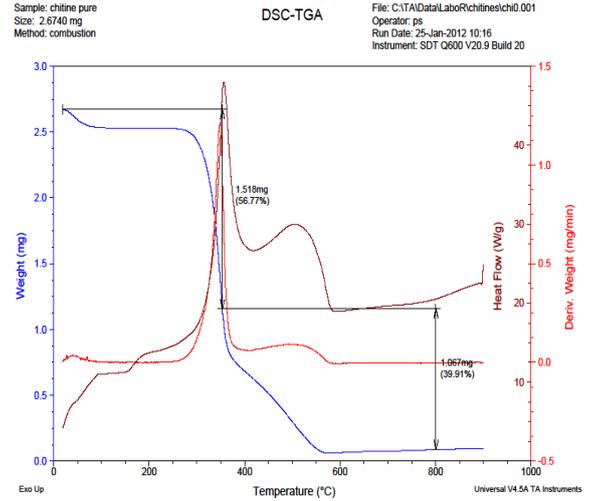
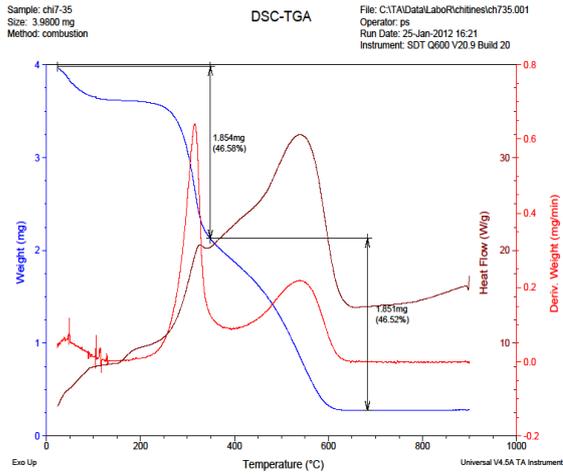
ChitD14-T35



ChitD7-T35



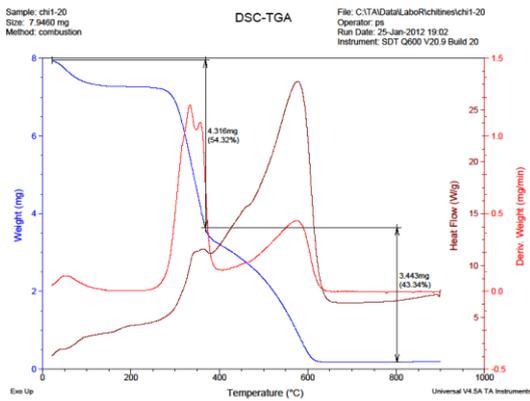
ChitD21-T35



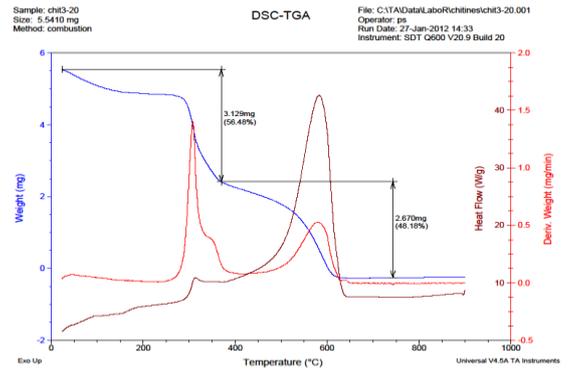
ChitD35-T35

ChitD28-T35

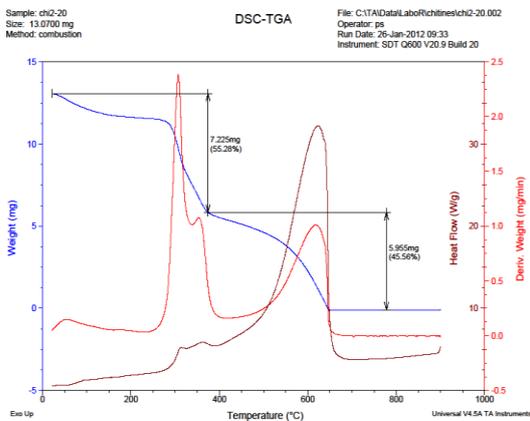
Figures Les ATG des échantillons de chitosane et de la chitine à température 35 °C



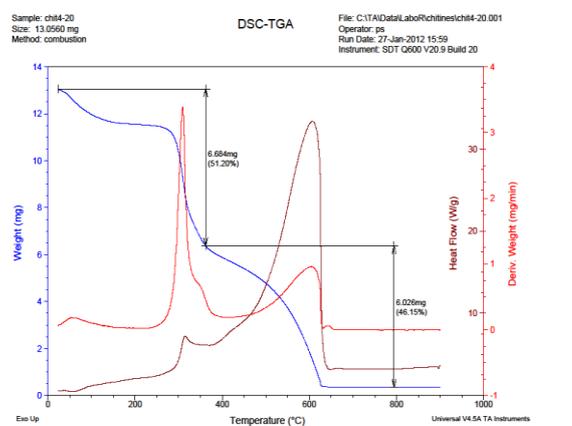
ChitD3-T20



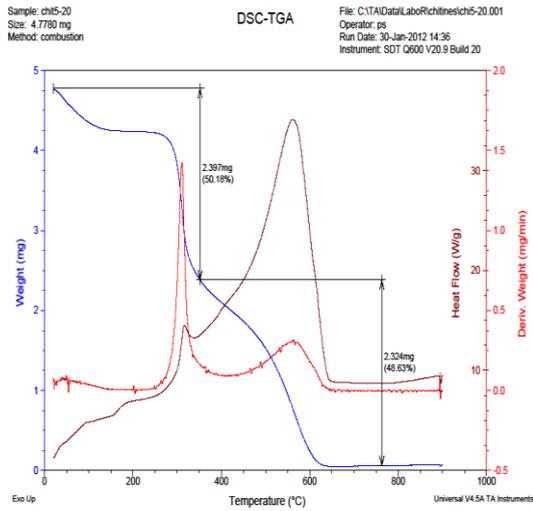
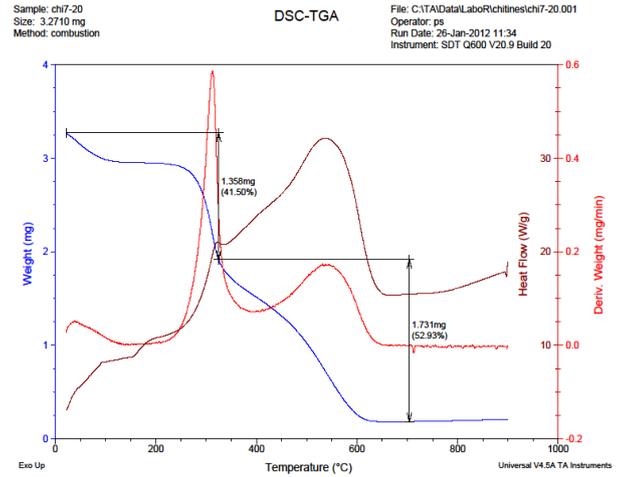
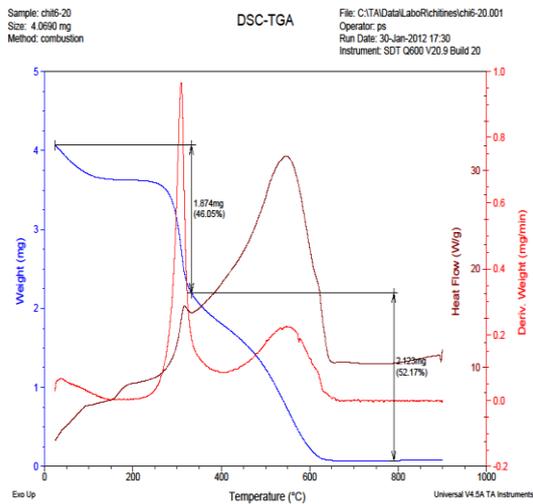
ChitD10-T20



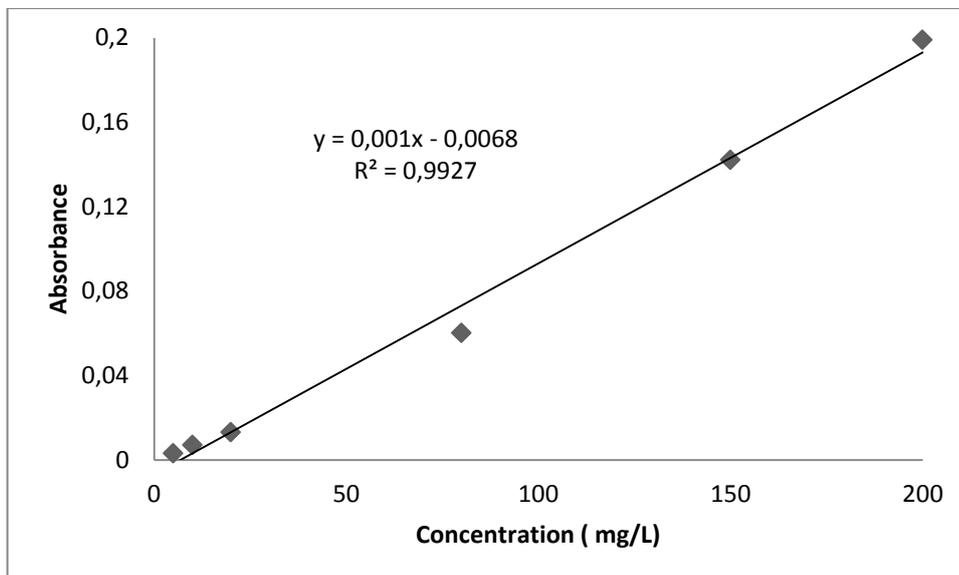
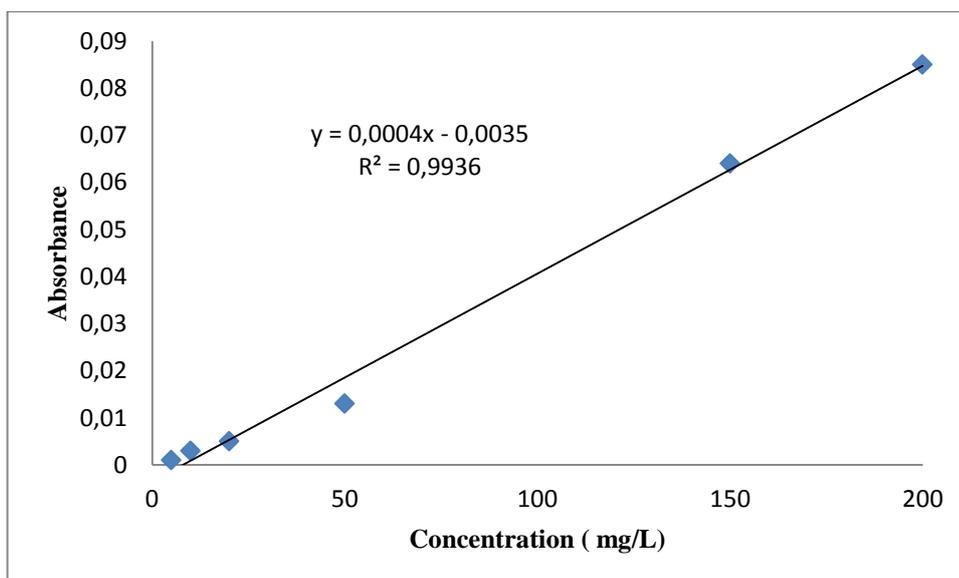
ChitD7-T20



ChitD14-T20

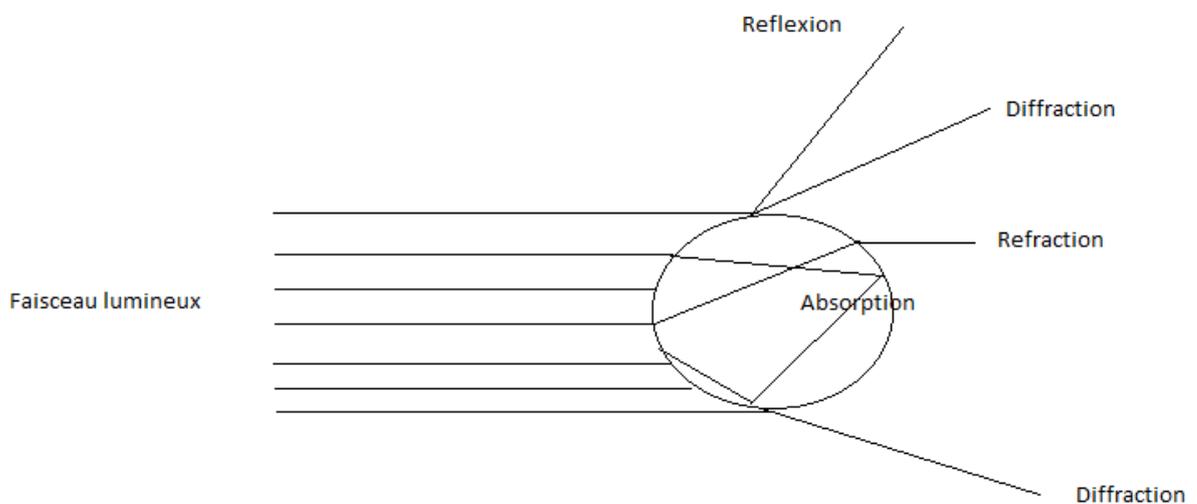
**ChitD21-T20****ChitD35-T20****ChitD28-T20**

Figures : Les ATG/DSC des échantillons de chitosane obtenus à température 20 °C

II- Courbes d'étalonnage**Figure 1 : Courbe d'étalonnage de Zn****Figure 2 : Courbe d'étalonnage de Cu**

III- La granulométrie Laser

La granulométrie Laser est une technique créée dans les années 1970. Elle permet de déterminer la taille des particules et plus spécifiquement la distribution des différentes tailles d'un échantillon. Le principe de la mesure de la taille est basé sur la diffraction de la lumière lorsqu'une particule est illuminée par le rayon Laser. Chaque particule a son propre chemin de diffraction caractéristique, différent des autres. Le mode de dispersion peut être sec ou humide.



Théorie de Fraunhofer et Théorie de Mie

Lorsque la dimension de la particule est grande devant la longueur d'onde incidente, ou lorsque le matériau est très absorbant, l'effet de bord des particules contribue pour une part prépondérante à l'intensité totale diffusée. L'interférence provient alors principalement du contour de la particule, c'est-à-dire de la diffraction créée par la courbure de la lumière à l'interface. Dans ce cas, le modèle mathématique utilisé pour le calcul de la courbe granulométrique est la Théorie de Fraunhofer. Ce modèle présente l'intérêt de s'affranchir totalement des propriétés optiques de l'échantillon et du milieu porteur : il n'est pas nécessaire ici de connaître les indices de réfraction. En revanche, lorsque la dimension de la particule avoisine la longueur d'onde incidente, la théorie de Fraunhofer n'est plus adaptée à la description de la diffusion, car les phénomènes de réflexion et de réfraction interviennent pour une part non négligeable dans l'intensité diffusée. C'est alors la théorie

de Mie qui s'applique, laquelle prend en compte les indices de réfraction de l'échantillon et du milieu porteur.

Préparation des échantillons

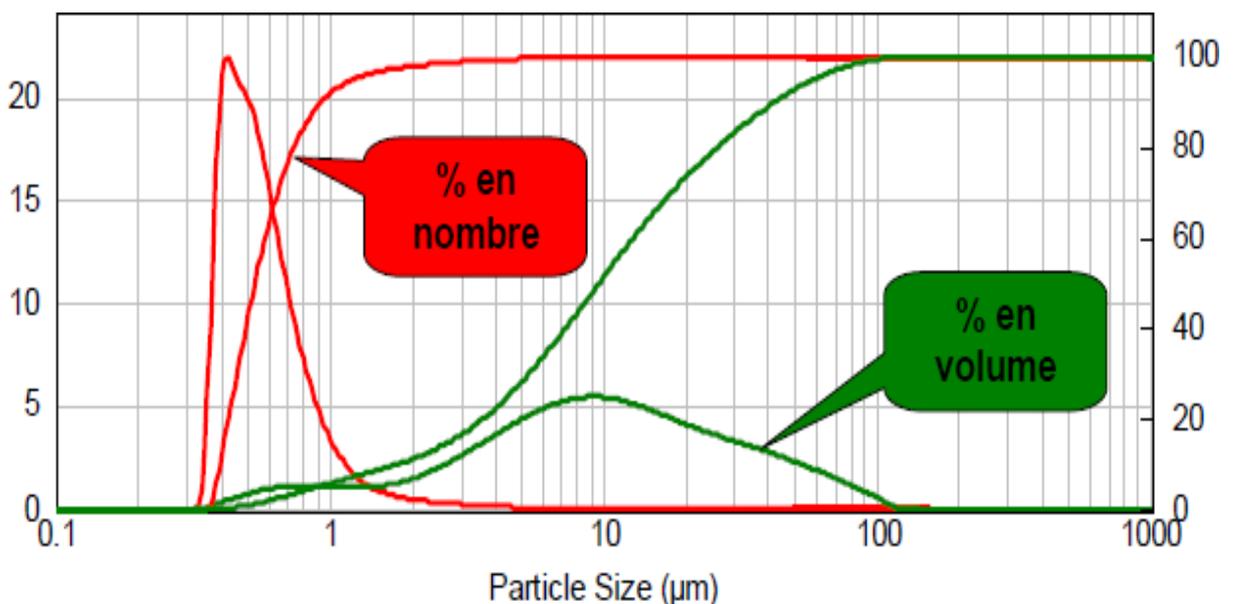
Mettre l'échantillon en suspension dans l'eau et sous l'effet d'agitation (ultrason) afin d'éviter les agglomérats. La circulation de la suspension qui sera ensuite éclairée par un faisceau lumineux laser entre 633 et 466 nm permet d'obtenir des signaux de diffraction en fonction de la taille des particules.

Technique de mesure

Les particules ne sont pas analysées individuellement, mais dans leur ensemble. Les algorithmes de traitement d'image permettent de convertir le signal en informations granulométriques, distribution en taille et le nombre de particules correspondant à chaque taille. La grandeur mesurée est un diamètre équivalent de diffraction.

Résultats

Le premier résultat fourni par le granulomètre est la répartition en volume dans la population (échantillon), c'est-à-dire la répartition des sphères équivalentes qui pour le même volume occupé que par l'échantillon mesuré, conduit au même spectre. Les résultats sont fournis de façon numérique et graphique, donnant à la fois l'histogramme de répartition des classes, et la courbe du cumulé.



Articles Publiés

Résumé

L'étude de la fixation des ions métalliques lourds sur la bentonite modifiée de Maghnia et sur les différentes fractions de tailles d'hydroxyapatites, préparées d'une manière écologique, a donné des résultats très intéressants. Le choix de la gamme de tailles des particules a été fait dans le but d'augmenter le taux d'élimination. En optimisant les paramètres, nous avons pu obtenir le taux d'élimination de Cu^{2+} et Zn^{2+} sur l'hydroxyapatite de 88 et 95% respectivement. Par contre la bentonite modifiée élimine Cu^{2+} et Zn^{2+} de 91 et 54% respectivement. La séparation de ces microparticules adsorbantes de la phase liquide est compliquée due à la lenteur de leur décantation. Dans le but d'accélérer cette décantation un biofloculant (chitosane) a été utilisé et synthétisé à partir de la biomasse marine (chitine) dans des conditions optimales de température (20 et 35°C) et de concentration de milieu alcalin (40% de NaOH). Le suivi de la cinétique de désacétylation nous a permis de choisir un chitosane dont le DDA et le PM permettent une meilleure floculation. L'utilisation de ce biofloculant avec des concentrations minimales allant de 0.2 à 2 mg/L a permis d'augmenter les vitesses de décantation de ces microparticules chargées en ions métalliques avec un taux d'abattement avoisinant les 100%.

Mots clés : Cu^{2+} , Zn^{2+} , fixation, microparticules, bentonite, hydroxyapatites, chitosane, chitine, vitesse de décantation, coagulation-floculation

Abstract

The fixing of heavy metal ions on modified bentonite of Maghnia as well as the different hydroxyapatite fractions prepared in a manner that causes no harm to the environment were provided very interesting results. The choice of the range of the particle size has been developed to increase the removal rate. An 88 and 95% were recorded for Cu^{2+} and Zn^{2+} respectively on hydroxyapatite while optimizing the parameters. However, the modified bentonite eliminates Cu^{2+} and Zn^{2+} of 91 and 54% yields respectively. The separation of these adsorptive microparticles of the liquid phase is complicated due to their slow settling. A synthesized chitosan was used as biofloculant in order to accelerate this settling. The chitosan was synthesized from marine biomass (chitin) in optimal conditions of temperature (at 25 and 35°C) and in an alkaline medium concentration (40% of NaOH). The follow-up of the kinetic deacetylation allows us to choose a chitosan with DDA and PM providing a better flocculation. The use of this biofloculant at low concentrations ranging from 0.2 to 2 mg/L increases the settling speeds of these microparticles rich in metal ions with a removal rate approximates very closely to 100%.

Keywords: Cu^{2+} , Zn^{2+} , fixing, microparticles, bentonite, hydroxyapatites, chitosan; chitin, settling speed, coagulation-flocculation

ملخص

دراسة الربط من أيونات المعادن الثقيلة على البنتونيت المعدلة المأخوذة من ولاية مغنية ومختلفة الحجم والجزئيات هيدروكسيباتيت أعدت في هذا البحث بطريقة محافظة للبيئة، حصلنا على نتائج مثيرة للاهتمام للغاية. تم اختيار مجموعة من حجم الجسيمات من أجل زيادة معدل الإزالة. عن طريق الشروط المثلى، يمكننا الحصول على معدل إزالة Cu^{2+} و Zn^{2+} على هيدروكسيباتيت 88 و 95% على التوالي. بطريقة معاكسة البنتونيت المعدلة يزيل Cu^{2+} و Zn^{2+} 91 و 54% على التوالي. معقد فصل هذه الامتزاز المجهرية الدقيقة من مرحلة السائل صعبة بسبب بطء استقرارها. من أجل الإسراع فيها، تم استخدام بيوفوكل (الشيتوزان) التي تم تصنيعها من الكتلة الحيوية البحرية (كيتين) في الظروف المثلى لدرجة الحرارة (25 و 35°C) والتركيز القلوي (40% NaOH). رصد حركية ديسالس يسمح لنا باختيار الشيتوزان مع DDA و PM وهذا لأفضل التلبد. استخدام هذا بيوفوكل مع الحد الأدنى من التركيز الذي يتراوح بين 0.2 إلى 2 ملغ/لتر والذي يزيد من سرعة تسوية هذه المجهرية الدقيقة المحملة بالأيونات المعادن مع تخفيض معدل تقارب إلى 100%.

كلمات البحث

تثبيت، المجهرية الدقيقة، البنتونيت، هيدروكسيباتيت، الشيتوزان، كيتين، تسوية السرعة، التخثر، Cu^{2+} , Zn^{2+}

