



UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté de Technologie

Département Génie des Procédés

THESE DE DOCTORAT (LMD)

Spécialité : Génie de l'environnement

Synthèse et caractérisation d'un biomatériau à partir de
résidus non toxiques, renouvelables et biodégradables
en vue de son application au niveau du traitement des
eaux

Par

CHIKHI SARA

| | | | |
|---------------------|------------|-------------|--------------------|
| Mr Omar BOURAS | Professeur | USDB | Président |
| Mm Hassiba LARIBI | MCA | USDB | Examineur |
| Mm Khalida Boutemak | MCA | USDB | Examineur |
| Mr Hakim LOUNICI | Professeur | U de Bouira | Examineur |
| Mr Bachir BOUZID | Professeur | USDB | Directeur de thèse |

Blida, 2019.

SOMMAIRE

| | |
|--|----|
| Résumé | |
| Abstract | |
| Liste des tableaux | |
| Liste des figures | |
| INTRODUCTION..... | 1 |
| CAPITRE I RAPPEL THEORIQUE | 5 |
| I.1. Les colorants | 5 |
| I.2. Classification | 6 |
| I.2.1. Classification selon la constitution chimique | 7 |
| a) Les colorants azoïques..... | 7 |
| b) Les colorants anthraquinoniques | 7 |
| c) Les colorants indigoïdes..... | 7 |
| d) Les colorants xanthène | 7 |
| e) Les phtalocyanines | 8 |
| f) Les colorants nitrés et nitrosés..... | 8 |
| g) Les colorants triphénylméthanes..... | 8 |
| I.2.2. Classification par domaine d'utilisation | 8 |
| a) Colorants utilisés dans le textile | 8 |
| b) Colorants utilisés dans l'alimentation : | 9 |
| I.3. Les colorants et leurs impacts environnementaux..... | 10 |
| I.4. Méthodes de traitement..... | 11 |
| I.4.1. Les procédés biologiques | 11 |
| I.4.2. Procédés chimiques..... | 12 |
| I.4.2.1. Les procédés d'oxydation classique | 12 |
| I.4.2.2. Les procédés d'oxydation avancée (POA) | 12 |

| | |
|--|-------------------------------------|
| I.4.3. Procédés physicochimiques..... | 13 |
| I.4.3.1. Les techniques membranaires..... | 13 |
| I.4.3.2. L'échange d'ions..... | 13 |
| I.4.3.3. La coagulation-précipitation..... | 13 |
| a) Coagulation..... | 14 |
| b) Coagulants..... | 16 |
| Les coagulants de type sels métalliques..... | 16 |
| Les coagulants de type sels métalliques polymérisés..... | 16 |
| Les coagulants d'origine organique..... | 17 |
| c) Flocculation..... | 18 |
| a) La flocculation péricinétique ou microfloculation..... | 18 |
| b) La flocculation orthocinétique ou macrofloculation..... | 19 |
| d) Flocculant..... | 19 |
| e) La coagulation-flocculation par le chitosane..... | 20 |
| I.4.3.4. Adsorption..... | 22 |
| A) Le principe de l'adsorption..... | Error! Bookmark not defined. |
| B) Cinétique et processus d'adsorption..... | 23 |
| C) Types d'adsorption..... | Error! Bookmark not defined. |
| a- L'adsorption physique (Physisorption)..... | Error! Bookmark not defined. |
| b- L'adsorption chimique (Chimisorption)..... | Error! Bookmark not defined. |
| D) Les facteurs influençant l'adsorption..... | 25 |
| E) Les différents types d'adsorbants..... | 26 |
| I.4.3.5. L'adsorption sur supports biologiques « la biosorption »..... | 27 |
| □ Les biosorbants..... | 27 |
| □ Type des biosorbant..... | 28 |
| I.4.3.6. biosorption des colorants..... | 28 |

| | |
|---|----|
| CHAPITRE II MATERIELS ET METHODES | 30 |
| II. 1. Produits et Matériels utilisés | 30 |
| II.2. Synthèse et caractérisation des matériaux | 31 |
| II. 2.1 Le chitosane..... | 31 |
| II.2.1.1. Source de chitosane..... | 32 |
| a) Déminéralisation | 33 |
| b) Déprotéinisation..... | 33 |
| c) Blanchiment | 34 |
| d) Désacétylation de la chitine (obtention du chitosane)..... | 34 |
| - Désacétylation chimique | 35 |
| - Désacétylation enzymatique | 35 |
| II.2.1.2. Propriétés biologique et physico-chimiques du chitosane | 36 |
| II.2.1.3. Les applications du chitosane | 37 |
| a) Application du chitosane dans le traitement des eaux | 37 |
| - Epuration des eaux usées..... | 37 |
| - Traitement des eaux potables | 38 |
| II.2.1.4. Provenance et types des crevettes utilisées..... | 38 |
| a) Préparation de la matière première | 40 |
| b) Extraction de la chitine | 40 |
| - Déminéralisation : | 40 |
| - Déprotéinisation | 41 |
| - Blanchiment | 41 |
| c) Préparation du chitosane | 42 |
| II.2.1.5. Caractérisation qualitative de la chitine et du chitosane | 43 |
| Teneur en eau..... | 43 |
| Teneur en cendres | 43 |

| | |
|--|-----------|
| Teneur en lipides..... | 43 |
| Le degré de désacétylation (DDA) ou le degré d'Acétylation (DA) | 44 |
| Par spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier - FTIR | 44 |
| Par titrage potentiométrique | 45 |
| La Solubilité | 46 |
| La viscosité | 47 |
| Poids moléculaire..... | 48 |
| Cristallinité..... | 48 |
| Caractérisation par UV-visible | 49 |
| Caractérisation par Microscope électronique à balayage (MEB) | 49 |
| II.2.2. Ammi Visnaga..... | 49 |
| II.2.2.1. Sources et propriétés | 49 |
| II.2.2.2. Application de l'ammi visnaga à la biosorption | 51 |
| II.2.2.3. Provenance et type d'ammi visnaga utilisée..... | 52 |
| II.1.2.4. Caractérisation qualitative..... | 53 |
| II.3. Caractéristiques des colorants utilisés | 53 |
| a- Bleu de méthylène | 53 |
| b- Vert brillant..... | 53 |
| Spectres d'absorption en UV-visible | 54 |
| Préparation des solutions de colorants BM et VB..... | 55 |
| Courbes de calibration | 55 |
| II.4. Application à la coagulation | 56 |
| <i>II.4.1. Préparation de la solution du chitosane</i> | <i>56</i> |
| <i>II.4.2. Influence des paramètres sur la coagulation-floculation</i> | <i>57</i> |
| a) Effet du type de chitosane..... | 57 |
| b) Effet de la concentration du chitosane | 57 |
| c) Effet du pH de la solution | 57 |

| | | |
|--------------|--|----|
| d) | Effet de la concentration en colorant | 58 |
| e) | Influence du temps d'agitation | 58 |
| II.5. | Couplage de la coagulation à l'adsorption | 58 |
| II.6. | Application à l'adsorption | 59 |
| II.6.1. | Préparation des adsorbants | 59 |
| II.6.2. | Caractérisation | 60 |
| □ | Taille des billes | 60 |
| □ | Observation en microscopie optique | 60 |
| □ | Caractérisation par ATR/FTIR | 60 |
| □ | Observation en microscopie électronique à balayage (MEB) | 60 |
| □ | Analyse de surface et porosité | 61 |
| II.6.3. | Cinétiques d'adsorption | 61 |
| □ | Influence du pH | 61 |
| □ | Influence de la concentration initiale | 62 |
| □ | Influence du rapport polymère/biomasse | 62 |
| II.6.4. | Modélisation de l'adsorption | 62 |
| II.6.4.1. | Modélisation des cinétiques d'adsorption | 62 |
| a) | Modèle de pseudo premier ordre | 62 |
| b) | Modèle de pseudo second ordre | 63 |
| c) | Modèle de diffusion intra particulaire | 64 |
| d) | Modèle d'Elovich | 64 |
| II.6.4.2. | Modélisation des isothermes d'adsorption | 65 |
| a) | Modèle de Freundlich | 66 |
| b) | Modèle de Langmuir | 66 |
| c) | Modèle de Redlich-Peterson | 68 |
| CHAPITRE III | RESULTATS ET DISCUSSIONS | 69 |
| III.1. | Extraction de la chitine et production du chitosane | 69 |

| | |
|---|-----|
| III. 1. 1. Préparation de la matière première | 69 |
| III.1.2.Préparation de la chitine « Déminéralisation, Déprotéinisation » | 70 |
| III. 1. 3. Caractérisation qualitative de la matière première et la chitine | 72 |
| III. 1. 4. Préparation du chitosane « Désacétylation » | 73 |
| III. 2. Caractérisation qualitative du chitosane | 74 |
| III.2.1. Teste de solubilité | 74 |
| III.2.2. Mesure du degré d'acétylation | 76 |
| a) <i>Par IR-TF</i> | 76 |
| b) <i>Détermination du degré désacétylation et du pKa du chitosane par dosage pH-métrique</i> | 78 |
| III.2.3. Mesure de la viscosité et du poids moléculaire | 80 |
| III.2.4. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)..... | 82 |
| III.2.5. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)..... | 83 |
| III. 3. Elimination des colorants par coagulation avec le chitosan..... | 84 |
| III.3.1. effet du type et la masse du coagulant..... | 85 |
| III.3.2. effet du pH de la solution | 88 |
| III.3. 4. Effet du temps de contact | 89 |
| III.3. 5. Effet de la concentration initiale des substances | 92 |
| III.4. Combinaison de la coagulation avec l'adsorption | 93 |
| III.4.1. Bio-sorption libre (système coagulation/adsorption : chitosane/ammi visnaga) | 93 |
| Effet de la dose du chitosane..... | 93 |
| Effet de concentration de polluant (colorant) | 95 |
| Élimination du VB par le système chitosan / Ammi visnaga..... | 95 |
| Effet de la concentration du biosorbant..... | 96 |
| Effet de la concentration du colorant sur l'adsorption | 97 |
| Effet du mélange chitosan - Ammi visnaga... Error! Bookmark not defined. | |
| III.4.2. Application à l'adsorption immobilisée..... | 100 |

| | |
|---|-----|
| III.4.2.1. Caractérisation des billes..... | 97 |
| Caractérisation des billes par ATR / FT-IR | 102 |
| Charactérisation par DRX | 103 |
| Observation par microscope electronique à balayage (MEB) | 104 |
| Carachtérisation de la porosité et surphace spésifique..... | 106 |
| III.4.2.2. Cinétique d'adsorption..... | 107 |
| Effet du pH | 107 |
| Effet du rapport réel Chitosane/Ammi visnaga..... | 109 |
| Effet de la masse d'adsorbant | 110 |
| Effet du temps de contact et la concentration initiale des clolorant..... | 111 |
| III.4.2.3. Modélisation de la cinétique | 115 |
| III.4.2.4. Isothermes d'adsorption | 122 |
| CONCLUSION..... | 117 |
| REFERENCES..... | 129 |

ملخص

الهدف الرئيسي من هذا البحث هو تـمـين النفايات الطبيعية عن طريق استخراج الكيتين وتحويله إلى الشيتوزان من قشور الجمبري في الساحل الجزائري ، ثم توصيف الكيتوزان النوعي بطرق مختلفة. مقارنة لميزات الشيتوزان التجارية. وكشف تطبيق الشيتوزان المستخرج للتخثر أن معدلات القضاء على مقايصة كبيرة من أجل 50 % ، وبعد ذلك تحسن مع تركيبةشكل ملحوظ إزالة الصبغة المستخدمة. وأخيرًا ، فإن تكوّن الكتل الحيوية قد أدى إلى ظهور جيل جديد من الممتصات الحيوية الدعامة الممتزة على شكل تتميز الحبات المختلفة التي تم الحصول عليها عن طريق التحليل الطيفي بالأشعة تحت .حبات متألّمة من التبلور على أساس الحمراء، التحليل الحراري المسح المجهر الإلكتروني. تمت دراسة تأثير المعلمات من نسبة الكتلة الفعلية ، ودرجة الحموضة والتركيز الأولي على قدرات الامتصاص. كما تمت دراسة ونمذجة حركية الامتصاص وديناميكية الامتصاص

كلمات المفتاحية : كيتوزان, كتل, الخلة, ممتص حيوي, تبلور, ملون.

Abstract

The main objective of this work is the valorization of natural waste by the extraction of chitin and its transformation into chitosan from shrimp shells of the Algerian coast, then a qualitative characterization of chitosan by different methods which will be compared to the commercial chitosan. The application of the chitosan extracted for coagulation has revealed significant elimination rates, the order of 60%, and subsequently the combination with a biosorbent remarkably improved the removal of the used dye. Finally, the encapsulation of the biomass gave rise to a new generation of adsorbent supports in the form of gelled beads based on Ammi visnaga and chitosan. The different beads obtained were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), surface area and porosity and Scanning Electron Microscopy (SEM). The effects of the parameters of the actual mass ratio, pH and initial concentration on the sorption capacities of beads were studied. Sorption kinetics and sorption equilibrium isotherms were also studied and modeled.

Key words: Chitosan, coagulation, Ammi visnaga, biosorption, encapsulation, dyes.

Résumé

L'objectif principal de cette étude est la valorisation des déchets naturels par l'extraction de la chitine et sa transformation en chitosane à partir des carapaces de crevettes de la côte Algérienne, ainsi que sa caractérisation qualitative par différentes méthodes qui sera par la suite comparé aux caractéristiques d'un chitosane commercial. L'application du chitosane extrait pour la coagulation a révélée des taux d'éliminations importants de l'ordre de 60%, en suite la combinaison avec un biosorbant a remarquablement amélioré l'élimination du colorant utilisé. En dernier lieu l'encapsulation de la biomasse a donné naissance à une nouvelle génération de supports adsorbants sous forme de billes gélifiées à base d'Ammi visnaga et du chitosane. Les différentes billes obtenues ont été caractérisées par la spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier (FTIR), l'analyse de surface et porosité (BET), La microscopie électronique à balayage (MEB). Les effets des paramètres du rapport massique, du pH et de la concentration initiale sur les capacités d'adsorption des billes ont été étudiés. Les cinétiques d'adsorption et les isothermes d'équilibre ont également été étudiées et modélisées.

Mots clés : Chitosane, coagulation, Ammi visnaga, biosorption, encapsulation, colorants.

Liste des tableaux

Tableau 1. Principaux groupements chromophores et auxochromes

Tableau 2 : Les coagulants conventionnels utilisés dans le traitement des eaux

Tableau 3 : les nouveaux coagulants utilisés dans le traitement des eaux

Tableau 4 : les participiaux floculants utilisés dans le traitement des eaux

Tableau 5 : Les différences entre les deux types d'adsorption

Tableau 6 : Produits et Matériels utilisés

Tableau 7 : Quelques polluants éliminés par le chitosane

Tableau. 8 : Utilisation du biosorbant ammi visnaga dans la littérature.

Tableau 9 : Principale caractéristique d'Ammi visnaga.

Tableau10: Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène et Vert Brillant.

Tableau 11 : Conditions opératoires de la coagulation-floculation

Tableau 12 : Conditions opératoires utilisées pour l'étude de l'influence du pH

Tableau 13 : influence de la granulométrie sur la déminéralisation

Tableau 14 : Comparaison des compositions de la matière première, la chitine extraite (quel que soit la granulométrie) et chitine commerciale.

Tableau 15 : Résultats du test de solubilité du chitosane extrait et commercial

Tableau 16 : Principale bandes des spectres FTIR de la chitine et du chitosane

Tableau 17 : Surface spécifique et distribution de la taille des pores des billes Ch et Ch-Am

Tableau. 18 : résumé des paramètres de modélisation no-linéaire de la cinétique d'adsorption.

Tableau. 19 : Résumé des paramètres de modélisation linéaire de la cinétique d'adsorption

Tableau 20 : Résumé des paramètres de cinétique d'adsorption des modèles DI et Elovich

Tableau.21 : Résumé des paramètres des isothermes d'adsorption.

Liste des figures

Figure 1 : schématisation du procédés de coagulation-floculation

Figure 2 : Double couche d'une particule colloïdale

Figure 3 : Les différentes étapes du processus de Floculation

Figure 4 : comparaison entre la performance des sels métalliques et les polymères cationiques

Figure 5 : Schéma d'une particule chargée dans une suspension stable cité

Figure 6 : La cinétique et le processus de l'adsorption

Figure.7 : structure chimique de : (a) chitine et (b) chitosane

Figure 8 : réaction d'hydrolyse chimique de la chitine

Figure 9 : Procédé d'obtention de la chitine et du chitosane

Figure 10 : Les unités de répétitions structurales de la chitine et du chitosane

Figure 11 : Situation géographique du port de Bou Haroun

Figure 12 : Photo de Crevette utilisé provenant du port de Bou Haroun

Figure 13 : Photos correspondent au *Aristeus antennatus* et *Aristaeomorpha foliacea* respectivement.

Figure 14 : Différents étapes de la déminéralisation

Figure 15 : Différents étapes de la déprotiénisation

Figure 16 : Différents étapes de Blanchiment

Figure 17 : Différents étapes de préparation du chitosane

Figure18 : Plante d'Ammi visnaga.

Figure 19 : Formules chimiques de la khelline, visnadine et visnagine.

Figure 20 : Ammi Visnaga utilisé

Figure 21 : spectre ATR/FTIR d'ammi Visnaga

Figure 22 : Structures chimiques (a) bleu de méthylène, (b) vert brillant

Figure 23 : Spectres d'absorption en UV-visible des (a) BM, (b) VB

Figure 24 : Préparation de la solution du chitosane

Figure 25 : Répartition des parts de crevettes (en pourcentage de poids humide)

Figure 26 : spectres IR-TF de la matière première après déminéralisation : (a) 0.5 mm, (b) 1.2

Figure 27 : Produit final de la déminéralisation déprotéinisation

Figure 28 : Spectres FTIR de la chitine obtenue

Figure 29 : spectre FTIR de la chitine et chitosane extraient

Figure 30 : Spectre IR-TF d'absorption du chitosane extrait (ChEx)

Figure 31 : Courbe du dosage potentiométrique du chitosane extrait (ChEx)

Figure 32 : Dérivée seconde du dosage potentiométrique du chitosane extrait (ChEx)

Figure 33.a : Variation de la viscosité en fonction de la concentration en chitosane commercial en (g.dl⁻¹)

Figure 33.b : Variation de la viscosité en fonction de la concentration en chitosane extrait (ChEx) en (g.dl⁻¹).

Figure 34 : Diffractogrammes du chitosane commercial (Com-Ch) et extrait (Ex-Ch)

Figure 35.a : Image par microscope électronique à balayage (MEB) du chitosane extrait (ChEx).

Figure 35.b : Image par microscope électronique à balayage (MEB) du chitosane des carapaces de crevettes [Adapted from Teli and Sheikh (2012)]

Figure 36: Effect of the coagulant mass on the elimination of B.G.

Figure 37: Effect of the coagulant mass on the elimination of M.B

Figure 38: difference of efficiency between used chitosans on dyes elimination

Figure 39 : effet du pH de la solution sur l'élimination du Vert brillant.

Figure 40 : effet du pH de la solution sur l'élimination du Bleu de Méthylène.

Figure 41 : Effet de temps de contact sur l'élimination du Vert brillant par le chitosane commercial

Figure 42 : Effet de temps de contact sur l'élimination du Vert brillant par le chitosane extrait.

Figure 43 : Effet de temps de contact sur l'élimination du Bleu de Méthylène par le chitosane commercial.

Figure 44 : Effet de temps de contact sur l'élimination du Bleu de Méthylène par le chitosane extrait.

Figure 45: Effect of dye concentration and coagulant dose on elimination rate

Figure 46: Effect of contact time on biosorption of *BG* on *AV* at $\text{pH} = 4$, $T = 295 \text{ K}$, $m = 2 \text{ g}$

Figure 47: Effect of *AV* dosage on elimination rate of *BG*

Figure 48: Initial concentration effect of *BG* on the removal efficiency biosorption on *Ammi Visnaga* vs. time at $\text{pH} = 4$, $T = 295 \text{ K}$, $m = 2 \text{ g}$

Figure 49: Effect of mixture *CH-AV* on elimination rate: a) using $1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ of *BG*, b) using $5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ of *BG*, c) $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ of *BG*, d) $15 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ of *BG*, e) $20 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ of *BG*, f) $25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ of *BG*

Figure 50.a : Photographie optiques des billes hydrogels de chitosane et chitosane-ammi visnaga.

Figure 50.b : Photographies numériques des billes hydrogels de chitosane et chitosane-ammi visnaga.

Figure 51. Spectre ATR/FT-IR des billes de : Ch(a) et Ch-Amm (b)

Figure 52 : Diffractogrammes des billes de chitosane et billes chitosane-ammi visnaga

Figure 53 : MEB micrographes des billes de : Ch (a) et Ch-Amm (b)

Figure 54 : Influence du pH sur l'élimination du VB par les billes de Ch et Ch-Amm

Figure 55 : Effet de rapport chitosane/Ammi Visnaga des billes composites sur l'élimination du VB.

Figure 56 : Effet de la masse d'adsorbant sur le taux d'élimination du VB

Figure 57 : effet du temps de contact sur l'élimination du VB.

Figure 58 a : Effet de la concentration initiale en VB sur le % d'élimination pour les billes du chitosane

Figure 58 b : Effet de la concentration initiale en VB sur le % d'élimination pour les billes du chitosane-Ammi visnaga.

Figure 59a : Cinétiques d'adsorption du VB sur les billes de chitosane pour différentes concentrations initiales en fonction du temps

Figure 59b : Cinétiques d'adsorption du VB sur les billes de chitosane- ammivisnaga pour différentes concentrations initiales en fonction du temps

Figure 60. A. Représentation graphique de la modélisation non linéaire de la cinétique du VB en fonction de la concentration pour les billes Ch-amm, (a) modèle PFO, (b) modèle PSO, (c) modèle d'Elovich et (d) modèle de Diffusion Intra particulaire (linéaire).

Figure 60. B. Représentation graphique de la modélisation non linéaire de la cinétique du VB en fonction de la concentration pour les billes Ch, (a) modèle PFO, (b) modèle PSO, (c) modèle d'Elovich et (d) modèle de Diffusion Intra particulaire (linéaire).

Figure 61 : Isotherme d'adsorption du VB par (a) billes ch, (b) billes ch-am

Figure 62 : Modélisation des isothermes d'adsorption du VB par les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin (a) billes ch, (b) billes ch-am.

INTRODUCTION

La production mondiale de colorants synthétiques est estimée à $800 \cdot 10^6$ kg / an. Certains de ces colorants (environ $140 \cdot 10^6$ kg / an) sont rejetés lors des étapes de fabrication [1]. Leur élimination est l'un des principaux problèmes du processus de traitement des déchets liquides. Plusieurs types sont hautement toxiques, cancérigènes, mutagènes et difficiles à biodégrader [2- 4]. Dans le traitement de l'eau, la coagulation et la floculation sont des traitements visant à optimiser l'élimination des particules en suspension. Ces traitements favorisent l'agrégation de particules colloïdales dans des agrégats gros et denses, malgré leur grande utilisation; ils sont toujours une source de pollution secondaire. Pour minimiser ces problèmes, de nombreux travaux montrent l'efficacité des composés d'origine naturelle, qui peuvent être utilisés comme alternatives aux coagulants et aux floculants chimiques. Ces dernières années, une grande attention a été portée à la bioactivité de produits naturels d'origine végétale, animale et marine, principalement aux problèmes environnementaux liés à l'élimination des déchets de mollusques et de crustacés. La chitine est une composante majeure des carapaces, des croûtes et des carapaces de crustacés tels que les crevettes et les crabes. Sa consommation est estimée à 4 millions de tonnes par an. La chitine et le chitosane présentent un intérêt commercial et industriel en raison de leurs excellentes propriétés telles que la biocompatibilité, la biodégradabilité, la non toxicité et les capacités d'adsorption [5,6].

Récemment, le chitosane est revenu en mode raison de ses nombreuses applications dans les domaines de la biomédecine, d'alimentation, cosmétiques, de la fibre et du traitement des eaux usées [6-9]. Les polymères naturels en tant que coagulant présentent un intérêt particulier par rapport aux produits de synthèse pour leurs conséquences environnementales négatives et leurs incidences potentielles sur la santé. Plusieurs études ont porté sur l'utilisation du chitosane dans les eaux usées colorées [3,5, 10] sur les microalgues [11] et particules colloïdales [12,13]. En raison de son comportement cationique et de son poids moléculaire, il peut être utilisé à la fois pour la coagulation et la floculation. Le chitosan est produit par désacétylation de la chitine; la source de chitine naturelle utilisée pour produire le chitosane affecte les paramètres de production

et les préparations de chitosane [9]. Cependant, son origine naturelle en fait un agent de coagulation économique et écologique, il génère moins de boues que le sel d'alun, et peut être utilisé comme sol organique sans risque.

Le but de cette étude est d'étudier et de caractériser (par diverses méthodes) le chitosan extrait de crevettes rouges *aristeus antennatus* et *aristaeomorpha foliacea* en tant que nouveau coagulant sans danger pour l'environnement, le chitosane sera utilisés comme coagulant primaire sans addition de sels métalliques pour l'élimination de deux models de colorants azoïques sulfonés, voir le bleu de méthylène (MB) et le vert brillant (BG). Des expériences ont été effectuées pour deux degrés de désacétylation différents en utilisant du chitosane extrait (Ex-Ch) et du chitosane commercial (Com-Ch) (75% et 95% respectivement), afin de déduire l'effet du DA sur le processus de coagulation. L'influence du pH et des paramètres moléculaires du chitosan sur l'efficacité de la coagulation – floculation est étudiée pour définir les meilleures conditions expérimentales de coagulation et de floculation. Les concentrations de chitosan ajoutées aux solutions de colorant ont été variées afin de déterminer le rapport molaire optimal entre les groupes de colorants sulfoniques et les groupes amine du chitosan pour une élimination maximale du colorant. La cinétique du processus a été considérée en faisant varier le temps de contact.

Dans la deuxième partie de ce travail, l'addition de biomatériau en tant qu'adsorbant est étudiée. Récemment, des adsorbants ont été développés à partir de matériaux naturels; ces adsorbants sont devenus l'objet de recherches environnementales en raison de leur faible coût et de leur biodégradabilité [11, 12]. La plupart des systèmes d'adsorption conventionnels utilisent du charbon actif malgré son coût de production et sa régénération difficile [14]. Cela a donc encouragé les chercheurs de s'orienter vers les procédés de traitement utilisant des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles. En effet, les performances et l'efficacité de cette technique dépend principalement de la nature du substrat utilisé comme adsorbant, de son coût, de son abondance et de sa régénération [15]. Dans cette recherche, nous s'intéresserons à l'élimination du colorant Vert Brilliant (VB) (notre modèle de polluant) en utilisant un système hybride en couplant le chitosan (CH) avec Ammi visnaga (Am) comme coagulant

et adsorbant, en prenant en compte les conditions de la combinaison coagulation-floculation / sorption.

Le chitosan est soluble dans les solutions acides et ses propriétés de liaison peuvent être utilisées à la fois sous forme solide (sorption) et sous forme liquide (coagulation – floculation). Sachant l'efficacité élevée et la facilité d'utilisation du chitosane dans les procédés de sorption, on a voulu ainsi étudier l'élimination des polluants organiques par adsorption sur ce bio-polymère comme un biosorbant. À cet égard, les polymères biodégradables suscitent un intérêt croissant. Les coûts élevés et les difficultés de régénération des sorbants polymères synthétiques ont obligé les chercheurs à se concentrer sur d'autres sorbants polymères naturels peu coûteux [16]. De nombreux biopolymères ont une forte capacité à éliminer les polluants toxiques tels que les colorants et les ions métalliques, même à faible concentration [17]. Il est à noter que les sorbants obtenus à partir de polymères naturels sont des procédés alternatifs simples et peu coûteux, biodégradables et biocompatibles. Le but de ce travail est de préparer des billes, à base de chitosane, puis de procéder à la préparation des billes composites par l'immobilisation des déchets d'extraction Ammi-Visnaga. L'Ammi-Visnaga est utilisé comme matière première importante dans l'industrie pharmaceutique pour le traitement des maladies coronaires et de l'asthme bronchique. L'immobilisation offre des conditions extrêmement offrant un potentiel considérable pour les applications industrielles donc très compétitives avec les résines échangeuses d'ions et le charbon actif, évitant en outre la séparation biomasse-liquide et le contrôle de l'adsorbant. Divers essais expérimentaux tels que le pH, la quantité de biosorbant et la concentration initiale de colorant ont été étudiés.

Le plan de cette thèse s'articulera de la manière suivante :

En premier lieu (Chapitre I), nous présentons un rappel bibliographique sur les colorants et les principales méthodes d'élimination

Dans la deuxième partie (Chapitre II), sont présentés, les différents matériaux utilisés ainsi que leur caractérisation, protocole de formulation et caractérisation des différentes billes gélifiées ainsi que les procédures expérimentales utilisées dans les tests de coagulation, couplage (coagulation –

adsorption) et aussi l'adsorption et l'encapsulation de la biomasse pour l'élimination du Vert Brilliant comme colorant modèle.

La troisième grande partie (Chapitre III) est consacrée à la présentation et discussion des différents résultats obtenus relatifs à :

- ✓ L'extraction et caractérisation du chitosane ;
- ✓ Application du chitosane à la coagulation comme coagulant primaire ;
- ✓ Couplage de la coagulation à l'adsorption utilisant le chitosane et l'ammi visnaga comme biomatériaux ;
- ✓ Application du chitosane à l'adsorption par formation des billes hydrogels et des billes biocomposites ;
- ✓ Modélisation des cinétiques d'adsorption ainsi que des isothermes pour les différents types de billes. En fin une conclusion rassemble les résultats pertinents de cette contribution

CHAPITRE I

RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Les colorants

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes.

Les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne (la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc). Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, des pigments naturels soit inorganiques (l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre) ou des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont des composés aromatiques provenant essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo [18].

De nos jours on dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index [19] sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : CI Acid Orange 7). Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre, cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur les quels ils ont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes.

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [20].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à adsorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750nm). La

transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore : la molécule colorante étant le chromogène ; plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes [21].

La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense [22]. Le tableau 1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [23].

Tableau 1. Principaux groupements chromophores et auxochromes [23].

| Groupements chromophores | Groupements auxochromes |
|------------------------------------|--|
| Azo (-N=N-) | Amine (-NH ₂) |
| Nitroso (-NO ou -N-OH) | Méthylamino (-NHCH ₃) |
| Carbonyl (=C=O) | Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂) |
| Vinyl (-C=C-) | Hydroxyl (-HO) |
| Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH) | Alkoxy (-OR) |
| Sulphure (>C=S) | Groupements donneurs d'électrons |

1.2. Classification

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité [24].

Actuellement, les colorants sont répertoriés par leur couleur, par leur marque commerciale, par leur procédé d'application et par un code les caractérisant. Ce code est composé de chiffres et de lettres comme par exemple B=bleuâtre, R=rougeâtre, Y ou G ou J=Jaunâtre. Cette classification existe en détail dans la couleur index. Outre cela, les colorants qui sont particulièrement utilisés dans le textile, sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple C.I. acid yellow1). D'une manière générale, la classification des colorants peut être faite aussi sur la base de leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, triaziniques ...) ou sur la base du domaine d'application.

I.2.1. Classification selon la constitution chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [25].

a) Les colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophore azo.

b) Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.

c) Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

d) Les colorants xanthène

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors

d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.

e) Les phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

f) Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

g) Les colorants triphénylméthanes

Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes. Exemple: C.I. Basic Green 4

1.2.2. Classification par domaine d'utilisation

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente.

a) Colorants utilisés dans le textile

Nous distinguons essentiellement [26] :

Les colorants à mordant, qui sont solubles et qui nécessitent un traitement de mordantage pour pouvoir être fixés sur les fibres textiles par l'intermédiaires d'oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co et Cr). Il a été constaté que le Cr est le

métal le plus utilisé et que pour ces raisons on les appelle « colorants chromatables ».

Les colorants directs (ou substantifs), qui sont solubles dans l'eau et qui présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques. Cette affinité est due à leur forme linéaire et à la coplanarité des noyaux aromatiques. Ainsi, le rouge Congo est capable de teindre directement le coton sans la participation d'aucun mordant.

Les colorants cationiques (ou basiques), qui sont caractérisés par une grande vivacité des teintures. Cependant ils résistent mal à l'action de la lumière et de ce fait, ils ne peuvent pas être utilisés pour la teinture des fibres naturelles. On note qu'avec les fibres synthétiques, par exemple, les fibres acryliques, ils donnent des coloris très solides. (Un modèle : Basic green 4).

Les colorants azoïques insolubles, qui sont générés à partir des réactions de diazotation-copulation. Ils permettent d'obtenir, sur fibres cellulosiques des nuances vives et résistantes. [27] Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau, très utilisés dans la coloration des peintures et des matières plastiques. Cependant, ils ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles. On les trouve généralement soit, sous forme de produits minéraux (oxydes, sulfures, blanc de zinc) soit, sous forme de produits organiques.

b) Colorants utilisés dans l'alimentation :

L'utilisation importante des colorants dans le domaine de l'alimentation (particulièrement les azoïques), a poussé les pouvoirs publics à légiférer leur utilisation et à les classer devant les risques de toxicité qu'ils peuvent causer pour la santé humaine. Depuis l'apparition des colorants synthétiques, différentes classifications ont été établies, la plus ancienne est la C.X-Rose Colour Index de 1924; ensuite celle de Shultz en 1931 et enfin la D.F.G en 1957. Actuellement, les pays de la communauté européenne ont intégré les colorants dans la classification générale des additifs. Ils sont numérotés de 100 à 199 et sont précédés des deux lettres CE (par exemple CE.100 à 199). Cependant, cette classification ne tient compte que des colorants utilisés actuellement où depuis peu de temps. Leur utilisation touche plusieurs domaines

[25] : La confiserie, La liqueur, La pâtisserie, La siroperie, la limonaderie et la fromagerie.

I.3. Les colorants et leurs impacts environnementaux

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($<1 \text{ mg l}^{-1}$). [27]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) ainsi que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires. Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [28,29]. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [30].

D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de DL50 au dessous du poids corporel de 250 mg kg^{-1} . Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quand à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. [31].

Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention. Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre [32]. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes. A titre d'exemple. On peut citer : 1,4 phenylenediamine, 1 amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme otoluidine [33, 34].

En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. Par exemple, le 2-naphtylamine est cancérigène, par contre le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique que le premier [35]. La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituasse. Elle est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonâtes diminue la toxicité [36].

Des travaux de recherche faisant objet l'étude de l'effet mutagénique et cancérigène des amines aromatiques sulfonées, ont montré qu'ils présentent un très faible effet génotoxique et cancérigène, contrairement à leurs analogues non sulfonés [37].

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

I.4. Méthodes de traitement

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années.

I.4.1. Les procédés biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherches ont

démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique [38,39]. Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter. Selon Loehr [40], la biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport DCO/DBO₅ > 0,5, par contre elle est très limitée lorsque ce rapport dépasse 0,2. Le rapport DBO₅/DCO, appelé degré de dégradation biochimique, sert à mesurer la dégradation biochimique des polluants dans les eaux usées. Les eaux usées biorécalcitrantes nécessitent alors d'autres techniques d'épuration. Parmi les choix basés sur l'oxydation des polluants, plusieurs possibilités s'offrent pour ce genre de situation, telles que l'incinération, l'oxydation par voie humide, ainsi que les procédés d'oxydation avancée (POA).

I.4.2. Procédés chimiques

I.4.2.1. Les procédés d'oxydation classique

Les techniques d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O₃), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), en présence ou non de catalyseur. Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Dans le cas des colorants toxiques réfractaires à la biodégradation, l'action de ces composés permet l'obtention de sous-produits dégradables par les microorganismes. Enfin, l'oxydation par l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène est des procédés utilisés en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nanofiltration [41].

I.4.2.2. Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en CO₂ et H₂O au moyen du rayonnement UV en présence d'hydrogène peroxyde [42].

I.4.3. Procédés physicochimiques

I.4.3.1. Les techniques membranaires

Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Parmi eux, l'ultrafiltration et nanofiltration [43] sont des techniques efficaces pour l'élimination de toutes classes des colorants. Son principe se base sur la séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés, mais aussi de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, de la présence de co-solutés, du matériau et de la configuration de la membrane.

I.4.3.2. L'échange d'ions

L'échange d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, un matériau solide (résines échangeuses d'ions) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe. Cette technique est aussi appliquée aux effluents contenant des colorants [44].

I.4.3.3. La coagulation-précipitation

La coagulation-floculation est un procédé de traitement physico-chimique d'épuration de l'eau, utilisé pour le traitement de potabilisation ou le traitement d'eau usée [45], comme il peut être employé pour retirer plusieurs types de substances organiques et inorganiques : les graisses, les huiles, le phosphore, la matière en suspension (MES), les métaux lourds, etc. Ce procédé permet donc la réduction de la demande biochimique et chimique en oxygène (DBO et DCO), de même qu'une réduction des populations bactériennes [46, 47].

La coagulation a donc pour but principal de déstabiliser les fines particules en suspension pour ainsi faciliter leur agglomération [48]. Généralement caractérisé par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques, ce procédé permet d'augmenter substantiellement l'efficacité des traitements secondaires [49].

En neutralisant totalement ou partiellement les charges négatives sur ces particules, les interactions de van der Waals se retrouvent prédominantes, ce qui permet une agrégation des matières fines en suspension, puis leur floculation [50].

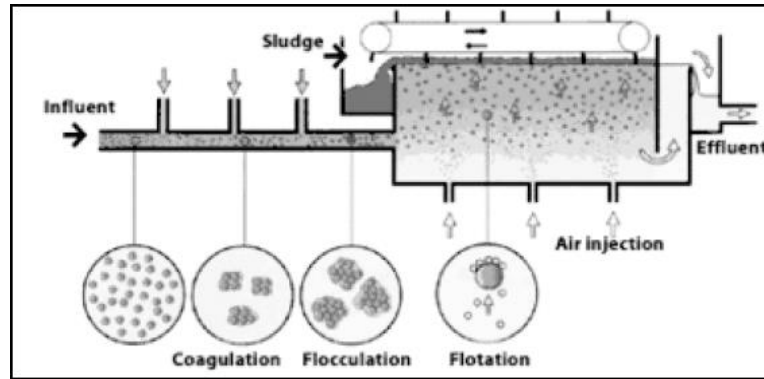


Figure 1 : schématisation du procédés de coagulation-floculation [51].

a) Coagulation

Dans la théorie de la double couche, la coagulation représente l'annulation du potentiel zêta pour favoriser l'agrégation des particules [52].

Plusieurs facteurs influencent ce mécanisme : la concentration et la nature des colloïdes, la température et le pH du milieu, l'énergie d'agitation et les ions en présence, la nature et le dosage du coagulant.

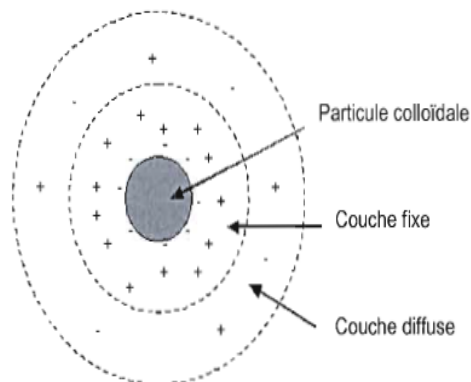


Figure 2 : Double couche d'une particule colloïdale [51].

L'injection du coagulant produit dans un premier temps un ensemble de réactions d'hydrolyse, d'ionisation et /ou de polymérisation ; et dans un second temps, une déstabilisation des colloïdes qui peut se manifesté par :

- La coagulation électrostatique qui se manifeste par la comparaison de la double couche ou diminution des forces de répulsion électrostatique par des électrolytes qui compriment le nuage ionique autour des particules.

- La coagulation par adsorption et neutralisation des charge ; il s'agit de la neutralisation chimique d'ions par des cations fortement chargés, qui diminuent le potentiel à la limite de la couche Stern.
- La coagulation par adsorption et pontage, il s'agit de l'adsorption d'une particule par une extrémité d'un polymère en laissant l'autre extrémité libre absorber d'autres particules. Ces polymères souvent très longs, créent un pont entre les particules
- La coagulation par emprisonnement des particules dans un précipité d'hydrolyse des coagulants minéraux ou par des polymères chargés à la longue chaîne

Les caractéristiques de l'eau à traiter sont les facteurs majeurs qui servent à déterminer quel type de coagulant sera le plus efficace .Pour chaque eau à traiter, il existe un pH où la coagulation est optimal en fonction de la nature et du dosage du coagulant. Les coagulants minéraux, consomment l'alcalinité de l'eau et produisent le CO₂ .Cette perte d'alcalinité provoque la chute de pH et par conséquent l'acidification de l'eau.L'eau acide peut perturber d'une part, les réactions d'hydrolyse du coagulant, et d'autre part, la croissance des floes d'hydroxyde de fer ou d'aluminium lors de la floculation.

La dose optimale du coagulant et l'énergie d'agitation dépend de la nature des matières en suspension et de leurs propriétés chimique. Divers phénomènes contribuent à l'augmentation de la dose de coagulants. Par exemple au moment de l'hydrolyse, les sels d'aluminium et de fer peuvent réagir avec d'autres constituants chimiques dans l'eau pour former d'autres produits soluble ou insoluble. Un mélange rapide inadéquat entraîne aussi un accroissement de la quantité de coagulants nécessaire.

Chaque nature de coagulant présente des avantages et des désavantages, notamment le coût, les disponibilités sur le marché, les risques possibles pour la santé et les préoccupations aux niveaux de l'environnement et des travailleurs [53].

Les coagulants minéraux à base de sels d'aluminium ou de fer continuent d'être largement utilisés dans tous les traitements de coagulation d'eau à cause de leurs faibles coûts et de leurs efficacités dans tous les traitements de coagulation d'eau à cause de leurs faibles coûts et de leurs efficacités dans la réduction de la

turbidité. Toutes fois leurs taux résiduels dans les eaux traitées et leurs conséquences pour la santé et l'environnement penchent le choix à l'utilisation des polymères synthétiques et naturels.

b) Coagulants

Le comportement du coagulant est la variable la plus importante à la prendre en considération lors du traitement de l'eau. La théorie de Schulze Hardy dit que <<un ion trivalent est dix fois plus efficace qu'un ion divalent >>, pour dire que la coagulation est l'autant plus efficace que la valence du cation du cation du coagulant est élevée. Sa nature peut être aussi influencée le choix en fonction de la qualité de l'eau traité et du résultat escompté [54].

Recommandent que, dans le choix du processus de traitement de l'eau potable, l'attention ne doit pas porter uniquement sur le cout, la qualité et la performance du coagulant, mais aussi la qualité et la qualité des boues produites.

Les coagulants de type sels métalliques

Ce type de coagulants peut être utilisé pour traiter des eaux usées industrielles et domestiques, mais son applicabilité s'étend aussi à plusieurs autres domaines [55] : réduction adoucissement de l'eau, enlèvement des métaux lourds (industrie métallurgique), enlèvement des huiles et des graisses, etc [56]. Ces agents chimiques sont donc d'excellents outils pour réaliser le polissage et la récupération des matières particulaires. Plusieurs sels métalliques sont utilisés dans le domaine du traitement des eaux usées [57].

Les coagulants de type sels métalliques polymérisés

Il existe plusieurs coagulants de ce type, notamment ceux à base d'aluminium et ceux à base de fer [58]. Parmi ceux-ci, le chlorure de polyaluminium (PACl) est celui dont l'usage est le plus répandu dans le traitement des eaux usées [59].

Tableau 2 : Les coagulants conventionnels utilisés dans le traitement des eaux [60].

| Nature du coagulant | Nom | Formule ou origine |
|---------------------|------------------------|------------------------------|
| Minéral | | |
| à base d'aluminium | Sulfate d'aluminium | $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ |
| | Chlorure de sodium | $NaCl (OH)_2$ |
| | Aluminate de sodium | AlO_2Na |
| A base de fer | Chlorure ferrique | $FeCl_3$ |
| | Sulfate ferrique | $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$ |
| | Chlorosulfate ferrique | $FeClSO_4$ |
| | Sulfate ferreux | $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ |
| Autres | Sulfate de cuivre | $CuSO_4 \cdot 7H_2O$ |

Les coagulants d'origine organique

Les coagulants à base d'aluminium, de fer et même les polymères synthétiques présentent un désavantage important : leur toxicité probante pour l'environnement [61]. Cela a donc poussé quelques chercheurs à investiguer la possibilité d'utiliser de nouveaux coagulants d'origine naturelle ou synthétique.

Les polymères organiques tant naturels que synthétiques sont préférables aux sels métalliques dans le traitement des eaux potables, à cause de :

- leur efficacité en de faible dosage par rapport aux sels conventionnels
- la faible quantité et la qualité de boues produites,
- leur efficacité indépendante de la variation du pH,
- leur biodégradable et leur digestion par les microorganismes,
- leur non corrosivité des infrastructures de traitement et de distribution.

Tableau 3 : les nouveaux coagulants utilisés dans le traitement des eaux [60].

| Nature du polymère | Nom | Formule ou origine |
|--------------------|----------|--|
| Minéral | PCBA | Plychlorosulfate bisque d'aluminium $Al_n(OH)_p(SO_4)_r$ |
| | ALPOCLAR | Polychlorured'aluminium |

| | | |
|-----------|-----------------|---|
| | | $Al(OH)_aCl_b$ avec $a+b=3$ |
| | PAC | Polyaluminium Chloré |
| | PAS | Poly-Aluminium Sulfate |
| | PASS | Poly-Aluminium-silicate-sulfate |
| Organique | Mélaamineformol | Mélaamineformaldéhyde |
| | EPLDMA | Epichlorhydrinediméthylamine |
| | POLYDADMAC | polychlorure de diallyldiméthylammonium |
| | ADAM | Acrylate de diméthylamino-éthyle |
| | MADAM | Méthacrylate de diméthylamino-éthyle |
| Naturel | Chitosane | Carapace de crustacés |
| | Indupa | Graine d'indupa |
| | Moringaoleifera | Graine de monringaoleifera |

Les polyélectrolytes naturels comme coagulants, se sont montrés beaucoup plus efficaces que les coagulants chimiques pour le traitement des eaux à faible turbidité, avec une vitesse de filtration ne dépassant pas 10m/h .Ils présentent ainsi de grands avantages pour les pays en voie de développement qui n'ont pas assez de moyens.

c) Flocculation

La flocculation est un traitement qui permet l'agglomération de fines particules en de gros floccs décantant beaucoup plus rapidement que les particules individuelles. Cette étape de clarification de l'eau se fait sous deux phénomènes de transport successifs [62].

La flocculation péricinétique ou microfloculation

Due à l'agitation désordonnée des particules par un effet thermique (diffusion brownienne), et qui favorise la formation de microflocs. Ce mécanisme généralement lent exige une agitation pour accélération la flocculation. La vitesse de flocculation ou variation du nombre de particules au cours du temps est donnée par la formule Pour les petites particules (<10 μ m).

$$\frac{dn}{dt} = \alpha \frac{8KT}{3\mu} n^2$$

Avec : n = Nombre de particule par unité de volume

α = Fonction des chocs efficaces

K = Constante de Boltzmann

T = Température absolue

μ = Viscosité dynamique

d = Diamètre de la particule

La floculation orthocinétique ou macrofloculation

Favorisée par une vitesse d'agitation assez faible qui augmente la probabilité de rencontre des particules et amène celles-ci à se réunir et à former les floccs plus gros. La cinétique est influencée par la nature du milieu, la température, la concentration en colloïdes et la présence d'inhibiteurs [63].

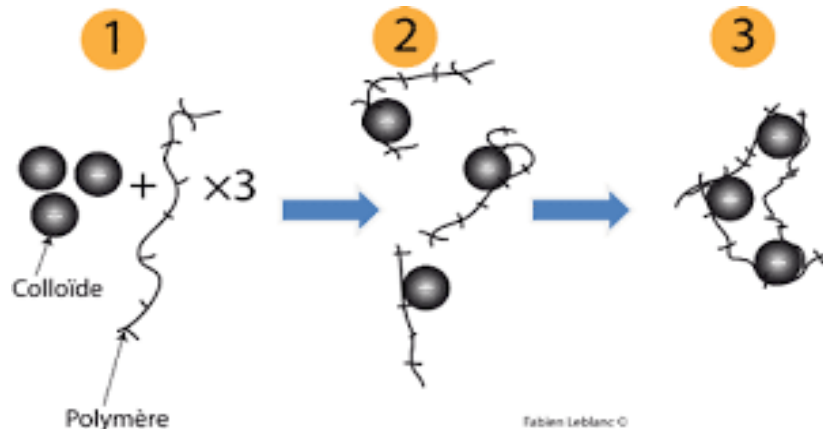


Figure3 : Les différentes étapes du processus de Floculation [55].

d) Flocculant

C'est un polymère qui emprisonne les matières colloïdales agglomérées et forme ainsi des floccs volumineux qui se déposent par gravité. Il est ajouté après la coagulation pour augmenter davantage la taille et la cohésion des floccs.

Tableau 4 : les participiaux flocculants utilisés dans le traitement des eaux [60].

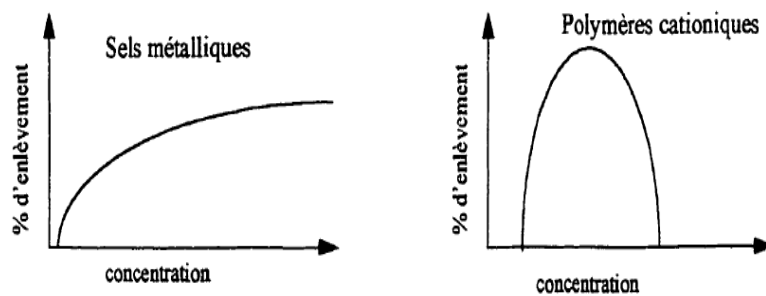
| Floculants | Nom | Formule ou origine |
|--------------------|---|---|
| | Silice activés | SiO ₂ |
| Polymères minéraux | Silio-alyminatede sodium | Na.12 [-(AlO ₂)(SiO ₂)]12H ₂ O |
| | Bentonites | Argiles |
| | Blanc de Meudon | Carbonate de calcium précipité |
| | Charbon actif en poudre | Charbon |
| | Sable fin (lest) | Sable |
| Polymères naturels | MADAM | Méthacrylate de diméthylaminoéthyle (C ₉ H ₁₈ NO ₂) |
| | ADAM | Acrylate de diméthylamino-éthyle |
| | Copolymères de l'acrylamide et de l'acide acrylique | |
| | Polyacrylamides | |
| Polymères naturels | Alginates | Algues marines |
| | Amidons | Extrait de graines végétales |
| | Galactomannanes | Gommes : Guar , Caroube |
| | Xanthanes | Fomentation A2robie de sucres par une bactérie de genre Xanthosomas |
| | Dérivés de la cellulose | Carboxyméthyl-cellulose |
| | Gélatines | Colle gélatine |
| | Tannins | Mimosa |

e) La coagulation-floculation par le chitosane

La coagulation est un processus impliquant, dans une première étape, la déstabilisation d'une suspension colloïdale de chitosane, Dans une seconde étapes, l'agrégation des particules générée de petits flocons sous l'action du mouvement brownien [64].

Selon le DDA, le PH du milieu et d'autres facteurs, la particule colloïdale de chitosane peut être une macromolécule isolée ou plusieurs chaînes polymériques agglomérées [65].

Murcott et Harleman ont trouvé que le chitosane agit efficacement dans une plage restreinte de pH, comme les autres polymères cationiques. Une surdose de chitosane aura un effet négatif sur la coagulation. Lorsqu'un sel de métal est utilisé comme coagulant primaire, son efficacité est toujours croissante jusqu'à obtention d'un plateau. Par ailleurs, la concentration optimale est la concentration la plus faible qui permettra d'atteindre le but désiré [66]. Alors qu'avec l'utilisation d'un polymère cationique en tant que coagulant primaire, il existe une petite gamme où celui-ci est efficace. Une des plus grandes différences entre les sels de métaux et les polymères cationiques se trouve au niveau de leur réaction hydrolytique [67]. Les sels de métaux (alun, chlorure ferrique) s'hydrolysent immédiatement une fois ajoutés dans l'eau. Les réactions d'adsorption sont très rapides et même parfois de l'ordre de 0,01 seconde. Lorsque les polymères cationiques comme le chitosane sont ajoutés dans l'eau, les réactions hydrolytiques ne se déroulent pas. Le taux d'adsorption colloïdale est beaucoup plus lent, le temps de mélange requis se situe entre 2 à 5 secondes.



Les polymères naturels (chitosane) ou synthétiques à hauts poids moléculaires utilisés en tant que coagulants ont comme rôle d'exercer simultanément une coagulation et un pontage. Leur mode d'action consiste à neutraliser les charges électriques des particules dans l'eau. Puis ils assurent grâce à leur structure chimique, un pontage entre les particules ou les floccs. Ils sont caractérisés par la

présence de charges positives dues à la présence de groupements amines, amides ou ammonium qui peuvent adsorber des colloïdes (ou des floccs) chargés négativement [69]. L'addition du chitosane en quantité suffisante permet d'abaisser le potentiel zêta à zéro (figure 05). Les forces d'attraction de masse deviennent effectives et le polyélectrolyte agit alors par pontage mécanique. Plus la chaîne organique est longue, meilleur est le pontage. Ces polyélectrolytes permettent d'atteindre le point iso-électrique sans modification de pH [70].

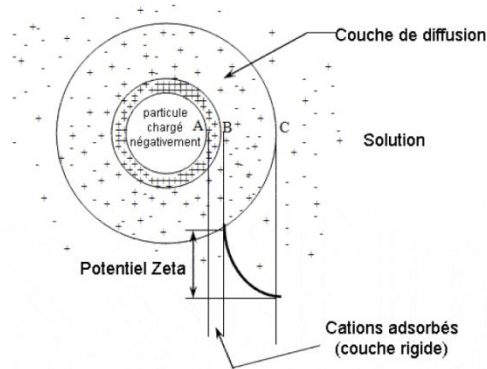


Figure 05 : Schéma d'une particule chargée dans une suspension stable.

1.4.3.4. Adsorption

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide ou gazeuse chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant pendant des décennies sont les charbons actifs qu'ont été les principaux, voir les seuls utilisés dans la filière de traitement des eaux .

En effet l'adsorption sur charbons présente de nombreux avantages, elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants mais aussi d'autre types de polluants tels que les phénols, les ions métalliques les pesticides et les composés responsables du gout et de l'odeur.

Mais comme tous procédé l'adsorption sur charbon actif a ces inconvénient sur l'environnement et la santé humaine pour ce la les biosorbant sont présenter comme substitut ou complément aux charbons actifs.

L'adsorption d'une molécule sur la surface d'un adsorbant peut s'effectuer schématiquement selon deux voies: d'une part la chimisorption et d'autre part la physisorption.

Chimisorption : (ou l'adsorption chimique) résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte (entre 100 et 400 kJ.mol⁻¹) que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. Comme une seule couche au plus d'adsorbat peut se lier chimiquement à la surface de l'adsorbant, la chimisorption est nécessairement restreinte à une monocouche [71].

Physisorption : (ou l'adsorption physique) est le type d'adsorption le plus courant, la plupart des procédés d'adsorption séparative étant basés sur la physisorption. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées). Contrairement à la chimisorption, la physisorption est un phénomène non spécifique donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat. Ce processus d'adsorption physique fait intervenir des forces intermoléculaires relativement faibles (inférieures à 40 kJ.mol⁻¹). Ces forces se divisent en deux catégories :

- ✓ Interactions non spécifiques : Contrairement aux ions, les molécules sont électriquement neutres. Il n'existe pas d'interactions électrostatiques entre elles. Il existe cependant toujours des forces d'interaction faibles dites de Van der Waals ces forces qui sont à l'origine de l'état liquide de la matière sont attractives. Ce sont elles qui rendent compte du phénomène de physisorption. Lorsque deux molécules sont en présence l'une de l'autre chacun des atomes de l'une interagit avec les atomes de l'autre conduisant à une attraction globale entre molécules. Cette attraction a lieu même en l'absence de charge électrique ou de moment dipolaire permanent.
- ✓ interactions spécifiques : Sont dues à une répartition particulière des charges de l'adsorbant et des espèces adsorbables (de type

électrostatique comme le moment dipolaire, le moment quadripolaire, les interactions entre sites chargés de l'adsorbant et le nuage électronique de l'adsorbat [71,72].

Tableau 5 : Les différences entre les deux types d'adsorption.

| Propriété | Adsorption physique | Adsorption chimique |
|--------------------------|--|---------------------------------------|
| Energie d'adsorption | 5 à 10 Kcal/mol | 20 à 100 Kcal/mol |
| Température de processus | Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat | Elevée |
| Nature de liaison | Physique (van der waals) | Chimique |
| La désorption | Plus moins parfaite | Difficile |
| Energie d'activation | Non appréciable | Peut être mise en jeu |
| La cinétique | Très rapide | Lente |
| Etat de surface | Formation multi-couches | Conduit tout ou plus à une monocouche |

a) Description du mécanisme d'adsorption :

L'ensemble de la littérature considère que la sorption à l'interface liquide/solide, avec une réaction localisée dans des pores (adsorbants, échangeurs d'ions, catalyseurs, ...), comprend cinétiquement trois étapes importantes (Fig.6), si on exclut le transport du soluté au sein de la solution notamment quand le système est agité :

- la diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant, appelée « diffusion externe »,
- la diffusion dans les pores de l'adsorbant, dite « diffusion intra-particulaire »,
- la réaction d'adsorption (et de désorption) proprement dite « réaction de surface » [73].

Chacune de ses étapes peut être limitante et contrôler la cinétique globale d'adsorption et plusieurs de ces étapes peuvent également intervenir simultanément. L'étude des cinétiques d'adsorption dans des systèmes batch

permet d'identifier la ou les étape(s) limitante(s) et de choisir alors un modèle approprié à la description de la cinétique .

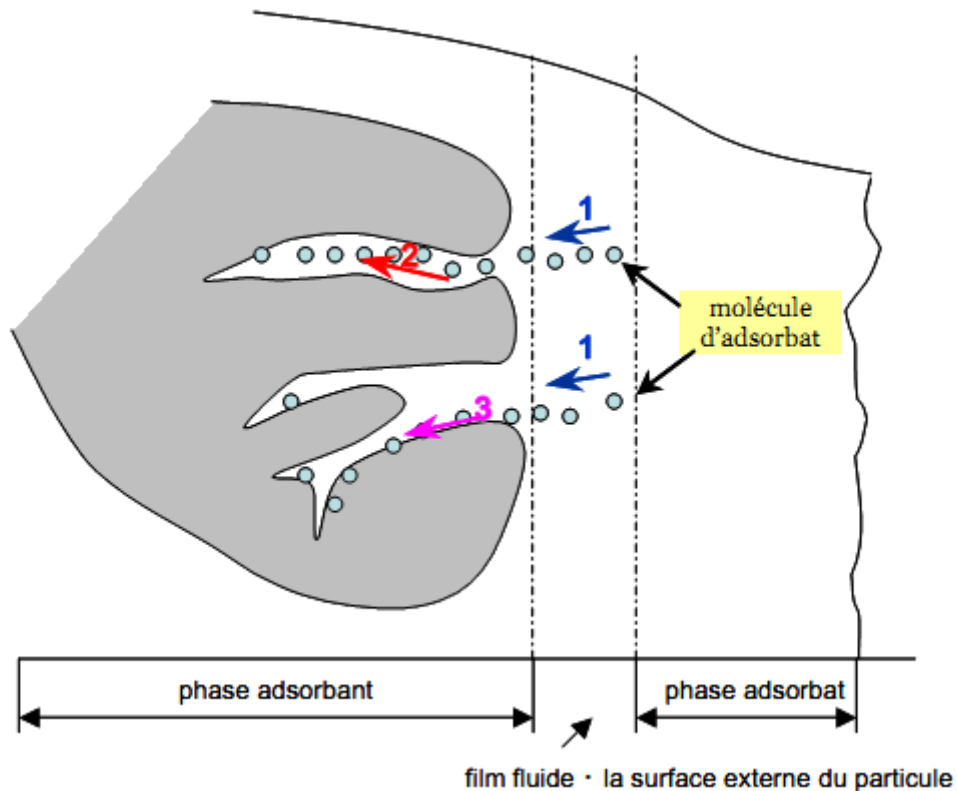


Figure.6: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain [74].

b) Les facteurs influençant l'adsorption

La capacité d'adsorption est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité,...), de l'adsorbant (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...) [73].

Les principaux facteurs sont [74] :

- Température

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé par abaissement de température.

- Nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

- Nature de l'adsorbat

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par la règle de Traube et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue.

- Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant.

c) Les différents types d'adsorbants

Les adsorbants utilisés dans la pratique sont soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale, Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité [75].

Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitement des eaux sont les suivants:

- Charbon actif

- Gel de silice
- Zéolite
- Les oxydes métalliques [76], [77].

1.4.3.5. L'adsorption sur supports biologiques « la biosorption »

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par sorption, elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles et généralement couteuses, utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants, en effet la biosorption des métaux lourds, colorants ou autres composés organique comme le phénol contenus dans des effluents aqueux est un procédé pas très ancien et qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces métalliques ou organique polluants, utilisant des matériaux naturels comme adsorbant tel que les dérivées de déchet agricoles.

Du fait de la valorisation de matériaux naturels, beaucoup de travaux sont rapportés dans la littérature, concernant l'utilisation des adsorbants issus de sous produit agricoles tels que les déchets du café et paille de soja pour la biosorption des différent polluants de l'eau usée [78].

Les principaux avantages de la biosorption, comparativement aux autres méthodes de traitement sont surtout son faible coût, son rendement élevé, et la minimisation des boues chimiques et biologiques.

❖ Les biosorbants

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides de formule brute générale $C_x (H_2O)_y$, ces derniers désignent une grande variété de polymères, dont les principaux sont selon leur abondance dans la nature, la cellulose et les hémicelluloses, en effet une des propriétés intéressantes des ces substances concerne leur aptitude à interagir avec d'autre molécules grâce a une structure chimique particulière, qui permet d'entrevoir des capacités à complexer, chélater ou adsorber.

Les biosorbant sont disponibles en générale au niveau des exploitations agricoles, les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche [79], [80].

❖ Type des biosorbant

La liste des bio-adsorbants est extrêmement variée on peut les classer en deux catégories :

- Déchets de fruits et agricoles

Beaucoup de travaux sont déjà effectués avec comme adsorbants : les noyaux d'olives, des coquilles d'amande, d'abricot et de pêche etc. pour l'élimination de l'eau de colorants et bien d'autres composés organiques et inorganiques toxiques. Les cosses ou les coques de riz sont des déchets agricoles très abondants, utilisés pour la production d'adsorbants économique [81].

- Déchets d'algues et de fruits de mer

Certaines algues comme les algues brunes présente des propriétés d'échange ionique significatif et cela est lié à leur contenu en polysaccharide [82], ont étudié la biomasse d'algues pour l'élimination de la DCO des eaux usées.

Un autre matériau (déchet) examiné pour sa nature adsorbante est la chitine, qui semble être plus économique en tant qu'adsorbant à cause de son abondance dans la nature [83], ont utilisé ce déchet comme adsorbant pour l'élimination du Bleu de Méthylène.

1.4.3.6. biosorption des colorants

Des recherches relativement récentes ont mis en évidence le potentiel de nombreux déchets agricoles et sous-produits industriels pour l'adsorption des métaux lourds et des colorants en phase aqueuse. Dans de nombreux cas, les propriétés d'adsorption de ces matériaux ont été mises en relation directe avec leur teneur en protéine, polysaccharides et composés phénoliques. Ces biopolymères présentent des groupements fonctionnels, tels que les groupements carboxyliques, sulfatés, phosphatés, aminés et les radicaux hydroxyles, ayant la capacité de fixer des ions métalliques, comme le rapportent Al-Asheh et Duvnjak [84], Ces chercheurs avancent que les mécanismes de fixation sont influencés à la fois par le type d'ion et les groupements fonctionnels des sites actifs. Ainsi, soulignent-ils, les fonctions carboxyliques sont particulièrement impliquées dans des réactions d'échange d'ions. Par ailleurs, Phan et al [85] ont mis l'accent sur le rôle déterminant des groupements fonctionnels acides de surface, lors de l'étude de l'adsorption du colorant AR27 sur la fibre de noix de coco. En effet, malgré sa structure

poreuse peu développée, la performance du matériau à l'état brut est supérieure à celle de la fibre de noix de coco carbonisée. En ce qui concerne la biosorption des colorants plusieurs biomatériaux ont fait preuve d'élimination comme dans le cas des colorants basique [86] les tiges de banane, la sciure de bois, marc de café, des fibres marines.

Dans beaucoup de cas, la performance du biomatériau à l'état brut par rapport aux capacités et vitesses d'adsorption est assez proche de celles des charbons actifs commerciaux, comparée à celle des biomatériaux modifiées comme dans le cas de la fibre de noix de coco carbonisée [85].

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

Les procédés de traitement physicochimiques font preuve d'une bonne efficacité depuis plusieurs années, par rapport au taux d'élimination des polluants rapportés. Quelque soit la méthode, par séparation membranaires, l'échange d'ions ou l'adsorption, tous nécessitent un investissement de base important. Cependant, le choix porte généralement sur les procédés physicochimiques en matière de traitement des effluents chargés en polluants métalliques. En particulier, le choix des matériaux.

Les difficultés socioéconomiques auxquelles sont confrontées les pays en voie de développement, alliées aux coûts d'exploitation, d'entretien et les couts des produits qui sont relativement élevés, encouragent la mise en œuvre des «bio-procédés ». Au cours des récentes décennies, la recherche de biomatériaux bon marché, ayant une efficacité comparable au produits conventionnels , en ce qui a trait à leur utilisation en traitement d'eaux, a constitué un important thème de recherche.

II. 1. Produits et Matériels utilisés

Tableau 6 : Produits et Matériels utilisés.

| Produits utilisés | Matériels utilisés |
|---|--|
| a) Solution de l'acide chlorhydrique (HCl) (panreac) | a) pH-mètre (OHAUS) |
| b) Solution de la soude (NaOH) (panreac) | b) conductimètre (HANNA) |
| c) Acide acétique (panreac) | c) balance (KERN) |
| d) L'eau oxygène H ₂ O ₂ (Fluka) | d) étuve (WST 5020) |
| e) Acétone (panreac) | e) Agitateur méningitique (Bio Cote) |
| f) Sulfate de Cuivre CuSO ₄ (panreac) | f) spectrophotomètre UV-visible (SHIMAZDU) |
| g) Algiate de sodium | g) Spectrophotomètre Infrarouge (JASCO-4100) |
| h) | h) Tamis (Filtr) |
| | i) Verrerie de laboratoire |
| | j) Viscosimètre (AND VISCOMETRER SV-10) |

II.2. Synthèse et caractérisation des matériaux

Dans cette partie du travail, on présentera l'utilisation de deux produits naturels (d'origine végétale cas de l'Ammoniac et animale cas du Chitosane), largement disponible en Algérie pour le traitement d'un effluent liquide synthétique chargé en colorant, ainsi que leur obtention et caractérisation.

II.2.1 Le chitosane

Les polysaccharides forment une vaste classe de polymères naturels, parmi : l'amidon, cellulose, alginate, chitine et le chitosane.

Au cours des dernières 30 années l'effort de chercheur vis-à-vis l'importance du chitosane dans l'industrie est en exponentiel. Sa production annuelle est estimée à 10^9 - 10^{10} tonnes [87].

En 1811, le professeur Henri Braconnot, a été le premier à isoler une substance fibreuse d'un certain type de champignon, qu'il a appelée fongine [88].

Cette découverte précède de trente ans l'isolement de la cellulose des plantes, en 1823, la même substance a été trouvée dans certains insectes (coléoptère) et a été ensuite nommée chitine par Odier [98].

En 1859, le professeur C. Rouget a soumis la chitine à un traitement alcalin et a observé les différentes solubilités de la chitine [90]. La substance, résultat du traitement alcalin, a pu être dissoute dans les acides. Cependant, seulement en 1894 cette substance a été nommée chitosane par Hoppe-Seyler.

Le chitosane est un copolymère linéaire à arrangement aléatoire d'unité D-glucosamine et d'unité N-acétyl-D-glucosamine, reliées par des liaisons β -(1-4) qui lui confèrent de bonnes caractéristiques filmogènes [91]. Le terme chitosane est habituellement utilisé quand les polymères sont solubles dans une solution d'acide dilué [92].

Ce biopolymère, naturel et non toxique, est actuellement largement produit commercialement à partir des déchets des carapaces et des crevettes [93].

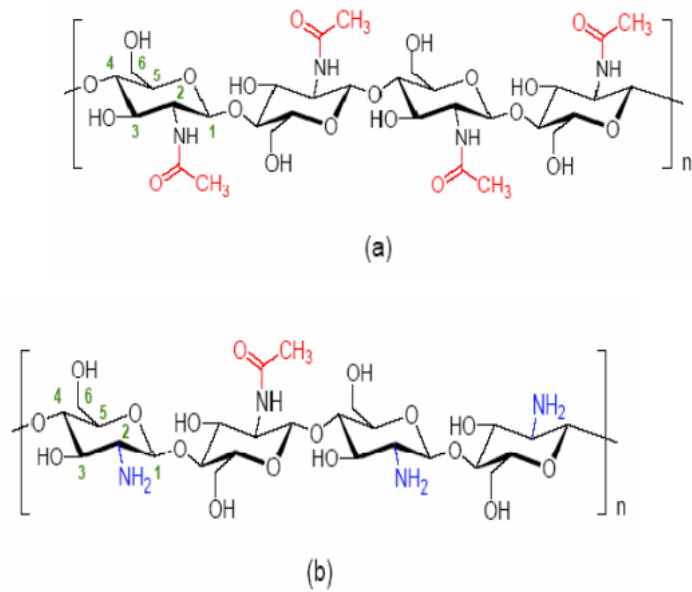


Figure.7 : structure chimique de : (a) chitine et (b) chitosane.

Généralement, le chitosane a trois types de groupes fonctionnels réactifs : les groupes amines sur le carbone C(2), les groupes hydroxyles primaires et secondaires sur le carbone C (3) et le carbone C(6). La nature chimique du chitosane fournit beaucoup de possibilités alternatives pour des modifications covalentes et ioniques qui permettent l’ajustement étendu mécaniques et biologique.

II.2.1.1. Source de chitosane

Il se trouve plus rarement dans la nature : il n’est présent que dans les parois d’une classe particulière de champignons, les zygomycètes et chez quelques insectes [95]. La chitine est ainsi la source la plus intéressante du chitosane tel que c’est la forme N-déacétylée de cette dernière, il est facilement soluble dans des solvants organiques dilués à pH acides .La déacétylation de la chitine se fait en milieu alcalin en présence de NaOH en forte concentration [96]. L’utilisation de hautes températures est souvent requise. Après une déacétylation partielle ou complète avec un traitement alcalin, la chitine est convertie en chitosane [97].

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 [98] :

a) Déminéralisation

La déminéralisation consiste à traiter la carapace par un acide durant 1 à 48 heures, à la température ambiante, sous agitation afin de solubiliser le carbonate de calcium et le chlorure de calcium. Les acides les plus fréquemment utilisés sont l'acide chlorhydrique et l'acide formique [99]. Cette étape est caractérisée par l'apparition d'une mousse expliquée par la formule suivante :



Pour remédier à ça, il est recommandé d'utiliser un anti mousse commercial contenant 10% de solution de silicone active.

Le degré de déminéralisation est un indicateur de la performance de la déminéralisation, il est défini par la formule suivante :

$$\%DM = \frac{(A_0 \cdot M_0) - (A_r \cdot M_r)}{A_0 \cdot M_0} * 100$$

%DM est le degré de déminéralisation,

M_0 et M_r sont les masses initiale et résiduelle du produit hydrolysé,

A_0 et A_r les pourcentages de cendres dans le produit initial et résiduel respectivement [100].

b) Déprotéinisation

A l'état naturel, la chitine se présente en association avec les protéines (Chitinoprotéine). Elles sont ainsi éliminées par un traitement basique en utilisant, en général, des solutions d'NaOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3 , KOH, K_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2SO_3 , CaSO_3 , ou Na_3PO_4 . La solution d'hydroxyde de sodium (~10 % massique), est la plus souvent utilisée pour dissoudre les protéines. Avec une proportion du solide à la solution alcaline allant 1:10 à 1:20 (m/v) est plus efficace pour dissoudre des protéines. La durée du traitement basique est de l'ordre de 0.5 à 72 heures, à haute températures (65-100°C) [101].

Le degré de déprotéinisation est un indicateur pour suivre l'efficacité de la réaction, il est défini par la formule suivant :

$$\%D_{\text{Prot}} = \frac{(P_0M_0) - (P_rM_r)}{P_0M_0} \cdot 100$$

%D_{Prot} est le degré de déprotéinisation,

M₀ et M_r sont les masses initiale et résiduelle du produit hydrolysé,
P₀ et P_r les pourcentages de protéines dans le produit initial et résiduel respectivement [102].

c) Blanchiment

Pour les applications industrielles, la chitine obtenue à partir des ressources crustacées doit être décolorée après les traitements acide et alcalin.

Le pigment dans les carapaces de crustacées forme un complexe avec la chitine. Il peut être enlevé par des réactifs tels que l'éthanol, l'éther, solution d'hypochlorite de sodium, peroxyde d'hydrogène...etc [103].

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

Il doit être effectué pendant plus d'une heure pour obtenir un produit blanc acceptable commercialement. En utilisant l'acétone, on peut aboutir à une chitine quasiment blanche.

d) Désacétylation de la chitine (obtention du chitosane)

Les trois précédentes 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 du chitosane. La désacétylation de la chitine se fait par l'hydrolyse basique de la chitine ou par voie enzymatique. Une fois que la désacétylation des groupements amines a atteint plus de 60%, on peut dire qu'on a obtenu du chitosane soluble en milieu acide (à 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) <40% [104].

- **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°C, pendant au moins 30 minutes) pour enlever certains ou tous les groupements acétyle de la chitine. La désacétylation ne peut pas être réalisée avec un réactif acide [104].

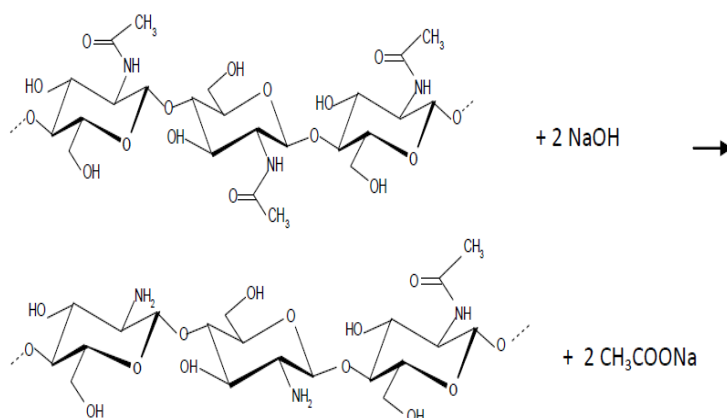


Figure 08 : réaction d'hydrolyse chimique de la chitine

- **Désacétylation enzymatique**

La méthode classique employée pour produire du chitosane à partir de la chitine implique l'utilisation d'un traitement chimique agressive par l'hydroxyde de sodium à haute température. Ce procédé n'est pas reproductible et peut mener à l'hydrolyse excessive des chaines de polysaccharides de chitosane [105]

De nombreuses études traitent la désacétylation enzymatique par l'action de *chitinases* ou *chitosanylases*. Elles sont extraites de levures telles que *Colletotrichum lindemuthianum* ou *Mucor rouxii* ou *Aspergillus niger*. Les *chitinases* peuvent également être extraites de l'hépatopancreas de crevettes.

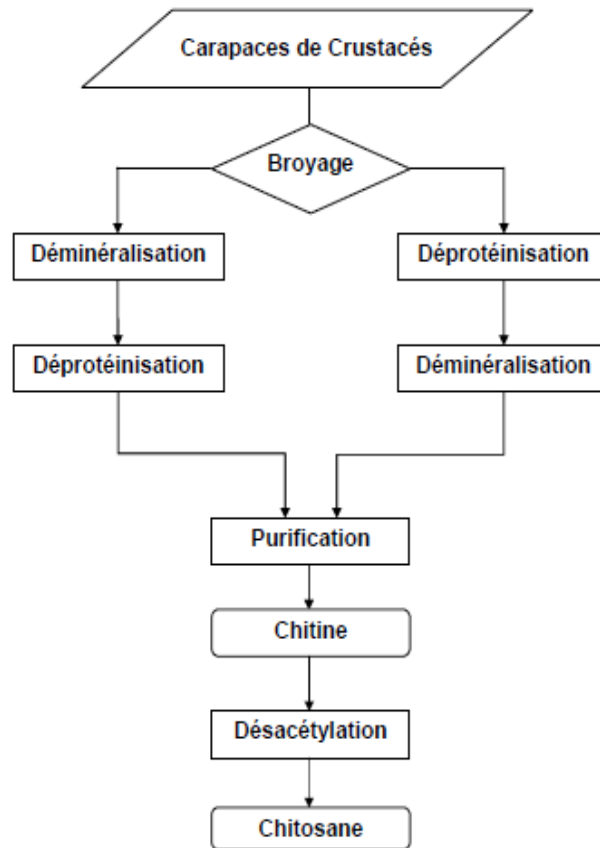


Figure 09 : Procédé d'obtention de la chitine et du chitosane [106].

II.2.1.2. Propriétés biologique et physico-chimiques du chitosane

Le chitosane se présente sous forme d'un solide amorphe. C'est l'un des rares poly électrolytes naturels cationiques existant dans la nature [107]. Il est biocompatible et biodégradable par les microorganismes possédant des enzymes qu'on appelle chitosanase, Il ne présente aucun comportement antigénique, mais possède un caractère antithrombogénique et hémostatique [108]. Il montre des propriétés cicatrisantes remarquables. Le chitosane a également des propriétés inhibitrices sur la croissance de nombreux parasites et infections. Il a de plus des propriétés immunologiques, anti tumorales, antibactériennes et antifongiques.

Les propriétés physico-chimiques dépendent principalement du degré de déacétylation (DDA), La conversion de la chitine en chitosane entraîne une augmentation du degré de déacétylation et change de ce fait la distribution de charges sur les molécules de chitosane [98], il varie considérablement selon le procédé de fabrication et sa valeur influence fortement la solubilité du chitosane et

de la masse molaire (qui est souvent très élevée comme pour tous les polysaccharides). Ces propriétés sont liées essentiellement à la présence de la fonction amine portée par le carbone 2 [109].

Le pKa du chitosane est approximativement 6,3. Ainsi [110] :

- A pH acide, ou 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 acide gras, protéines ...) et forme ainsi des complexes polyanion-polycation.
- A pH plus élevé (>6.5), le chitosane perd ses charges positives, le doublet électronique de l'azote est libre. Ces doublets libres et la présence de nombreux atomes d'oxygène dans le chitosane lui permettent de se comporter comme un excellent complexant, en particulier des métaux lourds, Il est donc utilisé pour la purification des eaux, par exemple pour la récupération de métaux dans les effluents industriels.

II.2.1.3. Les applications du chitosane

De par leurs bonnes caractéristiques et propriétés biologiques uniques telles que : la biocompatibilité, la biodégradabilité, la non-toxicité, l'inertie physiologique et l'affinité remarquable aux protéines et en raison de son caractère cationique et de ses dérivées, ces molécules en été utilisées dans plusieurs applications telles que dans les industries d'alimentation, de textile, produits de beauté, en agriculture, et biomédicales pour l'abaissement de l'hypertension le traitement et le soulagement de douleurs arthritiques le traitement de tumeurs et pour leurs effets protecteurs contre des infections [111], en plus des applications environnementales pour le traitement des d'eaux.

a) Application du chitosane dans le traitement des eaux

- *Epuration des eaux usées*

Avec la prise en considération des problèmes environnementaux, les propriétés du chitosane de coagulation et de floculation des matières en suspension, ses pouvoirs de solvatation et de chélation ainsi la complexation des ions métalliques

et la sorption de quelques éléments traces métallique [112], lui confèrent une importance dans le traitement des eaux usées et dans le polissage des effluents des stations d'épuration, dont il se lie avec les matières organiques et inorganiques qu'on trouve souvent dans les eaux usées, tel que les ions métalliques, les graisses et les protéines ainsi les phosphates et ses dérivés.

Tableau.7 : Quelques polluants éliminés par le chitosane

| Métal | Auteurs |
|-----------------------------------|---|
| Arsenic | Dambies <i>et al</i> (2002) [113] |
| Cuivre(II) | Cheung <i>et al</i> (2003) [114] |
| Fer (III) | Burke <i>et al</i> (2002) [115] |
| Titanium | Divakran et Sivasankara Pillai (2004) [116] |
| Mercure | Choong et Holl (2003) [117] |
| Zinc | Hon et Tang (2000) [118] |
| Phosphate | Barbeau (2001) [119] |
| R.blue 2, D red 81, R red 189 | Chiaou (2003) [120] |
| R red 222 | Wu <i>et al</i> (2001) [121] |
| A orange 12, A red 73, A green 25 | Wong <i>et al.</i> (2004) [122] |
| R black 5 | Guibal <i>et al</i> (2007) [74] |
| A black 1, A violet 5 | Szygulat <i>et al.</i> (2008) [123], [124] |

- **Traitement des eaux potables**

Le chitosane par ses propriétés de non toxicité, biodégradabilité et de bioactivité peut servir de coagulant améliorant la qualité des eaux potables sans compromettre la santé et l'environnement. Il possède un bon potentiel d'enlèvement de la turbidité et les couleurs quelques soit le pH du milieu, c'est un réactif coagulant plus efficace que l'alun dans les eaux à basses température (4°C) et les milieux acides.

II.2.1.4. Provenance et types des crevettes utilisées

La grande disponibilité des carapaces de crevettes et leur teneur élevée en chitine, font la source principale de ce produit, notre travail c'est principalement basé sur l'extraction de la chitine puis sa transformation en chitosane à partir des

carapaces de crevettes de la côte Algérienne. Les crevettes utilisées proviennent du port de Bou Haroun.

Le port de Bou Haroun est Situé à 45 Km à l'Ouest d'Alger au centre de la baie de Bou Ismail. Orienté Nord-est, la zone de pêche de Bou Haroun est comprise dans la vaste baie de Bou Ismail, les coordonnées géographiques relevées sur le port sont de 2° 39'50 de longitude Est, et de 36°37' de latitude Nord. C'est le second port de pêche du pays avec près de 10 000 tonnes de poisson par an dont 80% de poissons bleus. Il abrite 42 sardiniers, 21 chalutiers et 85 petits métiers. La surface du terre-plein est de 26 000 m², le plan d'eau de 35 000 m², tandis que la passe d'entrée, la jetée principale et la jetée secondaire atteignent respectivement 40 m, 478 m et 100 m. Au-delà du plateau continental, dans la zone méso-abysale sur les grands fonds (300 à 700 m) où vivent la plupart des crevettes, les rouges surtout en quantités énormes on a obtenu nos crevettes utilisées, au mois de Mai, année 2014, par un chalutier de pêche du port de Bou Haroun.



Figure 11 : Situation géographique du port de Bou Haroun .



Figure12 Photo de Crevette utilisé provenant du port de Bou Haroun

La crevette utilisée est de classe des crustacés, famille *Aristeidae* et du genre : *Aristeus antennatus* et *Aristaeomorpha foliacea*, nommée la crevette rouge.



Figure13: Photos correspondent au *Aristeus antennatus* et *Aristaeomorpha foliacea* respectivement.

a) Préparation de la matière première

La matière première utilisée pour cette étude est l'exosquelette de crevettes rouge *Aristeus antennatus* et *Aristaeomorpha foliacea*, qui nous ont été fournies fraîches.

Elles sont décortiquées à température ambiante, les carapaces sont ensuite lavées puis séchées à l'air libre.

b) Extraction de la chitine

L'extraction chimique consiste en une déminéralisation acide et une déprotéinisation basique.

- Déminéralisation :

La déminéralisation s'effectue en dispersant la matière première obtenue dans une solution d'acide chlorhydrique 1,5M (1 :10) (m : v) sous agitation constante pendant 1 h à Température ambiante. La réaction produit un violent dégagement de gaz carbonique qui doit être maîtrisé en ajoutant graduellement la matière première ainsi que l'ensemble doit être ouvert. Théoriquement, la réaction se termine lorsqu'il n'y a plus de dégagement gazeux. Néanmoins, la quantité d'acide doit être suffisante stœchiométriquement afin de pouvoir réagir avec tous les minéraux. Le contenu est ensuite filtré sur papier Whatman et rincé abondamment à l'eau distillée.

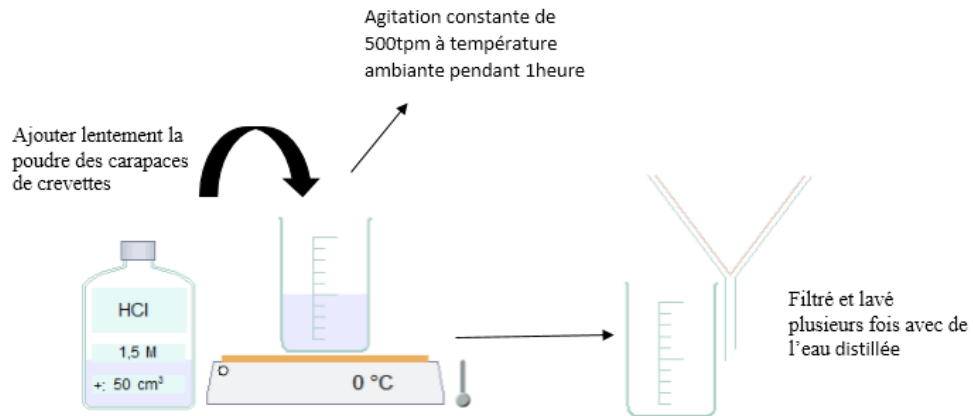


Figure 14 : Différents étapes de la déminéralisation

- **Déprotéinisation**

Le retentât est introduit dans un flacon en Pirex, dans lequel est ajouté (1 :10) (m : v) d'NaOH (1,25 M) à une température de 90 °C pendant 18 heures. Le contenu du flacon est à nouveau filtré et rincé abondamment à l'eau distillée.

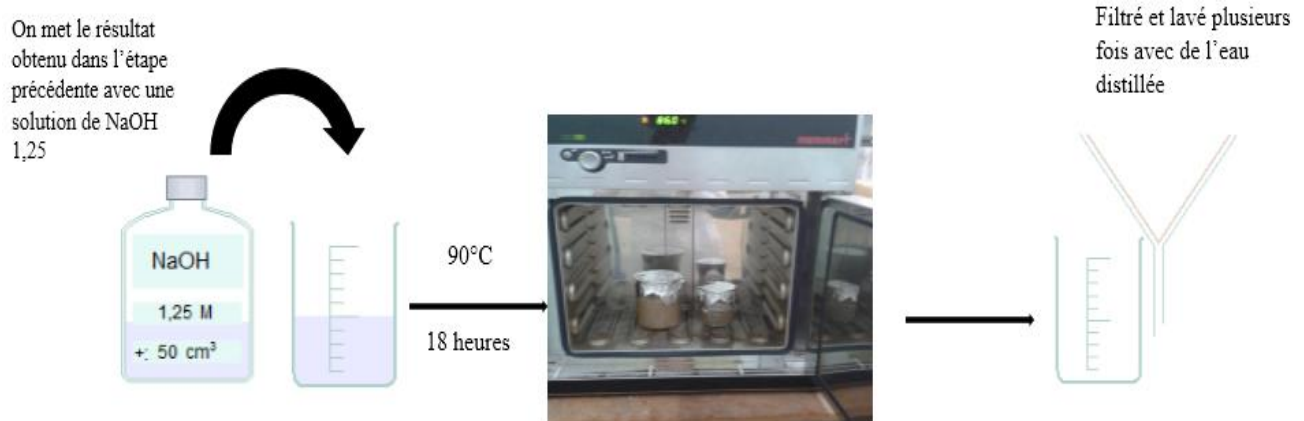


Figure 15 : Différents étapes de la déprotéinisation

- **Blanchiment**

Quand l'eau de rinçage n'est plus colorée, l'eau distillée est remplacée par un volume de 20 ml de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) pour blanchir le produit. Un ultime rinçage à l'acétone permet d'entraîner les impuretés lipidiques résiduelles. Le contenu du flacon est à nouveau rincé abondamment à l'eau distillée et ce jusqu'à ce que le pH de l'eau du lavage atteigne la neutralité. Le filtrat est alors transféré dans une coupelle préalablement pesée qui sera par la suite placée en étuve à 30°C pendant 20 heures et en suite à 90°C pendant 12 heures. Le nouveau

pois de la coupelle, contenant le produit sec, permet de déduire le rendement massique d'après la formule suivante :

$$Rm \% = \frac{mf}{mi} \cdot 100$$

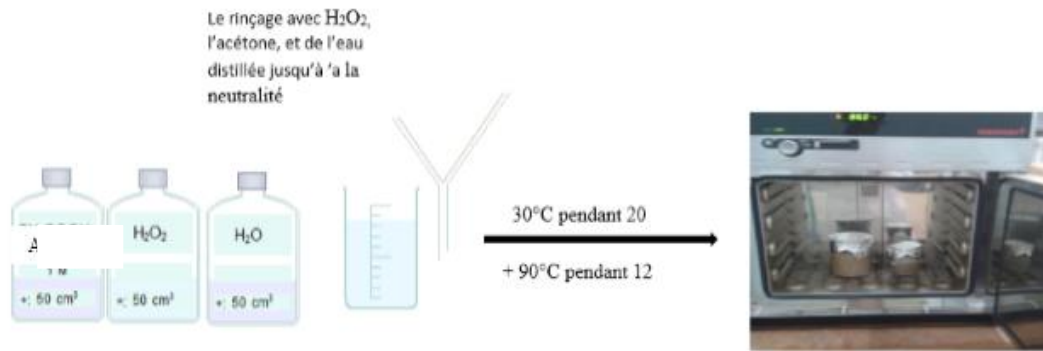


Figure 16: Différents étapes de Blanchiment

Préparation du chitosane

Le chitosane a été obtenu par désacétylation de la chitine extraite par une solution de soude, selon le mode opératoire suivant :

La chitine a été traitée avec une solution de soude à 50%, dont la proportion (m : v) (1 :10), la solution est agitée pendant 24 heure à 100°C.

Au terme de la réaction, la solution est filtrée, le chitosane retenu est lavé en continu, afin d'éliminer la soude résiduelle, et ce jusqu'à ce que le pH de l'eau du lavage atteigne la neutralité. Le chitosane est rincé avec l'eau distillée puis sécher à l'étuve à 80°C.

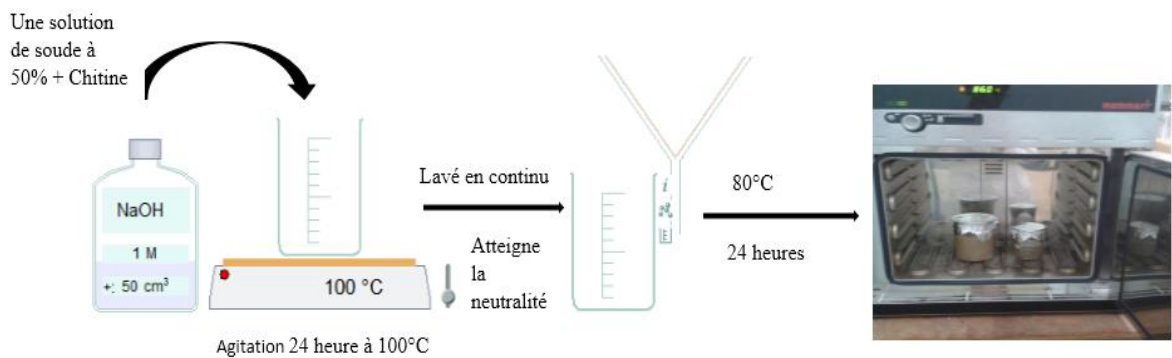


Figure 17 : Différents étapes de préparation du chitosane

II.2.1.5. Caractérisation qualitative de la chitine et du chitosane

Teneur en eau

Pour estimer la part de l'eau dans le produit, 1 à 2 g d'échantillon sont prélevés et pesés dans une coupelle de poids connu. La coupelle est placée 24 h dans une étuve à 105 °C, puis pesée après 30 min de refroidissement. L'expérience est réalisée en triplicata. La teneur en eau est évaluée selon la formule suivante :

$$\% \text{ Humidité} = \frac{\text{Poids humide (g)} - \text{Poids de l'échantillon sec (g)}}{\text{Poids de l'échantillon humide (g)}} * 100$$

Teneur en cendres

Le principe de la détermination de la teneur en minéraux repose sur leur résistance à la chaleur. Environ 1 g d'échantillon est pesé dans une feuille de papier en aluminium de poids connu. Elle est repliée et placée au moins 5 h à 500 °C. Après refroidissement, elle est de nouveau pesée. Chaque mesure est répétée trois fois. La teneur en cendres est évaluée selon la formule suivante : 48g/100g.

$$\% \text{ Cendres} = \frac{\text{Poids du résidu calciné (g)}}{\text{Poids de l'échantillon sec (g)}} * 100$$

Teneur en lipides

La teneur en lipides totales est déterminée par la méthode de Folch [116] en duplicata. Environ 5 g d'échantillon est ajoutés à 100 ml d'une solution de chloroforme : méthanol (2 :1). L'ensemble est introduit dans un erlenmayer à 1:20 (substrat solide/volume en ml) laissé sous agitation pendant une nuit à température de la pièce, filtré sur papier Whatman et lavé puis avec le mélange chloroforme : méthanol. Le filtrat est mélangé à 22 ml d'une solution contenant 0,9 % (w/v) de NaCl dans une ampoule à décanter et laissé reposer jusqu'à l'obtention d'un système biphasique net (durant au moins 6 heures). L'ampoule est dégazée plusieurs fois La phase organique est prélevée, filtrée sur sulfate de sodium anhydre et évaporée sous vide à 35°C. L'huile recueillie est pesée sur une balance et la teneur en lipide est déterminée avec la formule suivante :

$$\% \text{ Lipides} = \frac{\text{Poids des lipides (g)}}{\text{Poids de l'échantillon (g)}} * 100$$

Le degré de désacétylation (DDA) ou le degré d'Acétylation (DA)

En dépit de leur désignation chimique spécifique, les noms chitine et chitosane correspondent actuellement à la même famille de polymères. Ils varient seulement sur le contenant en groupe acétyle qui est désigné par le degré d'acétylation [125].

Le degré d'acétylation présente le taux de groupe acétylé par rapport au groupe non acétylé il est défini comme le pourcentage d'unités 2-acétamido-2-déoxy-glucopyranose de la chitine de départ qui sont, après d'acétylation, des unités 2-amino-2-déoxy-glucopyranose. (Figure 17)

$$DA = 100\% - D\%N\text{-désacétylation}$$

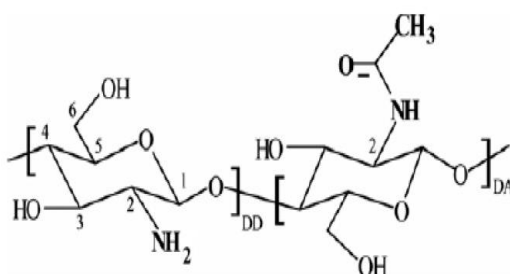


Figure 17: Les unités de répétitions structurales de la chitine et du chitosane.

Le degré désacétylation (DD) est l'une des propriétés les plus importantes du chitosane. Il influe, non seulement sur les caractéristiques chimiques et physiques, mais aussi sur la biodégradation et l'activité immunologique du chitosane [114].

Dans les 30 ans passés, beaucoup de méthodes ont été développées pour la détermination du DD, y compris la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie U-V, la résonance magnétique nucléaire, la titration colloïdale et la titration potentiométrique. Mesure du degré d'acétylation

Par spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier - FTIR

Est une technique simple à mettre en œuvre, est largement utilisée pour étudier la composition et la structure des produits et dans le cas de la chitine et le chitosane pour déterminer le degré d'acétylation. Le principe de la spectroscopie infrarouge se base sur les émissions de vibrations entre deux atomes. Elles sont spécifiques à chaque environnement atomique. Ces vibrations sont identifiées selon leurs

fréquences. Pour la chitine pure, ces fréquences ont été identifiées et commentées par de nombreuses études, dont l'une des premières est celle de Pearson et al [126]

Le degré d'acétylation (DA) est déterminé en utilisant la formule de Khan et al [127].

$$DA \% = (A_{1655} \text{ cm}^{-1} / (A_{3450} \text{ cm}^{-1})) * 100 / 1.33$$

* $A_{1655} \text{ cm}^{-1}$ est l'absorbance à la longueur d'onde 1655 cm^{-1} (amide I 1655 cm^{-1})

* $A_{3450} \text{ cm}^{-1}$ est l'absorbance à la longueur d'onde 3450 cm^{-1} (Hydroxyle 3450 cm^{-1})

* le facteur 1.33 représente le rapport (A_{1655}/A_{3450}) pour un chitosane entièrement N-acétylé

Les produits ont été caractérisés à l'aide des pastilles de KBr préparées en mélangeant environ 0.001 mg de la poudre avec 0.25mg du KBr en suite analysées par un spectromètre IFTR (le spectre FTIR ont été représentés dans l'intervalle 500 à 4000 cm^{-1} , à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier de marque JASCO-4100 muni du logiciel <<win First >>

Par titrage potentiométrique

La détermination potentiométrique du degré d'acétylation était suivant un titrage acido-basique comme décrit par Tolimata et al [128], avec un pH mètre de marque <<OHAUS Starter 2C >> muni d'une électrode sensible.

Qui consiste à dissoudre 0.2g de chitosane dans 20ml d'HCl (0.1M) et 25 ml d'eau distillée sous agitation 30mn ; ajouter encore 25ml d'eau distillée et sous agitation 30mn jusqu'à la dissolution totale du chitosane. Titrer avec la solution NaOH (0.1M) tout en introduisant la sonde du PH mètre dans la solution. Tracer la courbe $\text{PH} = f(V_{\text{NaOH}})$

On détermine le DD du chitosane par la méthode de titrage potentiométrique, qui a été calculé à partir de la formule Czechowska-Biskup [129]:

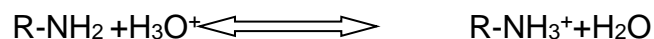
$$DDA\% = 2,03 * \frac{V_2 - V_1}{m + 0,0042(V_2 - V_1)}$$

Avec

- m : masse du chitosane (g).
- V_1 et V_2 : volume de NaOH ajouté correspondants aux deux points d'inflexion (ml)
- 2,03 coefficients résultants du poids moléculaire de l'unité de monomère de chitosane
- 0,0042 coefficient résultants de la différence entre le poids moléculaire du monomère acétylé et la masse moléculaire désacétylé.

La Solubilité

Le chitosane est insoluble dans l'eau, les solutions concentrées d'acides minéraux, les bases et les solvants organiques. Dans les acides organiques dilués, il se dissout uniquement en milieu acide par protonation des groupes amine présents sur la macromolécule, ainsi il se comporte comme un poly cationique de forte densité de charge.



La solubilisation du chitosane en milieu acide est attribuée à la rupture des liaisons hydrogène entre les chaînes de polymère. Cette solubilité dépend toutefois de l'acide utilisé. Le chitosane est ainsi partiellement soluble dans les acides dilués comme les acides chlorhydrique, nitrique, phosphorique à l'exception de l'acide sulfurique [116]. Lorsque le DDA est peu élevé c'est-à-dire lorsque les groupements amine sont en petite quantité, le chitosane est peu soluble, alors on utilise en général, du chitosane avec un DDA supérieur à 70 % pour avoir une grande partie soluble [117].

Les deux types du chitosane utilisés, sont testés pour leur solubilité dans les milieux acides, basique et neutre.

Selon Ngah et Fatinthan [130] le teste de solubilité a été réalisé dans 5% (v/v) de l'acide acétique, 0.5 de NaOH et de l'eau distillée. On pèse environ 0,05 g de produit ajouté à 50ml de ses trois solutions séparément, et les laisser sous agitation pendant 24heure.

La viscosité

La dissolution du chitosane dans les acides permet d'obtenir des solutions visqueuses du biopolymère, la viscosité de ces solutions dépend du pH et du DDA, ces deux paramètres déterminent la densité de charge sur la chaîne de polymère. Lorsque celle-ci est élevée, les chaînes de polymères sont très étendues et la viscosité est importante. En revanche, lorsque le polymère est peu chargé, les chaînes sont sous forme de pelotes statistiques caractérisées par une faible viscosité. Un certain nombre d'auteurs ont étudié l'effet du pH et du DDA sur la viscosité du chitosane en solution [118].

La viscosité de ces solutions augmente avec la concentration en chitosane et lorsque la température diminue [118]. Dans une solution d'acide chlorhydrique 0,01 M, avec du chitosane désacétylé à 83%, la viscosité intrinsèque des solutions diminue de façon linéaire lorsque la température augmente quelle que soit la masse moléculaire du chitosane [116].

D'autres facteurs influent sur la viscosité des solutions de chitosane : le degré de désacétylation, la masse moléculaire ainsi que la force ionique et le pH du milieu. En outre, la viscosité des solutions diminue avec le temps, de manière rapide durant les premières heures si bien que la viscosité est habituellement donnée après 24 heures de mise en solution. La conservation du chitosane en solution semble poser des problèmes, le chitosane se dégrade en fonction du temps par hydrolyse des liaisons ~ (1-4) entre les monomères [110].

La connaissance de la viscosité permet d'accéder à la masse moléculaire du chitosane par l'équation de Mark-Houwink-Sakurada [131] :

$$[\eta] = KM_w^a$$

Avec :

- M_w : masse moléculaire du soluté polymère supposé isomoléculaire (g/mol)

- $[\eta]$: viscosité intrinsèque extrapolée pour une concentration nulle en soluté (dL/g)

- K et a : sont les coefficients de Marc-Houwink dont les valeurs sont respectivement $1,81 \cdot 10^{-3}$ ml/g et 0,93, pour des solutions de chitosane préparées dans l'acide acétique 0,1M et NaCl 0,2 M à la température ambiante (20°C).

La mesure de la viscosité des échantillons préparés a été faite en utilisant un viscosimètre de type << ANDA VIBRO VISCOMETER SV-10>> avec une capacité de 0,3 à 10.000 mPa .s. Suivant la méthode de Mark-Houwink-Sakurada [131] décrit comme suite :

Préparer 50ml de mélange de solution de chlorure de sodium NaCl (0.2M) et acide acétique CH₃COOH (0.1M) (50 : 50) (v : v) lui ajouter 0.02g de chitosane mettez sous agitation pendant 4h puis filtrer sous vide (pour éliminer les impuretés), cette solution a une concentration de 0.04g/dl. Préparer de dilutions de 0.03 0.02 et 0.01g/dl on faisant chaque fois une dilution de la solution précédente. On met la solution 0.04g/dl dans la cuve du viscosimètre puis en lit la valeur de la viscosité directement, même étapes pour l'ensemble de dilutions préparées. Tracer la courbe viscosité en fonction de la concentration du chitosane.

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 de PM d'un chitosane se fait par la relation de Mark-Houwink-Sakurada [131].

Cristallinité

Elle contrôle un certain nombre de propriétés comme l'accessibilité des sites internes dans les chaînes macromoléculaires, elle est généralement déterminée par des mesures de diffraction de rayon x.

La chitine se présente naturellement sous forme cristalline (complexe chitinoprotéique), son origine influe sur l'arrangement de la chaîne des polymères [132].

Trois types de polymorphes de chitine ont été identifiés, ce sont : α -chitine (carapaces de crevettes et de crabes), β chitine (calmars), et la γ chitine (cuticules abdominales de céphalopodes). Elles correspondent aux arrangements des chaînes respectivement : parallèles, antiparallèles et alternatives.

Le chitosane est une substance semi-cristalline, il se cristallise dans le système orthorhombique [133].

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode universellement utilisée pour identifier la structure des produits cristallisés. L'appareil utilisé est de marque << BRUKER DE PHASER >> muni d'un logiciel << X power >>.

Caractérisation par Microscope électronique à balayage (MEB)

La morphologie de l'échantillon du chitosane (ChEx) a été observée avec un microscope électronique à balayage de type PHILIPS ESEM XL 30.

II.2.2. Ammi Visnaga

II.2.2.1. Sources et propriétés

Ammi visnaga (khella) est l'une des plantes les plus utilisées à travers le monde dans la médecine traditionnelle. Les extraits de graines de cette plante sont largement utilisés, depuis des siècles pour soulager les douleurs causées par les calculs rénaux. Cette plante contient de la khelline, une substance efficace contre les spasmes et utilisée dans les médicaments qui soignent l'asthme. Les études récentes soulignent des propriétés curatives extraordinaires et prometteuses : Antispasmodique, Antiasthmatique, Relaxant, Vasodilatateur, antimicrobienne et antioxydante [134].



Figure.18: Planted'Ammi visnaga.

L'ammi visnaga est une plante vivace, largement distribuée dans le secteur méditerranéen, (*Visnaga daucoides* ou *Ammi visnaga*), est une plante herbacée annuelle ou bisannuelle de la famille des Apiaceae. Elle pousse à l'état sauvage au printemps sous la forme d'une tige dressée ronde et cannelée [135], atteignant de 80 à 120 cm de hauteur. Les feuilles de couleur gris vert ont environ 20 cm de long ; elles sont disposées en chevrons et pennées. Le haut de la tige est ramifié et légèrement recourbé. Les grandes ombelles terminales réunissent par fois jusqu'à une centaine de pédicelles portant à leur tour de petites ombelles à fleurs blanches. A maturité, les pédicelles épais et rigides sont rétractés et forment comme un nid. Leur goût est agréable et après leur lignification, on les utilise comme cure-dents. Les petits fruits lisses et ovales tombent quand ils sont secs; à la déhiscence, ils donnent deux graines d'un brun grisâtre, d'environ 2 mm de long [136] (fig. 18).

Cette plante se caractérise par ailleurs par son hygrochésie, c'est-à-dire que les pédicelles des ombelles s'étalent en milieu humide et se recroquevillent en cas de sécheresse.

Les ombellifères de nos contrées sont xérochasiques, c'est-à-dire qu'ils s'ouvrent en séchant et se referment à l'humidité. La floraison a lieu en Juillet [136].

Le nom Ammi vient du grec ammos, qui signifie «sable», en rapport avec le terrain où pousse la plante. Visnaga, le nom de la variété, dériverait de «bis acutum» qui veut dire «à double pointe». Les vieux noms latins étaient *Cuminum alexandrinum*, *C. aethiopicum* et *Cregium* (cumin alexandrin, éthiopien ou royal). Khella, le nom arabe de la plante, est utilisé dans tout le Moyen-Orient et souvent aussi en Europe [137].

L'Ammi est originaire du delta du Nil et on l'utilisait déjà comme remède dans l'ancienne Egypte.

L'ammi visnaga est chimiquement nommée « khellin », du structure chimique (4,9-dimethoxy-7-méthyl-5H-furo[3,2-g][1] benzopyran-5-one), est extrait à partir des grains de la plante.

Cette plante très connue par ces applications pharmaceutiques pour le traitement de quelque maladie comme l'angine et l'asthme [136] est ainsi très utilisée dans la médecine populaire pour traiter les calculs urinaires. Dans les souks orientaux, on vend encore aujourd'hui les ombelles séchées de la plante dont les tiges

sont utilisées comme cure-dents [138] . La khella est très efficace contre divers troubles respiratoires (bronchite, emphysème et coqueluche). En Espagne, autrefois les Andalous lavaient leurs dents avec les graines de cette plante (Larousse, 1997). Elle est utilisée également contre les maux de ventre et de l'utérus. Les graines étaient autrefois utilisées contre la stérilité, les crampes de l'uretère et les calculs rénaux [139,140]

Des travaux scientifiques réalisés par Khalfallah et al [135], ont montré que l'huile essentiel d'Ammi visnaga est principalement caractérisé par la présence de l'isobutyrate d'isobutyle, linalol, l'acide 2,2-dimethylbutanoïque, thymol, acétate de bornyl, et le croweacin. Cette huile essentielle présente une activité antibactérienne contre les souches d'*Escherichia coli*, *pseudomonas aeruginosa* et *klebsiella pneumoniae*. En outre, Ammi visnaga présente une activité antioxydante dont l'extrait butanolique assure une réduction du radical libre (78,7%) à la concentration 200 µg/ml [141].

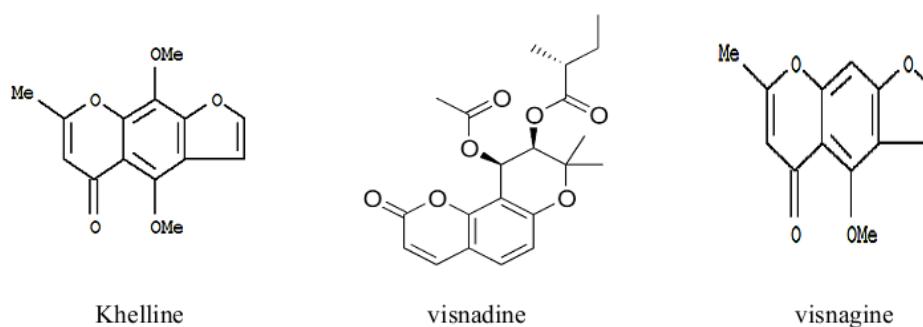


Figure.19: Formules chimiques de la khelline, visnadine et visnagine.

II.2.2.2. Application de l'ammi visnaga à la biosorption

L'utilisation des différents adsorbants d'origine biologique et naturelle ces dernières années a ouvert la porte à plusieurs recherches sur leurs applications comme un choix alternatif aux adsorbants conventionnels, parmi ces biosorbants l'ammi visnaga. En effet la khellin possède des propriétés intéressantes qui concerne son aptitude à interagir avec d'autres molécules grâce à une structure chimique particulière, qui permet d'entrevoir des capacités à complexer, chélater ou adsorbé [135], ce comportement est essentiellement attribué l'existence des fonctions contenant de l'oxygène cette fonction est le furochromènes.

Quelque recherche en démontrant la possibilité d'éliminer les ions Ca^{+2} [142], l'adsorption des éléments trace métallique, par le biocomposite d'ammi visnaga seul ou encapsulé (Tableau8)

Tableau. 8 : utilisation du biosorbant ammivisnaga dans la littérature.

| Eléments éliminé | Auteurs |
|---------------------------------------|---------------------------------|
| Cu, Pb, Cd, Mn Cr, Fe et Ni | Hussain 2006 [143] |
| Cd (II) par ammi visnaga/ alginate Ca | Nouri <i>et al.</i> 2015a [144] |
| Cd (2+) | Nouri <i>et al.</i> 2015b [145] |

II.2.2.3. Provenance et type d'ammi visnaga utilisée

La biomasse utilisée dans la préparation du biocomposite a été obtenue du centre de recherche en chimie analytique et physique (CRAPC, Algérie), récoltée dans les allons tours de Bouismail pendant la période de Juin 2016, la plante est ensuite utilisée pour l'extraction, les déchets solide de l'extraction d'ammi visnaga sont utilisés dans cette étude sans aucun autre traitement chimique.

La biomasse a été lavée à plusieurs reprises avec de l'eau distillée (conductivité 0,5 cm^{-1} et pH 6) jusqu'à ce que l'eau de lavage devienne incolore, le spectre d'absorption coïncide avec celui de l'eau distillée et la conductivité électrique et le pH restent constants. Le matériau a été séché dans un four à air à 80°C pendant 24 h. Ensuite, la biomasse a été ensuite broyée et tamisée à plusieurs reprises pour obtenir une poudre fine, le biomatériau obtenu a été stocké dans des dessiccateurs jusqu'à utilisation.



Figure 20 : Ammi Visnaga utilisé

II.2.2.4. Caractérisation qualitative

Les principales caractéristiques du biosorbant utilisé sont représentés dans le tableau suivant

Tableau.9: Principale caractéristique d'Ammi visnaga.

| | |
|-------------------|--|
| Nom commun | Ammi visnaga |
| Nom chimique | Khellin |
| Formule chimique | C ₁₄ H ₁₂ O ₅ |
| Poids moléculaire | 260,24 g/mol |
| Couleur | Beige |

II.3. Caractéristiques des colorants utilisés

a- Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant cationique, il est utilisé dans plusieurs applications. Le BM est l'un des polluants commun dans les effluents colorés [147]. Plusieurs recherches ont été publiés sur la possibilité d'élimination du bleu de méthylène par différents adsorbants [147-149].

b- Vert brillant

Le vert brillant est un colorant cationique inodore a employé dans différents domaines : tache biologique, agent dermatologique, il est également intensivement employé en textile. Le vert brillant cause plusieurs effets pour les êtres humains comme une irritation gastro-intestinale, nausée, vomissement et une irritation de la peau...[150]. Plusieurs études ont été aussi faite sur l'élimination du vert brillant [150-152].

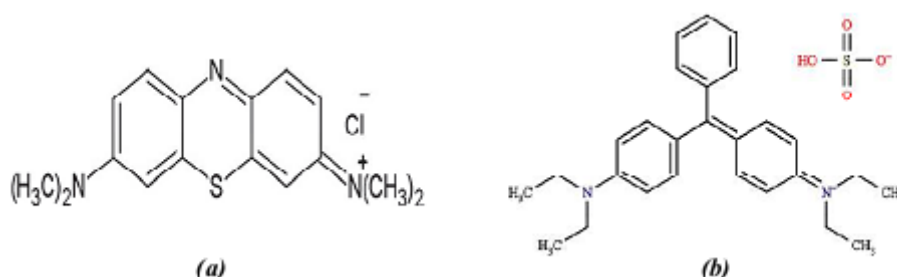


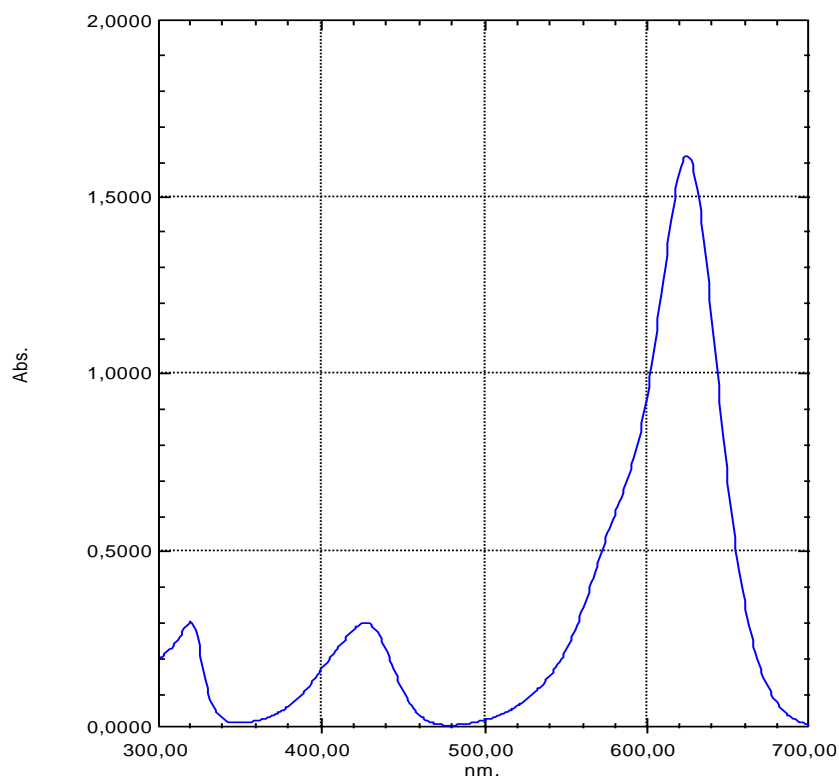
Figure.22: Structures chimiques (a) bleu de méthylène [147], (b) vert brillant [151].

Tableau. 10: Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène et du Vert Brillant.

| Nom Usuel | Bleu de méthylène | Vert brillant |
|-----------------------|----------------------------|----------------------------|
| Formule chimique | $C_{16}H_{18}ClN_3S$ | $C_{27}H_{34}N_2O_4S$ |
| Masse moléculaire | 319.86 g.mol ⁻¹ | 482.63 g.mol ⁻¹ |
| Solubilité dans l'eau | Elevée | Elevée |
| λ_{max} (nm) | 663 | 624 |
| PKa | 3.8 | 2.62- 4.93 [153] |
| I.C. | 52015 | 42040 [154] |

Spectres d'absorption en UV-visible

Les spectres d'absorption en UV-visible (Figure.23) du BM et du VB ont été obtenus par un balayage spectral, entre 450 et 800 nm, d'une solution de colorant à 100mg.L⁻¹. Ces spectres montre bien la longueur d'onde du maximum d'absorption du BM (663nm) et du VB (624 nm).



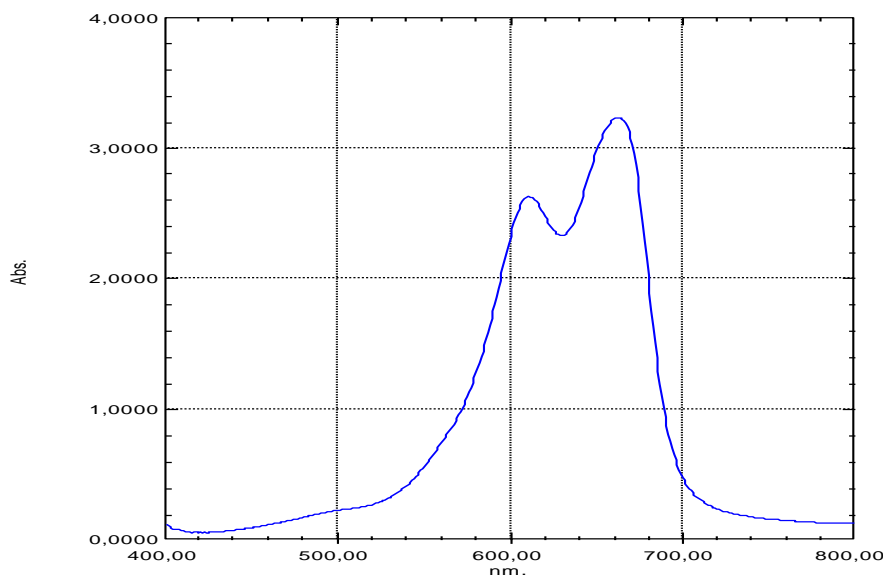


Figure 23 : Spectres d'absorption en UV-visible des (a) BM, (b) VB..

II.3.1 Préparation des solutions de colorants BM et VB

Des solutions mères du BM et du VB avec une concentration de 1000 mg.l¹ ont été préparées en mélangeant une quantité appropriée de BM ou VB avec de l'eau distillée. La solution mère a été convenablement diluée par l'eau distillée à la concentration initiale désirée. Ainsi, l'adsorption du bleu de méthylène (Fluka) et du vert brillant (Sigma-Aldrich, teneur en colorant $\geq 90\%$).

II.3.2 Courbes de calibration

Pour calculer la concentration du BM ou du VB restante après l'adsorption, on utilise les courbes d'étalonnages. On commence par établir une droite d'étalonnage (Absorbance (abs) = f(C)) à partir de solution de concentrations connues du composé à doser. Après l'adsorption, on mesure l'absorbance de la solution, et à partir de la courbe d'étalonnage on exploite sa concentration. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini, les solutions seront diluées.

II.4. Application à la coagulation

Des essais de coagulation-floculation-décantation ont été réalisés sur des solutions synthétiques de bleu de méthylène et vert brillant dont le pH de la solution est contrôlé à différentes concentrations. Le chitosane est caractérisé par son degré de désacétylation, sa viscosité et son poids moléculaire. Le degré de désacétylation (DD) est le pourcentage molaire de l'élimination des groupements N-acétyl, ce paramètre influe sur toutes les propriétés physico-chimiques (masse moléculaire, viscosité, solubilité,...) du chitosane, plus le degré de désacétylation est important plus il ya de groupements amine libres plus le chitosane est soluble et sa viscosité est importante, dans ce cadre, deux types de chitosane ont été utilisé voir un chitosane commercial (**ChCom**) de marque Sigma® fournit par la pharmacie du PROGRES en France avec un DDA de 95%, et le chitosane extrait (**ChEx**) obtenue dans la première partie du travail.

Les expériences présentées dans cette section ont permis d'étudier le comportement du chitosane dans différentes conditions expérimentales en vue de l'enlèvement des deux molécules model de colorants par coagulation-floculation-décantation.

II.4.1. Préparation de la solution du chitosane

Le chitosane et un polymère de glucosamine dont l'effet floculateur ne peut être exercé qu'à son état soluble, 100mg de chitosane poudre a été solubilisé dans 1ml d'acide acétique (85% w/w) puis complété à 100ml d'eau déminéralisée, laissé sous agitation à température ambiante toute la nuit. Les concentrations désirées en chitosane ont été obtenu par dilutions.

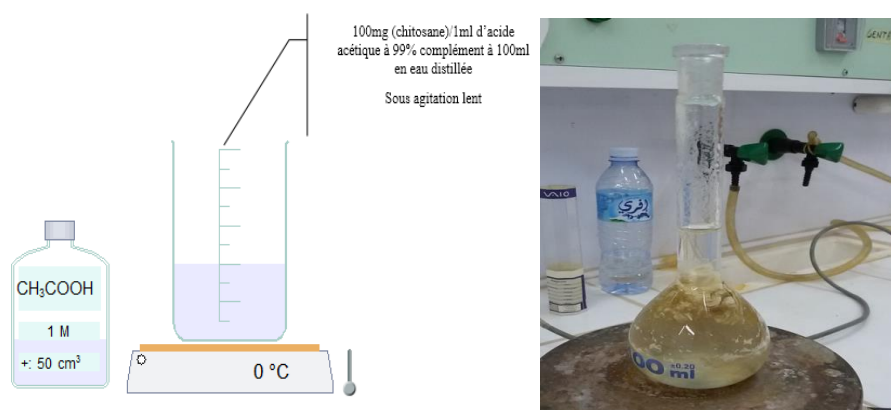


Figure 24: Préparation de la solution du chitosane

Toutes les expériences ont été effectuées à la température ambiante ($24 \pm 2,0$) °C. Chaque solution de colorant à pH contrôlé (avec HCl 0,1 M ou NaOH 0,1 M) a été mélangée après addition d'une solution de polymère sous agitation rapide (200 tr / min) pendant 10 min. par agitation lente (40 tours / minute) pendant 20 min. Le pH initial de la solution était fixé à 4. Le volume ajouté de solution de chitosane contient 10% d'eau (pris en compte pour le calcul de la concentration réelle) auquel ils étaient fixés (10, 20, 30 et 40 g.l⁻¹). Les échantillons ont été recueillis après 20 min de décantation au sommet (1 cm) de la surface de la solution à l'aide d'une seringue et filtrés à travers un filtre What-man de 1,2 µm (la quantité de colorant retenue sur la membrane était inférieure à 2%), puis analysés par spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde maximal. Le tableau suivant résume les étapes de la coagulation-floculation suivie dans cette partie.

Tableau. 11: Conditions opératoires de la coagulation-floculation

| Caractéristique | Coagulation | Floculation | Décantation |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|
| Temps D'agitation | 5 min | 20 min | 45 min |
| Vitesse D'agitation | 200 tpm | 45 tpm | 0 tpm |

II.4.2. Influence des paramètres sur la coagulation-floculation

a) Effet du type de chitosane

L'efficacité du chitosane commercial a été comparée à celle du chitosane extrait au laboratoire pour chaque étape de ses expériences.

b) Effet de la concentration du chitosane

Une série d'essais a été réalisée pour étudier l'effet de la concentration du chitosane comme coagulant. Les essais ont été effectués dans des solutions contenant des quantités de chitosane variant de 1 à 10 mg.l⁻¹ puis de 10 à 40 mg.l⁻¹.

c) Effet du pH de la solution

le pH a été ajusté à des valeurs variant entre (pH= 2 et pH= 8) avec du HCl ou du NaOH. (à 0.1M)

d) Effet de la concentration en colorant

Les essais ont été effectués en utilisant 1mg.l⁻¹ de chitosane, le pH du chitosane a été fixé à 4 et la concentration de chaque colorants est variée de (1,5, 10, 15,20, 25) mg.l⁻¹.

e) Influence du temps d'agitation

Le temps de la deuxième agitation (agitation lente) a été variée de 10mn jusqu'à 120 mn.

II.5. Combinaison de la coagulation à la sorption

Les tests de la combinaison coagulation-absorption ont été réalisés en série; l'adsorbant a été directement introduit dans les solutions obtenues après coagulation (après 20 minutes de floculation). Dans la première partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de la sorption du BG par un adsorbant naturel largement disponible dans le nord de l'Algérie. Son nom commun est Khella, ou Noukha au Maghreb, également appelé Ammi visnaga (*Visnagadaucoides*), largement répandu dans le bassin méditerranéen et principalement cultivé en Égypte, au Maroc et en Tunisie, mais également en Argentine, au Chili, au Mexique et dans le sud des États-Unis à plus grande échelle [135, 138].

Afin de fixer le rapport optimal coagulant / adsorbant, une série d'expériences a été réalisée en introduisant des quantités variables de coagulant (10, 20 et 30 mg.l⁻¹) suivies d'une seconde série d'adsorbant (0,5, 1, 2 et 3 g) dans un volume de 100 ml de solution aqueuse de colorant à différentes concentrations (1, 5, 10, 15, 20 et 25 mg.l⁻¹).

L'ensemble est soumis à une agitation magnétique (200 tpm) à température ambiante (24 ± 2,0) °C. L'échantillonnage est réalisé à différents intervalles de temps allant de 0 à 80 minutes de contact, les solutions sont analysées par spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde appropriée de 625 nm. Les résultats sont exprimés en pourcentage d'élimination E [%], calculé à l'aide de la formule suivante:

$$E = \frac{Abs^0 - Abs}{Abs^0} . 100$$

Ou : Abs^0 absorbance initiale, Abs absorbance finale.

II.6. Application à la sorption

Le chitosane est considéré comme un support naturel idéal pour l'immobilisation d'enzymes en raison de ses caractéristiques spéciales telles que l'hydrophilie, la biocompatibilité, la biodégradabilité, la non toxicité, les propriétés d'adsorption [152]. Le chitosane peut être utilisé comme adsorbant pour éliminer les métaux lourds et les colorants en raison de la présence de groupes amino et hydroxyle, qui peuvent servir de sites actifs [155]. Les groupes amino du chitosane peuvent être cationisés, après quoi ils adsorbent fortement les colorants anioniques par attraction électrostatique dans les milieux acides [156]. Cependant, le chitosane est très sensible au pH car il peut former un gel ou se dissoudre en fonction des valeurs de pH [157]. Pour améliorer les performances du chitosan comme adsorbant, des réactifs de réticulation tels que le glyoxal, le formaldéhyde, le glutaraldéhyde, l'épichlorhydrine, l'éther diglycidyle d'éthylène glycol et les isocyanates ont été utilisés [158]. Les agents de réticulation stabilisent non seulement les solutions d'acide de chitosane de sorte qu'ils deviennent insolubles, mais améliorent également leurs propriétés mécaniques. Récemment, des composites à base de chitosane ont été développés pour adsorber les métaux lourds et les colorants des eaux usées. Différents types de substances ont été utilisés pour former du chitosane composite, tels que la montmorillonite [159], le polyuréthane [160], l'argile activée [161], la bentonite [162], alcool polyvinylique, chlorure de polyvinyle, kaolinite (Zhu, Jiang et Xiao, 2010). Il a été prouvé que les composites de chitosane avaient une meilleure capacité d'absorption et une meilleure résistance à l'environnement acide [163]. Récemment, des techniques d'adsorption utilisant des composites de chitosane ont été développées pour adsorber les colorants comme une alternative aux procédés de traitement des eaux usées conventionnels [164].

II.6.1. Préparation des adsorbants

Les billes de chitosane (Ch) ont été préparées en dissolvant 3 g de chitosane dans 100 ml de solution d'acide acétique à 1% (v / v). Le mélange a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une nuit à la température ambiante. La solution obtenue a ensuite été ajoutée goutte à goutte dans une solution de NaOH

2M en utilisant une pompe péristaltique à vitesse constante de 0,4 ml.min⁻¹. Les billes formées ont été laissées pendant une nuit à 4 ° C pour durcir dans une solution de NaOH et neutraliser l'acide dans le gel de chitosan.

Pour préparer les billes composites (chitosan-ammivisnaga (Ch-Amm)), la quantité souhaitée d'Ammivisnaga permettant d'obtenir un rapport Ch / Amm égal à (0, 0,2, 0,5, 1, 1,5 et 2) a été ajoutée à la solution de polymère (3% en poids) et agité pendant une nuit pour obtenir une solution mélangée homogène, la solution obtenue a été soumise à un traitement par ultrasons (fréquence 37 puissance 100%) pour une meilleure dispersion de la biomasse, puis ajoutée goutte à goutte dans la solution appropriée.

Des billes de maturation de 10 h ont été choisies [165].

Après la gélification des billes, les billes ont ensuite été recueillies par filtration et lavées jusqu'à pH neutre. 2 mg de différentes formes de billes ont été introduits dans des solutions de colorant.

II.6.2. Characterisation

✓ Taille des billes

Le diamètre moyen des différentes billes préparées a été mesuré à partir du traitement de photographies numériques de ces billes au moyen d'un microscope optique.

✓ Observation en microscopie optique

Les billes gélifiées sont positionnées sur une lame de verre puis observées directement avec une loupe à éclairage à lumière.

✓ Caractérisation par ATR/FTIR

Les échantillons initialement séchés à 50 °C pendant 48 heures sont finement broyés et analysés par ATR/FTIR. Les spectres infrarouges de Ch, Ch-Amm ont été enregistrés par spectromètre infrarouge à transformée Alpha-Bruker-Fourier d'ATR en utilisant la réflexion totale atténuée (ATR). Les spectres ATR / FT-IR ont été enregistrés avec un nombre d'ondes compris entre 4000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹.

✓ Observation en microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie de différentes billes a été analysée au microscope électronique à balayage (MEB) à l'aide de FET, Quanta 250.

✓ **Analyse de surface et porosité**

De plus, la surface spécifique et le diamètre moyen des pores de différentes billes ont été déterminés avec l'équipement analyseur de surface et porosité ASAP 2020 (Micromeritics Instrument, USA).

II.6.3. Cinétiques de la sorption

Les expériences ont été menées, en systèmes monocomposés simples, de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbat, depuis sa mise en contact jusqu'à l'atteinte de l'équilibre. Les expériences d'adsorption ont été conduites en introduisant 0,2 g de billes de chitosane et mélangées à 200 ml de solution aqueuse de BG à différentes concentrations et pH = 4. Tous les mélanges ont été préparés à la température ambiante (24 ± 2 ° C) et agités à 200 tr / min sous agitation horizontale. Au cours de la sorption, 1 ml de la solution a été prélevé au sommet de la solution (1 cm) et analysé par spectromètre UV-VIS Specord210, Analytik jena à 625 nm. Le rendement de sorption (Y%) est obtenu en utilisant

$$Y\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

Ou:

C_0 concentration initiale du VB; C_t concentration à temps (t).

- **Influence du pH**

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption du soluté est réalisée en faisant varier le pH de 3 à 8. L'ajustement du pH est effectué par l'ajout d'acide chlorhydrique (0,1 N) ou d'hydroxyde de sodium (0,1 N).

Tableau. 12: Conditions opératoires utilisées pour l'étude de l'influence du pH.

| Paramètres | VB |
|---------------------------------|----------------------|
| C_0 | 50mg.l ⁻¹ |
| T°C | 24 ± 2 |
| pH | [3 ; 8] |
| V (mL) | 100 |
| $m_{\text{billes humides}}$ (g) | 0,2 |
| Temps d'agitation (h) | 24 |

Les résultats obtenus sont exprimés sous forme de courbes de rendement (R%) en fonction du pH, suivant la relation suivante: $R(\%) = f(\text{pH})$

- ***Influence de la concentration initiale***

Les cinétiques d'adsorption du vert brillant dans chaque type de bille sont étudiées en faisant varier la concentration initiale C_0 (0, 10, 25, 50 et 100), à pH d'auto équilibre et à température ambiante.

Les résultats obtenus sont exprimés par l'équation suivante :

$$Q_t = f(t, C_0)$$

- ***Influence du rapport polymère/biomasse***

Nous avons aussi examiné l'effet du rapport massique (chitosane /ammi visnaga) sur la rétention de l'adsorbant. Pour ce faire, des cinétiques de sorption sont réalisées en faisant varier le rapport de [0.5 à 3]

II.6.4. Modélisation de la sorption

II.6.4.1. Modélisation des cinétiques de sorption

Puisque l'adsorption correspond à un phénomène de transfert de matière d'une phase liquide ou gazeuse vers une phase solide, l'établissement du bilan matière de l'adsorbant permet de rendre compte de la répartition de la masse de polluant entre les deux phases en fonction du temps (t). La modélisation des données cinétiques expérimentales permet une description des mécanismes de fixation grâce au calcul de la vitesse d'adsorption et des coefficients de diffusion.

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les résultats obtenus, pour donner des informations essentielles pour l'utilisation de ces composites dans le domaine d'adsorption. Nous avons adopté quatre modèles de cinétique :

Ces modèles sont : modèles de pseudo-premier-ordre (PPO), pseudo-second-ordre (PSO), Elovich et la diffusion intraparticule.

a) Modèle de pseudo premier ordre

Connu sous le nom de modèle cinétique de pseudo premier ordre, l'équation de Lagergren s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$$

Où :

K_1 : constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption du BM ou du VB en (min⁻¹).

q_e : quantité du BM ou du VB adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

q_t : quantité du BM ou du VB adsorbée à l'instant t en (mg/g).

t: temps de contact en (min).

Après intégration avec les conditions initiales $q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation devient :

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t})$$

La linéarisation de l'équation précédente donne : $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$

On trace $\ln(q_e - q_t) = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_1 et q_e .

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption [166]. Calculant K_1 (temps⁻¹), qui représente la constante cinétique d'ordre 1.

b) Modèle de pseudo second ordre

Le modèle de HO et Mckay, [167] est un modèle cinétique de pseudo second ordre. Il est défini par la relation suivante:

$$Q_t = \frac{Q_e^2 K_2 t}{1 + (Q_e K_2 t)}$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q_e et Q_t (mg/g) représentent respectivement les quantités adsorbées de polluant à l'équilibre et à l'instant « t »

K_2 (g d'adsorbant.mg⁻¹ de soluté.temps⁻¹) représente la constante cinétique de la réaction chimique.

Contrairement au modèle de premier ordre, le modèle de pseudo second ordre est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement pour

l'ensemble du processus d'adsorption). La constante cinétique d'ordre 2 est désignée par K_2 (g d'adsorbant.mg⁻¹ de soluté.temps⁻¹).

c) Modèle de diffusion intra particulaire

Généralement trois étapes sont impliquées durant le processus d'adsorption par les adsorbants poreux : i) transfert de la molécule adsorbée du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant (diffusion externe), ii) pénétration de la molécule adsorbée à l'intérieur des pores de l'adsorbant (diffusion intraparticule, dans les pores), iii) adsorption de la molécule sur la surface interne de pore [169]. Pour comprendre le mécanisme d'adsorption des colorants on utilise l'équation de Weber et Morris [170]:

$$q_t = K_i t^{1/2} + c$$

q_t : c'est la quantité adsorbée au temps t (mg/g), c : l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées, la valeur de c donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite, car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande et plus l'effet de la couche limite est importante [171],

K_i : la constante de diffusion intraparticule (mg/g min^{1/2}).

Si on trace q_t en fonction de $t^{1/2}$ on peut déterminer la constant k_i et l'épaisseur de la couche limite C .

d) Modèle d'Elovich

Est exprimée par [168]:

$$\frac{dq_t}{dt} = a \exp(-\beta q_t)$$

Où:

α : la vitesse initiale d'adsorption (mg/g. min) et β : la constante de désorption (g/mg).

Pour simplifier l'équation d'Elovich il a été supposé que $\alpha \beta t=1$ et que $q_t=0$ à $t=0$, donc on obtient :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$$

On trace $qt = f(\ln t)$ on peut déterminer les valeurs de α et β .

II.6.4.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

En générale, les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'amélioration des adsorbants, une description sur l'affinité et sur l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant et sur la capacité d'adsorption [172]. L'isotherme permet aussi de donner des informations sur le mode d'adsorption (adsorption en monocouche ou en multicouches). Toutes ces informations pourront être extraites à partir des modèles d'équilibre décrivant le processus d'adsorption ainsi que les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbat. Les deux modèles à deux paramètres les plus couramment employés sont les modèles de Langmuir et Freundlich, mais aussi pour aller un peu plus loin dans la compréhension des mécanismes d'adsorption, on peut utiliser les modèles à trois paramètres. Nous avons plusieurs modèles tels que le modèle de Redlich-Peterson et le modèle de Langmuir-Freundlich. Il existe d'autres modèles qui seront applicables ou pas suivant que le coefficient de corrélation R^2 sera élevé ou pas. Le meilleur modèle applicable parmi ceux que nous avons choisis sera évalué à partir de ce coefficient R^2 ($0 < R^2 < 1$) et la valeur de la quantité maximum obtenue à partir des différents modèles et celle obtenue expérimentalement.

La modélisation des équilibres d'adsorption consiste, non seulement, à décrire les résultats expérimentaux à l'aide d'équations mathématiques théoriques ou semi empiriques, mais vise aussi à dégager les paramètres permettant de comparer l'efficacité de différents matériaux. Parmi tous les modèles rapportés dans la littérature, nous citons les équations de Freundlich et Langmuir.

La capacité d'adsorption à l'équilibre est définie par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m}$$

Où :

Q_e : représente la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1}).

C_e : concentration en soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg.L^{-1}).

a) Modèle de Freundlich

Le modèle semi empirique de Freundlich [173] est basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes avec une distribution exponentielle des sites actifs en fonction des énergies d'adsorption. L'équation du modèle s'écrit comme suit :

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

Où :

K_F : paramètre relatif à la capacité d'adsorption ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$).

$1/n$: paramètre relatif à la distribution des énergies d'adsorption.

Les paramètres de Freundlich sont des constantes caractéristiques du couple (adsorbant/adsorbat), déterminées expérimentalement à une température donnée. Néanmoins, ce modèle n'admet pas l'existence d'une capacité maximale d'adsorption.

Il est limité aux milieux dilués et ne prend en compte que des interactions adsorbat-adsorbant.

la constante K_F peut être définie comme étant un coefficient d'adsorption qui représente la quantité de molécules adsorbées par unité de masse à l'équilibre.

Le coefficient $1/n$ est une mesure de l'intensité de l'adsorption ou de l'hétérogénéité de la surface. Ainsi donc, si $1/n = 1$, la partition entre les deux phases est indépendante de la concentration. Par contre si $1/n < 1$, l'adsorption est quantitativement plus importante et pour $1/n > 1$ elle est plus faible.

b) Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose que la surface de l'adsorbant est homogène en termes d'énergie et ne tient pas compte des interactions entre les molécules adsorbées. A partir de l'équation D'adams-Bohart-Thomas qui décrit l'équilibre thermodynamique pour le recouvrement monocouche de la surface de l'adsorbant, on a la condition d'équilibre

$$\frac{dQ}{dt} = 0$$

Celle-ci permet d'obtenir une autre équation :

$$Q_e = \frac{b \cdot Q_m C_e}{1 + b C_e}$$

Où :

Q_m : représente la capacité maximale d'adsorption de la monocouche (mg.g^{-1})

b : constante d'équilibre adsorption/désorption (L.g^{-1}).

Le coefficient b dépend de la nature du couple adsorbant adsorbat. Il est fonction de l'énergie d'interaction entre les molécules de soluté et la phase solide, et de la température.

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant, ce modèle est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini, chaque site n'est capable de fixer

qu'une seule espèce adsorbée, l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins.

Il est décrit par l'expression suivante :

$$q_e = \frac{q_{max} K_l C_e}{1 + K_l C_e}$$

Où :

C_e : Concentration à l'équilibre (mg.l^{-1}), q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg.g^{-1}), q_{max} : capacité maximale d'adsorption théorique (mg.g^{-1}).

K_l : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption (l.mg^{-1}).

La linéarisation de l'équation donne : $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{q_{max} K_l}$

L'équation de Langmuir peut être exprimée par un paramètre d'équilibre adimensionnel appelé, R_L défini par [174].

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_l C_0)}$$

Où :

C_0 : la concentration initiale de l'adsorbat.

Si $R_L = 0$ l'isotherme est irréversible ; si $(0 < R_L < 1)$ alors elle est favorable, si $(R_L = 1)$ elle est linéaire et si $(R_L > 1)$ elle est défavorable.

c) **Modèle de Redlich-Peterson** [175].

L'isotherme de Redlich-Peterson contient trois constantes A, B et g et implique une combinaison des modèles de Langmuir et de Freundlich. Il peut être décrit par l'équation non linéaire suivante:

$$q_e = \frac{AC_e}{1 + BC_e^g}$$

Où :

q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre en $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$.

C_e : la concentration à l'équilibre en $(\text{mg} \cdot \text{l}^{-1})$.

A, B et g sont les constants de Redlich-Peterson, g doit fluctuer entre zéro et un, il peut caractériser l'isotherme comme suit:

Si $g=1$ l'isotherme est de Langmuir, si $g=0$ l'isotherme est de Freundlich. Les trois constantes A, B et g peuvent être évaluées à partir de l'équation non linéaire.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Cette partie présente les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette recherche, ainsi que les interprétations et discussions portant sur ces résultats et sur les mécanismes mis en jeu. Pour cela, cette partie est divisée en trois grandes sections. La première porte sur l'obtention et la caractérisation du chitosane ainsi que sur l'étude de la performance du chitosane dans l'élimination des colorants concernés (vert brillant et bleu de méthylène). La deuxième section traite de l'efficacité du système chitosane-ammi visnaga dans l'élimination des colorants. La troisième et dernière section vise la préparation de billes de chitosane, caractérisation ainsi l'évaluation de la capacité adsorptive des billes de chitosane seul ou modifié par ajout d'un déchet végétal.

III.1. Extraction de la chitine et production du chitosane

III. 1. 1. Préparation de la matière première

Le rendement d'obtention de la chitine et du chitosane trouvés sont similaires à ceux rapportés dans la littérature, Das et al. [176] ont observé que la teneur en chitine était de 16,7% chez *Scylla serrata* et de 20,19% chez *Portunus pelagicus* [177], le pourcentage de rendement est de 27,35 à 28,1% de la chitine issue des déchets de crabe, *Podophthalmus vigil*. Hongpattarakere et al. [178] ont indiqué que la teneur en chitine dans la carapace de la crevette tigrée noire *Penaeus monodon* était de 19,9% et que celle-ci produisait 73,6% de chitosane. Dans cette étude, la chitine et le chitosan sont obtenus à partir de *aristeus antennatus* et *aristaeomorpha foliacea* de la famille des crevettes rouges en utilisant une méthode chimique. Le rendement moyen en chitine est de 33,21% et celui en chitosane produit à partir de la chitine obtenue, à 65,6%. Le rendement en% de chitine est basé sur la carapace de crevettes séchée et moulue, mais le rendement en% de chitosane est basé sur le poids de la chitine avant la désacétylation.

Le principal composant de crevette a été perdu comme chair de crevettes, qui était de 47%, 34 % de têtes et 19 % de carapaces (en poids humide). (Figure. 25).

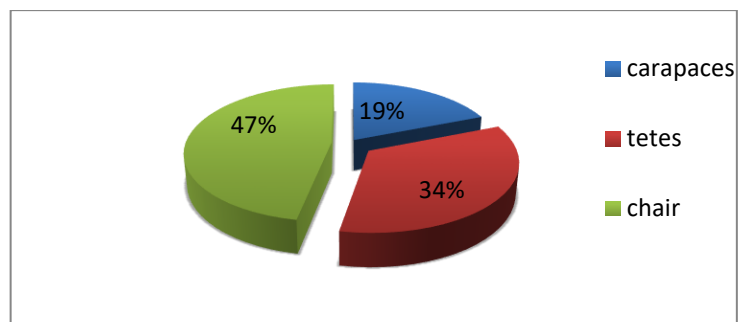


Figure 25 : Répartition des parts de crevettes (en pourcentage de poids humide)

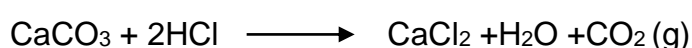
Les fragments obtenus sont séchés à 100°C pendant 24h puis broyés et triés sur tamis afin de séparer plusieurs tailles.

La teneur en eau des fragments obtenue après séchage est estimée à 78%.

Le broyage et le tamisage des fragments ont donné des particules d'un diamètre variant majoritairement entre : 0.5 mm et 1.2 mm, seule cette fraction fut utilisée pour réaliser les différents essais de la déminéralisation.

III.1.2.Préparation de la chitine « Déminéralisation, Déprotéinisation »

L'influence de la granulométrie des particules durant la déminéralisation a été effectuée en déminéralisant des particules de différents diamètres. Des fractions tamisées de 5 g de fragments furent dispersés dans 50 ml de solution HCl 1.5M, afin d'éliminer les minéraux, plus particulièrement le calcaire. Ce dernier réagit avec l'acide, en dégageant du CO₂, selon la réaction suivante:



Le tableau 14 démontre que la granulométrie des particules est suffisamment fine pour permettre une déminéralisation complète quelle que soit la fraction déminéralisée puisqu'on retrouve des valeurs très faibles de teneur en cendre par rapport à la valeur initiale.

Tableau 14 : influence de la granulométrie sur la déminéralisation

| Taille des particules de la matière première (mm) | Cendre du résidu après déminéralisation (g/100g)* |
|---|---|
| >0.5 | 0.55 |
| <0.5 | 0.51 |
| >1.2 | 0.42 |

*Valeur initiale de cendre de la matière première : 34 à 40g/100g

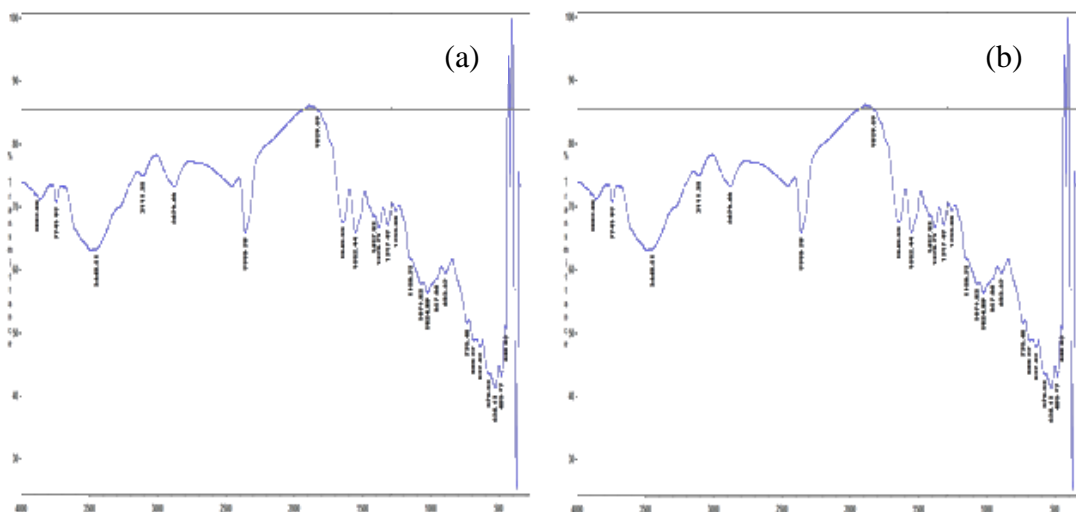


Figure 26 : spectres IR-TF de la matière première après déminéralisation : (a) 0.5 mm, (b) 1.2 mm.

Les spectres obtenus par IR-TF pour la matière première après déminéralisation à différents diamètres de 0.5 mm et 1.2 mm (figure 26) ne montrent aucune différence entre les deux diamètres tout en démontrant que la granulométrie n'a pas d'influence sur la déminéralisation lorsque les particules sont de petit diamètre, le seul paramètre qui semble influencer lors de la déminéralisation est la présence d'une concentration et d'un volume d'acide suffisant pour déminéraliser l'ensemble du matériau.

Une déprotéinisation a été effectuée par la suite à 90°C en dispersant 5 g de la matière première déminéralisée à 50ml dans une solution de NaOH 1.25M. L'extraction a duré 18 heures afin de permettre une meilleure solubilisation des protéines.

Le résidu obtenu est lavé avec de l'eau distillée, acétone pour éliminer les pigments et les lipides, puis séché afin d'obtenir la chitine.

Au cours de cette série de traitements la couleur des carapaces devenait de plus en plus claire Figure 27.

La déminéralisation, déprotéinisation nous permet l'obtention de la chitine. La chitine ainsi préparée est de couleur jaune blanchâtre, la fraction obtenue représente 50 à 65% en masse de la quantité de carapaces sèches décalcifiées (Rendement massique).

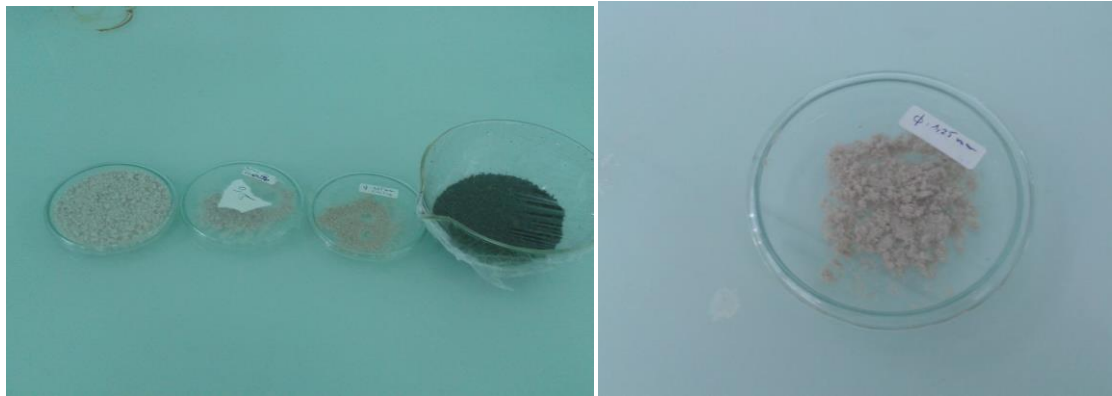


Figure 27 : Produit final de la déminéralisation déprotéinisation.

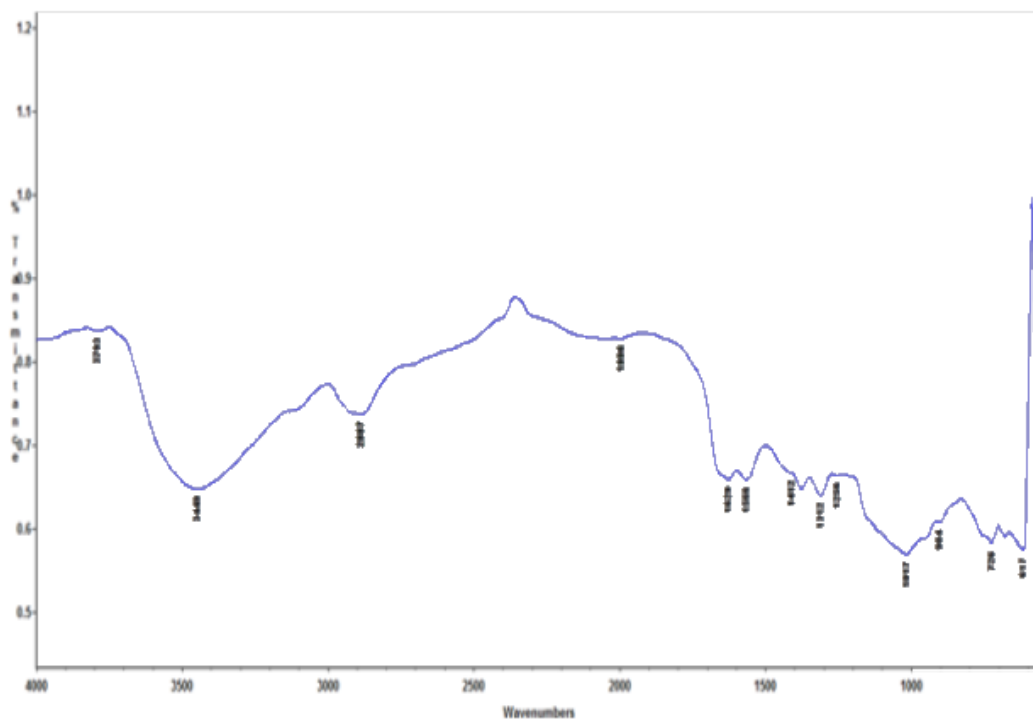


Figure 28: Spectres FTIR de la chitine obtenue.

La présence de protéines dans l'échantillon provoque une augmentation d'intensité d'absorbance à des pics communs à la chitine, notamment entre 2 800 et 3 500 cm^{-1}

Le rapport des aires par rapport au profil de la chitine commerciale, indiquerait le degré de pureté en chitine. D'après cette méthode, la chitine extraite serait pure à 75,3 %.

III. 1. 3. Caractérisation qualitative de la matière première et la chitine

Les caractéristiques obtenues sont résumés dans le tableau 15 ainsi elles sont comparées aux caractéristiques de la chitine commerciale (sigma).

Tableau 15 Comparaison des compositions de la matière première, la chitine extraite (quel que soit la granulométrie) et chitine commerciale.

| Caractéristiques | Matière première | Chitine extrait | Chitine commerciale |
|-------------------------|------------------|------------------|---------------------|
| Teneur en eau (%) | 15 | 3 | 1.5 |
| Teneur en cendre * (%) | 34-40 | 0.58 | 0.5± 0.4 |
| Teneur en lipides * (%) | 3-4 | 0.4 | 0.9 |
| Couleur | Très foncée | Jaune blanchâtre | Crème |

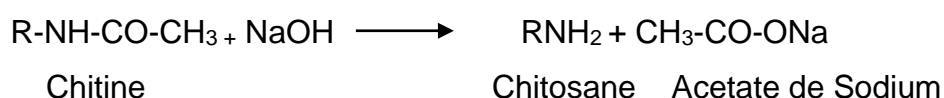
*pourcentage en poids sec

La mesure du taux de cendre est un bon indicateur de l'efficacité de la déminéralisation. Un chitosane de qualité élevée devrait avoir une teneur en cendre inférieure à 1% [179] Il en est de même pour la chitine.

Ces résultats illustrent que les conditions de la déminéralisation, déprotéinisation réalisés durant cette études permettent une très bonne extraction de la chitine à partir des crevettes utilisées (*Aristeus antennatus* et *Aristaeomorpha foliacea*) obtenues de la côte Algérienne, vue que les caractéristiques de la chitine obtenues sont semblables à ceux de la chitine commerciale.

III. 1. 4. Préparation du chitosane « Désacétylation »

Afin de préparer le chitosane à partir de la chitine, cette dernière est traitée avec une solution de NaOH (50%) qui a pour rôle de désacétyler la chitine conformément à la réaction suivante



Cette étape est répétée deux fois, pour une durée de 24 h à une température de 100°C, et ce dans le but d'augmenter le degré de désacétylation.

Le chitosane obtenu, de couleur légèrement jaunâtre, représente 85% en masse du produit.

Même approche a été appliquée par la spectroscopie IR-TF, pour comparer le chitosane commerciale (Sigma) avec celui obtenue au laboratoire.

Le chitosane et la chitine sont tous deux des biopolymères de même structure chimique globale et ne se distinguent que par la proportion relative de fonctions amine libre et amine acétylée c'est-à-dire leur degré d'acétylation. Ce paramètre influe sur toutes leurs propriétés physico-chimiques (solubilité, viscosité, flexibilité des chaînes macro-moléculaires...) et apparaît donc comme très important.

La désacétylation est une opération délicate faisant appel à des étapes d'hydrolyse basique. Des conditions expérimentales trop agressives pour le polymère peuvent entraîner une forte dépolymérisation.

La frontière entre chitosane et chitine correspond à un DA de 50 %, le composé est nommé chitosane, au-delà chitine. Le complémentaire du degré d'acétylation (DA) est appelé degré de désacétylation (DD). Par exemple, du chitosane ayant un DD de 80 % possède 20 % de groupements acétyles et 80 % de groupements amines libres. Le degré d'acétylation du chitosane commercial ne dépasse pas 30 %.

III. 2. Caractérisation qualitative du chitosane

III.2.1. Teste de solubilité

La solubilité du chitosane commercial et le chitosane préparée au laboratoire est présentée dans le tableau 16.

L'intérêt porté à la solubilité du chitosane est justifié par la nécessité de dissoudre la substance afin de faciliter d'éventuelles transformations chimiques [180] .

Les réactions chimiques réalisées en phase homogène conduisent généralement à de meilleurs rendements réactionnels, et ce, en moins de temps que lorsque ces mêmes réactions sont effectuées dans des conditions hétérogènes. Le chitosane est insoluble dans l'eau et dans les solvants alcalins concentrée ou diluée Cette quasi insolubilité s'explique par trois principales raisons :

- 1) La grande masse moléculaire de chacune des chaînes de polymères.
- 2) La formation de liaisons hydrogènes entre les différents groupes fonctionnels portés par chacune des unités.
- 3) Les repliements de chaînes [181].

Tableau 16 : résultats du teste de solubilité du chitosane extrait et commercial.

| Produit | l'acide acétique | l'eau distillée | NaOH |
|----------------------|--|-----------------|-----------|
| Chitosane commercial | soluble homogène | Insoluble | Insoluble |
| Chitosane extrait | Soluble homogène après un temps sous agitation | Insoluble | Insoluble |

Par contre il est soluble en milieu aqueux acide grâce à la protonation de ses fonctions amine [39], son meilleur solvant est l'acide acétique.

La différence liée à la solubilité des deux types de chitosane est liée au degré de désacétylation, lorsque le DDA est peu élevé c'est-à dire lorsque les groupements amine sont en petite quantité le chitosane est peu soluble, cette différence nous permet de déduire que le DDA du chitosane commercial est plus élevé que celui du chitosane extrait.

III.2.2. Mesure du degré d'acétylation

a) Par IR-TF

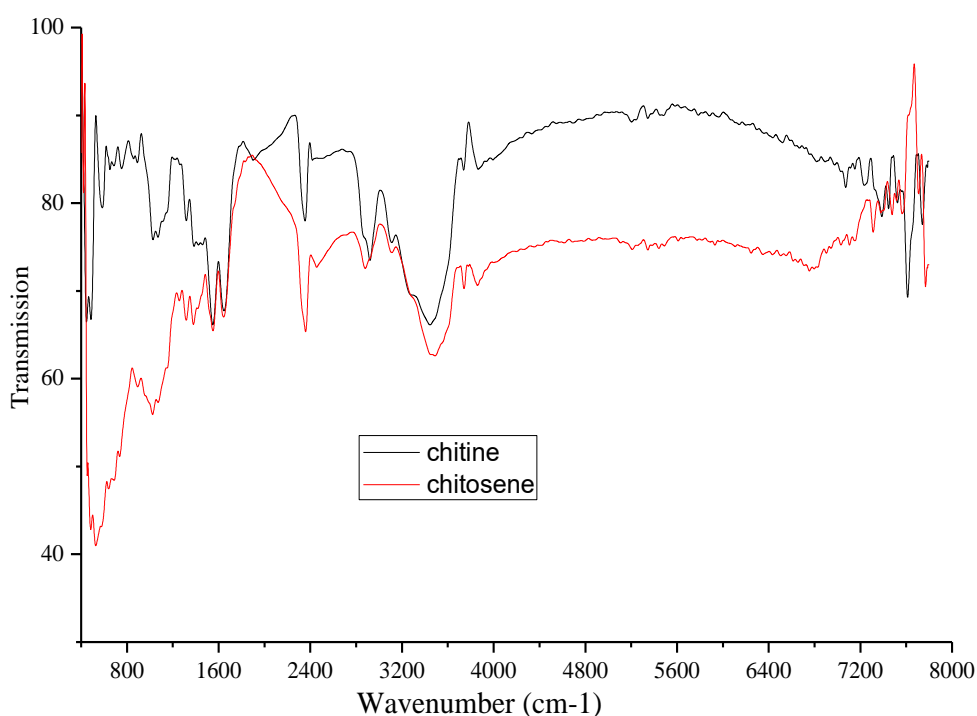


Figure 29 : spectre FTIR de la chitine et chitosane extraient

Les spectres obtenus par spectroscopie infra rouge a transformé de Fourier sont présentés dans la figure 29, leurs principales bandes sont regroupées dans le tableau si desous.

Tableau 17 : Principale bandes des spectres FTIR de la chitine et du chitosane

| Bande (cm ⁻¹) | Nature de la vibration ou rotation |
|---------------------------|--|
| 500-900 | Région sensible à la structure |
| 1028 | Vibration d'élongation du C-O-C du cycle glucidique |
| 1089 | Vibration d'étalonnage du -OH |
| 895 et 1153 | Liaison glucosidique β (4 → 4) |
| 1254 | Vibration de distorsion de -OH |
| 1423 | Déformation symétrique de -CH ₃ et -CH ₂ |
| 1557 | |
| 1652 | Amide II |

| | |
|------------------|--|
| 523, 741 et 1652 | Amide I |
| 2880 et 2923 | Identifie la chitine |
| 3105 | Elongation de $-CH$ et $-CH_2$ |
| | Liaison d'hydrogène intermoléculaire |
| 3246 | $C(2)-NH \dots O=C(7)$ |
| | Liaison d'hydrogène intermoléculaire |
| 3100-3500 | $C(6)-OH \dots OH-C(6)$ |
| | Elongation de $-NH$ et $-OH$, incluant les liaisons d'hydrogène |

Zhang et al. [182] ont mentionné que la chitine et le chitosane contiennent trois bandes caractéristiques: 1577 cm^{-1} , 1654 cm^{-1} et 2932 cm^{-1} , correspondant aux vibrations du groupe $-NH$, $-C-O$ et $-CO-CH_3$ respectivement. La teneur en polysaccharide est représentée par des bandes comprises entre 890 et 1156 cm^{-1} Liu et al. [183]. En outre, la chitine a une bande plus intense pour 2932 et 1577 cm^{-1} que le chitosane; cette différence est la preuve de la désacétylation [182].

Les spectres montrent une large bande à $3100-3500 \text{ cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations d'élongation de $-NH$ et $-OH$ incluant les liaisons d'hydrogène. L'absorbance de cette bande dans le spectre du chitosane diminue en intensité et se déplace vers une fréquence plus élevée. Ceci est signe de diminution des liaisons d'hydrogène en raison de l'état amorphe du chitosane.

L'absorbance des pics à 3105 et 3246 cm^{-1} diminue avec l'augmentation du degré de désacétylation. Cette diminution reflète une réduction des liaisons d'hydrogène intermoléculaires $C(2) NH \dots O=C(7)$ et $C(6) OH \dots HOC(6)$. Ces résultats indiquent que les arrangements antiparallèles des chaînes de chitine se transforment en arrangements parallèles avec l'augmentation du degré de désacétylation. La bande principale qui se trouve à 3383 cm^{-1} dans le spectre de la chitine se déplace à 3441 cm^{-1} dans le chitosane. Les absorbances des pics dues aux vibrations d'élongation de $-CH$ et $-CH_2$ à $2880-2923 \text{ cm}^{-1}$, deviennent plus faibles dans le cas du chitosane. Deux pics caractéristiques apparaissent à 1557 et 1652 cm^{-1} . Ils sont dus aux vibrations d'élongation du $-CONH_2$. Ces pics d'amide I et d'amide II sont plus facilement identifiables dans le cas de la chitine, car cette dernière est plus acétylée que le chitosane. Le

Le spectre de la chitine montre des bandes dans la région 500-900 cm^{-1} appelée région sensible à la structure. L'absence de ces bandes dans le spectre du chitosane reflète le changement de la structure du polysaccharide.

Le degré de désacétylation a été calculé en utilisant l'équation de référence [184].

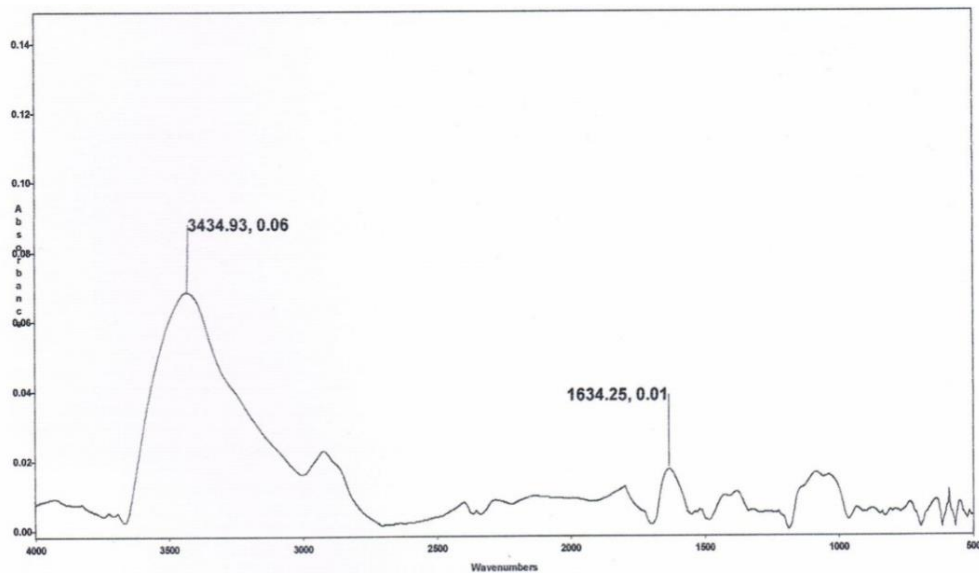


Figure 30 : Spectre IR-TF d'absorption du chitosane extrait (ChEx)

Le principe repose sur le rapport des aires entre bandes caractéristiques de la N-acétylglucosamine. Cependant, la méthode choisie est celle proposée par Khan et al [127]. Selon la figure 30, le DA du chitosane extrait est de l'ordre de 25 % d'où le DDA est égale à 75%. Le degré de désacétylation du chitosane extrait (Ex-Ch) a été classé comme acceptable.

b) Détermination du degré désacétylation et du pKa du chitosane par dosage pH-métrique

Le degré de désacétylation a également été déterminé par titrage potentiométrique acide-base, comme décrit par Tolimate et al.[128] calculé à l'aide de la formule de Czechowska-Biskup [129] en utilisant (OHAUS Starter 2C) pH mètre avec une électrode sensible.

La différence des volumes d'NaOH (V_1 , V_2) correspond à la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour protoner les groupements amines du chitosane,

l'équation de Czechowska-Biskup [129], nous permet de calculer le degré de désacétylation qui sera comme suite :

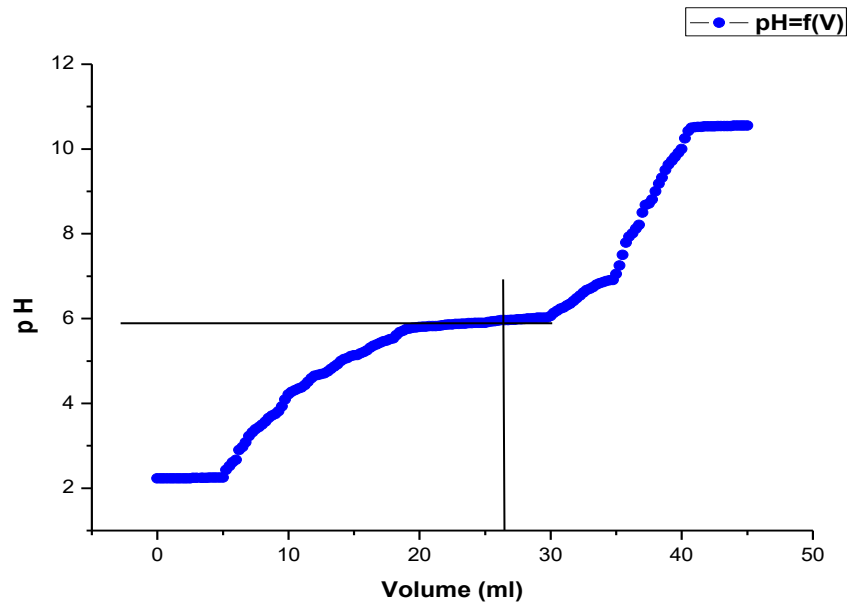


Figure 31 : Courbe du dosage potentiométrique du chitosane extrait (ChEx).

La courbe obtenue figure 31 contient deux points d'inflexions correspond à (V_1 et V_2) dont le DDA calculé utilisant la formule Czechowska-Biskup [129], et de l'ordre de 77% ce résultat est proche de celui obtenu par IR-TF (75%).

La valeur obtenue du DDA procure au chitosane une capacité de floculation et de fixation peu élevée.

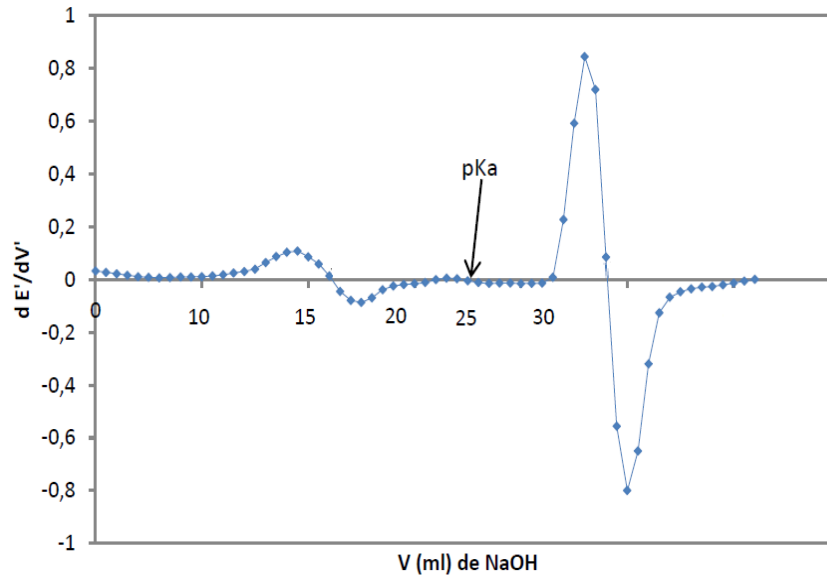


Figure 32: Dérivée seconde du dosage potentiométrique du chitosane extrait (ChEx)

Le pKa est égale au pH correspondant au point de demi-neutralisation où la concentration des groupements ($-\text{NH}_3^+$) est égale à la concentration des groupements ($-\text{NH}_2$) du chitosane, dont le pKa est graphiquement déterminé à partir du premier point d'inflexion (situé entre V_1 et V_2) de la courbe du dosage potentiométrique. Pour notre chitosane extrait est à 6 ± 0.1 .

III.2.3. Mesure de la viscosité et du poids moléculaire

Le poids moléculaire est calculé en utilisant l'équation de Mark-Houwink-Sakurada [131], l'extrapolation à $C = 0$ donne une viscosité égale à 1.48 dl.g^{-1} pour le chitosane commercial (Figure 33.a) soit 148 ml.g^{-1} d'où le poids moléculaire viscosimétrique moyen calculé est $199942.68 \text{ g.mol}^{-1}$ environ 199.94 KDa .

Pour le chitosane extrait (ChEx) au laboratoire, l'extrapolation à $C = 0$ donne une viscosité égale à 1.54 dl.g^{-1} (Figure 33.b) soit 154 ml.g^{-1} d'où le poids moléculaire viscosimétrique moyen est $191578.80 \text{ g.mol}^{-1}$ environ 191.5 KDa .

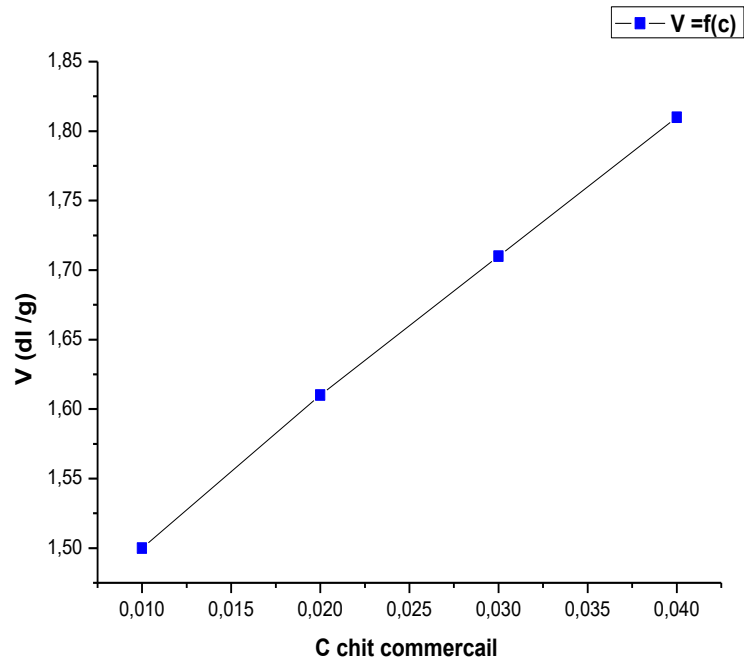


Figure 33.a : Variation de la viscosité en fonction de la concentration en chitosane commercial en (g.dl⁻¹)

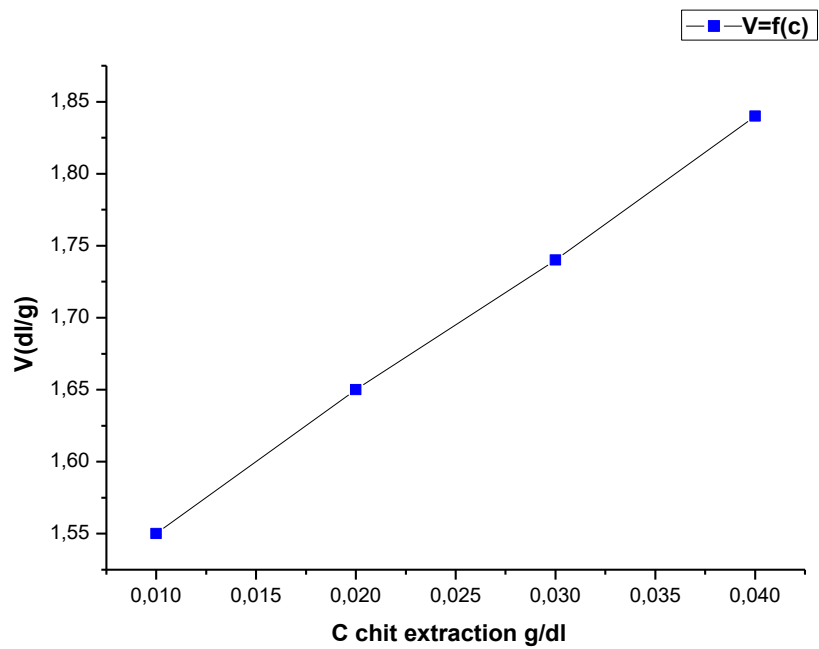


Figure 33.b : Variation de la viscosité en fonction de la concentration en chitosane extrait (ChEx) en (g.dl⁻¹).

Comparé à d'autres échantillons, ces échantillons ont des PM relativement élevés, ceci est due probablement au traitement appliqué (NaOH 50% à 100°C), car la valeur du poids moléculaire (PM) d'un chitosane dépend principalement de sa préparation dont les chaînes macromoléculaires peuvent être dépolymérisées et/ou dégradées [141], c'est chaînes ont généralement un PM de 100 à 1500 K Da.

Selon, Dambies et al. [185], l'avantage serait que ces PM relativement élevés procurent un bon pouvoir coagulant à notre chitosane (ChEx). Les chitosanes généralement impliqués dans ce genre de traitement ont un PM de l'ordre de 100 à 500 KDa [186].

III.2.4. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

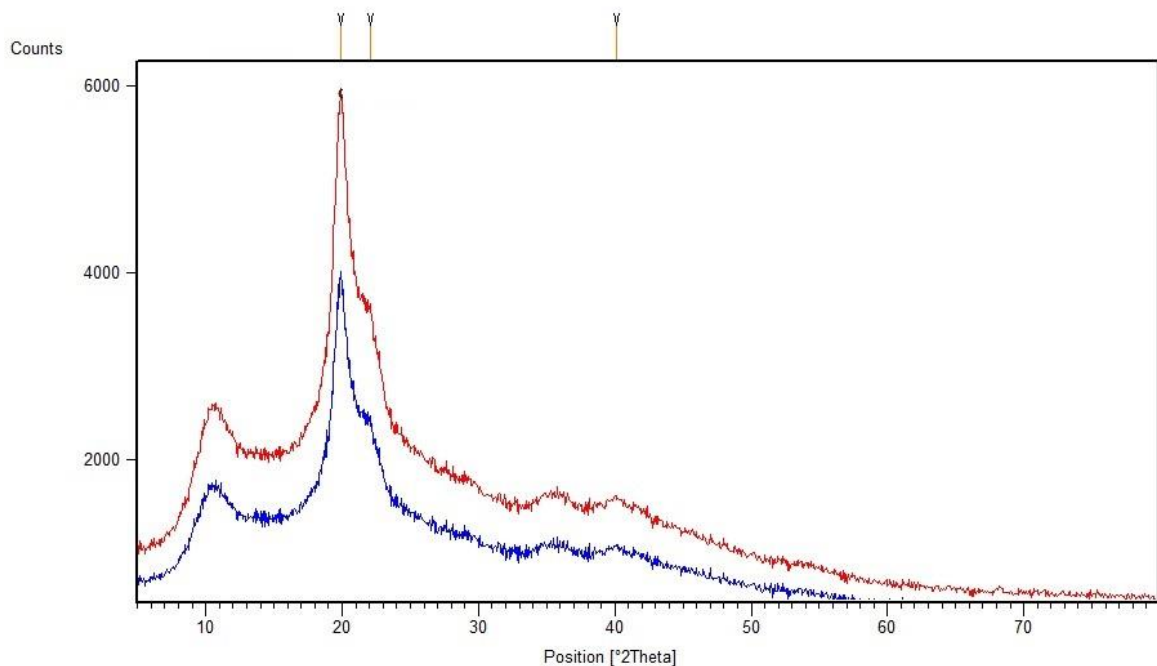


Figure 34 : Diffractogrammes du chitosane commercial (Com-Ch) et extrait (Ex-Ch).

L'analyse DRX a été utilisée pour déterminer la cristallinité du chitosan Ex-Ch et Com-Ch. La cristallinité de la chitine et du chitosane est générée à partir d'une liaison hydrogène entre les groupes hydroxyle et N-acétyle correspondants [187].

Chaque pic cristallin caractérise la structure cristallographique générée par des alignements parallèles et antiparallèles de chaînes ou de feuilles polymères. Comme pour Com-Ch, les trois pics les plus forts sont à 19,92 ° avec une intensité de 3838 comptes, 22,04 ° avec une intensité de 2387 comptes et 10,40 ° avec une intensité de 1704 comptes. Ensuite, les trois pics les plus forts pour Ex-Ch sont 19,96 ° avec une intensité de 5913 comptes, 22,46 ° avec une intensité de 3581 comptes et 10,44 ° avec une intensité de 2515 comptes. Ex-Ch a les deux pics significatifs plus proches de 10 ° et 20 °. Les pics de diffraction larges 10 ° et 20 ° sont typiques pour l'identification du chitosane semi-cristallin [188, 189, 190]. La chitine et le chitosane semi-cristallins ont des régions amorphes et cristallines [191]. La différence dans la morphologie semi-cristalline de la chitine et du chitosane signifie que le chitosane obtenu dans une réaction à l'état solide présente une distribution hétérogène de chaînes. De plus, le diffractogramme montre que la cristallinité du chitosane commercial est inférieure à celle du chitosane extrait, la diminution de l'intensité de réflexion maximale indique une diminution des groupes acétamides avec une structure moins ordonnée du polymère. Ces observations sont en accord avec celles publiées [192, 193], ce qui explique la différence entre les valeurs du degré de désacétylation du chitosan commercial à 95% et du chitosane extrait à 75%.

III.2.5. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'image obtenue par microscope électronique à balayage du chitosane extrait (ChEx) est présentée par la figure 35.a. La figure montre que l'Ex-Ch présente une surface claire et lamellaire composées de plusieurs fibres liées entre elles, la force de leur liaison dépend du DDA [194], expliquant l'insolubilité du chitosan. Islam et al. [189], ont indiqué que le chitosan avait une surface non homogène et non lisse avec des sangles.

La figure 35.b montre que le chitosane proposé a de telles tendances sur la morphologie avec l'absence de résidus cristallins.

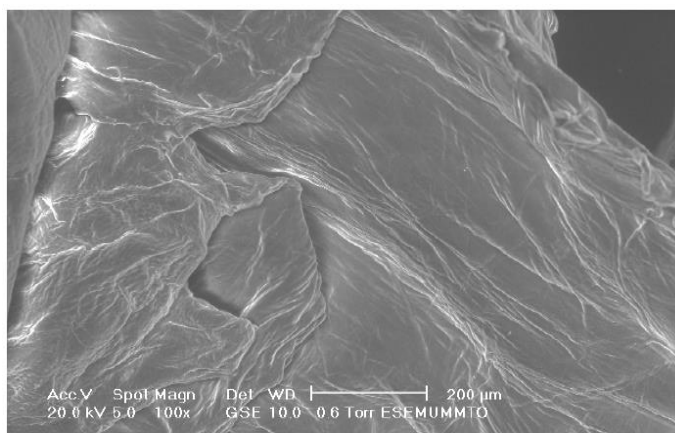


Figure 35.a : Image par microscope électronique à balayage (MEB) du chitosane extrait (ChEx).

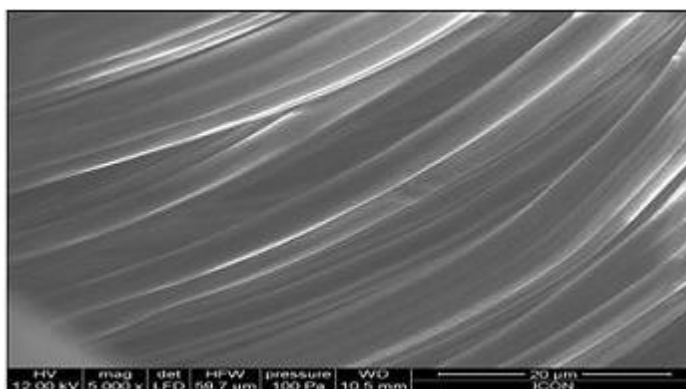


Figure 35.b: Image par microscope électronique à balayage (MEB) du chitosane des carapaces de crevettes [Adapted from Teli and Sheikh (2012)].

III. 3. Elimination des colorants par coagulation avec le chitosan

Zeng et al. [190], ont découvert un nouveau flocculant composite au chitosane préparé selon les proportions pondérales de 1% de chitosane: 2% de polychlorure d'aluminium (PAC): silicate de sodium = 1: 100–200: 10-20 (w / w). Comparé au flocculant conventionnel tel que le PAC, le pourcentage d'élimination de la demande chimique en oxygène (DCO), des solides en suspension (SS) et des ions aluminium (Al^{3+}) dans l'eau traitée à l'aide de ce nouveau flocculant composite au chitosan a été augmenté de 1,8 à 23,7% 50. % et 61,2–85,5%, respectivement, où le coût de fonctionnement a été réduit à 34%. Dans cette étude, nous examinons la détermination de la capacité de coagulation du chitosan vis-à-vis des colorants sulfoniques (modèles BG et MB), le chitosan étant utilisé comme agent primaire de la coagulation et de la floculation.

six paramètres seront étudiés afin de déterminer leurs influences sur le taux de fixation des colorants par le chitosane. Ces paramètres sont le type et masse du coagulant, pH, temps de contact, la concentration du chitosane et la concentration des colorants.

III.3.1. Effet du type et la masse du coagulant

Le processus de coagulation-floculation consiste en trois étapes distinctes pour obtenir un mélange complet et une dispersion homogène du coagulant dans la solution. Une agitation rapide et de haute intensité a été lancée, suivie d'une agitation lente afin d'augmenter le contact entre les particules coagulées et de faciliter le développement de floccs. Enfin, on laisse le mélange se déposer [195].

La concentration de chitosane a été modifiée afin de déterminer le meilleur dosage de coagulant pour chaque concentration de colorant. Deux types de chitosane sont utilisés: Ex-ch (chitosane extrait de crevette rouge) et Com-Ch (chitosane commercial Sigma) avec des taux différents de DDA de 75% et 95% respectivement.

La coagulation-floculation résulte de divers mécanismes, dont l'attraction électrostatique, la sorption (groupes amine protonés) et le pontage (poids moléculaire élevé du polymère) [196].

Le colorant anionique, porteur de groupes sulfoniques, est attiré électrostatiquement par des groupes amines protonés, il permet la neutralisation des charges du colorantes, qui peuvent se lier et se déposer. Par conséquent, l'efficacité du chitosane dans le traitement des colorants anioniques dépend de son degré de désacétylation, de son poids moléculaire et de sa concentration [195].

Les figures 36 et 37 montrent le taux d'élimination des colorants en fonction de la concentration en chitosan. Lors de la modification de la concentration en chitosan, la concentration en colorant résiduel dans la solution décantée a systématiquement atteint un minimum avant d'augmenter à nouveau. On voit clairement que Com-Ch a un taux de réduction plus élevé que celui d'Ex-Ch en raison de son DDA élevé. La neutralisation de charge est le mécanisme principal tout en augmentant le poids moléculaire du polymère, ce qui contribue en partie à l'augmentation de l'effet de floculation en raison du mécanisme de pontage qui nécessite généralement la plus forte dose du coagulant.

Les polyélectrolytes ayant un poids moléculaire compris entre 200 et 50 000 g mol⁻¹ se comportent comme un flocculant, au-dessus de ce poids ils se comportent comme un dispersant.

Le poids moléculaire élevé du chitosane peut être légèrement moins efficace en raison des interactions possibles entre les chaînes polymères, du moins dans la préparation de coagulation, qui contribuent à réduire la mobilité des chaînes polymères et la probabilité statistique que les sites cationiques présents dans les chaînes polymères rencontrent des agents anioniques. Les charges présentes dans les colorants fixent les groupes sulfoniques de la liaison sèche en groupes aminés protonés de différentes unités de glucosamine. Ashmore et al. [197] ont observé que, pour le chitosane de poids moléculaire moyen, l'augmentation du degré d'acétylation augmentait la rigidité des chaînes, ce qui diminuait les interactions entre le polymère et les charges.

La figure 38 montre la différence d'efficacité du % R (pourcentage d'élimination) sur B.G et M.B entre Com-Ch et Ex-ch en fonction de sa concentration.

La différence entre les chitosanes utilisés pour le bleu de méthyle se situe dans une fourchette de 2,5% pour 1 à 4 g.l⁻¹ de chitosan, alors qu'elle est de 1,5% à 0,5% pour le vert brillant. Cette différence provient essentiellement de la DDA, qui affecte la solubilité, l'hydrophobie et les interactions électrostatiques entre les polyanions et les groupes amino protonés du chitosane. Sachant que les groupes Ex-Ch et Com-Ch ont respectivement 75 et 95% de DDA, la structure du colorant présente deux groupes sulfoniques comparés à MB (un groupe sulfonique) qui interagissent avec des groupes amines protonés des unités glucosamine sur la chaîne polymère. Le mécanisme de pontage impliqué dans la floculation des colloïdes dans les particules supposait la sorption d'une molécule de polymère à la surface de deux particules ou plus. Un mécanisme similaire peut être impliqué dans l'interaction du chitosan avec des colorants, une molécule de chitosan pouvant interagir avec plusieurs molécules de colorant contribuant à la formation de floccs [195] en raison de la présence d'une réaction stœchiométrique entre le colorant et le chitosan [74], de sorte que l'utilisation du chitosan avec un DDA acceptable (75%) pour l'élimination du vert brillant montre le même taux avec un chitosan élevé (95%) que le MB en raison de sa structure qui présente plus de groupes sulfoniques.

En augmentant la quantité de chitosane ajoutée à la solution, la différence entre l'efficacité de deux chitosanes diminue en raison de la présence d'un excès de groupes amine protonés qui assure la restabilisation de la suspension et une diminution de l'efficacité du processus.

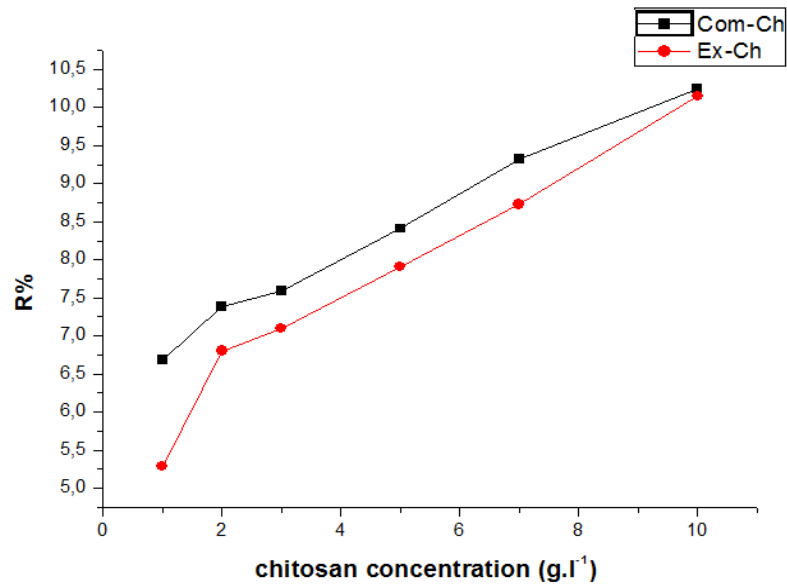


Figure 36: Effet de la masse du coagulant sur l'élimination du MB.

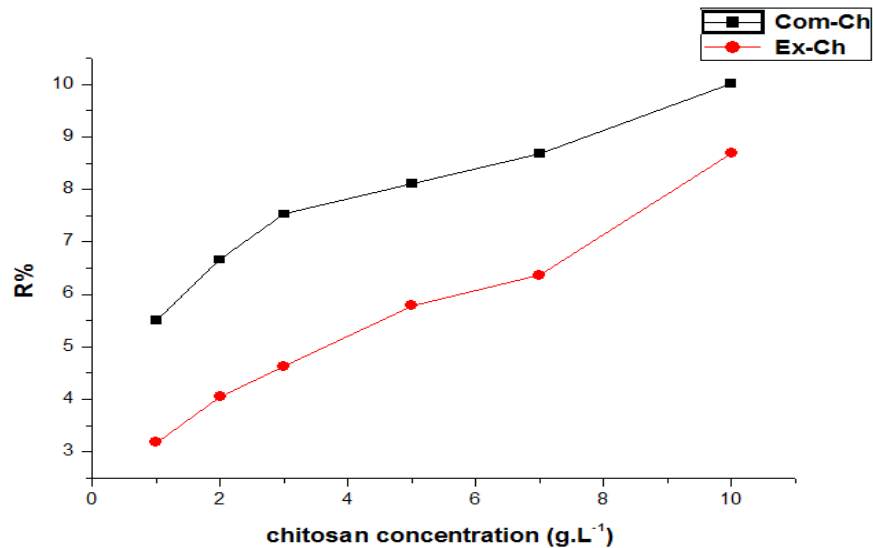


Figure 37: Effet de la masse du coagulant sur l'élimination du VB.

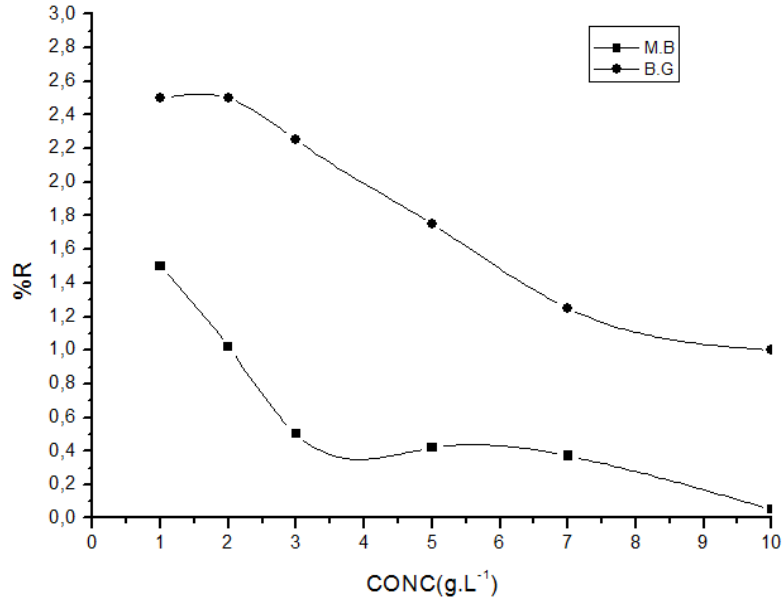


Figure 38: Différence de l'efficacité d'élimination par différents chitosanes

III.3.2. effet du pH de la solution

L'interaction entre les molécules de colorant et le chitosan est essentiellement l'effet combiné des charges sur les molécules de colorant et la surface du biopolymère [198]. Le chitosan et les colorants utilisés dépendent du pH. Un colorant est un composé organique aromatique complexe avec divers groupes fonctionnels; sa charge nette dépend du pH de la solution. Le pKa du chitosane est compris entre 6 et 6,7; sa charge globale varie avec le pH de la solution et le degré de neutralisation des groupes amine.

Les figures 10 et 11 montrent que, pour un pH inférieur à 7, l'élimination du colorant augmente de manière significative. Domb, [199] confirme qu'à pH 4, 90% des fonctions NH₂ de la surface du chitosane sont protonées et progressivement réduites à environ 50% à pH 6. Par conséquent, les charges positives à la surface du chitosane diminuent lorsque le pH de la solution augmente, comme tout autre polymère cationique, le chitosane agit dans une plage de pH restreinte. Par conséquent, la neutralisation de la charge de chitosane pour déstabiliser la particule devient moins importante si le pH augmente. Les propriétés du chitosane, y compris son comportement cationique et son poids moléculaire, peuvent être utilisées à la fois pour la neutralisation de la charge (coagulation des composés anioniques) et le piégeage des particules (floculation).

Figure 39 : effet du pH de la solution sur l'élimination du VB.

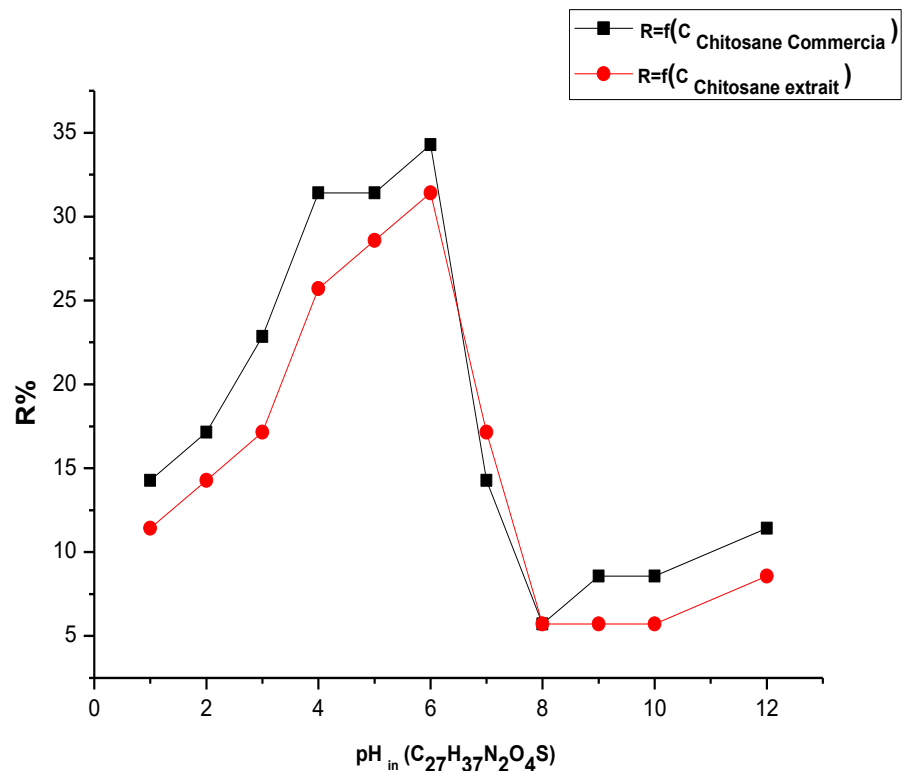


Figure 40 : effet du pH de la solution sur l'élimination du BM.

Étant donné que les groupes fonctionnels des deux colorants sont des acides anioniques, ils libèrent des charges négatives lorsqu'ils sont dissous dans l'eau. Par conséquent, les charges positives sur la surface du chitosane diminuent considérablement lorsque le pH de la solution augmente. En outre, sur la base de l'observation, les floccs produits apparaissent rapidement à un pH de 5 avec des formes de taille importante.

III.3. 3. Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact est étudié pour déterminer le temps d'équilibre de coagulation auquel le processus devient constant. Le temps de contact est une autre variable importante dans le processus de coagulation, il nous permet de déterminer sa cinétique.

Le temps d'agitation joue un rôle important sur la formation des floccs et leur croissance. Au cours de cette période le polymère se disperse dans tout le milieu

et s'adsorbe sur les surfaces des particules colloïdales par un pontage interparticulaire ou neutralisation de charge. En outre, un temps de mélange plus élevé conduira à une augmentation des floccs jusqu'à l'équilibre au-delà on observe la rupture de floccs, par conséquent, diminution du taux d'élimination, si le temps de mélange est trop long, les chaînes ont tendance à être brisées et de limiter la taille des floccs formés. D'autre part, si le temps de mélange est trop court, les collisions entre le floculant et les colloïdes seront limitées ce qui ne permettra pas leur précipitation.

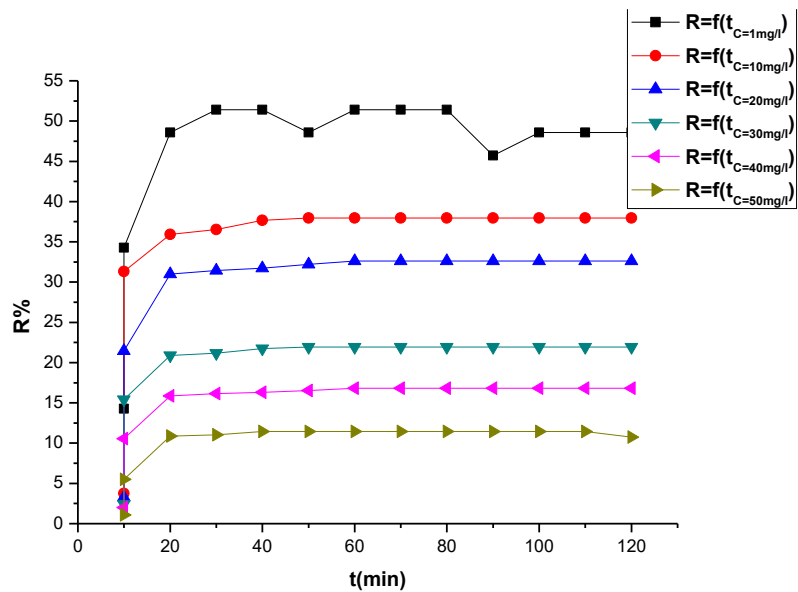


Figure 41 : Effet de temps de contact sur l'élimination du VB par Ch-Com

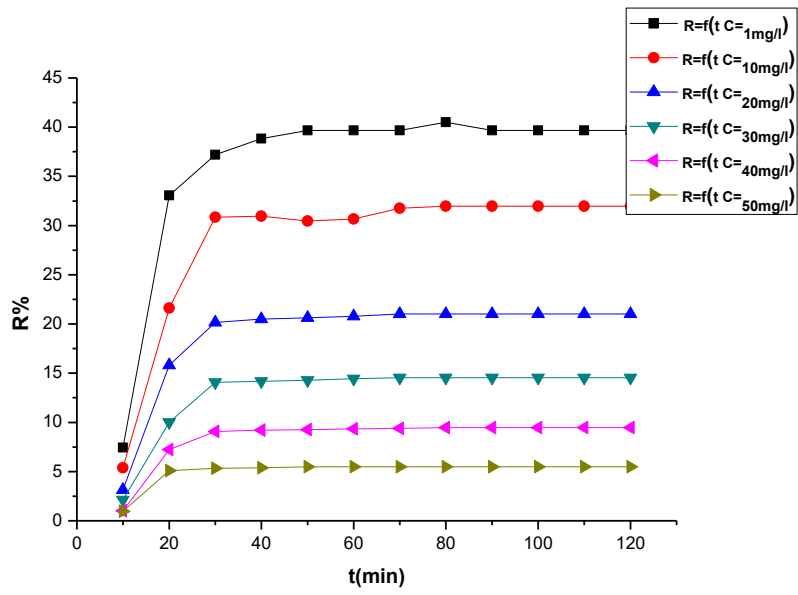


Figure 42 : Effet de temps de contact sur l'élimination du VB par Ch-Ex

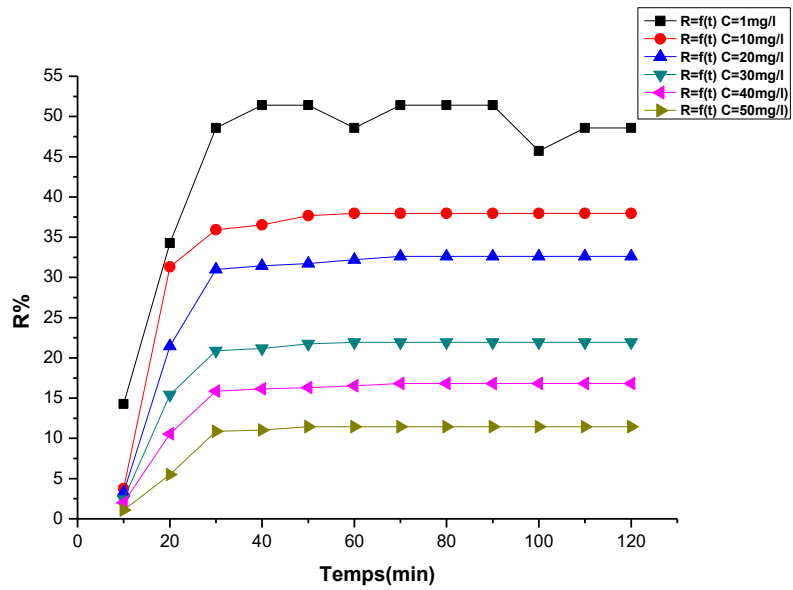


Figure 43 : Effet du temps de contact sur l'élimination du BM par Ch-Com.

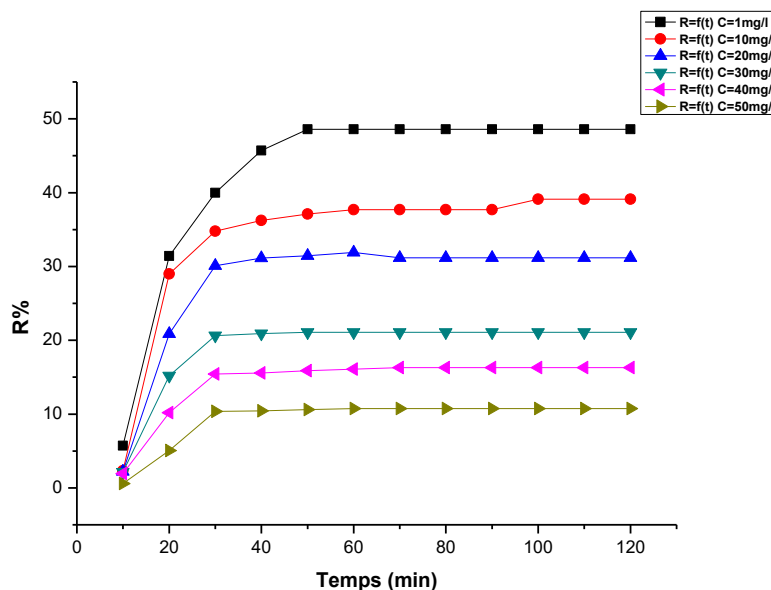


Figure 44 : Effet du temps de contact sur l'élimination du BM par Ch-Ex.

III.3. 4. Effet de la concentration initiale des substances

L'effet de la concentration initiale de colorant (1, 10, 20, 30, 40, 50) mg.l^{-1} de B.G et M.B sur la coagulation-floculation a été testé à un pH initial de 4.

Les figures 41 à 44 présentent la coagulation-floculation de colorants à différentes concentrations. On peut constater que les plus faibles doses de colorant sont nécessaires pour obtenir une meilleure élimination de la couleur. Guibal et al.[74], ont confirmé la présence d'une réaction stœchiométrique entre le colorant et le chitosan par l'interaction de divers groupes anioniques (sulfoniques) sur le colorant avec les différents groupes amines protonés (associations inter et intra-chaînes) [74], les valeurs obtenues dépassent cette réaction de stoechiométrie en raison de l'absence d'accessibilité de tous les groupes amino, la dissolution du polymère rompt les liaisons hydrogènes entre les chaînes polymériques les groupes amino plus disponibles et plus accessibles pourquoi un pH de 4 a été utilisé dans des expériences.

Les colorants étudiés ont montré ce faible taux d'élimination, probablement dû à la pureté des colorants contenant environ 20% d'additifs, ce qui peut avoir influencé leurs propriétés d'agrégation.

Selon (Walker et Weatherly [200], il existait une auto-association des colorants (même à faible concentration) avec une tendance à la formation d'agregats, éventuellement, de nouveaux agrégats avec un poids moléculaire plus élevé.

III.4. Combinaison de la coagulation avec la sorption

III.4.1. Bio-sorption libre (système coagulation/sorption : chitosane/ammi visnaga)

Dans cette partie, on s'intéresse essentiellement à un couplage de deux procédés (coagulation avec sorption) utilisant un bio-matériau afin d'améliorer l'efficacité d'élimination des colorants sulfoniques (BG en tant que modèle) par le chitosane. En premier lieu, le chitosane est utilisé comme agent primaire de la coagulation et de la floculation, après décantation une quantité de masse d'adsorbant est ajoutée à la solution coagulée. Plusieurs paramètres sont étudiés afin d'évaluer le taux d'élimination du vert brillant en utilisant les deux bio-produits.

Effet de la dose du chitosane

La détermination de la dose du chitosane est un paramètre important pour sa performance en tant que coagulant parce qu'elle détermine l'ampleur de la décoloration et peut également être utilisée pour prévoir le coût du chitosane par unité de la solution à traiter, une dose insuffisante ou un surdosage peut influencer sur le phénomène de coagulation-floculation. Il est donc nécessaire de déterminer le domaine de concentration approprié pour obtenir un meilleur taux de réduction. La représentation graphique (Fig.45) indique les taux d'élimination acceptables du chitosane utilisé dans l'ordre de 50% pour une dose de 10 mg.l^{-1} . Par rapport aux sels métalliques, l'élimination de telles concentrations de colorant nécessite 40 mg.l^{-1} de sulfate d'alumine. Dans ce cas, on peut déduire que l'utilisation du chitosane comme coagulant primaire nécessite une petite plage de concentration pour être efficace. Sur le plan économique, cette conclusion est très importante car les boues générées par cette méthode seront d'une quantité et d'une toxicité moindres que celles obtenues par les sels métalliques. La coagulation-floculation résulte de divers mécanismes, dont l'attraction électrostatique, la sorption (groupes amine protonés) et le bridage (poids moléculaire élevé du polymère) [201]. Les groupes amines protonés rendent le chitosane chargé positivement, comme tous les polymères, le mécanisme de coagulation du chitosane est la neutralisation des charges sous l'effet de ses cations présents le long de la chaîne

polymère, le colorant anionique, porteur de groupes sulfoniques, est attiré électrostatiquement par l'amine protonée il permet la neutralisation des charges anioniques du colorant, qui peuvent se lier et se déposer, une molécule de chitosan peut interagir avec plusieurs molécules de colorant contribuant à la formation de floccs [202] en raison de la présence d'une réaction stoechiométrique entre le colorant et le chitosane; par conséquent, l'efficacité du chitosane dans le traitement des colorants anioniques dépend de son degré de désacétylation, de son poids moléculaire et de sa concentration [203], lorsque les groupes amine sont totalement neutralisés par les charges de colorant, le taux d'élimination maximal diminue, pour cette raison le surdosage en chitosane conduit à une restabilisation de la suspension en raison de l'excès de groupes amine protonés dans la solution, ce qui diminue l'efficacité du processus [204]. Comme le confirment les résultats obtenus, au-delà de 10 mg.l⁻¹, le sur dosage du chitosane montre une diminution significative du taux d'élimination du colorant.

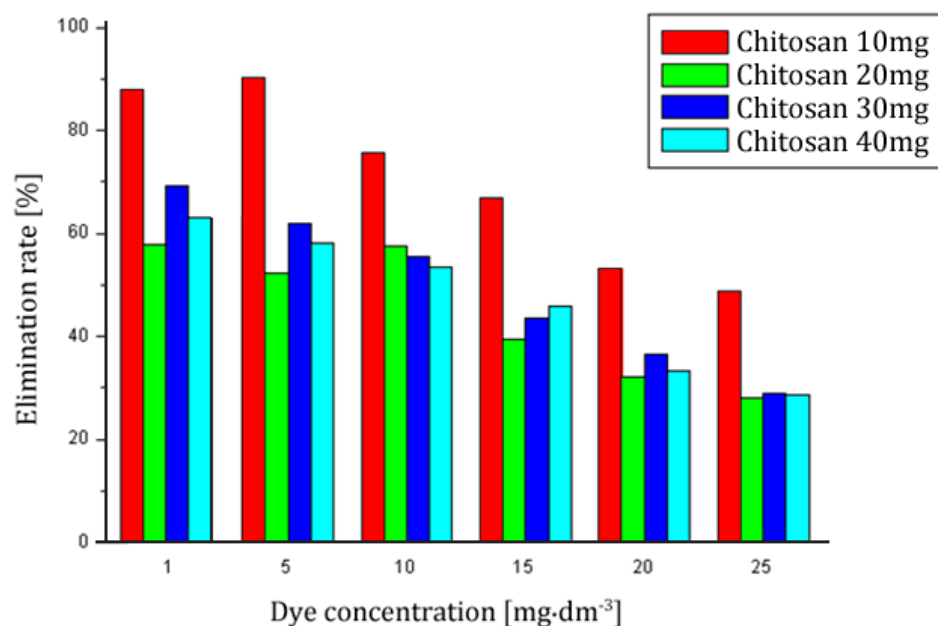


Figure 45. Effet de la concentration du colorant et la dose du coagulant dans le pourcentage d'élimination.

Effet de concentration de polluant (colorant)

Les résultats présentés à la figure 45 indiquent l'effet de la concentration de VB sur l'efficacité du procédé. Il est remarquable qu'une augmentation de la concentration de colorant dans la solution entraîne une diminution de son élimination, ce qui s'explique par le fait que le chitosan a réagi par neutralisation de la charge, le colorant portant des groupes sulfoniques est attiré de manière électrostatique sur les groupes amines protonés du chitosane, le taux d'élimination maximal sera atteint lorsque les groupes amines seront totalement neutralisés par les charges de colorant, le chitosan n'aura aucun effet à des concentrations plus élevées. Guibal et Roussy [74] confirment la présence d'une réaction stœchiométrique entre le colorant et le chitosane par l'interaction des divers groupes anioniques du colorant (sulfonique) avec les différents groupes amines protonés du chitosane (associations inter et intra-chaînes).

Élimination du VB par le système chitosan / Ammi visnaga

Pour visualiser l'efficacité de la coagulation-floculation et de l'adsorption afin d'éliminer les colorants, nous avons effectué la coagulation-floculation couplée à la sorption. L'effet de la concentration initiale de colorant a été étudié en faisant varier la concentration initiale à un pH d'équilibre et à la température ambiante. Les différents résultats obtenus ont été exprimés à l'aide de courbes de pourcentage d'élimination E [%] en fonction du temps et de la concentration initiale selon l'équation suivante:

$$E = f(t)$$

La figure 36 montre l'évolution de la quantité adsorbée du soluté en fonction du temps. En général, l'apparition de ces courbes permet de mettre en évidence deux zones:

- La première est caractérisée par une forte biosorption de l'adsorbat dès les premières minutes de sorption. Le temps de contact AV a été obtenu à une concentration initiale de 25 mg.l⁻¹. La rapidité de l'adsorption au démarrage peut être interprétée par le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant.
- La seconde est celle où la biosorption du soluté (VB) est maximale avec des taux d'élimination supérieurs à 90%, à ce stade, on peut considérer que le système se

trouve dans un pseudo phase d'équilibre entre les taux d'adsorption et de désorption.

Le temps d'équilibre est très rapide (10 à 15 min). Sur la base de ces résultats, il est clair que l'affinité du biosorbant (AV) avec le VB est très importante.

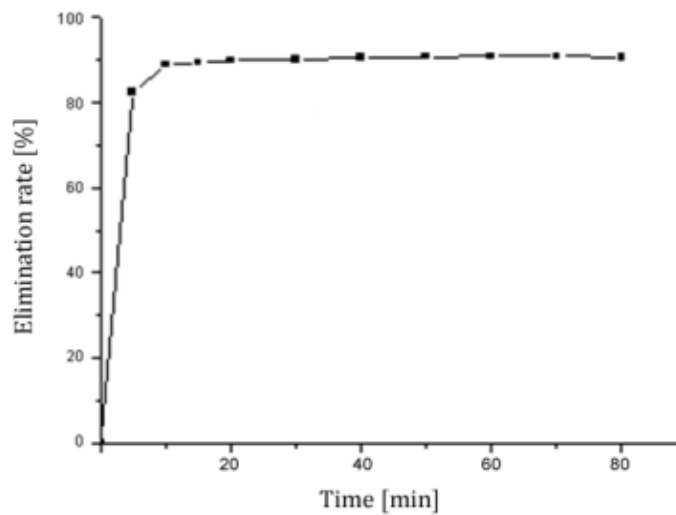


Figure 46: Effet du temps de contact sur la sorption du VB par AV à pH = 4, $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m = 2\text{ g}$

Effet de la concentration du biosorbant

Dans le but de connaître la masse nécessaire et suffisante pour augmenter le taux d'élimination du VB, on a étudié l'effet de masse de notre biosorbant sur le taux d'élimination de colorant et les résultats obtenus sont représentés dans la figure suivante :

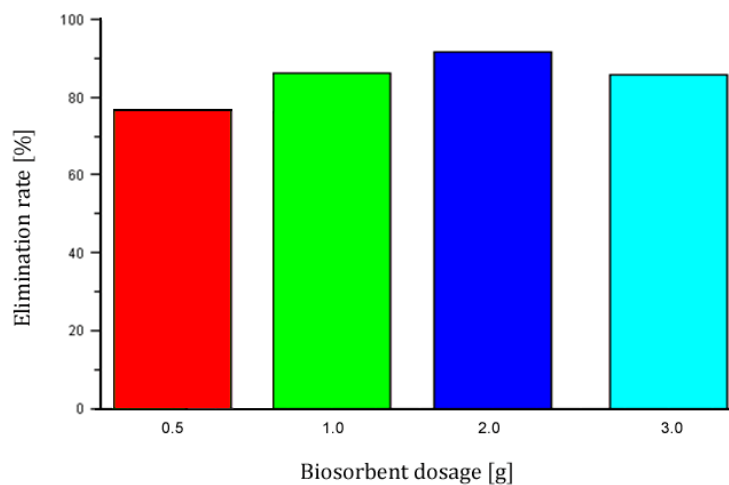


Figure 47: Effet de la masse d'AV sur l'élimination du VB.

Afin de connaître la masse nécessaire et suffisante pour augmenter le taux d'élimination du vert brillant, l'effet de la masse du biosorbant sur le taux d'élimination du colorant a été étudié et les résultats obtenus sont présentés sous forme d'histogramme (Figure 47). Le dosage d'Ammi visnaga est particulièrement important car il détermine l'étendue de la décoloration. La quantité de biosorbant utilisée variait de 0,5 à 3 g. La figure 47 montre que les quantités de colorant retenues sont maximales pour une quantité d'AV égale à 1, 2 et 3 g. Ceci est expliqué par la disponibilité du biosorbant. Lorsque la masse de biosorbant augmente, le nombre d'emplacements de la sorption disponibles pour l'interaction biosorbant-adsorbat est également augmenté. Le taux d'élimination augmente en même temps que la masse d'adsorbant en raison de la disponibilité d'une grande surface active, cette déduction est rapportée par plusieurs auteurs.

Toutefois nous constatons une régression de taux d'élimination à partir d'une concentration en AV de 3g. Cette remarque est rapportée par certains travaux prouvant que l'augmentation des doses de sorbant conduit à une diminution de la capacité de sorption [205-207].

Effet de la concentration du colorant sur la sorption

La figure ci-après présente l'évolution des quantités du colorant adsorbées par l'AV en fonction du temps à différentes concentrations initiales.

On remarque qu'une concentration initiale plus élevée entraîne une augmentation dans la capacité de biosorption du colorant. Ceci revient essentiellement à une importante force motrice qui surmonte toutes les résistances au transfert de masse du colorant entre les deux phases (aqueuse et solide) produite par l'augmentation de la concentration initiale du colorant.

De plus, nous remarquons que la cinétique d'adsorption est rapide au début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps pour atteindre un état de pseudo-équilibre qui est resté constant en fonction de la concentration. Ceci indique la possibilité de la formation d'une couche unitaire des molécules à l'interface externe d'Ammi visnaga. En fait, la diffusion des molécules de colorant dans les particules d'Ammi visnaga peut régir le taux d'adsorption à des concentrations initiales plus élevées [170].

Dans notre cas, un temps de 20min de contact a été jugé suffisant pour que l'adsorption de colorant atteigne l'état de pseudo-équilibre.

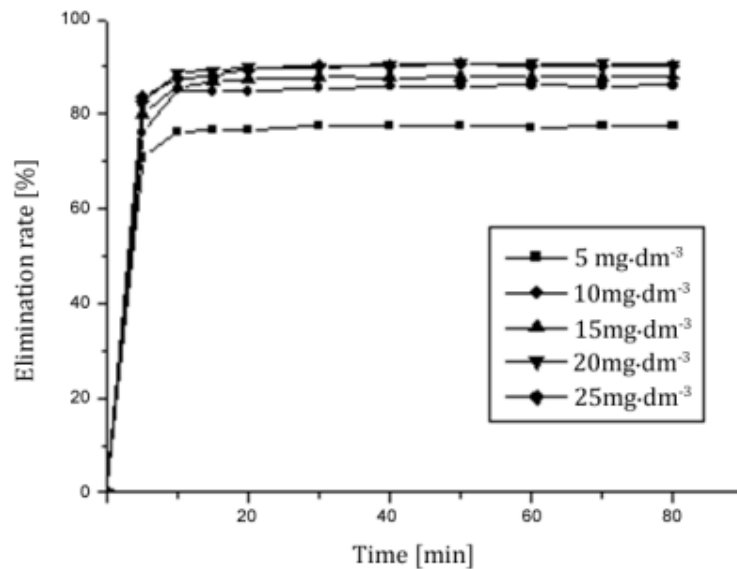


Figure 48: effet de la concentration Initial du VB sur le pourcentage d'élimination par l'Ammi Visnaga vs time at pH = 4, T = 295 K, m = 2 g

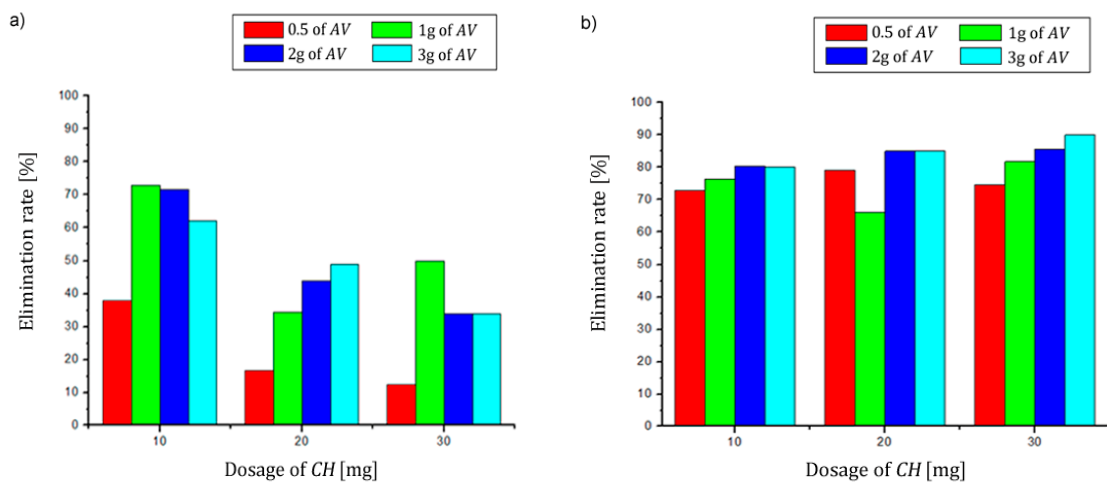
Effet du mélange chitosan - Ammi visnaga

Pour l'amélioration de l'efficacité d'élimination du vert brillant, une combinaison de coagulation-adsorption avec le système chitosan / Ammi visnaga a été choisie; les résultats obtenus sont présentés dans les histogrammes ci-dessous. Nous notons que l'élimination du VB avec le système (CH / AV) par une combinaison des deux processus (coagulation / bio-sorption) conduit à une augmentation du taux d'élimination totale du colorant supérieure à 90% (Fig 49), comparés à ceux obtenus pour la coagulation seule. Syafalni et al. [208] précisent que l'addition de bentonite peut être utilisée en complément pour accélérer la coagulation-floculation ou inversement, car elle contribue à améliorer la consistance et la densité des floccs. Bien que les conditions utilisées dans le cas de la coagulation seule soient optimales, l'ajout de bentonite améliore le taux d'élimination [208]. Cependant, nous avons observé que l'ajout de la biomasse d'Ammi visnaga à la solution en présence de chitosane améliore l'efficacité de la coagulation-floculation avec ce dernier. L'influence de l'effet de la concentration de colorant sur le système (CH / AV) permet de déduire une diminution de l'efficacité d'élimination

aux faibles concentrations initiales de colorant (5 mg .l⁻¹, contre 15, 20 et 25 mg.l⁻¹) qui étaient plus de 96%, cela est expliqué par une compétition de fixation entre de grande quantité de groupes amines du chitosane et les sites de surface actifs d'Ammi visnaga conduisant à une déstabilisation de la charge polluante.

Pour que l'AV conserve son pouvoir d'adsorption dans la solution, il a été introduit après le coagulant; cela a permis une élimination optimale du colorant. Strand et al. [209] confirment que la capacité de coagulation-adsorption est supérieure à la capacité de coagulation uniquement. La diminution du taux d'élimination est probablement due aux faibles liaisons formées entre les ions de l'adsorbat et les sites actives de l'adsorbant; ces ions peuvent être échangés dès le premier contact avec les groupes amine du chitosane.

On peut donc suggérer que le mécanisme impliqué pendant de la coagulation-adsorption du système CH / AV en présence de VB est un échange d'ions entre les groupes (-NH₃⁺) du chitosane et les groupes sulfoniques du colorant adsorbés à la surface d'Ammi visnaga (comme adsorbant), suivis de la formation de liaisons de coordination entre les groupes amine (-NH₂) du chitosan et les ions soufre adsorbés par l'Ammi visnaga.



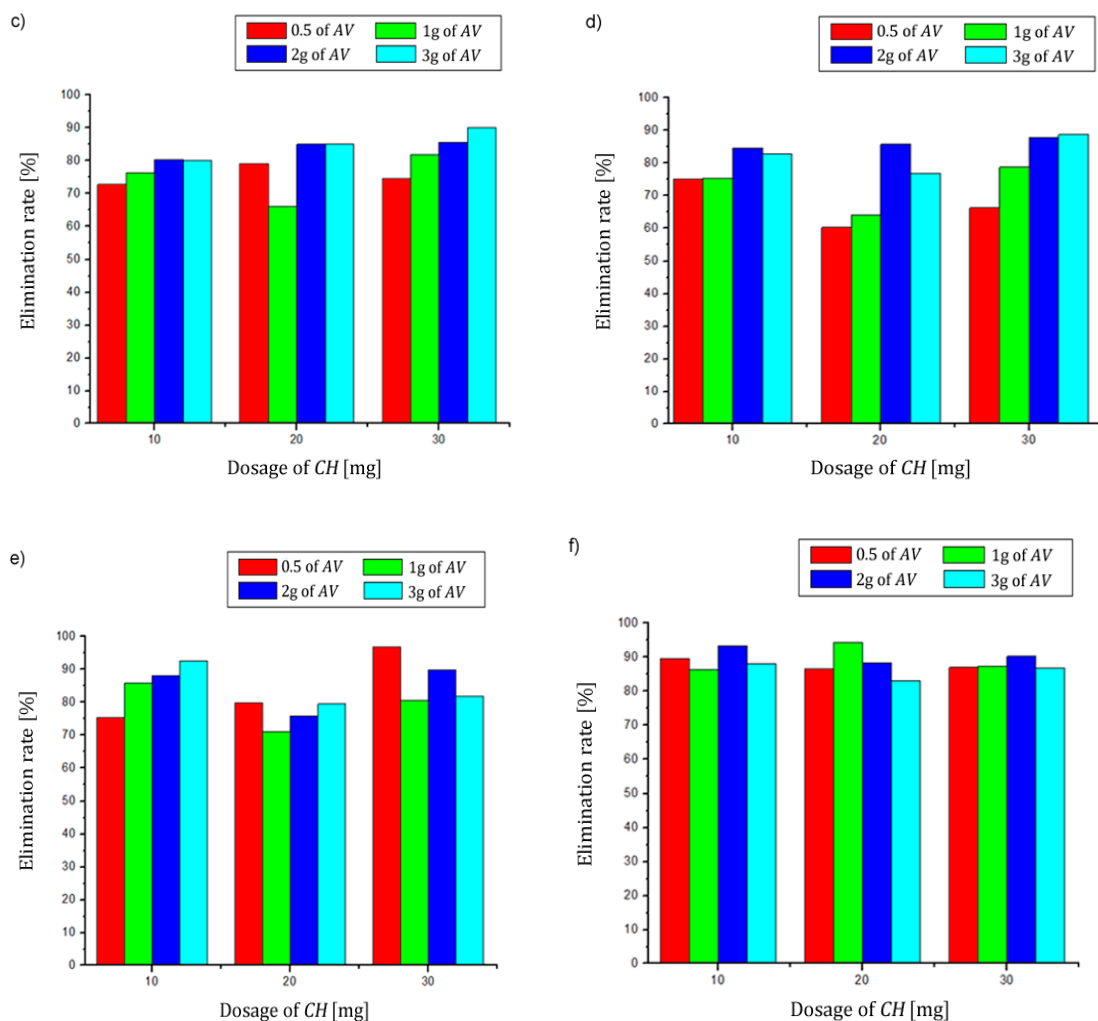


Fig.49. Effet de la combinaison CH-AV sur le taux d'élimination: a) utilisant 1 mg·L⁻¹ VB, b) 5 mg·L⁻¹ VB, c) 10 mg·L⁻¹ VB, d) 15 mg·L⁻¹ VB, e) 20 mg·L⁻¹ VB, f) 25 mg·L⁻¹ VB.

III.4.2. Application à l'adsorption immobilisée

L'extrusion des billes gélifiées est effectuée à la température ambiante. Afin de fluidiser son passage à travers le tube calibré.

Les billes obtenues sont laissées au repos pour maturation. Les aspects de ces billes sont observés grâce à l'emploi d'une loupe reliée au microscope optique (figure 50.a) et une photographie numérique (figure 50.b).



Figure 50.a : Photographie optiques des billes hydrogels de chitosane et chiosane-ammi visnaga.



Figure 50.b : Photographies numériques des billes hydrogels de chitosane et chiosane-ammi visnaga.

Les billes de chitosane obtenues sont des hydrogels d'une forme sphérique avec un diamètre de 2 mm pour des raisons analytiques les hydrogels sont séchés à l'air libre jusqu'à la perte totale en eau pour minimiser le phénomène de « Schrinckage » du à la formation du minisque liquide-vapeur lors du séchage qui induit par la suite à un écrasement important du réseau du gel. La figure suivante illustre le retrissement important du volume des billes xérogels par rapport aux billes hydrogels. Meme constat est fait par rapport à la masse, une perte en masse de 96% est calculée pour les billes xérogels dont une masse de 100mg d'hydrogel donne 4mg.

La distribution de la biomasse en utilisant l'ultrason, semble être uniforme et homogène, indiquant, que l'encapsulation n'est pas localisée par endroit mais plutôt dans tout le volume de la sphère.

La taille des hydrogels calculée est estimée à 2mm avec une forme sphérique bien arrondie, comme le montrent soit les photographies numériques ou bien les photographies optiques figure 50.

III.4.2.1. Caractérisation des billes

- Par ATR / FT-IR

Les billes Ch et Am-Amm préparées ont été caractérisées à l'aide d'un spectrophotomètre ATR / FT-IR pour révéler toute modification des modes de vibration.

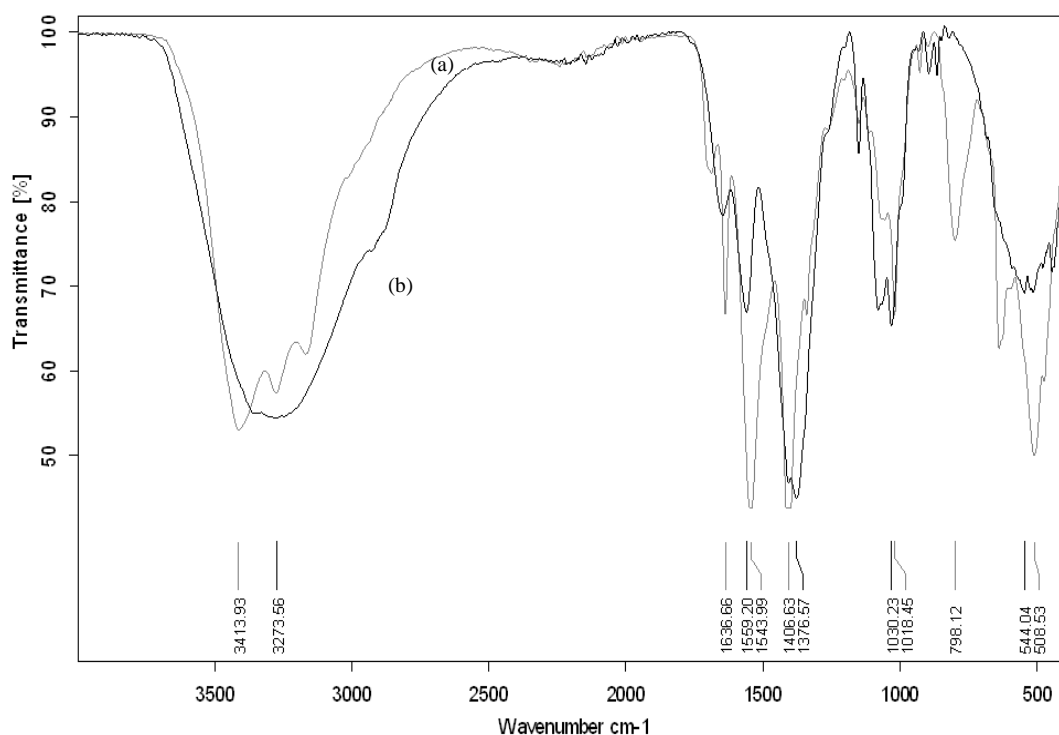


Figure 51. Spectre ATR/FT-IR des billes de: Ch(a) et Ch-Amm (b).

La présence d'un large pic à 3250–3462 cm^{-1} correspond à l'étirement des groupes O–H et N–H [210]. Les pics à 2927 et 2857 cm^{-1} sont attribués à l'étirement C–H du groupe alkyle [211]. Le pic à 1636 cm^{-1} représente la flexion de N–H dans le groupe des amines primaires. Le pic 1549 cm^{-1} est dû à la flexion de

N–H d'amine secondaire. Le pic à 1380 cm^{-1} correspond à la flexion C-H du groupe alkyle. Les pics à 1057 et 1084 cm^{-1} sont liés à l'étirement C–O dans la liaison β -1, 4-glycosidique présente dans le chitosane [183]. Le pic à 669 est dû à la flexion hors du plan du groupe O–H. Une bande à 1376 cm^{-1} présente un mode de déformation symétrique ($-\text{CH}_3$) [212].

Le spectre de la réticulation des billes de chitosan-Ammi visnaga (b), montre la présence de tous les groupes fonctionnels présents à l'origine sur le spectre Ch, avec une bande OH ohmique décroissante à un nombre d'onde inférieur (3262 cm^{-1}) et une diminution de groupes amines primaires (1559 cm^{-1}), en raison de l'action combinée entre les groupes amines primaires sur le chitosane et les groupes OH sur la biomasse et le chitosan. L'intensité plus élevée des vibrations d'étirement O-H et N-H sur les billes de Ch confirme la présence de groupes plus fonctionnels. Les bandes à 1636 et 1544 cm^{-1} pourraient être affectées, respectivement, aux vibrations de flexion de $-\text{NH}_2$ et de vibration d'étirement C = O des amides primaire et secondaire [213], qui sont décalées à 1655 et 1559 cm^{-1} respectivement après l'introduction d'Ammi Visnaga. De plus, le pic apparaissant à environ 1030 cm^{-1} est dû à la vibration d'étirement de la C-OH [211]. Le pic situé à 1648 cm^{-1} était caractéristique de la déformation des groupements aminé. Le pic à 1376 cm^{-1} correspond à l'étirement C–N. Ces observations confirment que la biomasse introduite dans les billes de chitosane est fixée avec succès.

- **Caractérisation par DRX**

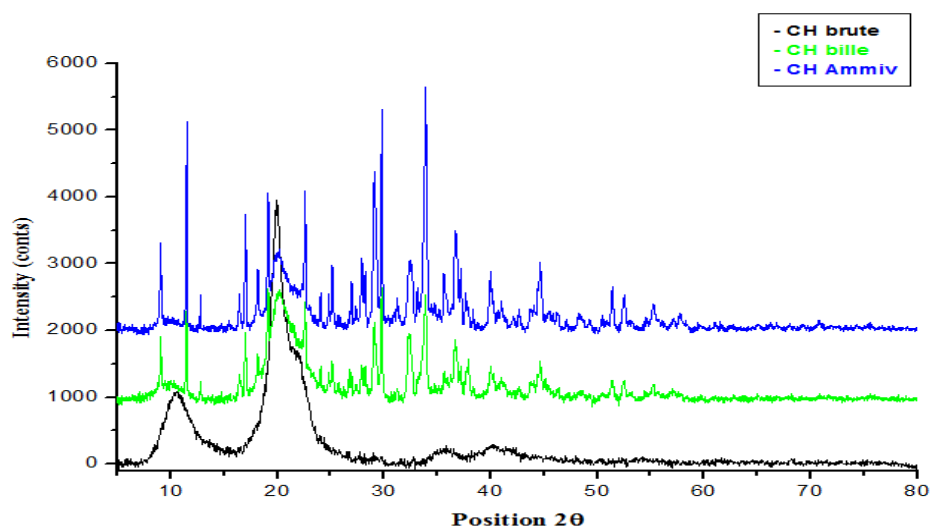
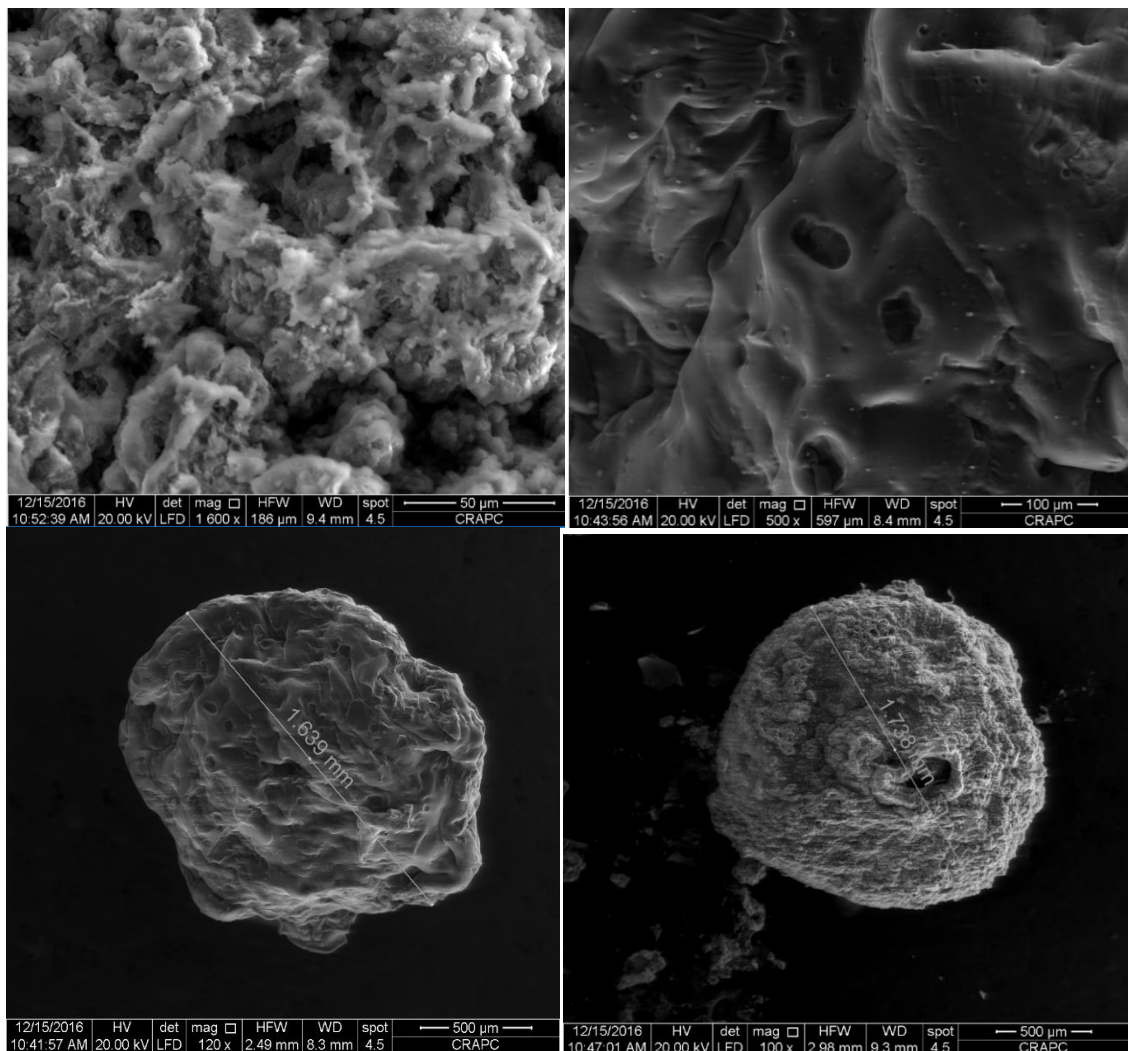


Figure 52 : Diffractogrammes des billes de chitosane et billes chitosane-ammivisnaga.

Le diffractogramme des deux types de billes montre que les billes de chitosane (Ch), garde leur nature amorphe avec une petite surface cristalline entre 20-30°. Après l'adition de la biomasse l'intensité en 20° a diminuée indiquant la fixation de la biomasse dans les billes de chitosane et que ces liaisons ne sont plus disponible.

Comme l'indiquait le spectre ATR/FTIR les groupements amines jouent un roles très important dans le comportement du chitosane vis-à-vis la formation des liaisons et la fixation.

- **Observation par microscope electronique à balayage (MEB)**



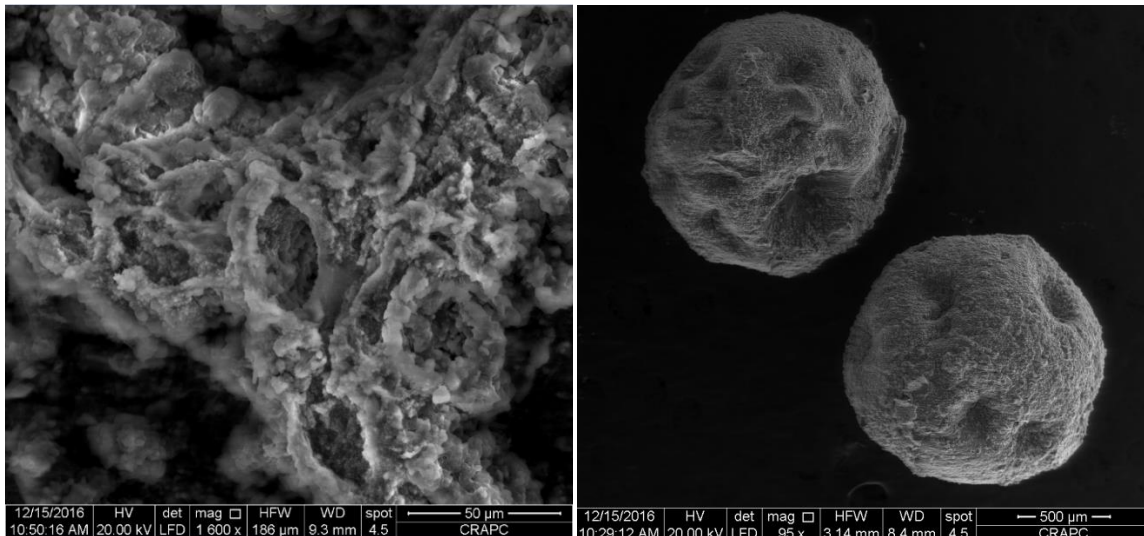


Figure.53. MEB micrographs des billes de: Ch (a) et Ch-Amm (b).

Il est à noter que pour avoir des illustrations réelles de la morphologie des hydrogels utilisés, un séchage au CO₂ supercritique est nécessaire (à cause de la présence d'eau) pour l'obtention des aérogels qui auront des structures similaires aux billes parents.

Par faute de moyens les hydrogels ont été séchés à l'air libre pendant 48h puis visualiser par MEB.

Les morphologies de surface des billes de chitosane et de chitosane Ammi-visnaga, obtenues par MEB, sont présentées à la figure 53.

Il est remarquable que la surface des billes de chitosane soit non uniforme, lisse avec des structures fibreuses courtes, alors que les billes composites de chitosane-Ammi-visnaga ont une forme plus sphérique avec une surfacemicroporeuse et rugueuse, plus dense et hétérogène que les billes de Ch, possédant une taille plus grande (de 0.01mm), ceci est attribué essentiellement à la formation d'inréseau de biomasse à la surface des billes composites. Ce réseau de biomasse formé à la surface des billes réticulées développe plus de pores que les billes d'origine, ce qui leur confère une plus grande porosité donc, une plus grande capacité d'adsorption, cet approche sera confirmé par l'analyse quantitative d'adsorption.

À partir des images MEB, l'adhésion interfaciale entre l'Ammi-visnaga et la surface des billes de polymère est très nette. La formation d'agglomérats de biomasse végétale est claire sur toute la surface des billes composites, provant

qu'effectivement les billes composites (Ch-amm) ont été modifiés par l'ajout de la biomasse végétale.

L'agrandissement de la morphologie des billes observées, indique la présence de pores dilatés et de certaines rides, provoqués par l'effondrement du réseau de gel polymère pendant le séchage.

- **Caractérisation de la porosité et de la surface spécifique**

La porosimétrie a été réalisée pour déterminer la surface spécifique et la distribution de la taille des pores des billes de chitosane et de billes composite. La surface spécifique des billes de chitosane réticulées utilisées dans cette étude a été mesurée par adsorption de N₂ à 77 K. La surface spécifique et le diamètre moyen des pores des billes de chitosane réticulées étaient respectivement de 52,55 m².g⁻¹ et 84,167Å°. Selon les classifications de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), les pores peuvent être divisés en termes généraux en fonction du diamètre (d) en macropores (d > 50 nm), mésopores (2 < d < 50 nm) et micropores (d < 2 nm). Comme indiqué dans le tableau. 2, les billes de chitosane et les billes composite chitosane-ammi visnaga correspondent à des mésopores.

Tableau 18 : Surface spécifique et distribution de la taille des pores des billes Ch et Ch-Am.

| Type of beads | BET Surface area (m ² .g ⁻¹) | total pore volume (cm ³ .g ⁻¹) | Average pore diameter (Å) |
|---------------|---|---|---------------------------|
| Chitosan | 12.6663 | 0.006612 | 31.996 |
| Chitosan-Ammi | 52.5586 | 0.068983 | 84.167 |

Le tableau 18 montre que la surface spécifique des billes composites est supérieure à celle des billes d'origine, 52 m².g⁻¹ et 13 m².g⁻¹ respectivement. Cette augmentation de la surface spécifique est principalement due à la désintégration et à la transformation de la structure fibreuse des polymères au cours de la préparation du composite et de la formation d'agglomérats de biomasse végétale,

ce qui conduit à la formation de nouvelles cavités, comme confirmé par l'image MEB.

Il est important de noter qu'un volume de pores important améliore l'adsorption de composés organiques, car les interactions entre les principaux groupes fonctionnels responsables de l'adsorption seront meilleures si le site actif à l'intérieur du pore est bien accessible au composé organique, sachant que l'analyse BET était faite sur des xérogels, les résultats obtenus par cette méthode ne représentent pas la texture réelle des billes utilisées comme hydrogels car un séchage au CO₂ supercritique est nécessaire pour l'obtention des aérogels qui auront des structures similaires aux billes parents, le volume réel d'eau confinée dans la structure de l'hydrogel lui donne une forme plus importante voir des volumes poreux plus important ainsi que la surface spécifique.

Un séchage hors que le CO₂ supercritique, conduit à un collapse de la surface spécifique et une collision des ports existants, puis l'obtention des xérogels.

III.4.2.2. Cinétique d'adsorption

- **Effet du pH**

En général, le pH est considéré comme un paramètre important contrôlant l'adsorption aux interfaces d'adsorbant pour l'eau. L'effet du pH de la solution sur l'adsorption du vert brillant par les billes de Ch et de Ch-Amm a été étudié à différentes valeurs de pH (3 à 9) en maintenant les autres paramètres constants (figure 54).

Les résultats montrent que les taux d'adsorption du VB sur toutes les billes sont fortement dépendants du pH et que l'élimination maximale du VB est obtenue dans des conditions acides. À pH 4, les quantités maximales de colorant éliminées par les billes de Ch et de Ch-Ammi étaient respectivement de 74,94% et 76,49%. Cela pourrait être dû aux interactions électrostatiques entre les groupes anioniques du vert brillant et les groupes cationiques du chitosane; le pKa du chitosane est compris entre 6 et 6,7; ses charges globales varient avec le pH de la solution et le degré de neutralisation des groupes amine [185]. Les groupes sulfonate (SO₃H) du VB pourraient être convertis dans l'eau en groupes sulfonate négatifs actifs (SO₃⁻). Couplé à la protonation d'un plus grand nombre de groupes amine dans les adsorbants à des solutions à faible pH, l'adsorption augmente (Li

et al., 2014). La figure 54 montre que, pour un pH inférieur à 4, l'élimination du colorant augmente de manière significative. Domb et al. [199] confirment qu'à pH 4, 90% des fonctions NH_2 à la surface du chitosane sont protonées et progressivement réduites à environ 50% à pH 6. Cependant, l'augmentation de l'acidité de la solution du colorant entraîne une diminution de son élimination. Cela pourrait être dû à l'instabilité et à la dissolution du chitosane dans des environnements acides à des valeurs de pH basses. Dans une solution acide, les groupes amine (NH_2) du chitosane peuvent être protonés par des ions hydrogène (H^+), ce qui provoque la dissolution du chitosane dans des solutions acides. Ceci est considéré comme l'une des faiblesses du chitosane qui pourrait limiter son utilisation réussie comme adsorbant dans un environnement acide. À la suite de ces expériences, nous décidons de mener les expériences d'adsorption à un pH égale à 4.

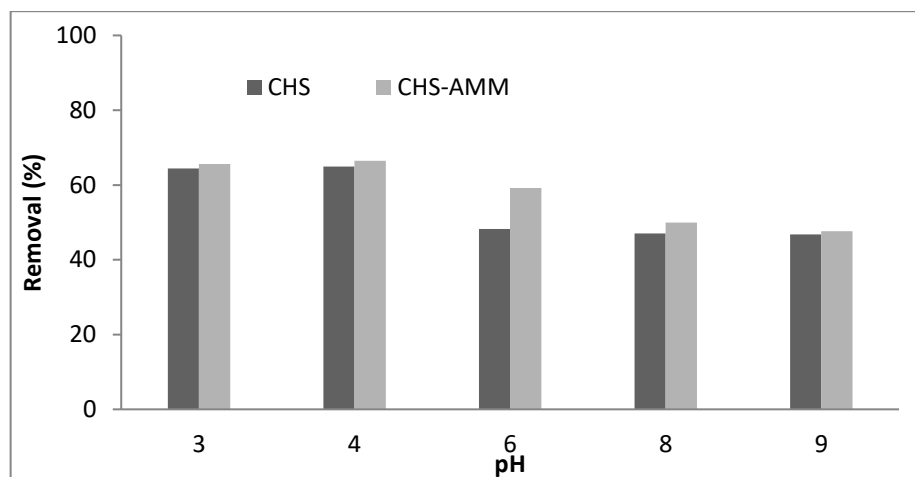


Figure 54: Influence du pH sur l'élimination du VB par les billes de Ch et Ch-Amm.

- **Effet du rapport réel Chitosane/Ammi visnaga**

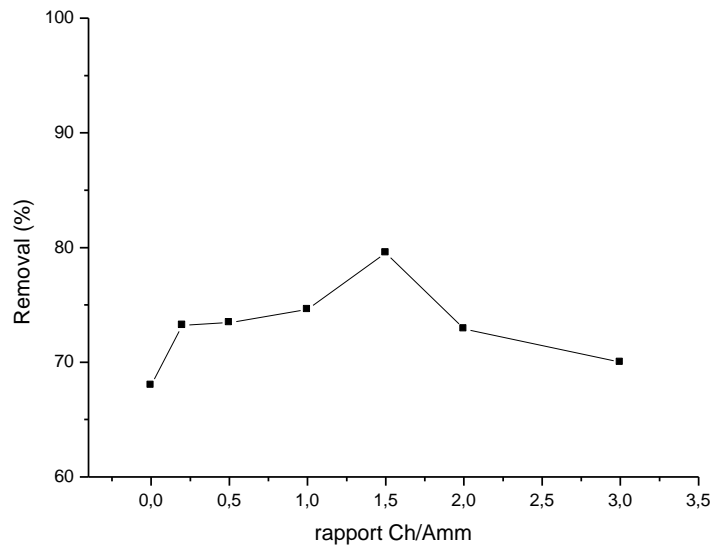


Figure 55. Effet de rapport chitosane/Ammi Visnaga des billes composites sur l'élimination du VB.

La figure 55 illustre l'effet de l'ajout de la biomasse (Ammi Visnaga) dans la matrice polymère (chitosane), sur la capacité d'élimination du vert brillant par les billes composites

Un rapport de 1,5 est jugé meilleur pour la mise en œuvre des billes composites car la capacité d'élimination a atteint son niveau maximum de 80%. L'augmentation du rapport ch/amm de 0 à 1.5 a permis d'améliorer la capacité d'élimination des billes composites de 68% jusqu'à 80%, en raison de la disponibilité d'un nombre important des sites actifs générés par le réseau de biomasse existant à la surface de ces billes, ce qui suggère que les propriétés de surface des billes de chitosane Ch-Amm ont été efficacement améliorées en raison de la présence d'un plus grand nombre de sites actifs par l'ajout de la biomasse végétale.

Au-delà d'un rapport de 1.5 la capacité d'élimination a diminué jusqu'à 70%. Cette diminution a été attribuée au comportement hydrophobe d'Ammi Visnaga dans l'eau; à des concentrations élevées, il peut s'auto-agréger spontanément et empêcher la liaison ou la réaction entre Ammi visnaga et les fonctions du chitosane, provoquant ainsi un blocage partiel des pores du chitosane, empêchant l'accessibilité des molécules du VB dans les sites actifs des billes.

Les observations marquées concernant l'ajout d'Ammivisnaga dans les billes de chitosane suggèrent un point limite d'ajout de la biomasse dans le biopolymère doit être respecté pour l'obtention de billes composite efficaces.

- **Effet de la masse d'adsorbant**

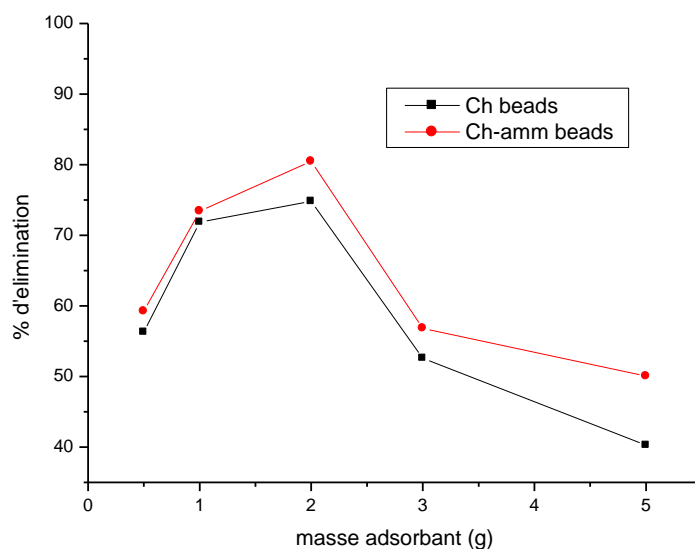


Figure 56 Effet de la masse d'adsorbant sur le taux d'élimination du VB

La quantité de l'adsorbant est particulièrement importante parce qu'elle détermine l'ampleur de la décoloration et peut également être utilisée pour prévoir le coût par unité de la solution à traiter.

L'effet de la masse des deux biosorbants utilisés sur l'adsorption du VB est représenté sur la figure 56.

on fait varier la masse des billes de Ch et Ch-amm de 0.5g à 5g, la concentration du VB est 100mg.l^{-1} à un $\text{pH}=4$, à température ambiante ($24\pm 2^\circ\text{C}$), avec un temps de contact de 120 min.

La figure 56 montre que le % d'élimination du VB à l'équilibre en fonction de la masse de l'adsorbant, pour les deux biosorbants augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente. Ceci est facilement compréhensible, car l'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles à l'adsorption [195] pour conséquence l'augmentation de la capacité d'adsorption du colorant.

La quantité de colorant adsorbée augmente en fonction de la masse d'adsorbant 0.5 à 2g. . Cette augmentation est suivie d'une diminution rapide lorsque la masse de billes augmente au-delà de 2g. Cette diminution brutale peut être attribuée au recouvrement des sites d'adsorption, qui mènent à une diminution de superficie adsorbante totale disponible et à une augmentation de longueur de trajet de diffusion.

- **Effet du temps de contact et la concentration initiale des colorant**

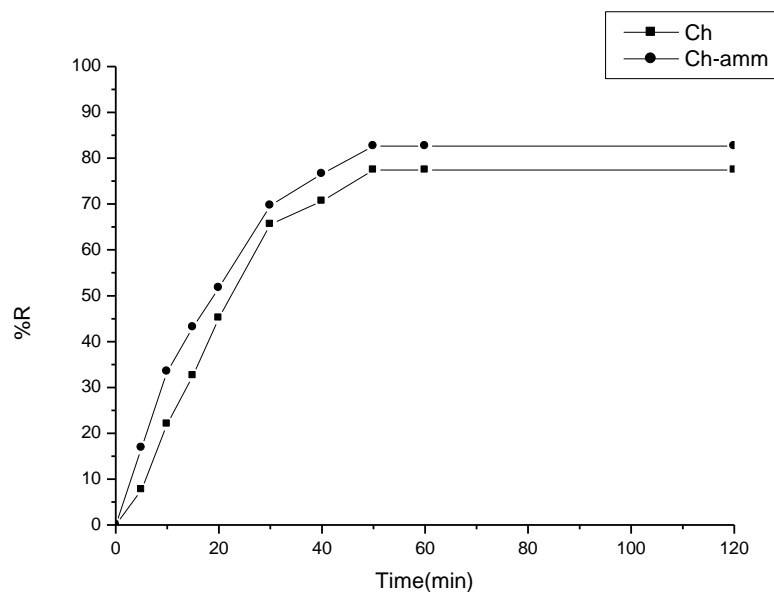


Figure 57 : effet du temps de contact sur l'élimination du VB.

La figure 57, montre la variation du % d'élimination du colorant VB en fonction du temps, ainsi que la différence comparative entre les billes de chitosane non modifiées et modifiées. L'étude cinétique montre que l'état d'équilibre d'adsorption est atteint après un temps de contact de 50 min pour les billes de Ch et Ch-amm, le taux d'adsorption étant respectivement de 77,44% et 82,86% pour Ch et Ch-amm. Les résultats expérimentaux ont montré qu'une augmentation du temps de contact entraînait une augmentation rapide des capacités d'adsorption des deux adsorbants. Comme illustré sur la figure, les deux adsorbants ont présenté des tendances similaires en matière d'adsorption du vert brillant, tandis que les capacités d'adsorption à l'équilibre étaient différentes. Au début du processus l'adsorption était plus importante en raison de la disponibilité accrue de sites de

sorption (Chiou, Ho et Li, 2004). Par la suite, le processus d'adsorption devient plus lent et l'élimination du vert brillant se poursuit plus lentement jusqu'à ce que le taux d'adsorption atteigne une valeur constante appelé état de pseudo-équilibre, lui-même varie en fonction de la concentration initiale. Ainsi donc, plus la concentration initiale du colorant est importante et plus le temps d'équilibre devient plus lent. Dans notre cas, dans les deux systèmes, un temps de 60 min de contact a été jugé suffisant pour que l'adsorption du vert brillant atteigne l'état de pseudo-équilibre.

Ce résultat pourrait être dû à l'accumulation croissante de colorant et à l'épuisement et la saturation des sites d'adsorption disponibles, dans lesquels les molécules de colorant n'étaient plus adsorbées [214].

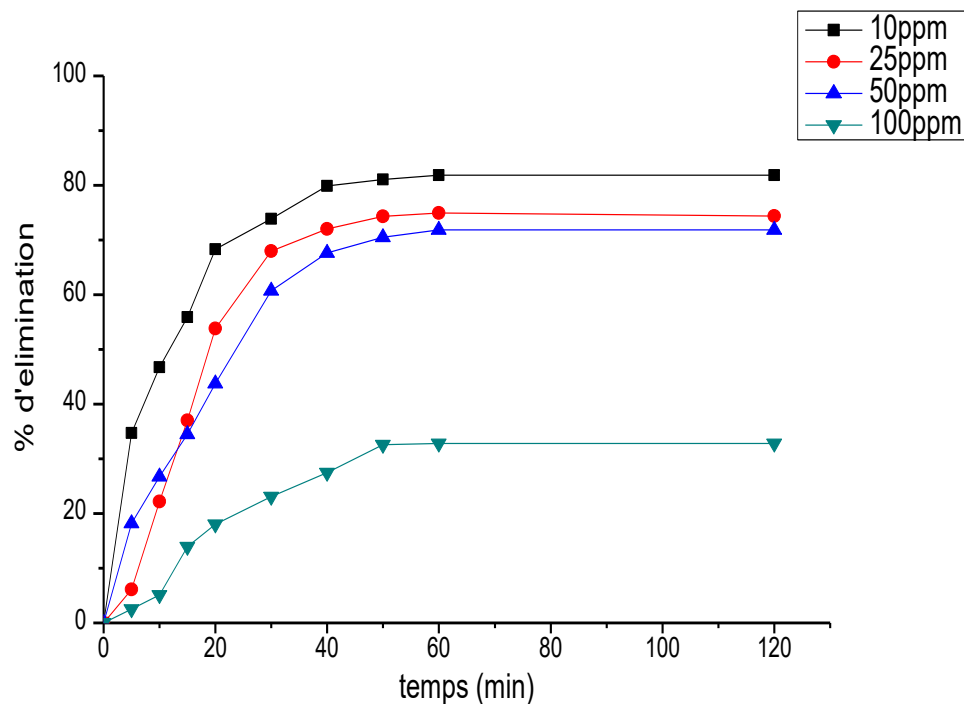


Figure 58 a : Effet de la concentration initiale en VB sur le % d'élimination pour les billes de chitosane

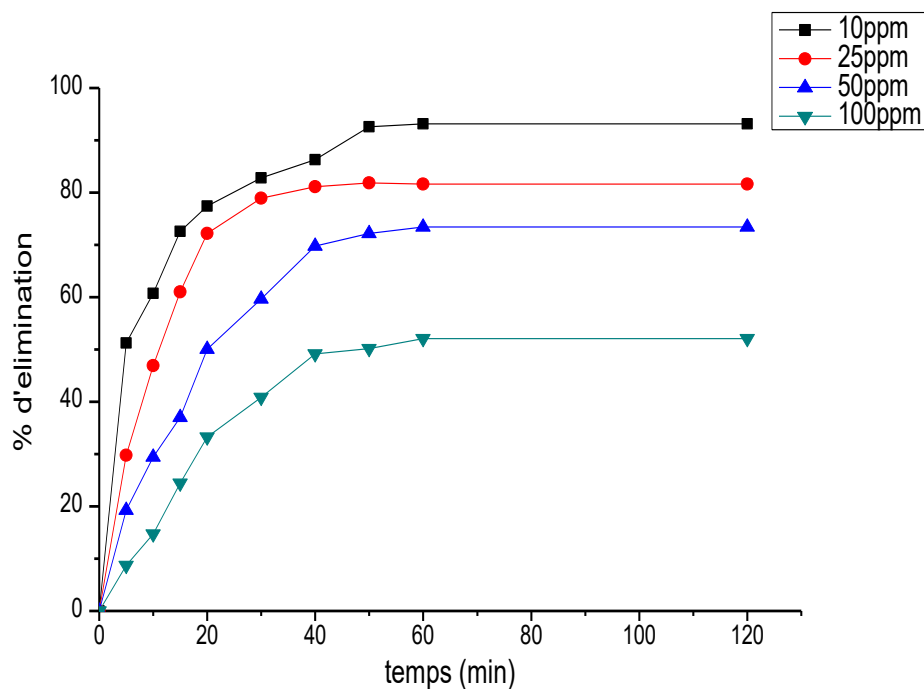


Figure 58 b : Effet de la concentration initiale en VB sur le % d'élimination pour les billes du chitosane-Ammi visnaga.

L'étude des cinétiques de réaction d'adsorption du VB par les billes Ch et Ch-amm en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales en colorant de 10 à 100 ppm à pH du milieu.

Les Figures 58a et 58b ci-dessus présentent l'évolution du % d'élimination en fonction du temps à différentes concentrations initiales. Le rendement d'élimination du VB diminue au fur et à mesure que la concentration du colorant initiale augmente.

Une augmentation de la concentration initiale de 10 à 100 mg.L⁻¹ entraînerait une diminution du rendement de 80 à 30 % et de 90 à 45 % respectivement pour les billes gélifiées Ch et Ch-amm.

Les figures 59a et 59b illustrent l'évolution de la quantité de colorant adsorbé dans les billes de Ch et Ch-amm respectivement. On remarque qu'une concentration initiale plus élevée entraîne une augmentation dans la capacité d'adsorption du colorant, ceci peut être expliqué par l'augmentation de la force motrice nécessaire pour surmonter toutes les résistances au transfert de masse du colorant entre les deux phases aqueuse et solide, le fait que la concentration initiale du colorant soit augmentée.

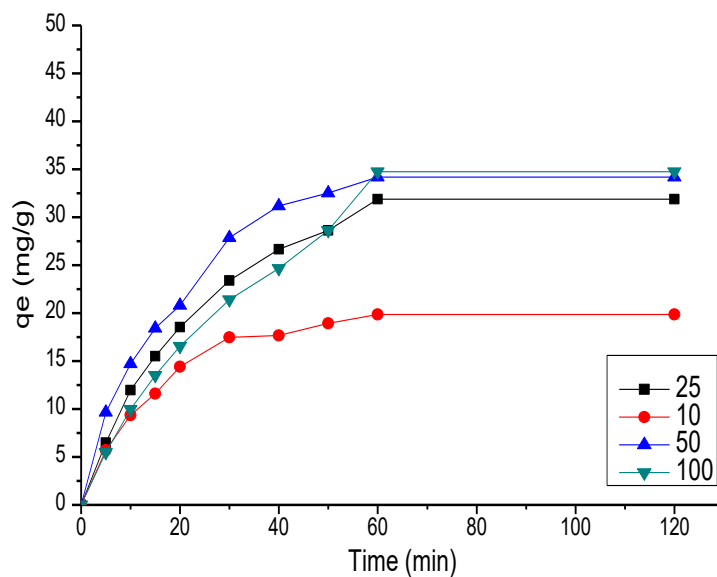


Figure 59a: Cinétiques d'adsorption du VB sur les billes de chitosane pour différentes concentrations initiales en fonction du temps

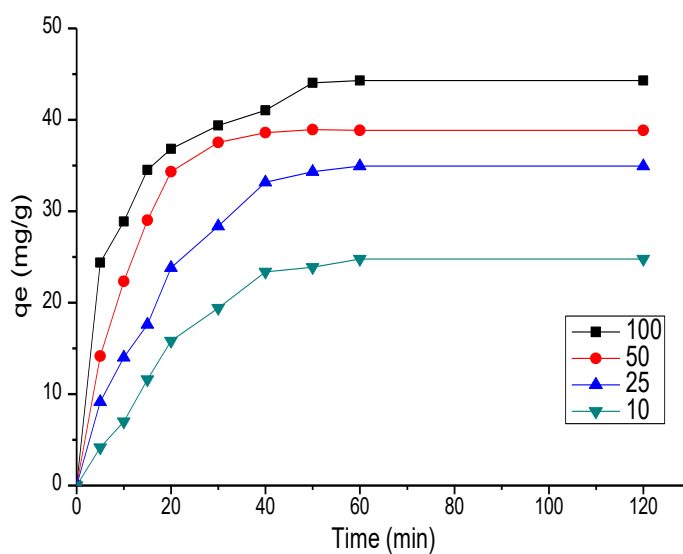


Figure 59b: Cinétiques d'adsorption du VB sur les billes de chitosane-ammivisnaga pour différentes concentrations initiales en fonction du temps

III.4.2.3. Modélisation de la cinétique

Afin de déterminer le comportement de l'adsorbant et également d'examiner le mécanisme d'adsorption de soluté sur un adsorbant et de tester les données expérimentales, plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés, trois modèles cinétiques comprenant des modèles de pseudo-premier ordre (PFO), de pseudo-deuxième ordre (PSO) et de diffusion intraparticulaire (DI) et modèle d'Elovich ont été appliqués pour ajuster les données d'adsorption.

Les paramètres cinétiques, y compris les constantes cinétiques, les coefficients de corrélation et les valeurs de q_e , obtenus par analyse de régression linéaire et non linéaire sont présentés dans le tableau.

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption [214].

Tableau. 19 : résumé des paramètres de modélisation non-linéaire de la cinétique d'adsorption.

| Asorbent | C_i (mg.l ⁻¹) | q_{max} (mg.g ⁻¹) | P-first order parameters non linear | | | P-second order parameters non linear | | |
|----------|--------------------------------|------------------------------------|--|------------------------------------|--------|--------------------------------------|--|--------|
| | | | K1 (g.mg ⁻¹ .h ⁻¹) | Q_{cal} (mg.g ⁻¹) | R^2 | Q_{cal} (mg.g ⁻¹) | K2 (g.mg ⁻¹ .h ⁻¹) | R^2 |
| CH | 10 | 31,8739 2 | 0,04312 | 32,7360 9 | 0,9761 | 31,57640 | 0,04417 | 0,9935 |
| | 25 | 19,8697 2 | 0,06283 | 19,9250 3 | 0,9704 | 19,52947 | 0,07209 | 0,9924 |
| | 50 | 34,1841 8 | 0,05204 | 34,9670 4 | 0,9658 | 36,99878 | 0,05743 | 0,9864 |
| | 100 | 31,8739 2 | 0,03512 | 33,7030 6 | 0,9663 | 32,66536 | 0,03329 | 0,9866 |
| CH-AMMI | 10 | 44,2942 9 | 0,12479 | 42,4962 | 0,8728 | 47,11068 | 0,18593 | 0,9703 |
| | 25 | 38,884 | 0,09058 | 39,3779 5 | 0,9339 | 39,03108 | 0,13511 | 0,9919 |
| | 50 | 34,9349 3 | 0,05933 | 34,8305 1 | 0,9815 | 36,14222 | 0,07868 | 0,9842 |
| | 100 | 24,7747 | 0,04019 | 26,3735 5 | 0,9520 | 26,54120 | 0,04915 | 0,9857 |

Tableau. 20 : résumé des paramètres de modélisation linéaire de la cinétique d'adsorption.

| Asorbent | C_i (mg.l ⁻¹) | q_{max} (mg.g ⁻¹) | P-first order parameters fit linear | | | P-second order parameters fit linear | | |
|----------|--------------------------------|------------------------------------|--|------------------------------------|----------------|--|------------------------------------|----------------|
| | | | K1 (g.mg ⁻¹ .h ⁻¹) | Q_{cal} (mg.g ⁻¹) | R ² | K2 (g.mg ⁻¹ .h ⁻¹) | Q_{cal} (mg.g ⁻¹) | R ² |
| CH | 10 | 31,8739 2 | 0.1218 | 26.4405 | 0.992 | 0.0604 | 32.668 | 0.9937 |
| | 25 | 19,8697 2 | 0.1372 | 18.9726 | 0.981 | 0.0309 | 33.633 | 0.9935 |
| | 50 | 34,1841 8 | 0.1397 | 36.6678 | 0.990 | 0.0199 | 39.103 | 0.99 |
| | 100 | 31,8739 2 | 0.0935 | 29.946 | 0.965 | 0.0434 | 20.002 | 0.99 |
| CH-AMMI | 10 | 44,2942 9 | 0.1911 | 49.739 | 0.966 | 0.0325 | 43.255 | 0.99 |
| | 25 | 38,884 | 0.305 | 39.297 | 0.992 | 0.0306 | 30.833 | 0.992 |
| | 50 | 34,9349 3 | 0.0829 | 39.229 | 0.862 | 0.0212 | 23.255 | 0.973 |
| | 100 | 24,7747 | 0.1713 | 36.598 | 0.974 | 0.0150 | 17.543 | 0.976 |

Tableau 21 : résumé des paramètres de cinétique d'adsorption des modèles DI et Elovich

| Asorbent | C _i (mg.l ⁻¹) | q _{max} (mg.g ⁻¹) | Intraparticulaire diffusion fit linear | | | Elovich fit no linear | | |
|----------|---|---|---|--------|----------------|-----------------------|----------------------------|----------------|
| | | | K _i (mg.g.min ^{-1/2}) | C | R ² | α | β (g.mg ⁻¹) | R ² |
| CH | 10 | 31,87392 | 4.505 | -2.353 | 0.989 | 0.409 | 0.110 | 0.955 |
| | 25 | 19,86972 | 2.526 | 1.627 | 0.929 | 0.757 | 0.200 | 0.918 |
| | 50 | 34,18418 | 4.620 | 0.361 | 0.974 | 0.582 | 0.110 | 0.928 |
| | 100 | 31,87392 | 4.757 | -5.00 | 0.999 | 0.314 | 0.103 | 0.949 |
| CH-AMMI | 10 | 44,29429 | 3.562 | 18.69 | 0.931 | 7.920 | 0.142 | 0.917 |
| | 25 | 38,884 | 4.317 | 9.934 | 0.797 | 1.879 | 0.120 | 0.809 |
| | 50 | 34,93493 | 5.014 | -0.868 | 0.955 | 0.751 | 0.115 | 0.945 |
| | 100 | 24,7747 | 4.021 | -4.037 | 0.951 | 0.339 | 0.130 | 0.932 |

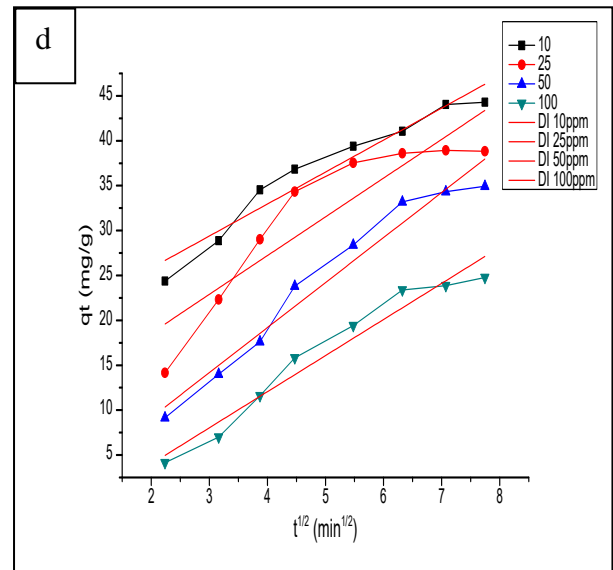
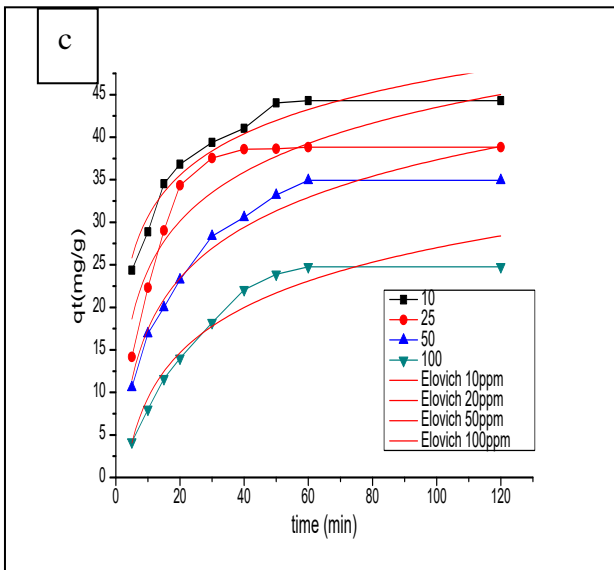
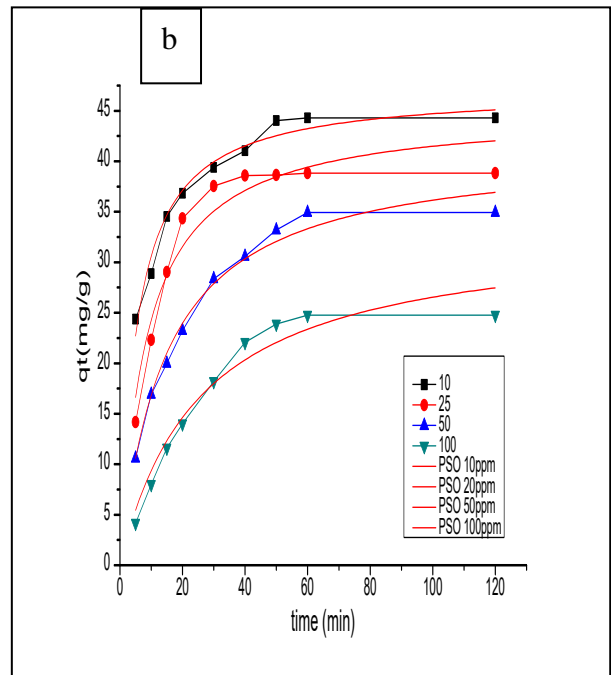
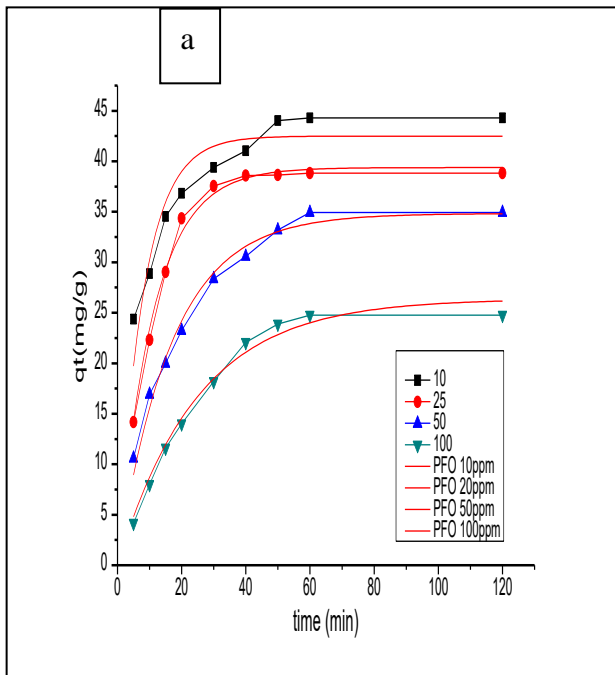


Figure 60. A. Représentation graphique de la modélisation no lineaire de la cinétique du VB en fonction de la concentration pour les billes Ch-amm, (a) modele PFO, (b) modele PSO, (c) modèle d'Elovich et (d) medele de Diffusion Intracorporeale (linéaire).

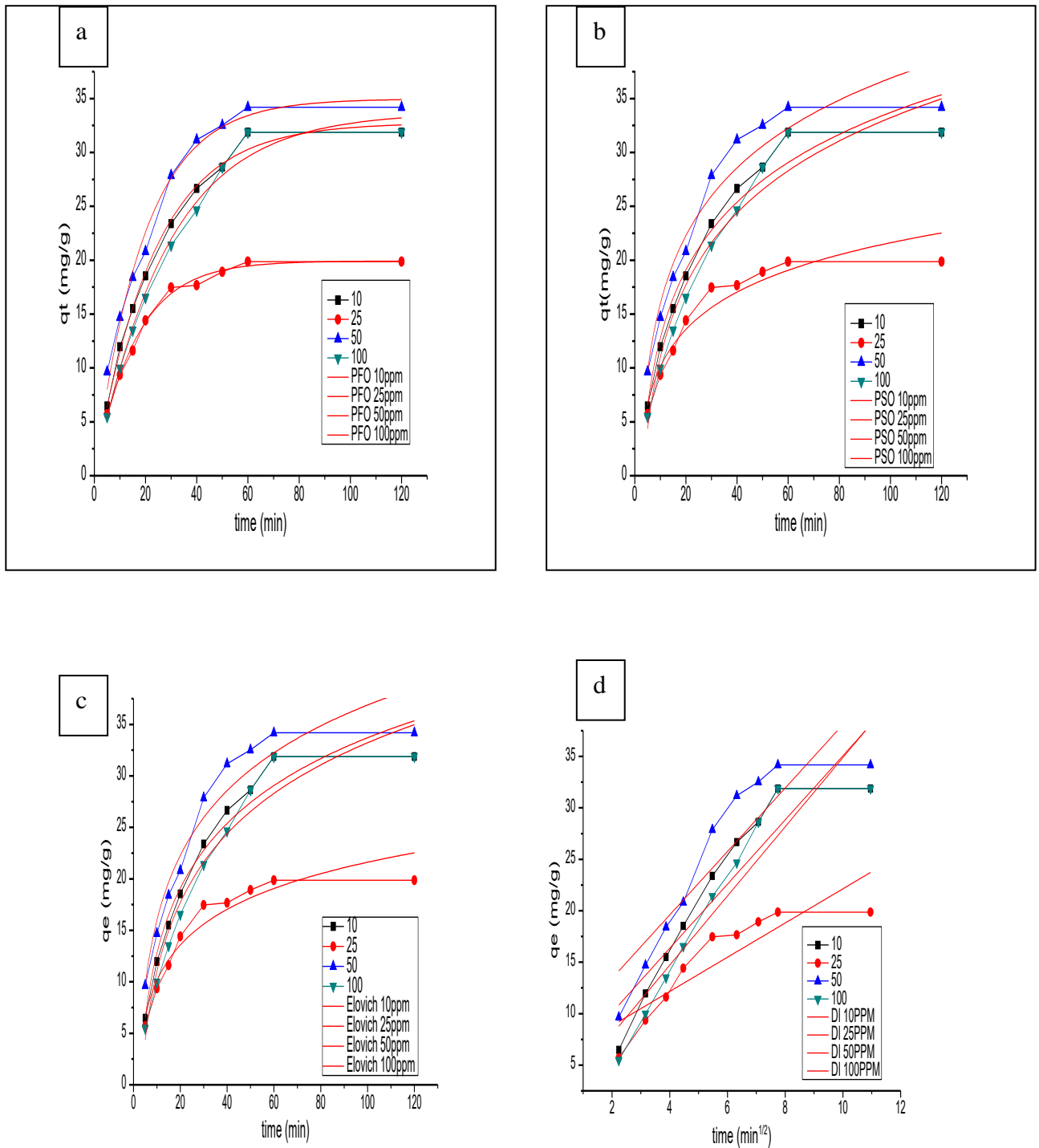


Figure 60. B. Représentation graphique de la modélisation non linéaire de la cinétique du VB en fonction de la concentration pour les billes Ch, (a) modèle PFO, (b) modèle PSO, (c) modèle d'Elovich et (d) modèle de Diffusion Intraparticulaire (linéaire).

Une comparaison des données cinétiques expérimentales des modèles PFO et PSO suggère que l'adsorption du vert brillant est mieux décrite par le modèle cinétique pseudo-second ordre, alors que le modèle pseudo-premier ordre correspond relativement mal aux données expérimentales ainsi que les modèles non linéaires ne représentent bien les cinétiques d'adsorption du VB avec un coefficient de corrélation $0.98 < R^2 < 0.99$ que les modèles non linéaires.

Dans les deux systèmes d'adsorption, les valeurs R^2 du modèle de pseudo-second ordre sont supérieures à celles du modèle de pseudo-premier ordre. Les capacités d'adsorption mesurées selon le modèle de pseudo-second ordre s'accordent bien avec les capacités d'adsorption obtenues à partir de données expérimentales. En outre, l'adsorption du vert brillant par les billes Ch et Ch-ammi suit mieux le pseudo-second ordre que le modèle pseudo-premier ordre. Ce résultat suggère que la capacité d'adsorption du VB est influencée par les propriétés structurales de l'adsorbant [215], ainsi que le mécanisme de chimisorption implique des forces de valence par le partage ou l'échange d'électrons entre adsorbant et adsorbat [216]

À titre comparatif les vitesses d'adsorption calculées par ce modèle (K_2) des billes de ch-am sont plus rapides que les vitesses d'adsorption des billes ch, surtout pour les faibles concentrations.

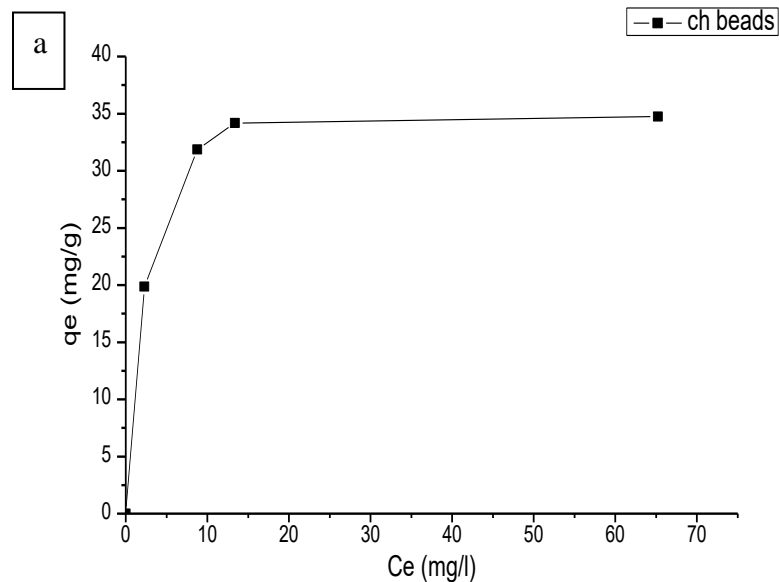
Les figures 60.A.d. et 60.B.d., illustrent la modélisation de la cinétique d'adsorption par le modèle de diffusion intraparticulaire. On remarque qu'il y a deux étapes différentes. La première partie de la courbe représente la diffusion des molécules dans le solide. Généralement, c'est l'étape la plus longue. La deuxième étape représente l'équilibre d'adsorption où a lieu la réaction. Si la diffusion intraparticulaire était l'étape déterminante dans le processus d'adsorption alors la droite correspondante devrait passer par l'origine. Ce n'est pas le cas, alors on peut déduire que la diffusion intraparticulaire n'est pas le mécanisme déterminant de l'adsorption du VB sur les différentes billes, elle existe, mais elle se fait en même temps que les autres mécanismes de diffusion. L'intersection de la droite correspondante à la diffusion intraparticulaire est proportionnelle à l'épaisseur de la couche limite, mêmes résultats trouvés dans l'adsorption du VB par un charbon actif préparé [163].

II.4.2.4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption [216]. En générale, les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'amélioration des adsorbants, une description sur l'affinité et sur l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant (existence des interactions latérales entre molécules ou non) et sur la capacité d'adsorption [217]. L'isotherme permet aussi de donner des informations sur le mode d'adsorption (adsorption en monocouche ou en multicouches).

Toutes ces informations pourront être extraites à partir des modèles d'équilibre décrivant le processus d'adsorption.

Dans cette étude, l'effet de la concentration initiale du VB sur la quantité adsorbée (mg.g^{-1}) par les billes de chitosane seul et billes de chitosane modifié, a été étudié dans une gamme de concentrations initiales ($10\text{--}100 \text{ mg.l}^{-1}$).



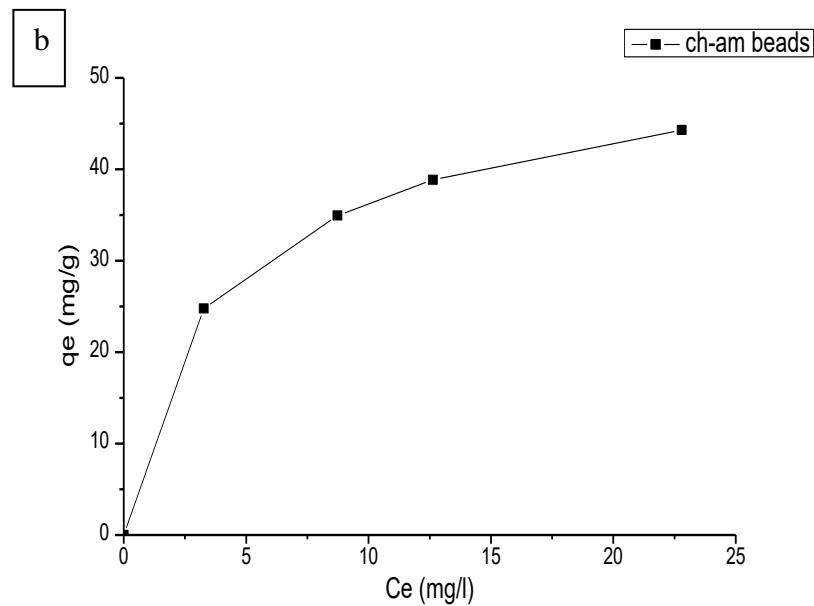


Figure 61 : Isotherme d'adsorption du VB par (a) billes ch, (b) billes ch-am

L'isotherme d'adsorption du VB par les billes ch montre une forme-L selon la classification de Giles, indiquant une affinité relativement élevée entre l'adsorbé et l'adsorbant. Il est aussi remarquable que l'affinité des billes ch et le VB est très importante dès les premières concentrations.

Par contre l'étude de l'isotherme des billes ch-am montre que les quantités adsorbées du VB augmentent remarquablement avec l'augmentation de la concentration initiale jusqu'à atteindre un palier indiquant la saturation des sites de la surface et donc formation de la monocouche l'allure de cette isotherme est de type H selon la classification de Giles [219].

Généralement, ce type d'isothermes d'adsorption résulte de la prédominance de fortes interactions ioniques entre l'adsorbant et l'adsorbé.

On peut donc conclure que l'encapsulation de la biomasse dans les billes de chitosane a un grand effet sur la capacité et le type d'adsorption, aussi sur la surface spécifique de l'adsorbant.

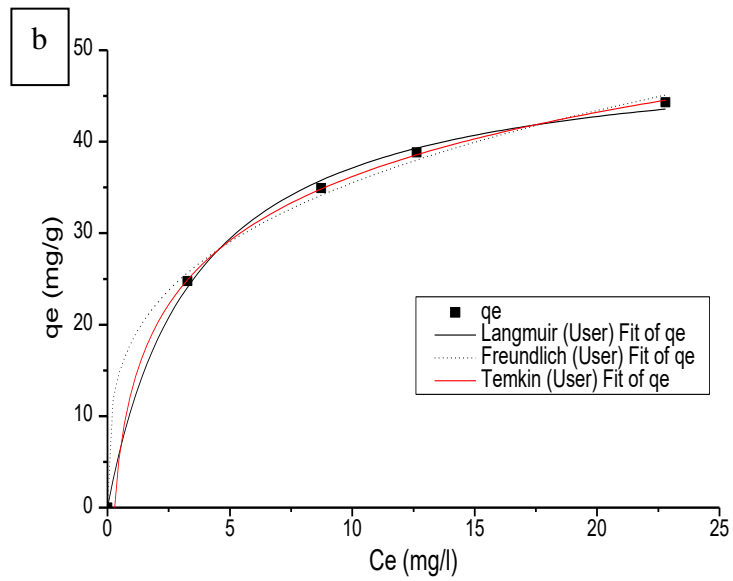
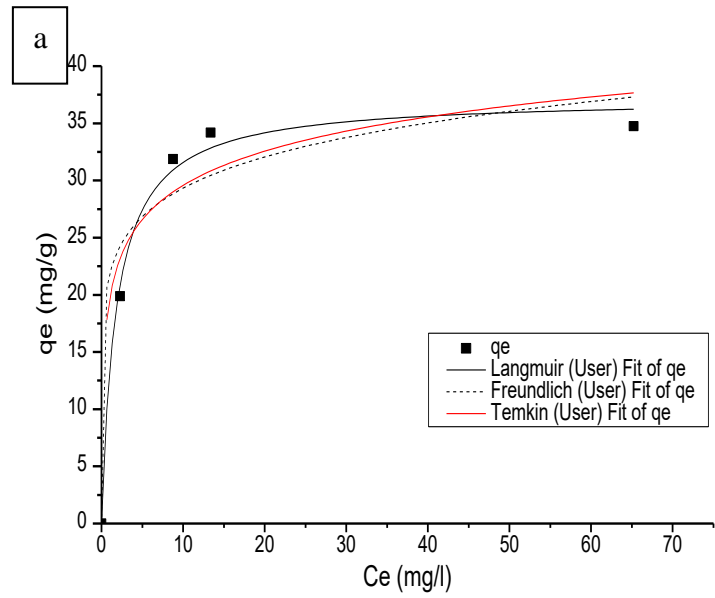


Figure 62 : Modélisation des isothermes d'adsorption du VB par les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin (a) billes ch, (b) billes ch-am.

Tableau.22 : Resumé des paramètres des isothermes d'adsorption.

| Adsorption isotherms and its Adsorbents | | |
|--|-----------|----------------|
| constants | CH | CH-Ammi |
| Langmuir adsorption isotherm | | |
| constants | 37.22 | 50.38 |
| q_{max} (mg.g ⁻¹) | 0.56 | 0.28 |
| K_L (l.g ⁻¹) | 0.99 | 0.99 |
| R^2 | | |
| Frendlich adsorption isotherm | | |
| constants | 21.82 | 18.20 |
| K_F (mg.g ⁻¹) | 0.128 | 0.289 |
| n | 0.82 | 0.89 |
| R^2 | | |
| Temkin adsorption isotherm | | |
| constants | 93.93 | 3.59 |
| a_T (l.mg ⁻¹) | 4.32 | 10.11 |
| b_T (J.mol) | 0.94 | 0.99 |
| R^2 | | |

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, le meilleur modèle applicable parmi ceux que nous avons choisis sera évalué à partir du coefficient de corrélation R^2 ($0 < R^2 < 1$).

Dans l'ensemble nous constatons que le modèle non linéaire de Langmuir est le modèle le plus crédible qui décrit mieux nos résultats expérimentaux, avec des $q_{max} = 37 \text{ mg.g}^{-1}, 50 \text{ mg.g}^{-1}$ respectivement pour bille ch et billes ch-am. Le modèle de Langmuir montre que les surfaces de nos échantillons sont homogènes sur le plan énergétique avec une adsorption monomoléculaire du VB sur billes ch et billes ch-am, ces résultats sont similaires à ceux trouvés pour l'adsorption du rouge telon par les billes de chitosane-montmorillonite avec une capacité de 53.42 mg.g^{-1} [159].

CONCLUSION

L'objectif de ce travail de thèse est en premier lieu, la valorisation des déchets largement disponible de différentes origines, (animale marine cas de la chitine et végétale cas de l'ammivisnaga), par leur réutilisation dans le domaine de traitement des eaux.

Cette valorisation nous a permis d'obtenir de nouvelles techniques basées soit sur le couplage de méthodes conventionnelles utilisant des bio-matériaux, ou sur la préparation d'une nouvelle génération de supports adsorbants.

La première partie du travail été consacrée à l'isolement de la chitine et le chitosan à partir d'*Aristeus antennatus* et *Aristaeomorpha foliacea*, crevettes rouges par extraction chimique (déminéralisation, déprotéinisation et désacétylation). Les conditions utilisées fournissaient un chitosane avec un degré acceptable de désacétylation (75%) et un poids moléculaire moyen de 191,5 kDa. L'analyse qualitative du chitosane extrait a montré une semblance avec le chitosane commercial (DDA: 95%). La solubilisation du chitosane dans de l'acide acétique a prouvé son efficacité pour la coagulation–floculation du vert Brilliant et le Bleu de Méthylène. Dans les solutions acides, la neutralisation de charge était responsable de l'élimination du colorant. À des concentrations élevées, le colorant forme de grands floccs et se dépose très rapidement (15 à 20 min), mais à de faibles concentrations lorsque de petits floccs se forment, un peu plus de temps sera nécessaire pour la décantation (30 à 40 min). En conséquence, l'utilisation du chitosane pour le traitement des eaux usées de l'industrie textile via des processus de coagulation et de floculation, pourrait présenter une alternative très intéressante en raison des caractéristiques respectueuses de l'environnement que présente ce bio-coagulant.

Le couplage de la technique de coagulation-floculation à l'adsorption utilisant des bioproduits été très satisfaisant d'un point de vue technique, l'introduction de l'Ammi visnaga utilisé comme adsorbant a considérablement amélioré les taux d'élimination du colorant, dépassant dans certains cas 95%. Le système coagulation-adsorption (CH/Ammi) améliore également l'efficacité totale d'élimination du colorant, même à des concentrations élevées, dont la concentration initiale en colorant n'avait aucune influence sur l'efficacité du

système. Par la suite, le rendement total est toujours élevé. Les affinités d'adsorption du colorant VB sur Ammi visnaga associé à la solution de chitosan ont été jugées très satisfaisantes. L'utilisation des propriétés d'adsorption d'Ammi visnaga lors de la floculation peut donc sembler être une solution intéressante qui réagit pour réduire la formation de composés organohalogénés tels que les THM aux stations d'épuration lorsque le point de chloration est déplacé en aval de la phase de clarification. L'utilisation de tels procédés permet la préservation non seulement des stations d'épuration (membranes), mais également de l'environnement, en produisant de plus petites quantités de boues biodégradables et non toxiques.

Dans les deux premières parties, il a été démontrés que le chitosane peut être un substituant de grand potentiel des coagulants chimiques, dans le traitement des eaux usées.

Dans la dernière partie du travail nous avons étudié la capacité d'adsorption du chitosane solide, sous forme de billes gélifiées. Par la suite, cette étude s'est étendue à l'encapsulation d'une biomasse végétale dans les billes de chitosane, a fin de modifier voir améliorer leur propriétés structurales et texturales.

La discussion des résultats de caractérisation obtenus nous a permis de confirmer les modifications apportées aux billes composites par l'ajout de la biomasse végétale (Ammi Visnaga), dont :

- a) L'analyse spectroscopique ATR-FTIR, illustre la présence de réactions entre le chitosane et l'ammi visanaga, par l'absence et l'apparition de nouveaux pics.
- b) L'observation par microscope électronique à balayage MEB confirme la sphéricité des billes ainsi que la structure poreuse comportant des cavités grace au réseau de biomasse formé autour des billes ch-am.

Le temps de pseudo équilibre d'adsorption est très rapide de l'ordre de 15-20min, ainsi que les capacités d'adsorption augmentent dans le sens opposé que la concentration initiales en colorant ; expliqué par la présence d'une relation stochéométrique reliant l'adsorbat à l'adsorbant.

Les propriétés d'adsorption à l'équilibre ont été étudié par l'établissement des courbes de cinétiques ainsi que les isothermes d'adsorption.

- a) Les courbes cinétiques d'adsorption du VB sur les billes de chitosane et les billes composites (ch-am), sont bien décrites par le modèle de PSO, décrivant une

adsorption chimique qui implique de fortes interactions ioniques entre l'adsorbant et l'adsorbat.

- b) L'analyse des isothermes indique que le modèle de Langmuir décrit parfaitement l'adsorption du VB sur les billes ch ainsi que les billes composites. De sa part ce modèle explique que l'adsorption qui a eu lieu est monomoléculaire.

REFERENCES

- [1] Tjoon TT, Ling WL. Removal of Dyes and Pigments from Industrial Effluents. *Advan Water Treat Pollution Prevention*. (2012);65-93. DOI: 10.1007/978-94-007-4204-8_4.
- [2] Ben Mansour H, Boughzala O, Dridi D, Barillier D, Chekir-Ghedira L, Mosrati R. Textile dyes sources of water contamination: screening for toxicity and methods of treatment. *J Water Sci*. (2011);24:209-238. DOI:10.7202/1006453ar.
- [3] Alahiane S, Qourzal S, El Ouardi M, Belmouden M, Assabbane A, Aitlchou Y. Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using TiO₂/UV/O₂. *J Mater Environ Sci*. (2014);4:239-250.
- [4] Chatterjee S, Lee MW, Woo SH. Adsorption of Congo red by chitosan hydrogel beads impregnated with carbon nanotubes. *Bioresour Technol*. (2010);101:1800-1806. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.10.051
- [5] Da Sacco L, Masotti A. Chitin and chitosan as multipurpose natural polymers for groundwater arsenic removal and As₂O₃ delivery in tumor therapy. *Mar Drugs*. (2010);8:1518-1525. DOI: 10.3390/Md8051518.
- [6] Sanny V, Mallikarjuna Nn, Rajender Sv. Porous nitrogen-enriched carbonaceous material from marine waste: Chitosan-derived carbon nitride catalyst for aerial oxidation of 5 hydroxymethylfurfural (HMF) to 2,5 furandicarboxylic acid. *Scientific Reports*. (2017);7:13596. DOI: 10.1038/s41598-017-14016-5.
- [7] Tomczak E, Tosik P. Sorption equilibrium of azo dyes Direct Orange 26 and Reactive Blue 81 onto a cheap plant sorbent. *Ecol Chem Eng S*. (2014);21:435-445. DOI: 10.2478/eces-2014-0032.
- [8] Machowicz-Stefaniak Z, Zalewska E. Occurrence of *Colletotrichum dematium* on selected herbs species and preparations inhibiting pathogen's growth and development in vitro. *Ecol Chem Eng S*. (2011);18:465-478.
- [9] Wen YZ, Liu WQ, Fang ZH, Liu WP. Effects of adsorption interferents on removal of Reactive Red 195 dye in wastewater chitosan. *J Environ Sci China*. (2005);17:766-9. DOI: 100120742 (2005) 0520766204.
- [10] Kofuji K, Qian CJ, Nishimura M, Sugiyama I, Murata Y, Kawashima S. Relationship between physicochemical characteristics and functional properties of

chitosan. Euro Polymer J. (2005);41:2784-2791. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2005.04.041.

[11] Kamaruddin MA, Mohd SY, Hamidi AA, Muhd NI. Preparation and characterization of composite embedded clinoptilolite for the removal of color and lead from textile waste water. Int J Scien Resear in Inventions and New Ideas (IJSRIN). (2013);1, 37-47. DOI: 10.12983/ijsrin-2013-p037-047.

[12] Degbe AK, Koriko M, Tchegueni S, Aziabile E, Tchakala I, Hafidi M, et al. Biosorption of methylene blue solution: Comparative study of the cactus (*Opuntia ficusindica*) of Lmé (CL) and Marrakech (CM). J Mater Environ Sci. (2016); 7:4786-4794. https://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol7/vol7_N12/505-JMES-2575-Degbe.pdf.

[13] Fil BA, Korkmaz M, Ozmetin C. Application of nonlinear regression analysis for methyl violet (MV) dye adsorption from solutions onto illite clay. J Disp Sci Technol. (2016); 37,991-1001. DOI:10.1080/01932691.2015.1077455.

[14] Albariji S, Alamine M, Kabli H, Lacherai A, El Bourine A. Treatment and recovery of wood by-products, application to the elimination of industrial dyes. Comptes Rendus Chimie. (2006);9:1314-1321. DOI:10.1016/j.crci.2006.05.006.

[15] Jerold M, Sivasubramanian V. Biosorptive removal of malachite green from aqueous solution using brown marine macro algae *Sargassum swartzii*. Des Water Treat. (2016);57:25288-25300. DOI: 10.2166/wst.2016.513.

[17] Crini G, Badot PM. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. Prog. Polym. Sci. (2008); 33:399-447.

[18] Zhenwang L, Zhenlu C, Jianyan L, The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15th World Conference on Non-Destructive Testing. (2000) ; 15-21.

[19] Guivarch E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat de l'université de Marnela-Vallée. (2004).

[20] Ganesh R. Fate of azo dye in sludges. Th: chim : Virginia polytechnic institute and state university. (1992); 193.

- [21] Brown M. A, Deviti S.C,. Predicing azo dye toxicity. Critical review in environ. Sc. And Techn. (1993); 3:405- 414.
- [22] N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir (2008).
- [23] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette. Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [24] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraj. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. Journal of Environmental Chemical Engineering. (2013) ; 1 : 629–641.
- [25] Servais P. La matière organique dans les milieux naturels. Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, octobre, (1999).
- [26] Zollinger H,. Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, 2nd Ed, VCH, (1991).
- [27] Greene J.C., Baughman G.L., Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*, Text. Chem. Color. (1996); 28: 23-30.
- [28] Clarke A.E, Anliker R, Organic dyes and pigments, in the handbook of environmental chemistry, Hutzinger, Editor. Springer-Verlag: Berlin, (1980).
- [29] Specht K., Platzek T., Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects, Deut. Lebensm.-Rundsch. (1995), 91:352-359.
- [30] Brown M.A., DeVito S.C., Predicting azo dye toxicity, Crit. Rev. Env. Sci. Tec. (1993), 23:249-324.
- [31] Chung K.T, Fluk G.E, Andrews A.E, Mutagenicity testing of some commonly used dyes, Appl. Environ. Microbio. (1981); 42: 641-648.
- [32] Rosenkranz H.S, Klopman G, Structural basis of the mutagenicity of 1-amino-2-naphthol-based azo dyes, Mutagenesis. (1990); 5: 137-146.
- [33] Cartwright R.A., Historical and modern epidemiological studies on populations exposed to N-substituted aryl compounds, Environ. Health Persp. (1983); 49:13-4919.
- [34] Chung K.T, Cerniglia C.E, Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships, Mutat. Res. (1992); 277: 201-220.

- [35] Jung R, Steinle D, Anliker R. A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids, *Food Chem. Toxicol.*(1992);30:635-660.
- [36] Adosinda M, Martins M, Nelson L, Silvestre A. J.D, Queiroz M. J., Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes, *Chemosphere.* (2003); 52: 967–973.
- [37] López C, Valade A.G, Combourieu B, Mielgo I, Bouchon B, Lema J. M., Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by ex situ ¹H nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry, *Anal. Biochem.* (2004); 335:135–149.
- [38] Loehr R.C. *Pollution Control for Agriculture.* Academic Press, New York. (1977); 382.
- [39] Andreozzi R, Caprio V, Insola A, Marotta R,. Advanced oxidation process (AOPs) for water purification and recovery, *Catal Today.* (1999); 53:51-59.
- [40] Gerhardt K.E, Huang X.D, Glick B.R, Greenberg B.M. Phytoremediation and rhizoremediation of organic soil contaminants: potential and challenges. *PlantScience.* (2009); 176: 20–30.
- [41] S.R. Shirsath , A.P. Patil , R. Patil , J. B. Naik , P.R. Gogate. S.H. Sonawane. Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly (acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: A comparative study. *Ultrasonics Sonochemistry.* (2013); 20:914–923.
- [42] R. Kumar , M.A. Barakat. Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel. *Chemical Engineering Journal.* (2013); 226: 377–383.
- [43] M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi. F. Shojaipour. A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green, *Desalination.* (2011); 218:226-233.
- [44] M Ghaedi, H Hossainian, M Montazerzohori, A Shokrollahi, F Shojaipour, M Soylak, M.K Purkait. A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green, *Desalination.* (2011);281:226–233.
- [45] Joseane Debora Peruço Theodoro; Guilherme Felipe Lenz, Ricardo Fiori Zara. Rosangela Bergamasco, *Coagulants and Natural Polymers: Perspectives for the Treatment of Water.* *Plastic and Polymer Technology (PAPT).* (2013) ; 3: 55-63.

- [46] Abolghasem Alighardashi. Composés pharmaceutiques et eaux usées urbaines:1-Analyse bibliographique, 2-Effet de deux antibiotiques de type macrolide sur les boues activées .Thèse pour obtenir du doctorat. (2007) .Institut National Polytechnique de lorraine.
- [47] Tridib Tripathy¹ and Bhudeb Ranjan De Narajole Raj College, Narajole, Paschim Medinipur. Flocculation: A New Way to Treat the Waste Water. Journal of Physical Sciences.(2006); 10:93 – 127.
- [48] Borchate S.S, Kulkarni G.S., Kore V. S.A Review on Applications of Coagulation- Flocculation and Ballast Flocculation for Water and Wastewater. International Journal of Innovations in Engineering and Technology (IJJET). (2014); 4:217-312.
- [49] Khalfaoui Amel Épouse Derbal. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur de Matériaux Naturels : Application aux Peaux d'Orange et de Banane. Doctorat en sciences en génie des procédés. (2012). université Mentouri de Constantine.
- [50] Parastoo Pourrezaei, Przemyslaw Drzewicz, Yingnan Wang. The Impact of Metallic Coagulants on the Removal of Organic Compounds from Oil Sands Process-Affected Water. Environ. Sci. Technol. (2011); 45: 8452–8459.
- [51] R.F. Olanrewaju, S.A. Muyibi, T.O. Salawudeen and A. M. Aibinu. An Intelligent Modeling of Coagulant Dosing System for Water Treatment Plants based on Artificial Neural Network. Australian Journal of Basic and Applied Sciences. (2012) ; 6 : 93-99.
- [52] Degrémont .Mémento technique de l'eau, tome.Edition du Cinquantenaire, Rueil-Malmaison, (1989) ; France.
- [53] Braul L et Leader A. Les coagulants chimiques pour 2 etangs de ferme, (Administration du Rétablissement Agricole des Prairies), Direction général d'agriculture et Agroalimentaire Canada. (2001).
(<http://www.agr.gc.ca/pfra/water.f.htm>. consulté le 7/12/2006).
- [54] Murcott S,harleman D.R.F. MIT jar tests of Massachusetts reservoir water using the naturel polymer chitosan with bentonite (Massachusetts Institute of technilgy). Technical report, National Technical Information Service, Cambridge. (1993).

- [55] O.P.Sahu; P.K.Chaudhari . Review on chemical treatment of industrial wastewater. Rights reserved. (2013); 17: 241-257.
- [56] J. Daniel Arthur, P.E. Bruce G. Langhus, Ph.D., C.P.G. Chirag Patel. Technical summary of oil & gas produced water treatment technologies. all Consulting, LLC. 1718 South Cheyenne Ave., Tulsa, OK. (2005). 74119.
- [57] Patrick T. Spicer and Sotiris E. F'ratsinis. Coagulation and Fragmentation: Universal Steady-State Particle-Size Distribution. A I Ch E Journal. (1996) ; 42:1612-1876.
- [58] TIR Mohamed. Utilisation des Techniques Electriques dans le Traitement des Emulsions Hydrocarbures /Eau. Thèse de doctorat en génie des procédés. (2009). Université M'hamed BOUGARA –Boumerdès.
- [59] Inoussa ZONGO .étude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation : application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie. Thèse pour obtenir docteur de l'INPL. (2009). école doctorale Ouagadougou.
- [60] Cardot, C. Les traitements de l'eau, Procédés physico-chimique et biologiques, cours et problèmes résolus. (1999). Editions Ellipses.
- [61] Ukiwe L.N.1, Ibeneme S.I, Duru C.E., Okolue B.N., Onyedika G.O., Nweze C.A. Chemical and Electro-coagulation Techniques in Coagulation-Flocculation in Water and Wastewater Treatment- A Review. Journal of Advances in Chemistry, (2014); 9:1989-2347.
- [62] Degrémont. Mémento technique de l'eau Tome 1 et 2. Dixième Edition, Rueil-Malmaison, (2005); France.
- [63] Al-Khalili, R.S, Sutherland, J.P, Folkard, G.K. Filtration with a natural coagulant. 23rd Water, Engineering and Development Center (WEDC) Conference, Durban, South Africa. (1997); 143-145.
- [64] Polina Pilipenko. Cationic polyelectrolytes as primary coagulants for municipal wastewater treatment. Thèse de doctorat. (2007).Université de Trondheim.
- [65] Marcela Borovičková. . Chitosan - a new type of polymer coagulant. Brno University of Technology, Purkyňova. (2005);118-612.
- [66] Rolando Fabris, Chris Chow, Thuy Tran, Stephen Gray and Mary Drikas. Development of Combined Treatment Processes for the Removal of Recalcitrant Organic Matter. Research Report, (2008); 38:123-867.

- [67] Akshaya Kumar Verma, Rajesh Roshan Dash, Puspendu Bhunia. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*. (2012); 93: 154-168.
- [68] Isabelle BAUDIN, Angélique FABRE. Optimisation des procédés de Clarification : Utilisation des polymères cationiques. (2006). Etude financée par l'Agence de l'Eau Seine Normandie.
- [69] Agata Szyguła, Eric Guibal, Mari´a Arin˜o Palac´n, Montserrat Ruiz, Ana Maria Sastre. Removal of an anionic dye (Acid Blue 92) by coagulation–flocculation using chitosan. *Journal of Environmental Management*. (2009); 90: 2979–2986.
- [71] Teng M.Y, Lin S.H. Removal of methyl orange dye from water onto raw and acidactivated montmorillonite in fixed beds. *Desalination*. (2006) ; 201 :71–81.
- [72] Colombani-Bosinco, Elimination du chrome hexavalent par adsorption et adsorption réduction sur biomatériaux. Applications au traitement des eaux. Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, (1997).
- [73] Abouzaid A, Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile, Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, (2001).
- [74] Guibal E, Roussy J. Coagulation and flocculation of dye-containing solutions using a biopolymer (chitosan). *React. Funct. Polym*. (2007); 67:33–42.
- [75] Teng M.Y., Lin S.H. Removal of basic dye from water onto pristine and HCl-activated montmorillonite in fixed beds. *Desalination*, (2006). 194; 156–165.
- [76] Bhattacharyya K.G., Gupta S.S.. Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation. *Journal of Colloid and Interface Science*. (2007); 310:411–424.
- [77] Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Vetenskapsakad. Handbook*. (1898); 24: 1-39.
- [78] Ayhan Demirbas, "Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review", *Journal of Hazardous Materials*. (2008); 157:220–229.
- [79] Gabriela Huamán Pino, Luciana Maria Souza de Mesquita, Mauricio Leonardo Torem, Gustavo Adolfo Saavedra Pinto, Biosorption of cadmium by green coconut shell powder, *Minerals Engineering*. (2006); 19: 380–387.

- [80] Donghee Park, Seong-Rin Lim, Yeoung-Sang Yun, Jong Moon Park, Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction, *Chemosphere*. (2007); 70: 298–305.
- [81] NASSER M M, HAMODA M F, RADWAN G H.. Utilization of palm-fruit bunch particles for the adsorption of dye stuff wastes, *Adsorp. Sci. Technol.* (1996); 13, 1-6.
- [82] RATHINAM A., RAO J R., NAIR B U. Adsorption of phenol onto activated carbon from seaweed, determination of the optimal experimental parameters using factorial design. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* (2011); 42: 952-956.
- [83] LIU Y., ZHENG Y., WANG A. Enhanced adsorption of methylene blue from aqueous solution by chitosan-g-poly, acrylic acid./vermiculite hydrogel composites. *J. Environ. Sci.* (2010); 22: 486-493.
- [84] AL-ASHEH S., DUVNJAK Z. Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark. *Journal of Hazardous Materials.* (1997); 56: 35-51.
- [85] Phan N. H, Rio S, Faur C, Le Coq L, Le Cloirec P, Nguyen T. H. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. *Carbon.* (2006); 44: 2569-2577.
- [86] B.H. Hameed, D.K. Mahmoud, A.L. Ahmad, "Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste", *Journal of Hazardous Materials.* (2008); 158: 499–506.
- [87] GrégorioCrini, Pierre-Marie Badot et Eric Guibal Préface de George A.F.Roberts . La chitine et chitosane du biopolymere à l'application. Préface de George A.F.Roberts . Presses universitaires de Franche-Comté. (2007).
- [88] R. M. Akila, Fermentative production of fungal Chitosan, à versatile biopolymer (perspectives and its applications). *Pelagia Research Library Advances in Applied Science Research*, (2014); 5:157-170.
- [89] Julien SAGUEZ. Dérégulation des activités chitinasés : vers de nouvelles perspectives de lutte contre les aphide .Thèse de Doctorat. (2007). l'Université de Picardie Jules Verne.
- [90] Mrunal R. Thatte. Synthesis and antibacterial assessment of water-soluble hydrophobic chitosan derivatives bearing quaternary ammonium functionality. Degree of Doctor of Philosophy. (2004). India.

- [92] H. Ben Ali, W. Tahri, N. Rahmouni, S.Besbes- Hentati. Elaboration of Tea Polyphenols-Chitosan Complexes with Antibacterial and Antioxidant Properties through Adsorption. *International Journal of Engineering Research*. (2014);3:632-636.
- [93] Pradip Kumar Dutta, oydeep Dutta and V S Tripathi. Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications. *Journal of scientific & Industrial Tesearch*, (2004); 63: 20-31.
- [94] Wassila Arbia¹, Leila Arbia¹, Lydia Adour, and Abdeltif Amrane. Chitin Extraction from Crustacean Shells Using Biological Methods. *European University of Brittany*. (2013); 51:12–25.
- [95] Nitar Nwe, Tetsuya Furuike and Hiroshi Tamura. Production of Fungal Chitosan by Enzymatic Method and Applications in Plant Tissue Culture and Tissue Engineering: 11 Years of Our Progress, Present Situation and Future Prospects. *Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University*. (2010); 7:135-162.
- [96] Aiman Omar Mahmoud Abbas. Chitosan for biomedical applications. These de doctorat. (2010). University of Iowa.
- [97] Keisuke Kurita. Controlled fonctionalization of the polysaccharide chitin. *Trace Tennessee Research and Creative Exchange*. (2001); 8: 1921-1971.
- [98] M. Khorrami,^a G. D. Najafpour, ^a,H. Younesi,^b and M. N. Hosseinpoura . Production of Chitin and Chitosan from Shrimp Shell in Batch Culture of *Lactobacillus plantarum*. *Progress in polymer science*. (2012); 31: 217–223.
- [99] Riccardo A. A. Muzzarelli, Mohamad El Mehtedi and Monica Mattioli-Belmonte: Emerging Biomedical Applications of Nano-Chitins and Nano-Chitosans Obtained via Advanced Eco-Friendly Technologies from Marine Resources. *Marine drugs*. (2014); 12: 5468-5502.
- [100] Islem Younesa, Olfa Ghorbel-Bellaaja, Rim Nasria, Moncef Chaabounib, Marguerite Rinaudoc,^d Moncef Nasria .Chitin and chitosan preparation from shrimp shells using optimized enzymatic Deproteinization . *Process Biochemistry*, (2012) ; 47: 2032–2039.
- [101] Suyatma N.E. Développement de films biodégradable à base de chitosane : études du mélange /PLA, de la planification et de la comptabilisation .Thèse de

doctorat. université de Reims-Champagne Ardenne école doctorale, science exactes et biologie. (2006).

[102] Olfa Ghorbel-Bellaaj, Mourad Jridi, Hayet Ben Khaled, Kemel Jellouli & Moncef Nasri. Bioconversion of shrimp shell waste for the production of antioxidant and chitosan used as fruit juice clarifier. *International Journal of Food Science and Technology*. (2012); 10: 1365-2621.

[103] A.L. Debbaudt, M.L. Ferreira, M.E. Gschaidler. Theoretical and experimental study of M2 adsorption on biopolymers III, Comparative kinetic pattern of Pb, Hg and Cd. *Carbohydrate Polymers*. (2004); 56:321–332.

[104] J. Brugnerottoa, J. Lizardib, F.M. Goycooleab, W. ArguÉelles-Monalc, J. DesbrieÁresa, M. Rinaudoa. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer*. (2001); 42:3569-3580.

[105] Milind S. Inamdar. Studies on applications of chitosan and synthesized chitosan derivatives in textile processing. Thèse de doctorat. (2014). University of Baroda.

[106] Clara CHAOUAT. Conception de nouveaux systèmes de formulation d'actifs dépigmentants, en vue de leur utilisation par voie cutanée. Thèse de doctorat. (2013). Université Toulouse III - Paul Sabatier.

[107] O.P.Sahu; P.K.Chaudhari . Review on chemical treatment of industrial wastewater. *Rights reserved*. (2013);17: 241-257.

[108] Henriette M.C. de Azeredo. Nanocomposites for food packaging applications. *Food Research International*.(2009);42:1240–1253.

[109] Gyliene O, Nivinskiene O, Vengris T, Sorption of tartrate, citrate, and Edta onto Chitosan and its regeneration applying electrolysis. *Carbohyd. Res*. (2008);343:1324–1332.

[110] Crini G, Badot P et Guibal E. Chitine et Chitosane Du biopolymere à l'application. (2007). ISND 978-2-84867-197-0.

[111] Mohammed Aider. Étude de la mobilité électrophorétique des oligomères de chitosane et leur fractionnement par électrodialyse avec membrane d'ultrafiltration (eduf). Pour l'obtention du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D). (2007). universités Laval Québec.

[112] Grégorio C, Pierre-Marie B. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide,

For dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies. *Prog.Polym. Sc.* (2007);34:123-236.

[113] Dambies L, Vincent T, Guibal E. Traitement Of Arsenic-Containing Solutions Using Chitosan Derivatives: Uptake Mechanism And Sorption Performances. *Water.Res.* (2002);35:3699- 3710.

[114] Cheung WH., Ng JCY., Mg. Kinetic Analysis Of the sorption of Copper(II) Ions on Chitosan. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* (2003);78:562-571.

[115] Burke A., Yilmaz N., Hasirci N., Yilmaz O. Iron(III) ion removal from solution through adsorption on chitosan. *Journal of Applied Polymer Science.* (2002); 84:1185 - 1192 .

[116] Divakran R and Sivasankara Pillai V N. Mechanism of kaolinite and titanium dioxide flocculation using chitosan - Assistance by fulvic acids. *Water Research.* (2004); 38:2135-43

[117] Choong J and Holl W. Chemical modification of chitosan and quilibrium study for mercury ion removal. *Water Research.* (2003); 37:4770-80.

[118] Hon David N and Tang LG. Chelation of chitosan derivatives with zinc ions. I. O,N-carboxymethyl chitosan. *Journal of Applied Polymer Science* 77(10):2246 – 2253.

[120] Chiou M.S, Li H.Y. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemosphere.* (2003);50:1095–105.

[121] Wu, F.C., Tseng, R.L. and Juang, R.S. Kinetic Modeling of Liquid-Phase Adsorption of Reactive Dyes and Metal Ions on Chitosan. *Water Research,* . (2001); 35:613-618 .doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00307-9.

[122] Wang, L., & Wang, A. Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials.* . (2007);147:979–985.

[123] Szygula, A., Guibal, E, Ruiz, M., Sastre, A. Competitive sorption of anionic dyes on chitosan in acidic solutions. *IJCE.* (2008); 1:267-286.

[124] Szygula, A., Ruiz, M., Sastre, A.M., Guibal, E. Removal of an anionic reactive dye by chitosan and its regeneration. *Proceedings of the 4th WSEAS International Conference;* (2008).

- [125] Dambies L., Vincent T., Guibal E. Traitement of arsenic-containing solutions using chitosan derivatives: uptake mechanism and sorption performances. *Water Research*. (2002);35:3699- 3710
- [126] Son, G. M., Pearson, R. E., Ounaies, Z., Park, C., Harrison, J. S., Dogan, S. et Midkiff, J. A. Novel piezo electric polyimide mems. 12th Int. Conf. on TRANSDUCERS, Solid State Sensors, Actuators and Microsystems. . (2003):782.
- [127] Khan PA, Das NG, Hossain Z. Chitin from the shell of two coastal portunid crabs of Bangladesh. *Indian J. Fish*. (1996); 43:413-415.
- [128] Tolimate A, Desbrieres J, Rhazi M, Alagui A, Vincendon M. The influence of deacetylation process on the physicochemical characteristics of chitosan from squid chitin. *Polymer*. (2000);41:2463- 2469.
- [129] Czechowska-Biskup R., Jarosinska D., Bozena R., Ulanski P. Determination of degree of deacetylation of chitosan - Comparison of methods. *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*. (2012);2012:5-20
- [130] Wan Ngah, W.S., and Fatinthan, S. Adsorption characterization of Pb(II) and Cu(II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *J. Environ. Manag.* . (2010); 91:958.
- [131] Mark–Houwink equation, IUPAC Gold Book
<https://goldbook.iupac.org/html/M/M03706.html>
- [132] Cheung WH., Ng JCY., McKay G. Kinetic analysis of the sorption of copper (II) ions on chitosane. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. (2003);78: 526- 571.
- [133] Charles Kafui Dotse. Assessing Commercial Organic and Conventionally Grown Vegetables by Monitoring Selected Heavy Metals Found in Them. PHD thesis. . (2010). Department of Chemistry East Tennessee State University.
- [134] Bnouham M, Mekhfi H, Legssyer A, Ziyat A. Medicinal plants used in the treatment of diabetes in Morocco. *Int. J. Diabetes Metab*. (2002);10: 33-50.
- [135] Khalfallah A. Lbod A. Semra Z. Alkaki B and Kabouche R. Anti bacterial oil of *Ammi visnaga* L. (apiaceae) from Constantine Algeria. *Int j Med prom lants* (2011); 193:302-305.
- [136] Belkacem, I., Rebai, O., Djibaoui, R. Antimicrobial and antioxidant activity of *Ammi visnaga* (L) phenolic extracts and their effects on planktonic and biofilm growth of food spoilage *Bacillus cereus*. .(2016);9:32-47.

- [137] Bishr, M. M., Desoukey, S. Y., & Magdy, M. The effect of soil on *Ammi visnaga* (L) Lam. plant grown in several localities of Egypt and Sudan. .(2014)
- [138] Dirar, A. I., Mohamed, M. A., Osman, W. J., Abdalgadir, H., & Khalid, H. S. A Phytopharmacological review on four antitumor medicinal plants grown in sudan. *Am. J. PharmTech Res.* (2014); 4:28-41.
- [139] Pavela, R., Vrchatová, N., & Tříska, J. Larvicidal activity of extracts from *Ammi visnaga* Linn.(Apiaceae) seeds against *Culex quinquefasciatus* Say.(Diptera: Culicidae). *Experimental parasitology.* (2016);165:51-57.
- [140] Hashim, S., Jan, A., Marwat, K. B., & Khan, M. A. Phytochemistry and medicinal properties of *Ammi visnaga* (Apiaceae). *Pakistan Journal of Botany.* (2014);46:861- 867.
- [141] Ghareeb, A. M., Zedan, T. H., & Gharb, L. A. Antibacterial and antifungal activities of *Ammi visnaga* extracts against pathogenic microorganisms. *Iraqi J Sci.*(2011);52:30-6.
- [142] P. Vanachayangkul, N. Chow, S.R. Khan and V. Butterweck. Prevention of renal crystal deposition by an extract of *Ammi visnaga* L. and its constituents khellin and visnagin in hyperoxaluric rats. *US National Library of Medicine National Institutes of Health.* (2011);39: 189–195. doi: 10.1007/s00240-010-0333-y.
- [144] L. Nouri Taiba, Y. Bouhamidi, F. Kaouah, Z. Bendjama, M. Trari. Influence of the Low Frequency Ultrasound on the Cadmium (II) Biosorption by an Ecofriendly Biocomposite (Extraction Solid Waste of *Ammi visnaga* / Calcium Alginate): Kinetic. *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering.*(2011); 108:1427 – 1432
- [145] Nouri L., Bendjama Z., Hamitouche A., Boumaza S., Kaouah F., Trari M., Ladji, R., Optimization of a novel biocomposite synthesis (*AmmiVisnaga* extractionwaste/alginate) for Cd⁺² biosorption. *International Journal of Biological Macromolecules.* (2015);80 : 588-595.
- [146] Chkhi S, Bouzid B And Hamitouche A. A Novel hybrid Bio-System for Wastewater Treatment Using Algerian Agricultural Wastes. *ECOL CHEM ENG S.* (2018); 25: 255-266
- [147] M. Auta, B.H. Hameed .Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal.* (2014); 237: 352–361.

- [148] Lei Yu, Yong-ming lu. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *J. Environ. Chem. Eng.*(2014);2: 220-229.
- [149] M. J. Ahmed, S. K. Dhedan. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria.*(2012); 317: 9-14.
- [150] S.R. Shirsath , A.P. Patil , R. Patil , J. B. Naik , P.R. Gogate. S.H. Sonawane. Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly (acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: A comparative study. *Ultrasonics Sonochemistry.*(2013); 20:914–923.
- [151] M.P. Tavlieva, S. D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev. Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science.*(2013); 409:112–122.
- [152] R. Kumar, M.A. Barakat. Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel. *Chemical Engineering Journal.* (2013); 226:377–383.
- [153] M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi, F. Shojaipour, M. Soylak, M.K. Purkait, A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green, *Desalination.*(2011); 281:226–233.
- [154] Venkat S. Mane, P.V. Vijay Babu. Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated saw dust. *Desalination.*(2011); 273:321–329.
- [155] Wu FC. Tseng RL. and Juang RS. Kinetic Modeling of Liquid-Phase Adsorption of Reactive Dyes and Metal Ions on Chitosan. *Water Research.* (2001); 35:613-618. doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00307-9.
- [156] Kumar A, et al. High-throughput methods for the large-scale analysis of gene function by transposon tagging. *Methods Enzymol.* . (2000);328:550-74.
- [157] Wen YZ., Liu WQ., Fang ZH., Liu WP., Effects of adsorption interferences on removal of reactive red 195 dye in wastewater chitosan, *Journal of Environment Science China.*(2005);17:766-9.
- [159] Wang, L., & Wang, A. Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials.* (2007); 147:979–985.

- [160] Won, S. L., Lee, H. C., Jeong, Y. G., Min, B. G., & Lee, S. C. Preparation and acid dye adsorption behavior of polyurethane/chitosan composite foams. *Fibers and Polymers*. (2009); 10:636–642.
- [161] Chang, M. Y., & Juang, R. S. Adsorption of tannic acid, humic acid and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay. *Journal of Colloid and Interface Science*. (2004); 278:18–25.
- [162] Wan Ngah, W. S., Ariff, N. F. M., Hashim, A., & Hanafiah, M. A. K. M. Malachite Green adsorption onto chitosan coated bentonite beads: Isotherms, kinetics and mechanism. *Clean-Soil, Air, Water*. (2010);38:394–400.
- [163] Veera, M. B., Krishnaiah, A., Ann, J. R., & Edgar, D. S. Removal of copper(II) and nickel (II) ions from aqueous solutions by a composite chitosan biosorbent. *Separation Science and Technology*. (2008) 43:1365–1381.
- [164] Mouzdahir, Y., Elmchaouri, A., Mahboub, R., Gil, A., & Korili, S. A. Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solution on activated clay minerals. *Desalination*. (2010);250:335–338.
- [165] Sara Chikhi, Fatma Zohra Ferradji , Abdelmalek Badis and Bachir Bouzid. Microbial removal of xylene using free and immobilized *Streptomyces* sp. AB1: bioreactors application.(2016) ; 57 : 6148–6156.
doi: 10.1080/19443994.2015.1060581.
- [166] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. École doctorale Chimie de Lyon (2009).
- [167] Mollah, A. H. Robinson, C. W. " Pentachlorophenol adsorption and desorption characteristics of granular activated carbon-II. Kinetics ".*Water Res*. (1996); 30:2907- 2913
- [168] L. Lva, J. Hea, Min Wei, D.G. Evansa, Yue Duana. Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies. *Water Research*.(2006); 40:735-743.
- [169] J .Ma, F. Yu, LZhou, L. Jin, M.X. Yang, J.S. Luan, Y.H. Tang, H.B. Fan, Z.W. Yuan, J.H. Chen. Enhanced adsorption removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution by alkali-activated multiwalled carbon nanotubes. *Appl. Mater. Interfaces* .(2012); 4:5749-5760.

- [170] W.J. Weber, J.C. Morris. Kinetic of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Div.ASCE.*(1963); 89: 31-59.
- [171] I D Mall, V.C. Srivastava, N.K. Agarwal, I.M. Mishra. Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Chemosphere.*(2005); 61:492-501.
- [172] H. Qiuhong, X. Zhiping, Q. Shizhang, F. Haghseroht, G. Michael-Wilson, L. Qing. A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *J. Colloid. Inter. Sci.* (2007) ;308:191-199.
- [173] R. Baccar, M. Sarra, J. Bouzid, M. Feki, P. Blanquez. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chem. Eng. J.*(2012); 211:310-317.
- [174] M. A. Ahmad, N. K. Rahman. Equilibrium, Kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon. *Chem. Eng. J.* (2011); 170:154-161.
- [175] A. khaled, A. El Nemr, A. El-Sikaily, Ola Abdelwahab, Removal of direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and Kinetic studies. *J. Hazard. Mat.*(2009); 165:100-110.
- [176] Das NG, Khan PA, Hossain Z. Chitin from the shell of two coastal portunid crabs of Bangladesh. *Indian J. Fish.* (1996);43:413-415.
- [177] Das S, Anand Ganesh E. Extraction of Chitin from Trash Crabs (*Podophthalmus vigil*) by an Eccentric Method. *Curr. Res. J. Biological Scie.* (2010); 2:72-75.
- [178] Hongpattarakere T, Riyaphan O. Effect of deacetylation conditions on antimicrobial activity of chitosans prepared from carapace of black tiger shrimp (*Penaeus monodon*). *Songklanakarini J. Sci. Technol.* (2008);30:1-9.
- [179] Jérôme LABANOWSKI. Matière organique naturelle et anthropique : vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation. Thèse de doctorat. (2004). Université de Limoges.
- [180] Sashima H., H Saimoto., Y Shigemasa and R Roy. Chemical modification of chitosan I: chitosan-sialic-acid branched polysaccharide. *Chemical communications.* . (2000); 909-910.

- [182] Zhang H, Jin Y, Deng Y, Wang D, Zhao Y. Production of chitin from shrimp shell powders using *Serratia marcescens* B742 and *Lactobacillus plantarum* ATCC 8014 successive two-step fermentation. *Carboh. Res.* (2012);362: 13-20.
- [183] Liu S, Sun J, Yu L, Zhang C, Bi J, Zhu F, Qu M, Jiang C, Yang Q. Extraction and Characterization of Chitin from the Beetle *Holotrichia parallela* Motschulsky. *Molecules.* (2012);17:4604-4611
- [184] Jiao TF, Zhou J, Zhou J, Gao L, Xing Y, Li X. Synthesis and Characterization of Chitosan-based Schiff Base Compounds with Aromatic Substituent Groups. *Iran. Poly J.* (2011);20:123-136.
- [185] Dambies L, Vincent T, Guibal E. Traitement of arsenic-containing solutions using chitosan derivatives: uptake mechanism and sorption performances. *Water.Res.* (2002); 35:3699- 3710.
- [186] Abdou ES, Nagy KSA, Elsabeeb MZ. Extraction and characterization of chitin and chitosan from local sources. *Biores. Tech.* (2008);99:1359-1367.
- [187] Bartnicki-Garcia S. The Biochemical Cytology of Chitin and Chitosan Synthesis in Fungi. In: Skjå-Bræk, GT. Amthonsen and P Sandford (Eds.), *Chitin and Chitosan.* Elsevier Science. (1988); London. 23-35.
- [188] Zhang H, Jin Y, Deng Y, Wang D, Zhao Y. Production of chitin from shrimp shell powders using *Serratia marcescens* B742 and *Lactobacillus plantarum* ATCC 8014 successive two-step fermentation. *Carboh. Res.* (2012);362:13-20.
- [189] Islam MM, Masum SM, Molla MAI, Rahman MM, Shaikh AA & Roy SK . Preparation of Chitosan from Shrimp Shell and Investigation of Its Properties. *Int. J. Basic. Appl. Sci.* (2011);11:116-130.
- [190] Zhang Y, Xue C, Li Z, Zhang Y, Fu X. Preparation of halfdeacetylated chitosan by forced penetration and its properties. *Carbohy. Poly.* (2006) ;65:229-234.
- [191] Jung J. New development of β -chitosan from jumbo squid pens (*Dosidicus gigas*) and its structural, physicochemical and biological properties. Ph.D. Thesis, (2013). Oregon State University.
- [192] Crini G, Badot P, Guibal E. Chitine et Chitosane Du biopolypere l'application. *Presses universitaires de Franche-Comté.* (2009); 208.

- [193] Zhang Y, Xue C, Xue Y, Gao R, Zhang X. Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosane by X-ray powder diffraction. *Carbohydr. Res.*(2005) ;340:1914-1917.
- [194] Callet A. Administration orale d'insuline par double encapsulation : développement du système nanoparticulaire par coacervation complexe insuline/chitosane. Thèse de doctorat, (2010) ; Université de Strasbourg.
- [195] Szygula A, Guibal E, Ruiz M, Sastre AM. The removal of sulphonated azo-dyes by coagulation with chitosan. *Colloids. Surf. A.* (2008); 330: 219-226.
- [196] Roussy J, Vooren MV, Dempsey BA, Guibal E . Influence of chitosan characteristics on the coagulation and the flocculation of bentonite suspensions. *Water. Res.* (2005);39:3247–3258.
- [197] Ashmore M, Hearn J, Karpowicz F. Flocculation of latex particles of varying surface charge densities by chitosans. *Langmuir.* (2001);17:1069
- [198] Singh Maurya N, Kumar Mittal A, Cornel P, Rother E. Biosorption of dyes using dead macro fungi: effect of dye structure, ionic strength and pH. *Bioresour. Technol.* (2006);97:512–521.
- [199] Domb AJ. *Frontiers in Biomedical Polymer Applications Synthetic Biodegradable Polymers for Orthopaedic Application.* *Clin. Orth. Rel. Res.* (1999);367:S118- S129.
- [200] Walker GM, Weatherley LR. Adsorption of dyes from aqueous solution- the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation. *Chem. Eng. J.* (2001);83:201-206.
- [201] Kofuji K, Qian CJ, Nishimura M, Sugiyama I, Murata Y, Kawashima S. Relationship between physicochemical characteristics and functional properties of chitosan. *Euro Polymer J.* (2005);41:2784-2791.
DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2005.04.041.
- [202] Szygula A, Guibal E, Ruiz M, Sastre AM. The removal of sulphonated azo-dyes by coagulation with chitosan. *Colloid Sur A.* (2008);330:219-226. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2008.08.001.
- [203] Medjahed K, Tennouga L, Mansri A, Chetouani A, Hammouti B. Interaction between poly (4-vinylpyridine-graft-bromodecane) and textile blue basic dye by spectrophotometric study. *Resear Chem Interme.* (2012);39:3199-3208. DOI: 10.1007/s11164-012-0832-2.

- [204] Chikhi S, Bouzid B, Hamitouche A. Extraction characterization and application of biocoagulant for treating dyes containing solution using *aristeus antennatus* and *aristaeomorpha foliacea* red shrimps. *Iner Resear J Public Environ Health*. (2017);4:249-258. DOI: 10.15739/irjpeh.17.029.
- [205] Kilic M, Varol EA, Pütün AE. Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *J Hazard Mater*. (2011);189:397-403. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.02.051.
- [206] Zhu Y, Kolar P. Adsorptive removal of p-cresol using coconut shell activated char. *J Env Chem Eng*. (2014);2:2050-2058. DOI:10.1016/j.jece.2014.08.022.
- [207] Das L, Kolar P, Osborne JA, Classen JJ. Adsorption of p-cresol on granular activate dcarbon. *AgriEngInt*. (2012);14:37-49. <http://www.cigrjournal.org/index.php/Ejournal/article/view/2171/1662>.
- [208] Syafalni S, Abustan I, Siti Nor FZ, Mohd HZ, Rafini AR. Raw water treatment using bentonite-chitosan as a coagulant. *Water Sci Technol: Water Supply*. (2012);12:480-488. DOI: 10.2166/ws.2012.016.
- [209] Strand SP, Vårm KM, Østgaard K. Interactions between chitosans and bacterial suspensions: adsorption and flocculation. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. (2003);27:71-81. DOI: 10.1016/S0927-7765(02)00043-7.
- [210] Yan H., Dai J., Yang Z., Yang H., & Cheng R. Enhanced and selective adsorption of copper(II) ions on surface carboxymethylated chitosan hydrogel beads. *Chemical Engineering Journal*. (2011);172:586-594.
- [211] Igberase E., Osifo P., & Ofomaja A. The adsorption of copper(II) ions by polyaniline graft chitosan beads from aqueous solution: Equilibrium, kinetic and desorption studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. (2014) 2:362–369.
- [212] El Harmoudi H., El Gaini L., Daoudi E., Rhazi M., Boughaleb Y., El Mhammedi M. Remouval of 2,4-D from aqueous solutions by adsorption processes using two biopolymers: Chitin and Chitosan and their optical properties. *Optical Materials*. (2014);36:1471-1477.
- [213] Cao, C., Xiao, L., Chen, C., Shi, X., Cao, Q., & Lin, G. In situ preparation of magnetic Fe₃O₄/chitosan nanoparticles via a novel reduction–precipitation method

and their application in adsorption of reactive azo dye. Powder Technology. . (2014);260:90–97.

[214] Y. S. HO. Removal of copper ions from aqueous solution bay tree fern, Water Res. (2003); 37: 2323-2330.

[215] Azlan K, Wan Saime WN, Lai Ken L. Chitosan and chemically modified chitosan beads for acid dyes sorption. J Environ Sci (China). 2009;21:296-302.

[216] Vaishakh N., Ajitesh P., Ravikrishnan V. Development of novel chitosan–lignin composites for adsorption of dyes and metal ions from wastewater. The Chemical Engineering Journal. . (2014);254:491–502.

[217] Peng Lou, Yafei Zhao, Bing Zhang, Jindun Liu, Yong Yang, Junfang Liu. Study on the adsorption onto halloysite nanotubes, Water Reserch. (2010); 44: 1489-1497.

[218] H. Qiuhong, X. Zhiping, Q. Shizhang, F. Haghserht, G. Michael-Wilson, L. Qing. A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, J Colloid. Inter. Sci. (2007) ;308: 191-199.

[219] Giles, O., H., P. D'silva et A. Easton. " A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm ". J. Coll. Inst.(1974); 47:755