

République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de
l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



MEMOIR DE FIN D'ETUDE
En vue de l'obtention du diplôme de
MASTER EN
SCIENCE ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
Spécialité : Génie De L'Environnement

Thème

Étude de l'application d'un biomatériau d'origine aquatique
(alpha-chitosane) pour l'élimination d'un polluant (nitrate)
présent dans l'eau

Réalisé par :

Nadjat RAFA
Hadil YUCEF

Encadré par :

Pr. LARIBI Hassiba

Co-promoteur :

Mr. BOULHABEL Elias

Promotion 2020-2021

Remerciements

Avants tous, nous commençons par remercier ALLAH de nous avoir donné la force, la volonté et patience pour mener à bien ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de réacteurs chimiques, Département de Génie des Procédés de l'Université Saad Dehlab-Blida- .

Nous tenons à transmettre nos vifs remerciements et notre profonde gratitude vont à notre promotrice professeur LARIBI sans qui tout ce travail n'aurait pu être fait, pour ses apports scientifique remarquable ses précieuses directives, sa grande disponibilité, ses fructueuses conseils et sa suivi constant.

Nous voudrions remercier sincèrement doctorant Mr. BOULEHBEL pour son patience, son aide précieuse et son encouragement car malgré toutes ses diverses responsabilités il trouve toujours le temps de nous aider.

Merci d'avance aux membres jury qui voudra bien nous accepter d'examiner ce travail et nous aider à progresser.

Un grand merci à l'ensemble des techniciens et responsables des laboratoires pour leurs générosités et leurs très grande disponibilité.

Nous remerciments vont également à tous les enseignants du département de Génie des Procédés qui nous a donné beaucoup d'aide et de conseils.

Dédicaces

Je tiens c'est avec grande plaisir que je dédie ce modeste travail :

A l'être le plus cher de ma vie, ma mère.

A celui qui m'a fait de moi une femme, mon père.

A mes chers frères et sœurs

Hadil

Dédicaces

À mes parents, aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour vous .Ce modeste travail est le fruit de tous les sacrifices que vous avez déployés pour mon éducation. Que Dieu, le tout puissant, vous préserve, vous accorde santé et vous protège de tout mal.

À mes frères et sœurs et mes chers petits neveux et nièces que dieu le tout puissant vous garde et vous procure santé et bonheur.

À tous mes proches, mes collègues chacun à son nom.

Avec beaucoup d'affection

Nadjat

ملخص

حظي تطبيق المواد المستخرجة من البوليمرات الحيوية في معالجة مياه الصرف الصحي باهتمام كبير مؤخرًا. الهدف من هذا العمل هو دراسة تحضير وتطبيق حبات الفاشيتوزان كمتزاز للتلخّص من النترات -المواد الملوثة -الموجودة بشكل عام في الماء عن طريق الامتزاز ودراسة تأثير العوامل المختلفة.

بدايةً، تم تحضير مادة الامتصاص (حبات الشيتوزان) وتميزت بالتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، والمسح المجهر الإلكتروني (SEM) وتم تحديد الوزن الجزيئي لآلفا كيتوزان بالريولوجيا التي تقدر بـ 19810 KDA ، وبالتالي فإن درجة نزع الأسيتيل 99%.

بعد ذلك، درسنا تأثير معاملات التشغيل (وقت التلامس، ودرجة الحموضة وكتلة المادة الماصة) على عملية الامتزاز والتي تُظهر أن حبات ألفا شيتوزان فعالة. مما سبق، تم التوصل إلى أن أقصى كمية ممتصة من النترات تتراوح بين 0.25 مجم / جم و 0.30 مجم / جم؛ المعلمات مثل الوقت 3 ساعات ودرجة الحموضة متعادلة (الرقم الهيدروجيني = 7). أظهرت نتائجنا فعالية المادة الماصة في نزع النترات من الماء وتأثير المتغيرات على قدرة الامتزاز.

الكلمات المفتاحية: نترات، حبات شيتوزان ألفا، إزالة، امتصاص.

Abstract

The application of materials extracted from biopolymers in wastewater treatment has recently received much attention. The objective of this work is to study the preparation and application of the beads of alpha-chitosan as an adsorbent for the elimination of nitrate as a pollutant generally present in water by adsorption and study of the influence of the various parameters.

Firstly, the preparation of adsorbent (the chitosan beads) was characterized by IR spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and the molecular weight of alpha-chitosan was determined with rheology which is estimated at 19810 KDA ($3.289 \cdot 10^{-14}$ mg), thus the degree of deacetylation is 99%.

Then, we studied the effect of operating parameters (contact time, pH and mass of the adsorbent) on the adsorption process and which show that alpha-chitosan beads are effective. Through the above, the maximum adsorbed amount of nitrate is between 0.25 mg / g and 0.30 mg / g; parameters like time is 3 hours and pH is neutral (pH = 7). Our results showed the effectiveness of the adsorbent on the denitrification of water and the influence of the parameters on the adsorption capacity.

Keywords: Nitrate, alpha-chitosan beads, elimination, adsorption

Résumé

L'application des matériaux extraits de biopolymères dans le traitement des eaux usées a récemment fait l'objet d'une grande attention. L'objectif de ce travail est d'étudier de préparation et l'application les billes de alpha-chitosane comme un adsorbant pour l'élimination le nitrate comme un polluant généralement présent dans l'eau par l'adsorption et étude de l'influence des différents paramètres.

Dans ce travail ont été réalisées au premier temps la préparation d'adsorbant (les billes de chitosane) a été caractérisé par la spectroscopie IR, la microscopie électronique à balayage (MEB) et le poids moléculaire du alpha-chitosane a été déterminé avec rhéologie qui est estimé 19810 KDA ($3.289 \cdot 10^{-14}$ mg) , ainsi le degré de désacétylation est de 99%.

Ensuite, on a étudié l'effet des paramètres opératoires (temps de contact, pH et la masse de l'adsorbant) sur le processus d'adsorption et qui montrent que les billes d'alpha-chitosane sont efficaces. La quantité maximale adsorbée du nitrate se situe entre 0,25 mg/g et 0,30 mg/g ; les paramètres comme le temps est 3 heures et le pH est neutre (pH=7). Nos résultats ont montré l'efficacité d'adsorbant sur la dénitrification des eaux et l'influence des paramètres sur la capacité d'adsorption.

Mots clés : Nitrate, billes d'alpha-chitosane, élimination, adsorption.

Sommaire

| | |
|---|----|
| Introduction générale..... | 1 |
| I.1. Généralité sur les nitrates..... | 4 |
| I.1.1 Définition et origine des nitrates..... | 4 |
| I.1.2. Les caractéristiques physico-chimiques du nitrate..... | 4 |
| I.1.3. Origines et sources de la pollution des nitrates..... | 4 |
| I.1.3.1. Les activités agricoles..... | 5 |
| I.1.3.2. Les eaux usées..... | 5 |
| I.1.4. Les effets des nitrates..... | 6 |
| I.1.4.1. Effets sur l'environnement..... | 6 |
| I.1.4.1.1. Eutrophisation..... | 6 |
| I.1.4.1.2. Les eaux naturelles..... | 6 |
| I.1.4.2. Effets sur la santé humaine..... | 7 |
| I.1.4.2.1. La méthémoglobine..... | 7 |
| I.1.4.2.2. Effets cancérigènes..... | 8 |
| I.1.5. Contamination des eaux par les nitrates en Algérie..... | 8 |
| I.1.6. Les normes des nitrates..... | 9 |
| I.2. Théorie de l'adsorption..... | 10 |
| I.2.1. Définition..... | 10 |
| I.2.2. Principe générale de l'adsorption..... | 10 |
| I.2.3. Caractéristiques de l'adsorption..... | 10 |
| I.2.4. Types d'adsorption..... | 11 |
| I.2.4.1. Adsorption physique..... | 11 |
| I.2.4.2. Adsorption chimique..... | 11 |
| I.2.5. Les liaisons adsorbat-adsorbant..... | 11 |
| I.2.6. Modélisation de l'équilibre d'adsorption..... | 12 |
| I.2.7. Classification des isothermes d'adsorption..... | 12 |
| I.2.8. Modèles d'isothermes..... | 13 |
| I.2.8.1. Isotherme de Langmuir..... | 13 |
| I.2.8.2. Isotherme de Freundlich..... | 14 |
| I.2.9. Cinétique d'adsorption..... | 14 |
| I.2.9.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption..... | 15 |
| I.2.9.1.1. Modèle pseudo-premier ordre..... | 15 |
| I.2.9.1.2. Modèle pseudo-second ordre..... | 16 |
| I.3. Situation des déchets marins dans le monde..... | 16 |
| I.4. Chitine et chitosane : extraction et caractérisation..... | 17 |
| I.4.1. Historique..... | 17 |
| I.4.2. La chitine..... | 18 |
| I.4.2.1. Définition et structure chimique..... | 18 |
| I.4.2.2. Sources de chitine..... | 18 |
| I.4.2.3. Morphologie de la chitine..... | 19 |
| I.4.2.4. Procédé d'extraction de la chitine..... | 20 |
| I.4.3. Le chitosane..... | 21 |
| I.4.3.1. Définition et structure chimique..... | 21 |
| I.4.3.2. Préparation du Chitosane à partir de la chitine (Processus de désacétylation)..... | 22 |
| I.4.3.3. Propriétés physico-chimiques du chitosane..... | 22 |
| I.4.3.3.1. Degré d'Acétylation (DA) ou le Degré de Désacétylation (DDA)..... | 22 |
| I.4.3.3.2. Masse moléculaire..... | 23 |

| | |
|--|----|
| I.4.3.3.3. Cristallinité..... | 24 |
| I.4.3.3.4. Solubilité..... | 24 |
| I.4.3.3.5. Polyélectrolyte en milieu acide..... | 24 |
| I.4.3.4. Gélification du chitosane..... | 25 |
| II.1. Matériel..... | 27 |
| II.2. Préparation des adsorbants..... | 27 |
| II.2.1. Préparation de la chitine..... | 27 |
| II.2.1.1. Déminéralisation..... | 28 |
| II.2.1.2. Déprotéinisation..... | 28 |
| II.2.1.3. Blanchiment..... | 28 |
| II.2.2. Préparation du chitosane par désacétylation de la chitine..... | 28 |
| II.2.3. Préparation des billes d'α-chitosane..... | 29 |
| II.3. Méthodes de caractérisations des adsorbants..... | 30 |
| II.3.1. Détermination du degré de désacétylation du chitosane par la spectroscopie infra - rouge (FTIR)..... | 30 |
| II.3.2. Détermination de point de charge nulle pH_{pzc} par titrage potentiométrique..... | 30 |
| II.3.3. Détermination du poids moléculaire par Rhéologie..... | 31 |
| II.3.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)..... | 32 |
| II.4. Méthodes de dosage des nitrates..... | 32 |
| II.5. Adsorption des nitrates sur les billes du chitosane..... | 32 |
| II.5.1. Préparation de la solution mère du nitrate..... | 32 |
| II.5.2. Préparation la solution fille des nitrates..... | 32 |
| II.5.3. Le mode opératoire des essais d'adsorption..... | 32 |
| II.5.3.1. Dosage des échantillons..... | 33 |
| III.1. Caractérisations des adsorbants (chitosane et les billes de chitosane)..... | 35 |
| III.1.1. Détermination du degré de désacétylation du chitosane par la spectroscopie infra - rouge (FTIR)..... | 35 |
| III.1.2. Détermination de point de charge nulle pH_{pzc} | 36 |
| III.1.3. Détermination du poids moléculaire par Rhéologie..... | 36 |
| III.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)..... | 37 |
| III.2. Influence des paramètres opératoire sur l'adsorption..... | 38 |
| III.2.1. Effet du temps à différents pH..... | 38 |
| III.2.2. Effet du pH..... | 40 |
| III.2.3. Capacité d'adsorption des billes de Chitosane..... | 41 |
| III.2.4. Effet de la masse de billes..... | 42 |
| Conclusion..... | 44 |
| Références bibliographiques..... | 45 |
| Annexe..... | 48 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure I.1 : Phénomène d'eutrophisation..... | 6 |
| Figure I.2 : Le métabolisme des nitrates..... | 7 |
| Figure I.3: Réduction de la méthémoglobinémie à l'hémoglobine..... | 8 |
| Figure I.4: Formation de nitrosamines à partir des nitrites et des amines dans le milieu acide de l'estomac..... | 8 |
| Figure I.5 : Terme de base pour l'adsorption..... | 10 |
| Figure I.6: Les quatre principaux types d'isothermes..... | 13 |
| Figure I.7: Structure chimique de la chitine..... | 18 |
| Figure I.8: Arrangement structural de la chitine..... | 19 |
| Figure I.9 : Procédés de fabrication chimique pour la chitine et chitosane..... | 20 |
| Figure I.10 : Structure chimique du chitosane..... | 21 |
| Figure I.11: Réaction chimique de désacétylation de la chitine (DA est le degré d'acétylation)..... | 22 |
| Figure I.12 : Les unités de répétitions structurales de la chitine et du chitosane..... | 23 |
| Figure II.1 : Le processus désacétylation..... | 29 |
| figure II.2 : Chitosane de crabe..... | 29 |
| Figure II.3 : Les billes du chitosane..... | 29 |
| Figure III.1: Spectre infra-rouge de chitosane..... | 35 |
| Figure III.2 : évaluation de la charge de surface en fonction du pH pour le chitosane..... | 36 |
| Figure III.3 : Micrographie MEB des billes de chitosane (a) et chitosane en poudre (b)..... | 37 |
| Figure III.4 : Effet de temps sur l'élimination des nitrates a pH=4 | 38 |
| Figure III.5 : Effet de temps sur l'élimination des nitrates a pH=7..... | 38 |
| Figure III.6 : Effet de temps sur l'élimination des nitrates a pH=10..... | 39 |
| Figure III.7 : influence de pH de l'adsorption de nitrates à 1h..... | 40 |
| Figure III.8 : influence de pH de l'adsorption de nitrates à 3h..... | 40 |
| Figure III.9: capacité d'adsorption du nitrate en fonction de temps..... | 41 |
| figure III.10 :Effet de la masse des billes d' α -chitosane sur l'élimination de nitrate (pH=7, pendent 3h)..... | 42 |
| figure III.11 :Capacité d'adsorption en fonction de la masse des billes d' α -chitosane (pH=7, pendent 3h)..... | 43 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau I.1 : Signification du facteur de séparation R_L | 13 |
| Tableau I.2: Sources potentielles de chitine..... | 18 |

Liste des abréviations

N₂: azote
NO₂⁻: azote en solution
(NH₃,NH₄⁺): azote ammoniacal
NO₂⁻: nitrites
NO₃⁻: nitrate
pK_a: constant de l'acidité
NO: l'oxyde nitrique
O₂: oxygène
mg/l: milligramme par liter
ml : millilitre
g : gramme
m: mètre
M : mol
[] : Concentration
λ : la longueur d'onde
Q: charge de surface
pH : potentiel Hydrogène
UV: ultraviolet
IR: infrarouge
pH_{pzc}: le point de charge nulle
MEB: microscopie électronique à balayage
OMS : Organisation Mondiale de la Sante
DBO : demande en oxygène
DDA: degré de dés-acétylation
DA: degré d'acétylation
MM: masse moléculaire
Q_t: quantité d'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant (mg.g⁻¹).
C₀ : concentration initiale en adsorbat (mg.l⁻¹).
C_t : concentration à l'équilibre.
V : volume de la solution contenant l'adsorbat.
m : masse de l'adsorbant.
q_{max} : la capacité ultime d'adsorption (mg.g⁻¹)
K_L : la constante d'équilibre d'adsorption
C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mg.l⁻¹)
R₁ : facteur de séparation ou paramètre d'équilibre,
K_f : constante d'adsorption de Freundlich
n : constante dépendant de la nature de l'adsorbat et de la température
K₁ : est la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo-premier ordre (min⁻¹)
q_e : est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g⁻¹)
q_t : est la capacité d'adsorption au temps t (mg.g⁻¹)
K₂ : est la constante de vitesse pour la cinétique du pseudo-second ordre (g.min⁻¹.mg⁻¹)

Introduction générale

Introduction générale

À travers les époques, la qualité de l'eau a permis d'assurer le bien-être de l'humain. De nos jours, les problèmes environnementaux sont associés à la capacité restreinte de l'écosphère d'absorber les effets de l'activité humaine. Ainsi, l'activité démographique humaine ne cessant de croître crée constamment une pression sur notre environnement. Plus la population se concentre sur un territoire, plus ce dernier est assujéti à recevoir de grandes charges de rejets dans la nature et plus précisément dans nos cours d'eau [1]. Les ressources en eau sont fortement polluées par plusieurs composés azotés tels que les nitrites, l'ammonium et les nitrates ce qui peut entraîner de graves problèmes [2]. Le problème actuel de l'excès de nitrate a suscité une attention considérable dans les eaux du monde entier. L'utilisation intensive d'engrais et le mauvais traitement des eaux usées des sites industriels étaient vraisemblablement responsables de la contamination par les nitrates [3].

Généralement, l'élimination des nitrates dissous de l'eau et des eaux usées a été possible par de nombreux processus physico-chimiques tels que l'échange d'ions, la précipitation chimique, l'électrocoagulation, le processus membranaire et la méthode d'adsorption ainsi que les processus biologiques. L'adsorption est l'une des techniques qui serait comparativement plus utile et économique pour l'élimination des nitrates. L'adsorption s'est avérée supérieure aux autres techniques de réutilisation de l'eau en terme de coût initial, de flexibilité et de simplicité de conception et de facilité d'utilisation [4]. Récemment, la recherche sur les types polymères naturels a eu plus d'attention en raison de leurs avantageuses caractéristiques concernant la compatibilité environnementale, la disponibilité, la source renouvelable et la non toxicité. La valorisation et l'exploitation des déchets d'industrie de la pêche principalement les produits chitineux, seraient aussi un moyen de réduction du volume des déchets et une mesure de protection de l'environnement aquatique. Ceci rentre dans le contexte mondial du développement durable.

L'alpha-chitosane est l'un des candidats les plus prometteurs. Ses propriétés uniques sont dues à la présence de groupes amines primaires. Vu sa biodégradabilité, sa biocompatibilité, sa propriété d'absorption, son aptitude à la floculation, sa nature polyélectrolytique et ses possibilités de régénération [5].

Le travail présenté dans ce mémoire a pour l'objectif l'étude de préparation et l'application des billes de l'alpha-chitosane comme un adsorbant à base des carapaces des crabes pour l'élimination du nitrate comme un polluant généralement présent dans l'eau par l'adsorption et l'étude de l'influence des différents paramètres.

Ce travail se présente en trois chapitres :

- Le premier chapitre relative à une synthèse bibliographique et comporte en premier lieu une vue générale des nitrates. Ensuite, une description générale des mécanismes d'adsorption comme une méthode pour l'élimination des nitrates dans les eaux. Ainsi que l'étude de la cinétique et isotherme de ce phénomène et aussi une vision globale sur la situation des déchets marins dans le monde, après une généralité sur les biopolymères. Il comporte par une étude sur la chitine et l'alpha-chitosane et en détaillant leurs structures, leurs propriétés physico-chimiques et leurs procédés d'extraction.
- Le second chapitre est consacré pour l'objectif de décrire les différents aspects pratiques et les principales techniques expérimentales utilisées au cours de notre étude.

- Le troisième chapitre est consacré aux résultats, discussions et interprétations obtenus.

En termine par une conclusion générale qui donnera un rappel sur l'objectif avec une présentation des principaux résultats et donner une proposition de quelques perspectives.

Chapitre I
Partie bibliographique

Introduction

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté en premier lieu une vue générale des nitrates, ses normes dans le monde et en Algérie et ses effets sur la santé humaine et sur son environnement. Ensuite, nous aborderons une description générale des mécanismes d'adsorption comme une méthode pour l'élimination des nitrates dans les eaux. Ainsi que l'étude de la cinétique et isotherme de cette phénomène.

A partir de ce chapitre nous allons présenter aussi une vision globale sur la situation des déchets marins dans le monde, après présente généralité sur les biopolymères. Il comporte par une étude sur la chitine et chitosane et en détaillant leurs structures, leurs propriétés physico-chimiques et leurs procédés d'extraction.

I.1. Généralité sur les nitrates

I.1.1 Définition et origine des nitrates

L'azote est un élément chimique très répandu dans la nature à l'état gazeux (N_2), il constitue environ 78% de l'atmosphère. C'est un élément essentiel de la matière vivante. Dans l'eau l'azote se trouve en solution sous forme combinée : (NO_2^-), azote ammoniacal (NH_3 , NH_4^+), azote organique. Les nitrates (NO_3^-), nitrites formes d'azote, qu'elles soient dans l'air, le sol ou l'eau [6].

Les nitrates représentent la forme oxydée finale de l'azote après l'étape de la nitratisation correspondant à la transformation des NO_2^- en NO_3^- . Les concentrations élevées de ce composé proviennent principalement du lessivage des sols agricoles (engrais), des rejets urbains et industriels [7].

I.1.2. Les caractéristiques physico-chimiques du nitrate

Les nitrates présentent certaines caractéristiques qui permettent de mieux comprendre la teneur importante dans les eaux :

- Les nitrates sont très solubles dans l'eau, donc très mobiles.
- La pénétration dans les sols est lente.
- La vitesse de migration est environ 1 m par an.
- Faible rétention par les particules du sol.
- Déplacement avec le flux d'eau.
- La teneur en nitrates dans les aquifères est influencée par les variations des apports, avec un retard correspondant au temps de transfert.
- L'entraînement des nitrates se fait par les pluies drainant c'est-à-dire celles qui tombent après que le déficit hydrique du sol, a été comblé. [8].
- Le nitrate est la base conjuguée de l'acide nitrique [$pK_a = -1,3$; 16].
- L'acide nitrique est principalement dissocié dans l'eau pour donner du NO_3^- et les ions nitrates forment des sels solubles dans l'eau avec la plupart des cations [9].

I.1.3. Origines et sources de la pollution des nitrates

En raison de la stabilité relative de l'ion nitrate, la plupart des substances azotées de l'environnement ont tendance à se transformer en cet ion. Par conséquent, toutes les sources d'azote (notamment l'azote organique, l'ammoniacque et les engrais) devraient être considérées comme des sources potentielles de nitrates. L'augmentation des teneurs des

composés azotés traduit une pollution de la ressource liée aux activités humaines .Celles-ci résulte de différentes sources : urbaines, agricoles ou industrielles.

I.1.3.1. Les activités agricoles

Sont la première origine des apports excédentaires en nitrates. On considère, en effet, qu'elles contribuent aux deux-tiers des apports en nitrates des eaux superficielles .Deux types d'activités agricoles sont principalement à l'origine de la pollution des ressources en eau par les nitrates :

➤ **L'élevage :**

Une trop forte concentration d'élevages peut provoquer la saturation de la capacité d'autoépuration du sol, qui ne peut assimiler tous les nitrates apportés par les déjections animales produites et épandues.

➤ **Les cultures intensives :**

Les quantités d'azote présentes naturellement dans le sol sont trop faibles pour alimenter les plantes dans le cas de cultures intensives. Ces dernières requièrent l'emploi d'engrais contenant de l'azote sous forme de nitrates, d'ammonium ou d'urée. Quelle que soit l'origine de l'azote apporté, l'ion nitrate est le produit final des transformations dans le sol. Un emploi trop massif d'engrais azotés par rapport aux besoins des plantes constitue alors une cause de pollution par les nitrates [10].

I.1.3.2. Les eaux usées

Une eau usée ou résiduaire est une eau issue des activités anthropiques (domestiques, industrielles, agricoles) qui a été dégradée après usage. Le rejet direct de ces eaux dans le milieu naturel représente la forme de pollution la plus dommageable pour l'ensemble des écosystèmes. Ces eaux transportent des concentrations élevées en matières polluantes (azote), ce qui détériore la qualité des eaux pour les milieux récepteurs (rivières, lac,...).

Suivant l'origine des substances polluantes, on peut classer ces eaux usées en 3 catégories :

➤ **Les eaux usées domestiques :** comme leur nom l'indique, elles résultent des activités humaines (les excréments humains, les eaux ménagères, etc...). Ces eaux sont généralement chargées en matière organique, azote et phosphore.

➤ **Les eaux usées industrielles :** Elles proviennent essentiellement des usines et des installations industrielles ; ces eaux peuvent contenir des éléments traces métalliques (As, Pb, Cr, etc. ...), des solvants, des colorants, etc...

➤ **Les eaux usées agricoles :** Elles proviennent du lessivage des terres cultivées et traitées avec des engrais et des pesticides, l'utilisation extensive de ces produits sont à l'origine de la présence des nitrates et des éléments traces métalliques (Zn, Cu, Pb,...) dans ces eaux [7].

I.1.4. Les effets des nitrates

I.1.4.1. Effets sur l'environnement

Plusieurs études et recherches ont confirmé que les activités agricoles avec des conditions bien spécifiques peuvent avoir une influence négative sur l'environnement. La pollution par les ions nitrate conduit à une modification de l'équilibre biologique des milieux aquatiques en provoquant des phénomènes d'eutrophisation des écosystèmes aquatiques, ainsi que des marées vertes qui représentent un type particulier d'eutrophisation marine côtière. Les phénomènes d'eutrophisation sont illustrés sur la figure I.1 [8].



Marrée vertes



Eutrophisation

Figure I.1 : Phénomène d'eutrophisation [3]

I.1.4.1.1. Eutrophisation

L'eutrophisation est une perturbation de l'équilibre biochimique et biologique des eaux. Elle se manifeste dans les lacs, les étangs, les retenues ou même les rivières à cours très lent et se caractérise par une diminution du taux d'oxygène dissous et une augmentation des concentrations de composés toxiques [10].

Lorsque les concentrations en azote et phosphore du milieu aquatique sont élevées, la production d'algues microscopiques (phytoplancton) et de végétaux fixés (macrophytes) est exacerbée. La quantité de matière organique présente dans le milieu aquatique s'accroît démesurément. A la mort de ces végétaux, la matière organique se décompose en consommant tout l'oxygène de la colonne d'eau, induisant ainsi l'anoxie du milieu aquatique. La plupart des animaux vivants dans ces milieux ne peuvent pas survivre dans une eau dépourvue d'oxygène.

Cette modification peut également conduire au développement de microorganismes pathogènes ou sécrétant des toxines et un deuxième effet, moins aisément quantifiable pour l'instant, est la participation des nitrates, via leur dénitrification, à la formation de gaz à effet de serre.

I.1.4.1.2. Les eaux naturelles

La pratique de l'irrigation et de l'usage d'intrants chimiques a eu des effets néfastes sur les ressources naturelles. Certains nombre de diagnostics font ressortir :

- La pollution des nappes profondes par les nitrates qui peuvent générer un problème de potabilité.
- La pollution des eaux de surface par les nitrates très dommageable pour la faune d'eau douce est en termes d'eutrophisation.
- La destruction d'écosystème [10].

I.1.4.2. Effets sur la santé humaine

Le principal risque pour la santé humaine associé à l'ingestion de nitrates est lié à la faculté de l'organisme humain de transformer les nitrates en nitrites. Cette réduction de NO_3^- en NO_2^- est le fait de bactéries ayant une activité nitrate réductase. Il ne semble pas exister d'études relatant un effet toxique chronique des nitrates qui ne soient pas lié aux effets des nitrites [11]. Ces derniers ne sont donc pas dangereux à dose physiologique tant qu'ils sont sous cette forme, mais ils ont une toxicité indirecte c'est-à-dire le danger vient des nitrites et autres composés formés à partir des nitrates qui ont une toxicité directe, ces dérivés reconnues comme pathogène sont issues d'une transformation en oxydes nitriques, qui peuvent réagir avec des thiols, des amides et amines formant ainsi des composés cancérigènes de forme N-nitrosé. La figure I.2 présentent les transformations des nitrates dans le corps humain [9].

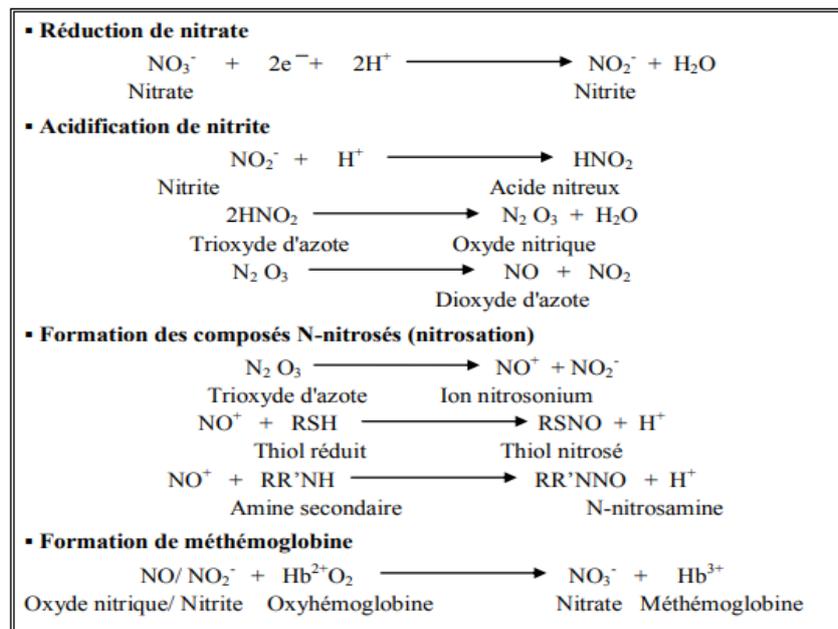


Figure I.2 : Le métabolisme des nitrates

I.1.4.2.1. La méthémoglobine

L'oxyde nitrique (NO) et les nitrites (NO_2^-) réagissent avec l'hémoglobine formant la méthémoglobine. La méthémoglobine entraîne la détérioration de la capacité des globules rouges à transporter l'oxygène (O_2) c'est ce qu'on appelle la méthémoglobinémie (Figure I.3) [9].

L'enfant développe alors une coloration bleue de la peau qui débute par les lèvres, puis les bouts des doigts, et peut éventuellement s'étendre à l'ensemble du corps. Chez l'adulte, ce risque est très faible car une enzyme réduit la méthémoglobine en hémoglobine. En revanche, cette enzyme n'est pas activée chez le nourrisson et ne devient fonctionnelle que vers trois à quatre mois [11].

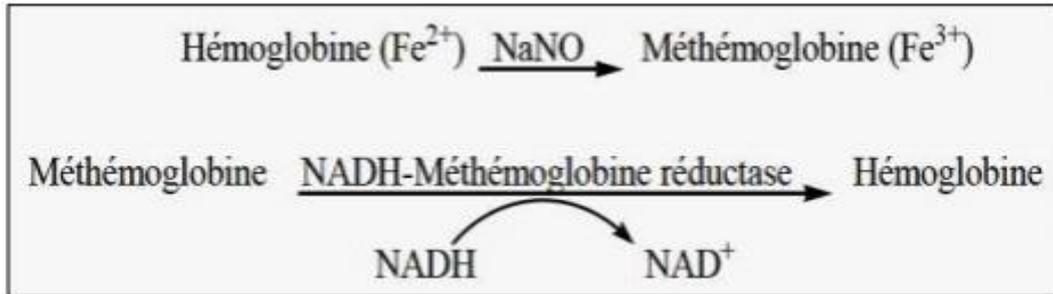


Figure I.3: Réduction de la méthémoglobinémie à l'hémoglobine [3]

I.1.4.2.2. Effets cancérogènes

Les nitrates sont susceptibles de présenter un risque lié à leur transformation en nitrites et éventuellement en nitrosamines dans le tractus digestif (figure I.4) [11].

Environ 80 % des nitrosamines étudiés sont reconnus comme cancérogènes chez plusieurs espèces animales et donc suspectés de l'être chez l'homme par extrapolation [5].

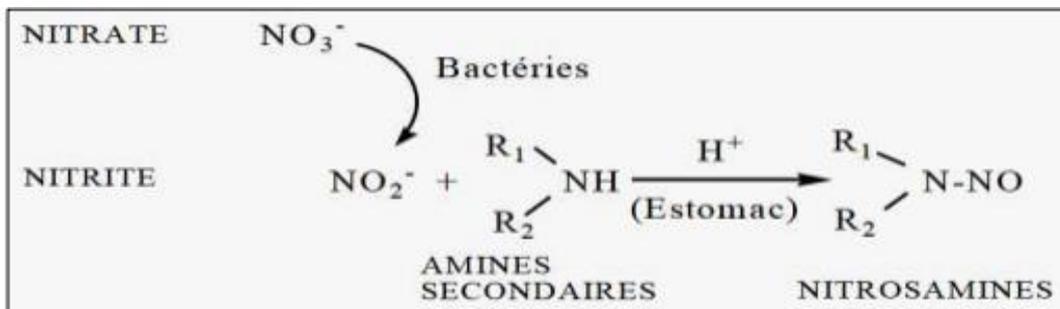


Figure I.4: Formation de nitrosamines à partir des nitrites et des amines dans le milieu acide de l'estomac.

I.1.5. Contamination des eaux par les nitrates en Algérie

En Algérie, les pratiques de fertilisation intense des sols dans quelques plaines agricoles et les rejets des eaux usées domestiques et industriels ont augmenté les concentrations des nitrates des eaux des nappes dans plusieurs régions, durant ces dernières années. Dans nombreuses enquêtes ont mis en évidence que la pollution par les nitrates des eaux souterraines a atteint un stade alarmant. Le programme de surveillance des eaux de sources et de puits, effectué par le laboratoire de chimie des eaux de l'A.N.R.H (Agence Nationale des Ressources Hydraulique) a montré la présence depuis 1994 d'une forte teneur en nitrates dans les eaux souterraines avec une concentration excédant largement la dose maximale de 50 mg/l [12].

- Les eaux souterraines du groupement urbain de Tlemcen contiennent des concentrations en nitrates dépassent les normes par endroit Par exemple au forage de Ain Defla la teneur en nitrates atteint 82mg/l. ces nitrates proviennent soit par la matière organique enfouie dans le sol (résidus des précédents récoltes, humus), soit par les engrais ou par les rejets domestiques et industriels. [13]
- La contamination a été constatée au niveau de la nappe superficielle de la plane d'Ain Djasser (Est algérien) et également au niveau de certains forages par des concentrations élevées en nitrates qui atteignent une valeur de 128 mg/l dans les eaux souterraines le suivi de la qualité chimique de quelques eaux de forage entre février et juin 2010 a pu montrer que les nitrates variaient entre 4,86 et 126,38 mg/l dans la région Sétif [11].
- Au cours de l'étude de la qualité de l'eau de la wilaya d'Oran, il a été constaté des concentrations élevées de nitrates dans les eaux de la nappe phréatique. Ces concentrations oscillent entre 60 et 70 mg/l respectivement pendant des mois de Mai et Avril (année 2001) [14].
- la pollution des eaux souterraines par les nitrates au niveau de la région d'El Ghrous (Biskra) ont mis en exergue que les eaux de la nappe du Miopliocène sont riches en cet élément chimique. Les concentrations déterminées sont de l'ordre de 148 mg/l. Ce qui indique une pollution des eaux par les nitrates ayant pour source probable la fertilisation. Sachant que les eaux de cette nappe sont peu profondes (30 à 100 m) et ne sont pas protégées par la pollution nitrique [11].

I.1.6. Les normes des nitrates

Au cours des dernières années, la réglementation environnementale pour les eaux de consommation est devenue stricte dans de nombreux pays. Nous citons quelques exemples pour les valeurs limites fixant les teneurs en nitrates dans les eaux :

- **Norme de l'OMS** : l'organisation mondiale de la santé a fixé 50 mg/l de nitrates comme valeur limite dans les eaux destinés à la consommation humaine [15].
- **Norme européenne** : la valeur guide maximale de la communauté européenne pour les teneurs en nitrates est de 50 mg/l, tandis que la valeur recommandé est de 25 mg/l [16].
- **Norme américaine et canadienne** : l'agence de protection de l'environnement des Etats-Unis et Santé Canada ont fixé la concentration maximale de nitrates de 45 mg/l [17].
- **Norme algérienne** : la norme algérienne recommande une valeur maximale de 50 mg/l de nitrates dans les eaux de boisson [18].

I.2. Théorie de l'adsorption

I.2.1. Définition

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé un adsorbé, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un adsorbant. Ce phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration à l'interface de deux phases (Gaze/liquide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide, gaze/solide). Le processus de transfert de phase est largement utilisé dans la pratique pour éliminer des substances de phases fluides (gaz ou liquides). Les polluants (des molécules ou des ions) des eaux à purifier, se fixent à la surface de l'adsorbant employé selon divers processus [11]. Les surfaces solides sont caractérisées par des sites actifs avec des énergies différentes, qui sont en mesure d'interagir avec des solutés dans la phase aqueuse adjacente [19].

I.2.2. Principe générale de l'adsorption

Dans la théorie de l'adsorption, le cœur du processus d'adsorption est généralement un milieu solide et poreux. Le solide qui fournit la surface absorbante est un matériau absorbant.

L'espèce qui sera adsorbée est appelée adsorbé. Ce phénomène entraîne une variation simultanée de la concentration de l'adsorbé dans la solution et celle à la surface du solide, ce qui est représenté sur la figure I.5.

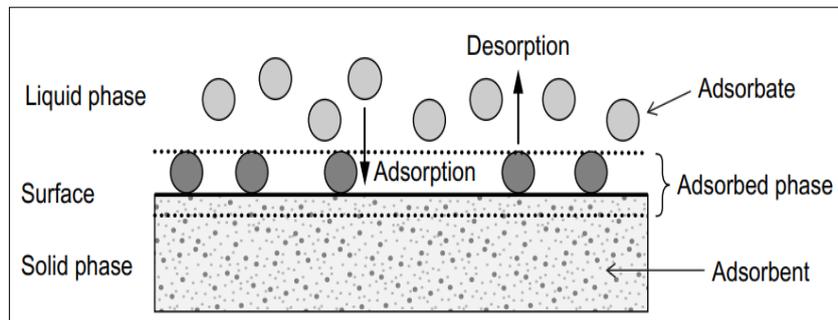


Figure I.5 : Terme de base pour l'adsorption

Dans la phase liquide, les propriétés (telles que la concentration, la température et le pH) peuvent être modifiées, dans le but de libérer les espèces adsorbées et de les transférer vers la phase liquide. Ce processus inverse est appelé absorption [19].

- ✓ En général, l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales : Les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption.
- ✓ Les vitesses d'adsorption obtenues par des études de la cinétique.
- ✓ Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et leur aptitude à repasser en solution (leur désorption) [20].

I.2.3. Caractéristiques de l'adsorption

L'adsorption d'un élément dissous dans l'eau dépend de la présence d'un champ de force à la surface d'une particule solide. Cette liaison à l'adsorbant entraîne des mécanismes et des

énergies complètement différents : liaisons covalentes, interactions électrostatiques et forces de van der Waals [21].

I.2.4. Types d'adsorption

Il existe deux grandes catégories d'adsorption (adsorption physique et adsorption chimique) selon la nature des forces de surface attractives [22]

I.2.4.1. Adsorption physique

Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation l'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van de Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadripôle pour les adsorbants ayant une structure ionique [21].

Ce processus résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface [23].

I.2.4.2. Adsorption chimique

Le processus 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) se déroule entre des composés ionisables et des groupements fonctionnels présents en bordure de microcristaux de graphite [24].

Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes et est irréversible. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat [6].

I.2.5. Les liaisons adsorbat-adsorbant

L'adsorption d'une substance est gouvernée par de multiples types d'interaction. Selon la nature des constituants de l'adsorbant et des molécules adsorbées, différents types de liaisons peuvent exister tels que :

- a. **Liaisons ioniques** : Lorsque les charges de la molécule adsorbée et de l'adsorbant sont de même signe, des ions compensateurs de charge opposée peuvent constituer des ponts ioniques entre les deux partenaires. Les énergies de liaison peuvent dépasser 200 kJ. mol⁻¹ [25].
- b. **Interactions hydrophobes** : Il s'agit d'interactions physiques dues à la nature hydrophobe de certains polluants organiques, non ionisables, peu polaires et peu hydrosolubles. L'adsorption par liaison hydrophobe est un mécanisme de partition des molécules organiques entre la phase aqueuse et la phase solide [21].
- c. **Liaisons hydrogènes** : Ces liaisons électrostatiques s'établissent entre les atomes possédant un ou plusieurs doublets électroniques libres (essentiellement l'oxygène, l'azote ou le soufre) et un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif (tel que N ou O). Elles peuvent se former soit avec les groupements chimiques de l'adsorbant,

soit indirectement sur l'adsorbant par l'intermédiaire de molécules d'eau présentes en surface. Les énergies de liaison mises en jeu sont comprises entre 2 et 63 kJ. mol⁻¹ [6].

- d. **Liaison covalentes** : Ces liaisons chimiques résultent d'interactions interatomiques entre des sites spécifiques du polluant organique et des sites spécifiques de l'adsorbant. Les liaisons caractérisées par des énergies de liaisons très élevées [25].
- e. **Liaison de London-van Der Waals** : Des interactions électrostatiques relativement faibles (inférieures à 100Kj.mol⁻¹).

I.2.6. Modélisation de l'équilibre d'adsorption

A un instant donné (t), si la concentration de la solution est Ct (mol/l), alors la quantité de soluté passant de la phase liquide vers le solide est donnée par la différence V (C₀- Ct) (mol). Si cette variation est due à l'adsorption, la quantité adsorbée (Qt) par unité de masse d'adsorbant à l'instant t et alors [6] :

$$Q_t = V \frac{(C_0 - C_t)}{m} \quad \text{(Equation I.1)}$$

Avec

Qt: quantité d'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant (mg.g⁻¹).

C₀ : concentration initiale en adsorbat (mg.l⁻¹).

Ct : concentration à l'équilibre.

V : volume de la solution contenant l'adsorbat.

m : masse de l'adsorbant.

I.2.7. Classification des isothermes d'adsorption

Basé sur la forme et la pente initiale de la courbe d'isotherme d'adsorption pour distinguer les différentes allures de celle-ci. Les travaux présentent une synthèse détaillée sur cette classification, dans laquelle quatre cas particuliers sont maintenant utilisés comme les principales formes de l'isotherme fréquemment observés (figure I.6) [27] [28]

La forme H, dite de (haute affinité).

- La forme L, dite de (Langmuir).
- La forme C, dite de (partition constante).
- La forme S, dite (sigmoïdale).

Les formes L et H, sont les plus courantes, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.

La forme H : est un cas particulier de la forme L, où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide

La forme L : correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand Ce tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante.

La forme S : présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée.

La forme C : est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport q_e / C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant. A de faibles concentrations de nombreux systèmes comportent de cette façon, surtout quand l'équation de Langmuir est un modèle approprié pour les processus de sorption [28] [29].

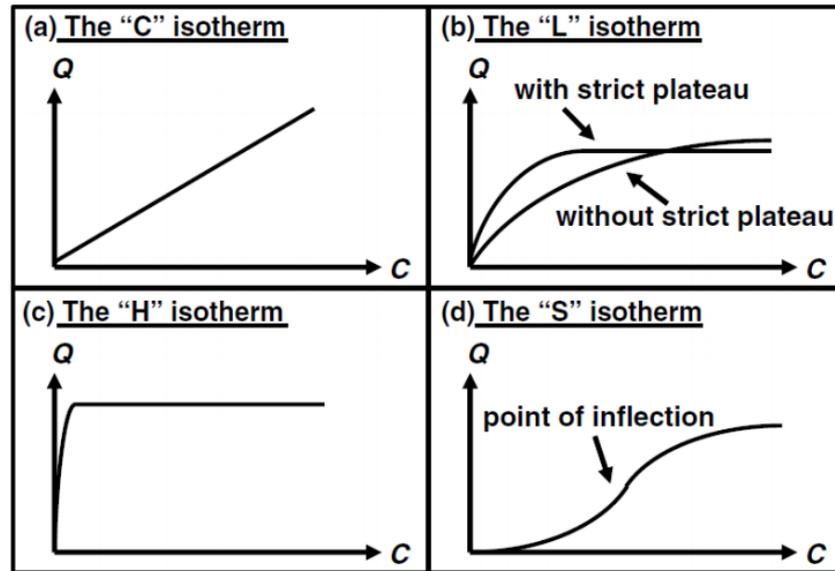


Figure I.6: Les quatre principaux types d'isothermes [22]

I.2.8. Modèles d'isothermes

Plusieurs modèles ont été développés afin d'étudier l'équilibre de l'adsorption. Ces lois s'appuient sur l'approche qui consiste à établir des isothermes d'adsorption décrivant la répartition de l'adsorbé entre le solvant et la phase solide à l'équilibre. Parmi ces modèles on peut distinguer [30].

I.2.8.1. Isotherme de Langmuir

L'équation de Langmuir est valable pour une adsorption en monocouche sur une surface avec un nombre fini de site identique. Elle s'exprime par [31] :

$$q_e = q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e / (1 + K_L C_e) \quad (\text{Equation I.2})$$

Avec :

q_{\max} : la capacité ultime d'adsorption ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

K_L : la constante d'équilibre d'adsorption

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

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante adimensionnelle appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, R_L

$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_0) \quad \text{(Equation I.3)}$$

Tableau I.1 : Signification du facteur de séparation R_L [31]

| Valeur de R_L | Type de l'isotherme |
|-----------------|---------------------|
| $R_L > 1$ | Défavorable |
| $R_L = 1$ | Linéaire |
| $0 < R_L < 1$ | Favorable |
| $R_L = 0$ | Irréversible |

I.2.8.2. Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich est un modèle empirique basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Elle est utilisée dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. L'isotherme est exprimée par l'équation :

$$q_e = K_F \cdot C^{1/n} \quad \text{(Equation I.4)}$$

L'équation peut être linéarisée comme suit :

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \cdot \ln C_e \quad \text{(Equation I.5)}$$

K_F ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/n}$) et n sont respectivement la constante d'adsorption de Freundlich et n une constante dépendant de la nature de l'adsorbant et de la température dont la valeur est encadrée selon $0,3 < n < 0,5$ pour une bonne vérification du modèle [31].

I.2.9. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique permet de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption en fonction de l'adsorbant utilisé à des conditions opératoires déterminées [32], et de déduire les caractéristiques énergétiques des déplacements moléculaires et les réactions à proximité ou sur la surface de l'adsorbant [26].

La cinétique d'adsorption d'une molécule sur un solide dépend de plusieurs étapes. Tout d'abord, la molécule diffuse dans la phase liquide, jusqu'à atteindre l'adsorbant ; il s'agit du transport externe. Ensuite, l'adsorbant doit diffuser à l'intérieur des pores. Selon [33], la diffusion dans les macropores n'est pas influencée par la surface de l'adsorbant, alors que la diffusion dans les micropores, ou dans un gel, se produit sous l'influence de la surface. Une fois que l'adsorbant a diffusé jusqu'au site, la réaction molécule-solide, ou l'adsorption à proprement parler, est la dernière étape.

Les mécanismes d'adsorption dépendent de l'interaction adsorbant-adsorbant et les conditions du système. Il est donc impossible de classer ces mécanismes par le type du soluté.

Cependant, une analyse plus approfondie de ces données et des systèmes sont nécessaires pour comprendre et prévoir la diffusion, et les mécanismes de transport cinétiques qui contrôlent leurs taux d'absorption [34].

I.2.9.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour prédire le temps pour atteindre l'état d'équilibre de l'adsorption et de mettre en place le mécanisme de la réaction, une connaissance des équations de vitesse pour expliquer le système réactionnel est nécessaire [34].

En effet, plusieurs modèles cinétiques sont utilisés afin de décrire le mécanisme de transport de l'adsorbat à l'intérieur des particules de l'adsorbant. Ils permettent aussi de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité maximale adsorbée à l'équilibre.

Ces modèles sont dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant. Trois cas peuvent se présenter [35]. Le matériau solide adsorbant est non poreux et il y'aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles.

- Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbants ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.
- Le matériau poreux est complexe avec des pores de tailles différentes (micro-méso-macropores), la vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection-dispersion dans les méso et les macropores.

Parmi les plus connus dans la littérature, nous allons citer quelque modèle cinétique lors de notre travail : le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre,

I.2.9.1.1. Modèle pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre ou modèle de Lagergren [36] a été établi pour l'adsorption en phase liquide. Il s'applique dans plusieurs systèmes liquide-solide, et suggère que la sorption à un instant (t) est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la quantité (q_t) adsorbée à cet instant [20] [32], il n'est applicable que dans les premières minutes du phénomène d'adsorption et suggère que l'adsorption est réversible. Suivant ce modèle, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. Ce modèle s'exprime selon la forme différentielle suivante : [34]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{(Equation I.6)}$$

Avec:

K_1 : est la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo-premier ordre (min^{-1})

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

q_t : est la capacité d'adsorption au temps t (mg.g^{-1})

L'intégration de l'équation (I.6) pour les conditions aux limites : ($q_t=0$ à $t=0$, $q_t=q$ à $t=t$), nous donne l'équation (I.7) :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (\text{Equation I.7})$$

Les paramètres cinétiques de ce modèle peuvent être en traçant la droite:

$\text{Log}(q_e - q_t) = f(t)$, avec $-\frac{k_1}{2.303}$ est la pente de cette droite.

I.2.9.1.2. Modèle pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre est fréquemment utilisé en adsorption. Ce modèle a été appliqué dans l'adsorption sur charbon actif, des argiles ou d'autres adsorbants. Selon [34]

Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes

- L'adsorption se déroule sur des sites localisés et il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées,
- La vitesse de désorption est négligeable devant celle d'adsorption,
- Le maximum d'adsorption correspond à la formation d'une monocouche d'adsorbats sur la surface de l'adsorbant.

Dans ce cas, la cinétique de la chimisorption pseudo-second ordre peut être exprimée comme

Suit: [37]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t) \quad (\text{Equation I.8})$$

K_2 : est la constante de vitesse pour la cinétique du pseudo-second ordre ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$)

En intégrant l'équation (I.8) entre les instants initiaux (à $t=0$, $q_t=0$) et finaux, on obtient la relation suivante :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Equation I.9})$$

Les paramètres cinétiques du modèle, notamment la constante de vitesse k_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), peuvent être obtenues en représentant la droite :

$\frac{t}{qt} = f(t)$, avec $\frac{1}{q_e}$ est la pente de cette droite.

I.3. Situation des déchets marins dans le monde

La pêche marine génère une grande quantité de déchets. Approximativement 30% de la production de la pêche industrielle n'est pas valorisée. [38]

Environ 70% de la pêche marine est utilisée pour les l'industrie alimentaire, ce qui en résulte une quantité considérable de déchets. Les rejets dépassent 20 millions de tonnes par an, qui est l'équivalent de 25% de la production annuelle totale. Pour les crustacés, les déchets représentent environ 45% en poids des coquilles, têtes jeté et thorax.

En raison de leur nature hautement périssable, ces déchets chitineux sont considérés comme dangereux une fois disposés dans la nature. Dans la mer, les déchets chitineux conduit rapidement à l'eutrophisation et peut fortement augmenter la demande en oxygène (DBO). Tandis que sur terre, ces déchets sont rapidement colonisés par des organismes et des agents pathogènes provoquant des altérations environnementales. La production mondiale de la chitine a été estimée à environ 10^{11} tonnes par an, ce qui en fait l'un des composés les plus abondants sur la Terre dont la moitié représente des déchets [5].

Il faut noter que les déchets des industries de la pêche s'ils ne sont pas utilisés sont rejetés en mer et posent d'importants problèmes de pollution. Il est donc important de valoriser ces (co-produits) [39].

I.4. Chitine et chitosane : extraction et caractérisation

I.4.1. Historique

La chitine a été découverte en 1811 par le français H. Braconnot, qui a isolé un résidu impur à partir des parois cellulaires des champignons. Il appela cette substance «fungine». En 1823, Odier a extrait un composé similaire, en traitant une cuticule de coléoptère par de la potasse à chaud, il a obtenu un produit insoluble qu'il nomma chitine (mot grec "kitos" qui signifie l'enveloppe). Odier fut intrigué par le fait que les insectes et les champignons possédaient le même composant structural. En 1859, Rouget remarqua que la chitine modifiée, préparé à partir de chitine traité par de la potasse à chaud, était soluble dans des solutions aqueuses acides. Le nom chitosane a été introduit pour la première fois en 1894 par Hoppe-Seyler mais la découverte du chitosane est néanmoins attribuée à Rouget. Bien que la chitine et le chitosane soient connus depuis le 18^{ème}, les recherches ont réellement commencé à partir des années 1930 [39].

Entre 1930 et 1940, ces biopolymères (chitine et α -chitosane) ont suscité beaucoup d'intérêt dans le monde oriental, principalement, pour l'application dans le domaine médical et la purification de l'eau [40].

Cependant, les recherches ont véritablement démarrée après la seconde guerre mondiale pour s'amplifier à partir des années 1970. La chitine et le chitosane ont commencé à susciter un réel intérêt en raison notamment des grandes quantités de déchets que produisaient les conserveries de crustacés.

Les gouvernements, notamment américain et japonais ont alors cherché à valoriser ces déchets et ont lancé les premiers programmes de recherches. Le premier Congrès International a eu lieu en 1977 à Boston aux USA. La 10^{ème} conférence internationale sur la chitine et le chitosane qui s'est tenue en septembre 2006 à Montpellier (France) a montré l'importance de

la communauté scientifique travaillant sur le chitosane à travers le monde .La dernière conférence a eu lieu à Venise en 2009 [39].

I.4.2. La chitine

I.4.2.1. Définition et structure chimique

La chitine est un polymère linéaire qui a une structure similaire à la cellulose, mais c'est un aminopolysaccharide ayant des groupements acétamide en position C-2 à la place des hydroxyyles. Sa structure chimique est un enchainement d'unités monomères N-acétyl- β -glucosamine reliées par une liaison glycosidique β -(1 \rightarrow 4) [39].

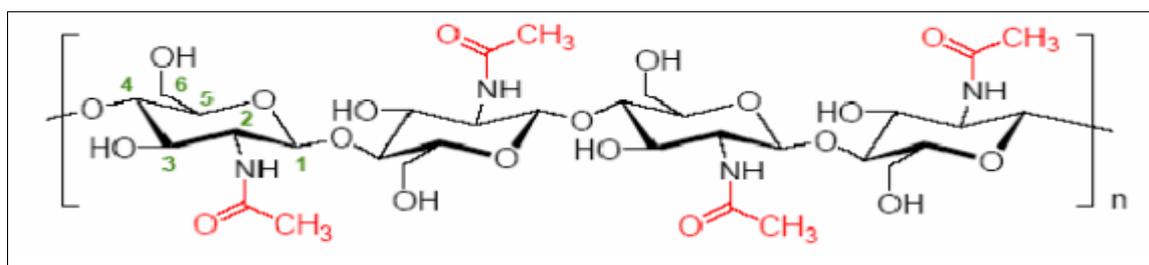


Figure I.7: Structure chimique de la chitine [42]

I.4.2.2. Sources de chitine

La chitine est le deuxième composant très abondant dans la nature après la cellulose, elle n'existe que sous la forme de complexe avec des protéines et des minéraux. Ce biopolymère est présente principalement dans l'exosquelette des arthropodes (crustacés), l'endosquelette des céphalopodes (calamars) et les cuticules des insectes. La chitine se trouve dans la paroi de la plupart des champignons et de certaines algues, levures et bactéries. En plus de son rôle dans le maintien de la rigidité de la cellule, elle contribue au contrôle de la pression osmotique. [40]

Bien que les sources potentielles de chitine soient très nombreuses, le tableau I.2 et I.3 donne les principales sources de chitine.

Tableau I.2: Sources potentielles de chitine [43]

| Source de la chitine | Teneur en chitine % |
|---|---------------------|
| Bernacle (<i>Lepas anatifera</i>) | 7 |
| Crabe marbré (<i>Grapsus marmoratus</i>) | 10 |
| Crabe rouge (<i>Portunus puber</i>) | 10 |
| Crabe araignée (<i>Maia squinado</i>) | 16 |
| Homard (<i>Homarus vulgaris</i>) | 17 |
| Homard sauterelle (<i>Scyllarus arctus</i>) | 25 |
| Langouste (<i>Palinurus vulgaris</i>) | 32 |
| Ecrevisse (<i>Astacus fluviatilis</i>) | 36 |
| Crevette (<i>Palaemon fabricius</i>) | 22 |
| Seiche (<i>Sepia officinalis</i>) | 20 |
| Calamar (<i>Ioligo vulgaris</i>) | 40 |

I.4.2.3. Morphologie de la chitine

La chitine se présente sous la forme de deux polymorphes à l'état solide désignées par α et β qui diffèrent par leur degré d'hydratation, la taille de cellule unitaire et le nombre de chitine [43].

α -chitine qui est la plus stable et la plus abondante, elle existe principalement dans les exosquelettes des crevettes et des crabes [39]

Ses chaînes macromoléculaires peuvent être disposées dans une structure cristalline étroitement compactée de feuilles antiparallèles et de vastes liaisons hydrogène intermoléculaire. La structure est résumée à la figure I.8 [43].

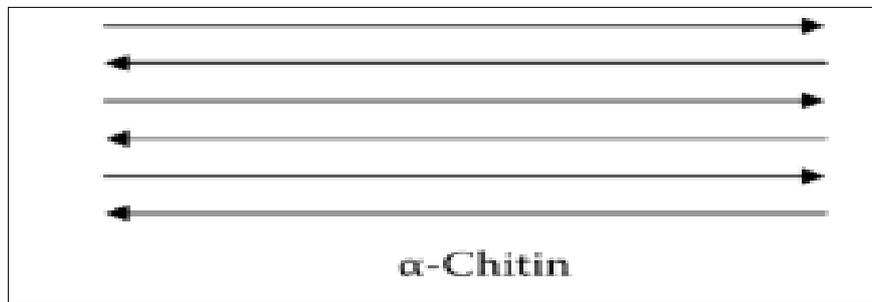


Figure I.8: Arrangement structurel de la chitine

I.4.2.4. Procédé d'extraction de la chitine

Les principales sources de matières premières pour la production de chitine sont les cuticules de divers crustacés, principalement les crabes et les crevettes. Ainsi, l'isolement de la chitine à partir de crustacés nécessite l'élimination des deux principaux constituants de la coquille : les protéines par déprotéinisation et le carbonate de calcium inorganique par déminéralisation, ainsi que de petites quantités de pigments et de lipides qui sont généralement éliminés lors des deux étapes précédentes. Dans certains cas, une étape supplémentaire de décoloration est appliquée pour éliminer les pigments résiduels [44].

De nombreuses méthodes ont été proposées et utilisées au cours des années pour préparer de la chitine pure, parmi ces méthodes, le traitement chimique est le plus utilisé. Alors, l'isolement de la chitine à partir des déchets de crustacés comprend trois étapes : la déminéralisation, la déprotéinisation et la décoloration (blanchiment) après la chitine est ensuite désacétylée (DA) pour fabriquer le chitosane. Une représentation des procédés industriels actuels de la chitine et sa transformation en chitosane est résumée à la figure I.9. [43].

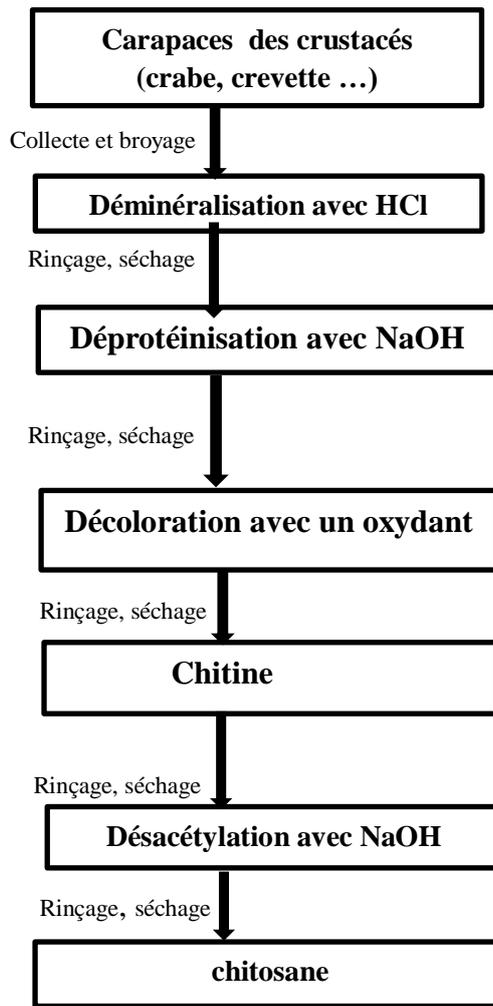


Figure I.9 : Procédés de fabrication chimique pour la chitine et chitosane

a. Déminéralisation

La déminéralisation consiste à éliminer les minéraux, principalement le carbonate de calcium. Elle est généralement réalisée par traitement acide à l'aide de (HCl, HNO₃, H₂SO₄, CH₃COOH) mais l'acide le plus fréquemment utilisée est l'acide chlorhydrique (HCl) sous agitation à la température ambiante.

b. Déprotéinisation

A l'état naturel, la chitine se présente en association avec les protéines (Chitinoprotéine). Les protéines sont éliminées par un traitement basique en utilisant, en général, des solutions à base de (NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, KOH, K₂CO₃, Ca(OH)₂, CaSO₃). Hydroxyde de sodium (NaOH) est le réactif préférentiel pour dissoudre les protéines et il est appliqué à une concentration allant de 0.1 à 5 M à une température variable (jusqu'à 160 C°) et une durée de traitement de quelques minutes à quelques jours.

c. Blanchiment

Pour l'application industrielle, la chitine obtenue à partir de ressources crustacées doit être décolorés après le traitement acide et alcalin. Le pigment dans les carapaces de crustacées forme un complexe avec la chitine. Le blanchiment est souvent réalisé par un traitement avec des agents oxydants (KMnO_4 , NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ou H_2O_2). Ce traitement peut éliminer des traces de pigments résiduels [45].

I.4.3. Le chitosane

I.4.3.1. Définition et structure chimique

Le chitosane dérivé désacétylé de la chitine, est un copolymère linéaire β - (1→4) de N-acétyl D-glucosamines et de D-glucosamines. Il est obtenu après désacétylation de la chitine [46]. C'est un polysaccharide cationique de glucosamine partiellement acétylé. Cette macromolécule est obtenue par N-désacétylation d'un des polymères naturels les plus abondants, la chitine extraite des carapaces de crustacés tels que les crabes et les crevettes. La figure I.10 représente la structure chimique de chitosane [41]

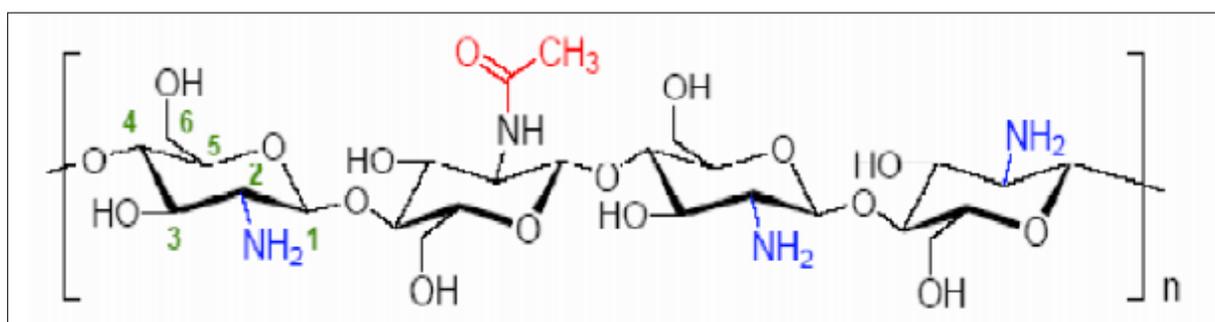


Figure I.10 : Structure chimique du chitosane

I.4.3.2. Préparation du Chitosane à partir de la chitine (Processus de désacétylation)

La désacétylation signifie l'hydrolyse des groupements acétyles présents dans la chitine pour avoir des groupes amines. D'habitude, la chitine est partiellement désacétylée par N-désacétylation alcalines [41].

La désacétylation est généralement effectuée par le traitement avec l'hydroxyde de sodium ou de potassium concentré (40-50 %) à une température $\geq 100\text{ C}^\circ$, pendant au moins 30 minutes pour enlever certains ou tous les groupements acétyles de la chitine [45]. Comme a montré figure I.11 [38].

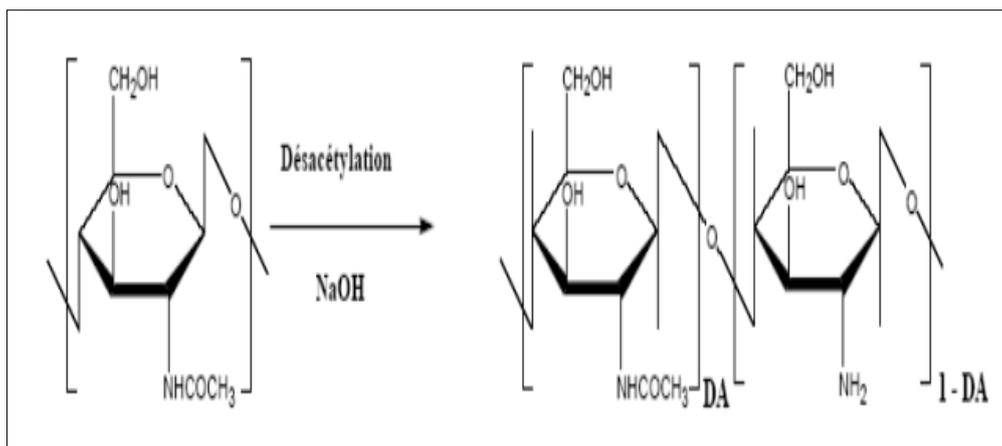


Figure I.11: Réaction chimique de désacétylation de la chitine (DA est le degré d'acétylation)

Le rendement de désacétylation et la qualité du chitosane varient selon l'origine de la matière première utilisée (crevettes, crabes...) et de la procédure d'extraction (la température, la durée, la concentration d'alcalin, les traitements préalables pour l'obtention de la chitine, l'atmosphère (air ou azote), la quantité de chitine par rapport à la solution alcaline, la densité de la chitine et la taille des particules) [5]. L'objectif idéal de désacétylation est de préparer un chitosane qui est non dégradé et parfaitement soluble dans l'acide dilué. Suggèrent un procédé de désacétylation de la chitine en milieu sodique concentré en présence de solvants miscibles à l'eau tels que le 2-propanol ou l'acétone [45].

I.4.3.3. Propriétés physico-chimiques du α -chitosane

Le terme chitosane est donné à tout copolymère dont le DA est inférieur à 50%. Ainsi, chaque lot est caractérisé par la fraction de groupement N-acétamide résiduels (DA) ou par la quantité relative de groupements acétylés retirés à macromolécule de chitine lors de sa préparation (DD). Les propriétés du chitosane seront donc dépendantes du DD et de la MM [40].

I.4.3.3.1. Degré d'Acétylation (DA) ou le Degré de Désacétylation (DDA)

La chitine et le 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. Le degré d'acétylation représente le taux de groupe acétylé par rapport au groupe non acétylé (figure I.12) [41].

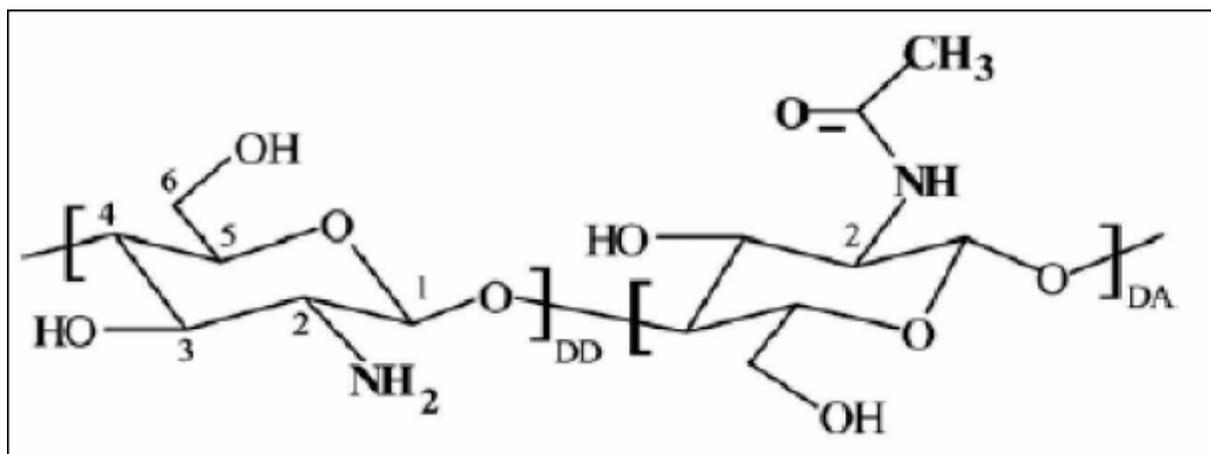


Figure I.12 : Les unités de répétitions structurales de la chitine et du chitosane.

DA et DDA sont reliés par l'équation :

$$DDA = 1 - DA \quad \text{(Equation I.10)}$$

La méthode la plus fréquemment utilisée pour l'estimation du DDA du chitosane est la spectroscopie Infra-rouge proposée pour la première fois par Moore et Roberts en 1980 [5].

Le paramètre DDA est extrêmement important car il influence les propriétés des chaînes macromoléculaires des polymères et leur comportement en solution, à savoir : la solubilité du α -chitosane, la flexibilité des chaînes macromoléculaires, la conformation du polymère et donc la viscosité des solutions [39].

Lorsque le degré d'acétylation est peu élevé, c'est-à-dire lorsque les groupements amine sont en petite quantité, le chitosane est peu soluble. En général, on utilise du chitosane avec un degré de désacétylation supérieur à 70% pour favoriser la solubilité du chitosane [47].

I.4.3.3.2. Masse moléculaire

La seconde caractérisation importante est la masse moléculaire (MM), elle affecte la solubilité du α -chitosane et ses propriétés rhéologiques notamment sa viscosité. Elle peut également influencer significativement sur les propriétés du polymère en solution, comme le paramètre DDA. Par exemple, la viscosité élevée de la solution peut limiter la possibilité de manipuler des solutions concentrées et d'obtenir des matériaux à forte densité en chitosane. Il s'agit alors de réaliser un compromis entre la rigidité du système (favorisée par des chitosanes de haute masse) et les propriétés rhéologiques de la solution (manipulation plus aisée pour des polymères de faible masse).

La détermination de la MM qui nécessite la mise en solution du polymère, peut se faire par des mesures viscosimétriques ou par chromatographie par perméation de gel (chromatographie d'exclusion stérique) [39].

Les valeurs expérimentales des paramètres K et une viscosité intrinsèque relative et poids moléculaire M pour la chitine dans plusieurs solvants selon l'équation de Mark-Houwink [4]

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad \text{(Equation I.11)}$$

Avec

$[\eta]$: la viscosité intrinsèque.

M : le poids moléculaire moyen du polymère.

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

I.4.3.3.3. Cristallinité

La cristallinité est un paramètre important car elle contrôle un certain nombre de propriétés comme l'accessibilité des sites internes dans les chaînes macromoléculaires, les propriétés de gonflement dans l'eau ou encore les propriétés diffusionnelles. La cristallinité est en générale déterminée par des mesures de diffraction de rayons X et elle peut être également mesurée par spectrométrie infrarouge.

Le chitosane est également une substance semi-cristalline. Il cristallise dans le système orthorhombique et deux types de produits sont connus : le chitosane I (faible DDA, sous forme de sel) est plus désordonné que le chitosane II (fort DDA, forme amine libre) [39]

I.4.3.3.4. Solubilité

La solubilité est un paramètre très difficile à contrôler : elle est liée au DDA, à la concentration ionique, au PH, à la nature de l'acide utilisé pour la protonation et à la distribution des groupes acétyles le long de la chaîne, comme ainsi que les conditions d'isolement et de séchage du polysaccharide [48].

Le chitosane est insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines concentrés ou diluées .Il est également insoluble dans les solvants purs et les acides concentrés, en raison de l'impossibilité d'hydrater le matériau. Le chitosane est soluble en milieux aqueux acide grâce à la protonation de ses fonctions amines et dans les pluparts des solutions organiques acides. L'acide le plus utilisé pour préparer une solution de chitosane est l'acide acétique dilué (0.11%) [39].

I.4.3.3.5. Polyélectrolyte en milieu acide

Le chitosane est l'un des rares polyélectrolytes naturels cationiques et il est une base faible de pKa voisin de 6,3-6,7. Il se dissout donc en milieu acide par protonation des fonctions amine présentes sur les macromolécules. Le pKa du chitosane dépend plus particulièrement du degré de neutralisation des groupes NH_3^+ . En générale, la valeur du pKa augmente quand le DDA diminue [39].

I.4.3.4. Gélification d' α -chitosane

L' α -chitosane c'est un matériau pouvant être modifié facilement, il offre la possibilité de produire différentes formes physiques comme des billes (hydrogels). La présence d'interactions liés aux liaisons hydrogène et d'interactions hydrophobes liées à la présence des groupements acétyle conduit à ce que les solutions d' α -chitosane et de concentration de polymère présentent un comportement de type gel ou hydrogel [39]. L'hydrogel est un type particulier de gel constitué d'un réseau tridimensionnel de polymères hydrophiles dans lequel le solvant de gonflement est l'eau. Sa principale caractéristique est sa capacité à gonfler en présence d'eau et à se contracter lorsque celle-ci s'évapore. Suivant la nature des interactions mises en œuvre dans le réseau, on distingue l'hydrogel « chimique » et les hydrogels « physiques ». Le gel « chimique » est dû à la formation des liaisons covalentes qui peuvent être obtenues par réticulation des polymères. Alors que dans le cas d'un gel « physique », les chaînes sont liées par des liaisons ioniques, hydrogène, et/ou des interactions dipolaires. L' α -chitosane à la capacité de former des hydrogels, il est très réactif grâce à ses nombreux groupements amine et hydroxyle [47].

Chapitre II

Partie expérimentale

Introduction

Le présent chapitre a pour objectif de décrire les différents aspects pratiques et les principales techniques expérimentales utilisées au cours de notre étude. Pour cela, nous donnons tout d'abord un aperçu sur l'ensemble des réactifs, produits et différents matériels utilisés. Puis, nous avons procédé à l'extraction de la chitine et d' α -chitosane par la suite nous sommes passés à la préparation des billes d' α -chitosane.

On va décrire également les caractéristiques physicochimiques des billes et d' α -chitosane, telles que la détermination de son poids moléculaire, son degré de désacétylation et son point de charge nulle. En se basant sur les techniques d'analyses que nous avons réalisées dans cette étude de la spectroscopie IR, microscopie électronique à balayage (MEB). La dernière partie de ce chapitre, nous allons décrire les méthodes de dosage adoptées et le mode opératoire des essais d'adsorption.

II.1. Matériel

- Des matériaux d'origine naturels à savoir la chitine et l' α -chitosane issu des carapaces de crabes.
- L'Hydroxyde de sodium (NaOH).
- L'Acide Chlorhydrique (HCl).
- L'Acétone.
- L'Acide acétique (CH_3COOH).
- Salicylate de sodium.
- Tartrate double de sodium et potassium.
- Nitrate de potassium (KNO_3).
- Acide sulfurique.

➤ Appareillage

- Un agitateur magnétique
- Une étuve de marque WST 5020
- Une balance analytique
- Un réfrigérateur
- pH-mètre
- secoueur.
- spectrophotomètre UV-visible
- spectroscopie Infra-rouge.

II.2. Préparation des adsorbants

II.2.1. Préparation de la chitine

Dans le but d'obtenir de la chitine brute on procède à l'extraction de la chitine à partir des carapaces de crabes cette opération se déroule en trois étapes : une déminéralisation, une déprotéinisation et un blanchiment

II.2.1.1. Déminéralisation

Cette étape est réalisée avec HCl afin d'éliminer les sels minéraux on procède comme suit :

- Mélanger une quantité des carapaces de crabes broyé à un volume d'une solution d'acide chlorhydrique HCl 2,5 % dans un rapport (1/10) (poids du solide : volume du solvant) c'est-à-dire 1g de carapaces en poudre pour 10 ml de HCl.
- Le mélange est soumis à une agitation pendant 2 heures à la température ambiante.
- La solution a été filtré puis lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre (PH=7).
- Le substrat est séché dans une étuve puis pesé la quantité de carapace obtenue.

II.2.1.2. Déprotéinisation

Cette étape est réalisée pour éliminer les protéines et fait comme suit :

- La quantité de carapace obtenue est trempée dans une solution d'hydroxyde de sodium NaOH 1% dans un rapport (1/10) (poids du solide : volume du solvant).
- On a agité la solution à une température $T=65\text{ C}^\circ$ pendant une heure.
- La solution est ensuite filtrée puis lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre (PH=7)
- Le substrat est séché dans une étuve puis pesé la quantité obtenue.

II.2.1.3. Blanchiment

La quantité de chitine obtenue après la déminéralisation et la déprotéinisation de la carapace doit être décolorée, pour éliminer les pigments qui sont liés à la chitine selon les étapes suivantes :

- La quantité de chitine déprotéinée obtenue est trempée dans l'acétone (1/10) pendant 2 heures.
- La chitine blanchie est ensuite filtrée puis rincé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre (PH=7)
- Enfin, sécher la chitine à l'étuve puis peser sa masse obtenue.

II.2.2. Préparation du chitosane par désacétylation de la chitine

Cette étape est effectuée par le traitement suivant :

- Nous avons traité la chitine obtenue avec une solution d'hydroxyde de sodium NaOH 80% en masse dans un rapport (1/100) (poids du solide : volume du solvant).

Le mélange est soumis à une agitation.

- Le produit obtenu est filtré puis lavé plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à pH neutre (PH=7).
- On a séché le substrat à l'étuve puis pesé la quantité de chitosane obtenu.



Figure II.1 : Le processus désacétylation



figure II.2 : Chitosane de crabe

II.2.3. Préparation des billes d' α -chitosane

Les billes d' α -chitosane sont préparées selon les étapes suivantes :

a. Gélification

- Pour préparer le gel d' α -chitosane nous avons dissous une quantité d' α -chitosane poudre dans une solution d'acide acétique à 1% (v/v).
- On a agité la solution jusqu'à obtention d'un gel.

b. Formation des billes d' α -chitosane

- Nous avons versé le mélange goutte à goutte par une pompe péristaltique dans une solution de NaOH (1M).
- Les billes obtenues sont laissées reposer dans la solution au réfrigérateur toute la nuit.
- Les billes ont été filtré puis lavé plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à pH neutre (PH=7) ; ils sont ensuite séchés à l'air libre.



Figure II.3 : Les billes d' α -chitosane

II.3. Méthodes de caractérisations des adsorbants:

II.3.1. Détermination du degré de désacétylation du chitosane par la spectroscopie infra-rouge (FTIR)

La spectroscopie Infra-Rouge est utilisée pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de figurer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquences bien déterminées.

Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires pour une fréquence bien déterminée. Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois régions :

- proche infrarouge : $\lambda = 0,8$ à $2,5$ mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}).
- moyen infrarouge : $\lambda = 2,5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).
- lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une spectroscopie Infra-Rouge au laboratoire de méthodes physique d'analyse. Le spectre obtenu a été enregistré entre 4000 et 500 cm^{-1} .

Le degré d'acétylation (DA) est déterminé en utilisant la formule :

$$\text{DA} = 31.92 (A_{1320}/A_{1420}) - 12.20 \quad r=0.99 \quad \text{(Equation.II.1)}$$

$$\text{DDA}\% = 100 - \text{DA} \quad \text{(Equation.II.2)}$$

II.3.2. Détermination de point de charge nulle pH_{pzc} par titrage potentiométrique

Les propriétés acido-basiques des différents solides peuvent être déterminées par titrage potentiométrique. Le titrage est réalisé à l'aide d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de sodium dans une solution contenant une masse de solide dans 100 ml d'eau distillée. Les dosages acido-basiques se réalisent à l'aide de burettes graduées. Les mesures correspondantes de pH s'effectuent à l'aide d'un pH-mètre.

Il est alors possible de déterminer le pH pour lequel la charge du solide est globalement nulle :

$$\text{pH}_{\text{pzc}} = \frac{1}{2} (\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2) \quad \text{(Equation II.3)}$$

Ainsi, pour chaque point de titrage acido-basique, on obtient la charge de surface Q selon l'équation suivante:

$$Q = (C_a - C_b + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+])/m \quad \text{(Equation II.4)}$$

Q : Charge de surface en mol.g^{-1}

C_a : Concentration d'acide en mol.L^{-1}

C_b : Concentration de base en mol.L^{-1}

$[\text{OH}^-]$: Concentration de base ajoutée en mol.L^{-1}

$[\text{H}^+]$: Concentration d'acide ajoutée en mol.L^{-1}

m : Prise d'essai en g.

Les concentrations de $[\text{OH}^-]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ peuvent être déterminées comme suit:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \longrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$[\text{OH}^-] * [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} \longrightarrow [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Mode opératoire:

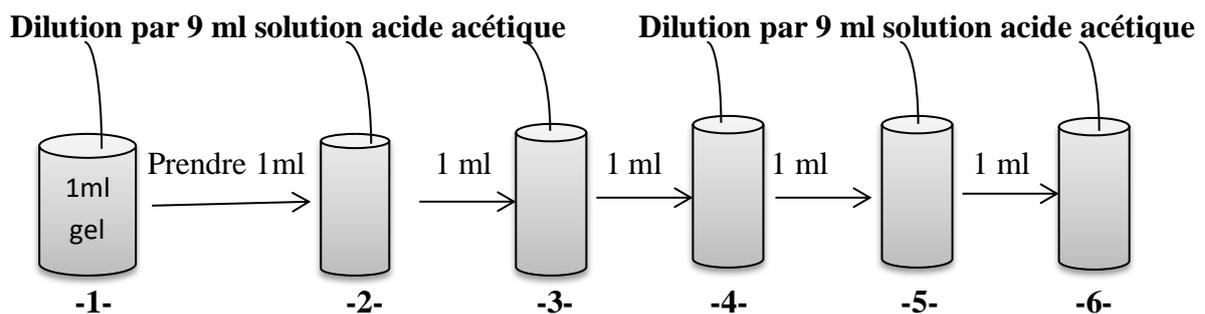
- Prélever 100 ml d'eau distillée dans un bécher puis ajouter une masse (0.5 g) d'adsorbant (chitosane). La solution obtenue est **S1**
- Remplir la burette par la solution d'hydroxyde de sodium NaOH (0,01M)
- Déterminer le pH initial de la solution **S1**
- Doser la solution **S1** goutte à goutte par la solution d'hydroxyde de sodium NaOH (0,01M) et noter la variation du pH selon le volume de la solution NaOH ajouté jusqu'à la stabilisation totale de la valeur du pH.
- Répéter les mêmes étapes pour la solution d'acide chlorhydrique (0,01 M).
- Calculer la charge de surface par la formule ci-dessus et tracer la courbe $Q = f(\text{pH})$
- Dédire la valeur de pH_{pzc} .

II.3.3. Détermination du poids moléculaire par Rhéologie

Le rhéomètre est un appareil de laboratoire capable de faire des mesures relatives à la rhéologie d'un fluide, qui est l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière sous l'effet d'une contrainte extérieure, il applique un cisaillement à l'échantillon.

Un rhéomètre est constitué d'un axe de rotation lié à un moteur qui peut être soit à vitesse imposée, soit à un couple imposé et d'une cellule de mesure. La cellule est composée d'une partie fixe (stator) et d'une partie mobile (rotor). Le fluide à étudier est confiné entre le rotor et le stator dans une zone appelés entrefer. Les écoulements sont bien définis, utilisant généralement les géométries de cylindres coaxiaux ou cellule de couette, plan-plan ou plan-cône.

Dans notre travail, nous avons étudié le poids moléculaire après la dilution d'un fluide (le gel du chitosane). Nous prenons 1 ml de gel et le diluons avec 9 ml de solution d'acide acétique de 1%. On a préparé une série de dilution comme suit :



II.3.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste sur l'émission d'un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet des électrons et des photons. Ainsi, un faisceau d'électrons primaire frappe la surface de l'échantillon et les photons réémis sont remplacés par tout un spectre de particules ou par rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons des rayons X. Ces particules ou rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon. La qualité des images obtenues en microscopie électronique à balayage dépend grandement de la qualité de l'échantillon analysé.

L'objectif des observations MEB réalisées dans le cadre de ce mémoire était de faire ressortir le contraste entre la nature et la structure poreuse des billes de chitosane et le chitosane en poudre.

II.4. Méthodes de dosage des nitrates

Le dosage des nitrates impose que la mesure doit réaliser dans les plus courts délais après le prélèvement car le NO_3^- peut rapidement réduire. Il existe plusieurs méthodes de dosage des nitrates dans les eaux alors nous avons choisis la méthode au salicylate de sodium.

Les mesures de l'absorbance ont été réalisées à l'aide du spectrophotomètre UV-visible.

II.5. Adsorption des nitrates sur les billes d' α -chitosane

II.5.1. Préparation de la solution mère du nitrate

La solution mère des nitrates a été préparée à 1g/l en utilisant le nitrate de potassium (KNO_3) dans l'eau distillée. Dans une fiole de 1000 ml, on a dissous une quantité 1,63g de KNO_3 dans le minimum d'eau distillée, en suite on a complété avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

II.5.2. Préparation la solution fille des nitrates

Une solution fille de concentration 4 mg/l a été préparé par amener 0,4 ml de la solution mère à fiole de 100 ml et ajouter l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

II.5.3. Le mode opératoire des essais d'adsorption

Nous avons réalisé des essais d'adsorption par la mise en contact de la solution des nitrates avec une quantité de l'adsorbant (les billes). L'adsorption a été effectuée dans des flacons contenant 25 ml d'une solution fille de nitrate de concentration 4 mg/l qui ont été agité à l'aide d'un secoueur. Dans ce contexte, différents paramètres ont été testés :

- Temps de contact : 1 heure à 3 heures
- La masse d'adsorbant : 0,08 g ; 0,16g ; 0 ; 25g
- pH : 4 ; 7 ; 10 et le pH initial des solutions a été ajusté an ajoutant une solution de HCl / NaOH selon les besoins.

II.5.3.1. Dosage des échantillons

- Dans une série des fioles de 50 ml, introduire 10 ml d'eau.
- Alcaliniser faiblement avec la solution NaOH.
- Ajouter 1 ml de solution de salicylate de sodium puis poursuivre le dosage comme pour la procédure d'étalonnage.
- Effectuer le lecteur au spectromètre à longueur d'onde 413 nm.
- Déterminer graphiquement la concentration en nitrate dans l'échantillon à partir de la droite d'étalonnage.

L'efficacité d'adsorption a été examinée par la quantité adsorbée Q_t qui est donnée par la forme suivante :

$$Q_t = V \frac{(C_0 - C_t)}{m} \quad \text{(Equation II.5)}$$

avec:

Q_t : quantité d'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

C_0 : concentration initiale en adsorbat (mg l^{-1}).

C_t : concentration à l'équilibre.

V : volume de la solution contenant l'adsorbat.

m : masse de l'adsorbant.

Chapitre III

Résultats et discussions

Introduction

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude, ainsi que les interprétations et discussion.

D'abords, nous présentons les résultats des caractérisations physico-chimiques des billes et d' α -chitosane. Apres nous présentons les résultats des essais d'adsorption.

III.1. Caractérisations des adsorbants (α -chitosane et les billes d' α -chitosane)

III.1.1. Détermination du degré de désacétylation d' α -chitosane par la spectroscopie infra-rouge (FTIR)

L'analyse spectrale a été effectuée dans le but d'étudier le degré de désacétylation d' α -chitosane. Le spectre obtenu par spectrometre I.R est illustré sur la figure III.1

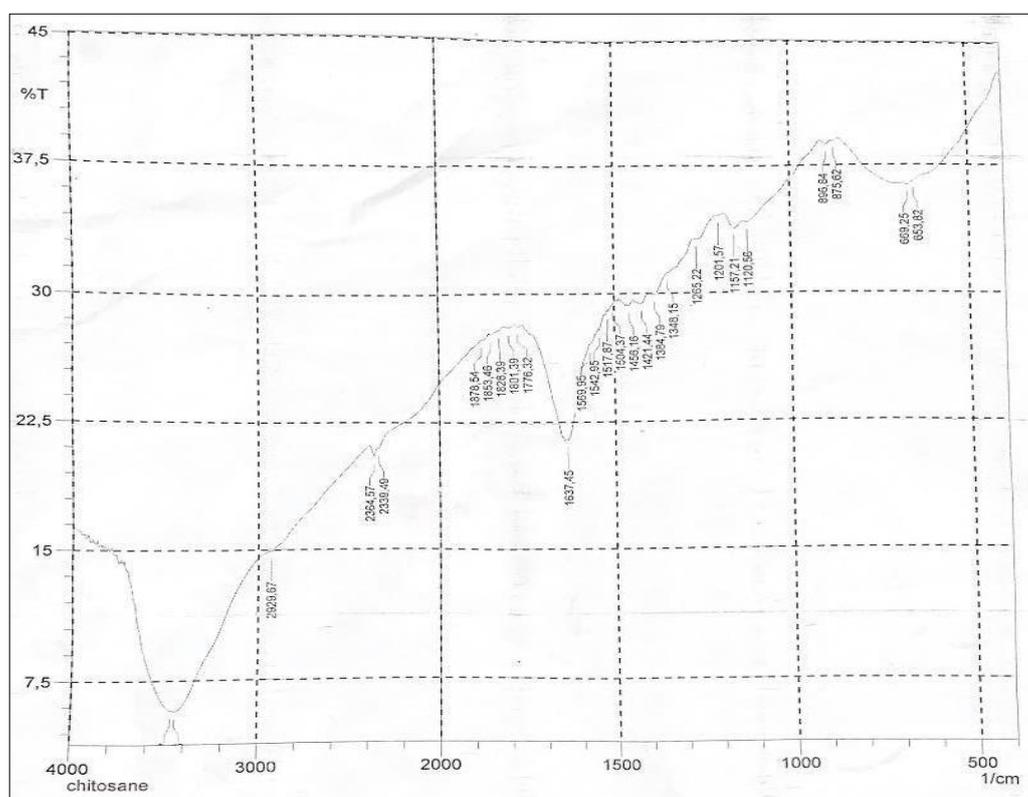


Figure III.1: Spectre infra-rouge de chitosane

La figure III.1 montre le spectre I.R de chitosane. Les valeurs des absorbances des bandes sont utilisées pour la détermination du DDA qui a été décrite à l'équation II.2.

Pour notre étude, les bandes sont légèrement décalées situées à des fréquences de 1323 cm^{-1} et 1421 cm^{-1} .

Ces écarts négligeables sont dus aux conditions expérimentales de préparation d' α -chitosane.

D'après l'équation II.2 donnée, le DDA calculé est de **99%** qui signifient le pourcentage molaire de l'élimination des groupements N-acétyle.

III.1.2. Détermination de point de charge nulle pH_{pzc}

La courbe $Q=f(\text{pH})$ étudiée est représenté sur la figure

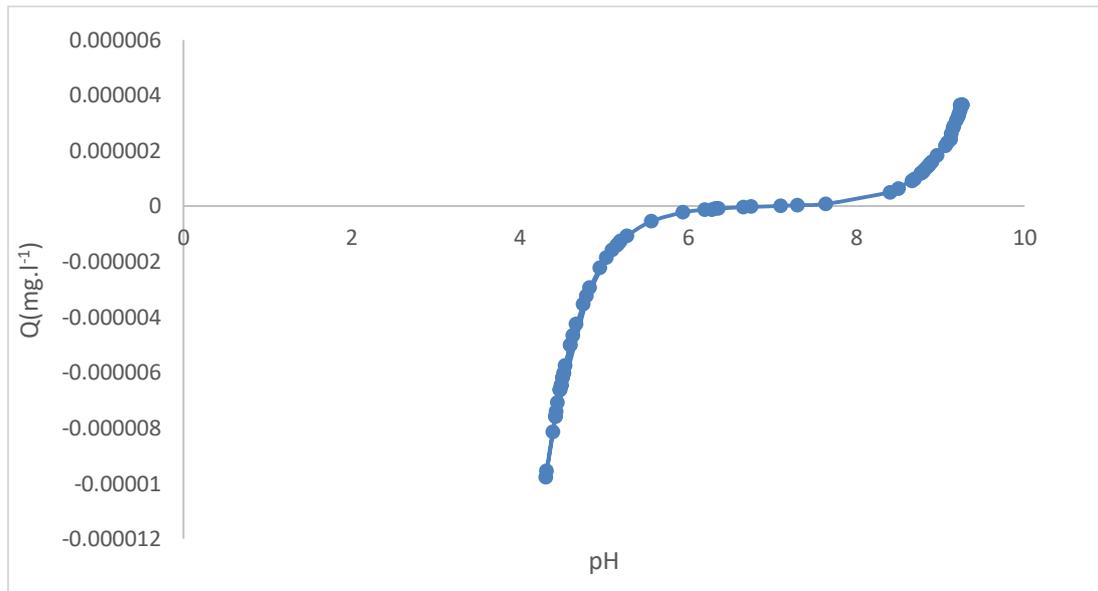


Figure III.2 : Evaluation de la charge de surface en fonction du pH pour le chitosane

La **figure III.2** représente l'évaluation de la charge de surface Q en fonction du pH pour l'adsorbant (chitosane).

Les résultats de cette étude (figure III.2) montrent que le pH_{pzc} est **[7.2]**.

- Lorsque le $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, la charge surfacique du chitosane est positive en raison de il a été protoné.
- Lorsque le $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, la surface de l'adsorbant a été déprotonée alors la surface est chargée négativement.

III.1.3. Détermination du poids moléculaire par Rhéologie

D'après l'analyse qui on a fait avec le Rhéologie, nous avons obtenu le poids moléculaire $1.9810 \cdot 10^4 \text{ KDA} = 3.289 \cdot 10^{-14} \text{ mg}$.

III.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Nos échantillons ont été analysés par microscopie électronique à balayage (MEB). Cette méthode nous a permis d'observer la morphologie de la surface entre les billes d' α -chitosane et l' α -chitosane en poudre.

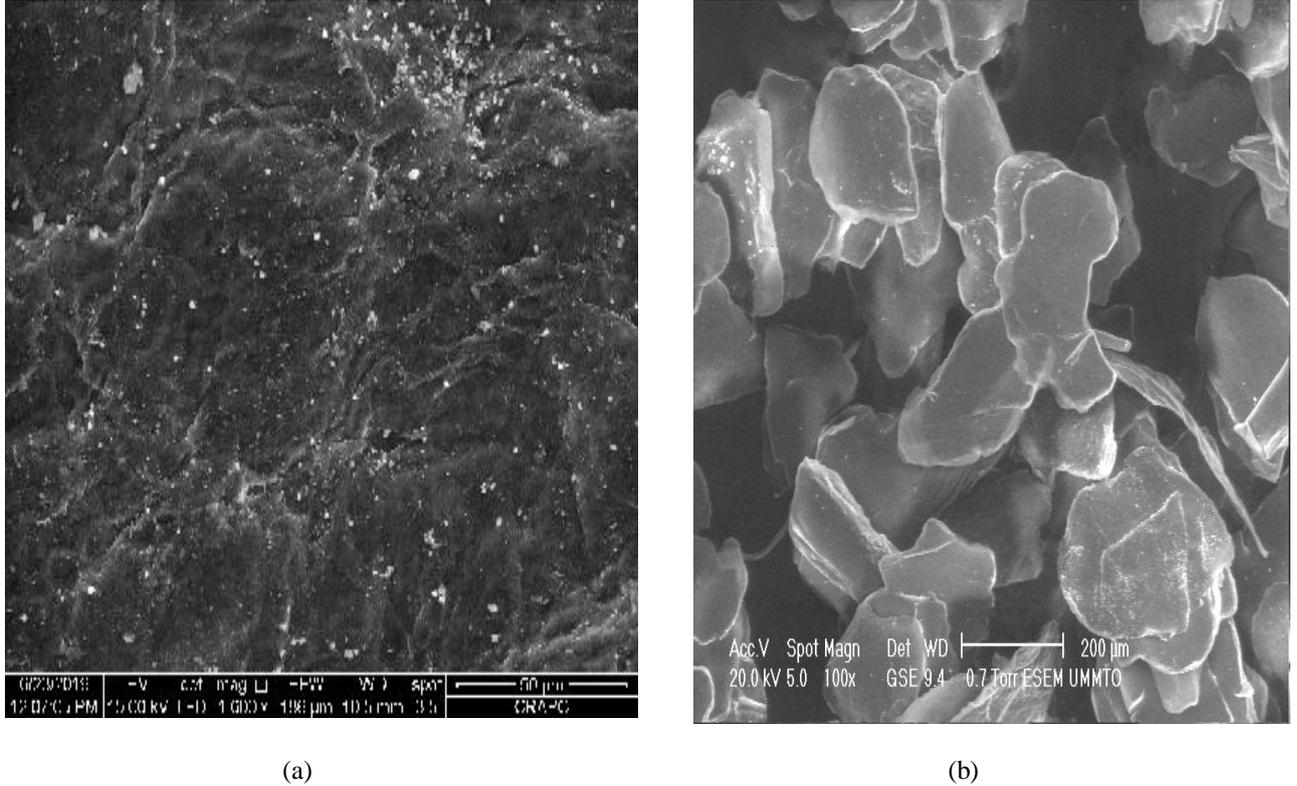


Figure III.3: Micrographie MEB des billes de chitosane (a) et chitosane en poudre (b).

Nous remarquons que la photographie des billes d' α -chitosane présente une grande surface avec des trous qui démontre l'existence des pores.

Contrairement, la morphologie de la surface d' α -chitosane en poudre est très lisse.

Ces résultats permettent de déduire que les billes d' α -chitosane sont poreuses donc elles peuvent jouer le rôle d'un adsorbant.

III.2. influence des paramètres opératoire sur l'adsorption

III.2.1. Effet du temps à différents pH

Les rendements d'élimination des Nitrates sont donnés par les tableaux suivants:

➤ **Pour PH = 4**

| Temps | 1 H | 3H |
|------------------------------------|-----|-------|
| % d'élimination de NO ₃ | 21% | 38,7% |

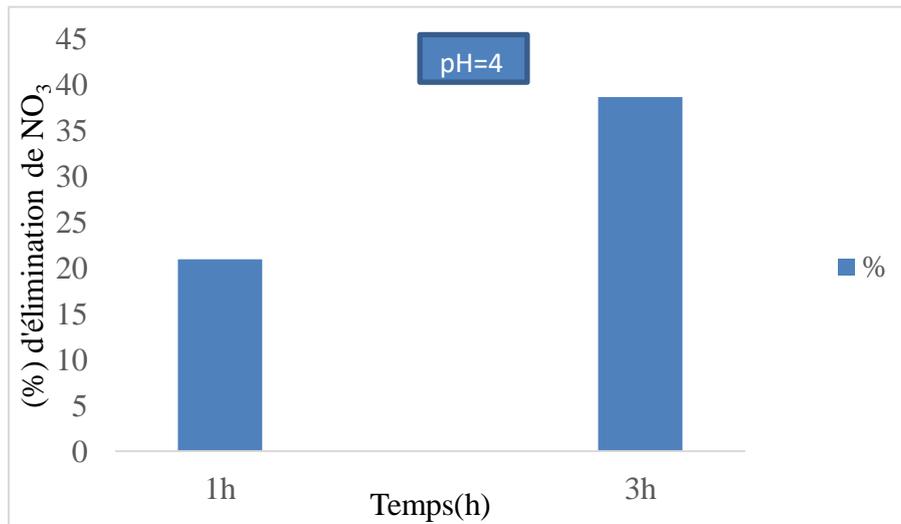


Figure III.4 : Effet de temps sur l'élimination des nitrates à pH=4

➤ **Pour PH = 7**

| Temps | 1 H | 3H |
|------------------------------------|--------|--------|
| % d'élimination de NO ₃ | 43,23% | 53,90% |

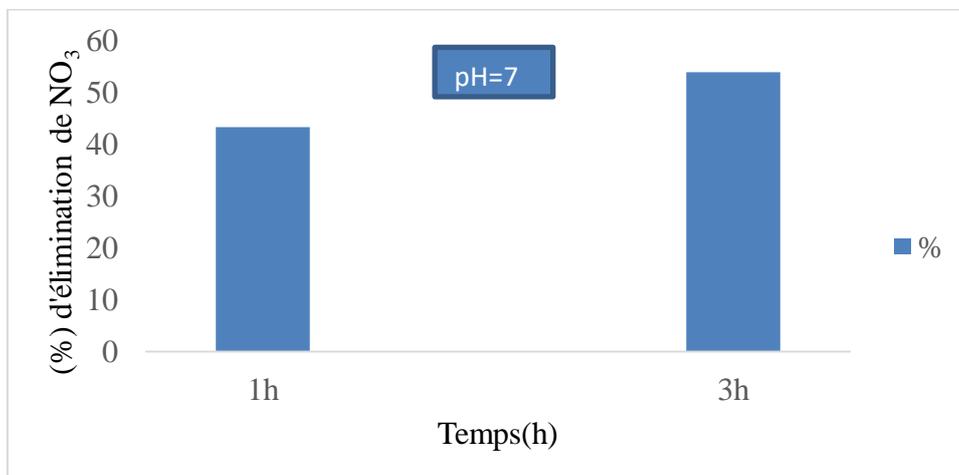


Figure III.5 : Effet de temps sur l'élimination des nitrates à pH=7

➤ Pour PH = 10

| Temps | 1 H | 3H |
|------------------------------------|--------|--------|
| % d'élimination de NO ₃ | 22,65% | 46,09% |

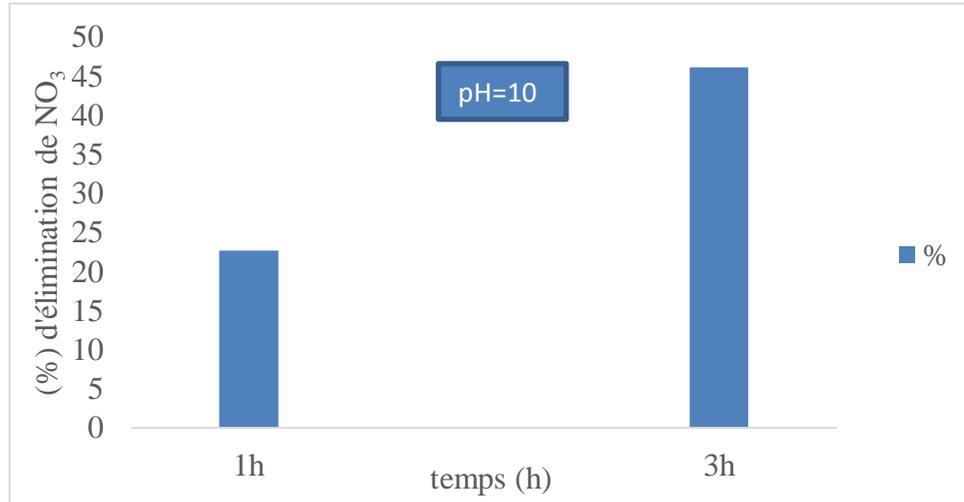


Figure III.6 : Effet de temps sur l'élimination des nitrates à pH=10

D'après les résultats que nous avons obtenus il ressort que la durée de 3 heures, a permis d'éliminer une plus grande quantité de Nitrates que la durée de 1 heure, en effet la concentration des ions Nitrates baisse régulièrement en fonction du temps, et ce quel que soit le pH Acide, basique ou neutre, pour atteindre une valeur minimale après 3 heures, ce résultat est analogue à celui obtenu par [49] qui dans une étude similaire sont arrivés à la conclusion que la durée optimale pour l'élimination des Nitrates se situe entre 120 et 180 minutes, cette durée correspond vraisemblablement au temps nécessaire pour l'entrée en fonction et la saturation de l'ensemble des sites actifs (de fixation des Nitrates) se trouvant à la surface des billes.

Nous avons néanmoins remarqué que cette durée peut varier considérablement d'une étude à une autre, c'est ainsi que [50], ont trouvé que la durée optimale se situe entre 60 et 90 minutes, alors que pour [51] cette durée est de 400 minutes, donc 6 heures 40 minutes, cette variabilité pourrait être expliquée par certaines différences dans les conditions d'essai notamment l'origine d' α -chitosane utilisé ainsi que les conditions de préparation des billes d' α -chitosane

Nos résultats ont également révélé une baisse de la concentration de Nitrates dans les échantillons témoins, par rapport à la concentration initiale, ceci pourrait être dû à une réduction des Nitrates en Nitrites. En effet ce phénomène a été constaté dans des études similaires menées par [52], où une certaine quantité de Nitrates s'est transformée en Nitrites.

III.2.2. Effet du pH

➤ Pour Temps = 1 heure

| pH | 4 | 7 | 10 |
|------------------------------------|-----|--------|--------|
| % d'élimination de NO ₃ | 21% | 43,23% | 22,65% |

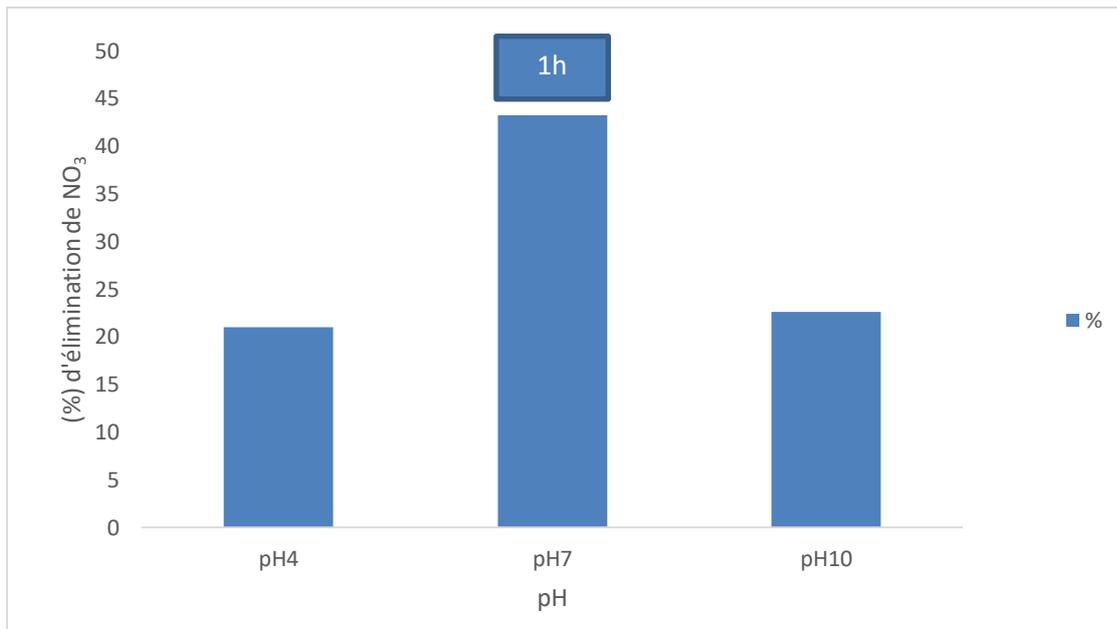


Figure III.7 : Influence de pH sur l'adsorption de nitrates pendant 1h

➤ Pour Temps = 3 heures

| pH | 4 | 7 | 10 |
|------------------------------------|-------|--------|--------|
| % d'élimination de NO ₃ | 38,7% | 53,90% | 46,09% |

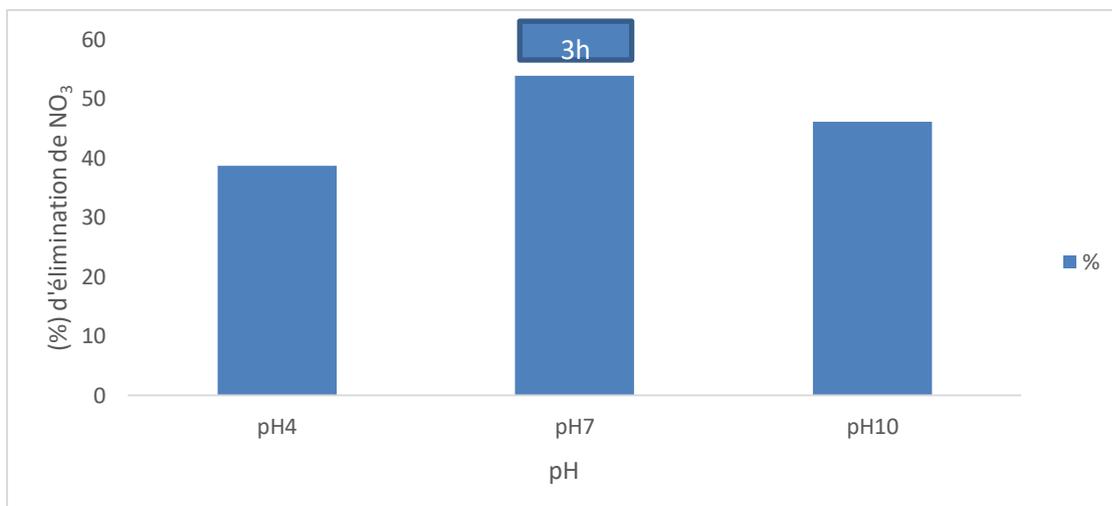


Figure III.8 : Influence de pH sur l'adsorption de nitrates à 3h

D'après les résultats que nous avons obtenus nous remarquons que la meilleure performance d'élimination des Nitrates dissouts dans l'eau par les billes d' α -chitosane, est obtenue quand le pH du milieu a une valeur de 7, c'est-à-dire en milieu neutre, et ceci pour toutes les durées de traitement testées.

Ce résultat est analogue à celui obtenu par [49] qui ont mené une étude analogue, sont arrivé à la conclusion que le pH optimum pour l'élimination des Nitrates se situe entre 6 et 7 (plateau), donc un pH neutre à légèrement acide.

Néanmoins le pH optimum peut également varier d'une étude à une autre ainsi Banu et al 2017, ont retrouvé un plateau d'adsorption optimal entre pH 4 et pH 8.

III.2.3. Capacité d'adsorption des billes d' α -chitosane

- Suite aux résultats obtenus par les tests de l'effet du temps et du pH, nous avons calculé la capacité d'adsorption des billes d' α -chitosane, les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

| Temps | 1 h | 3h |
|--------------------|------------|------------|
| Q Ph ₄ | 0,125 mg/g | 0,195 mg/g |
| Q Ph ₇ | 0,213 mg/g | 0,304 mg/g |
| Q Ph ₁₀ | 0,124 mg/g | 0,250 mg/g |

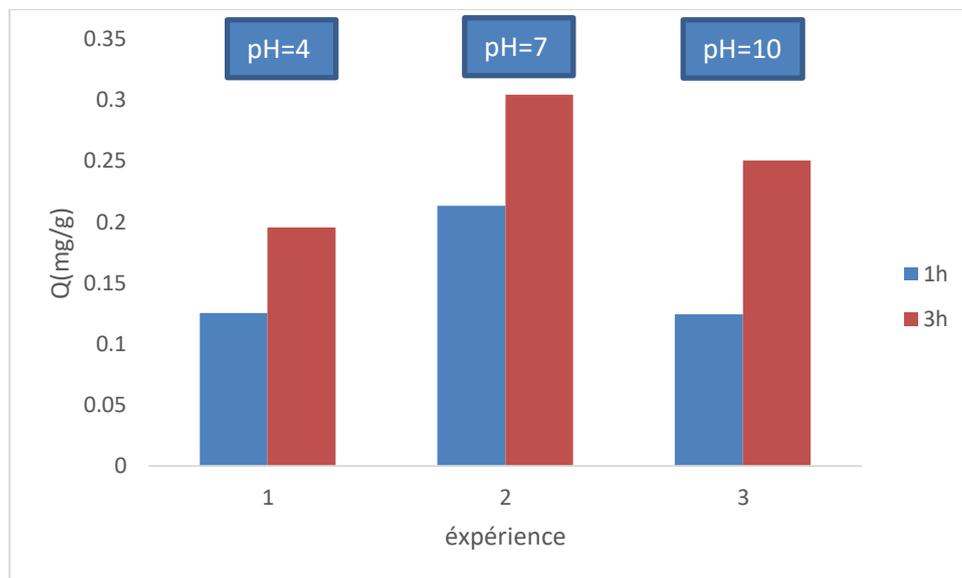


Figure III.9: Capacité d'adsorption du nitrate en fonction de temps

De ces résultats il ressort que la capacité d'adsorption maximale des billes est obtenue après 3 heures à un pH du milieu égal à 7, ce qui confirme donc les paramètres physiques idéales pour obtenir un rendement optimum des billes d' α -chitosane préparées selon notre protocole opératoire et nos conditions expérimentales.

III.2.4. Effet de la masse de billes

En égard aux résultats obtenus dans les premiers tests par rapport aux paramètres temps et pH, le test portant sur l'effet de la masse des billes sur le rendement d'élimination a été mené à un pH du milieu de 7, et pour une durée de 3 heures, Ce test a été effectué afin de déterminer la capacité d'adsorption intrinsèque des billes d' α -chitosane dans les meilleures conditions de milieu et de temps, et de les comparées avec ceux d'autres études.

➤ Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau et le graphe suivants :

| | | | | |
|------------------------------|--------|-------|-------|-------|
| Masse de billes en (Grammes) | Témoin | 0,08 | 0,16 | 0,25 |
| [NO ₃] mg/l | 1,236 | 0,806 | 0,692 | 0,700 |

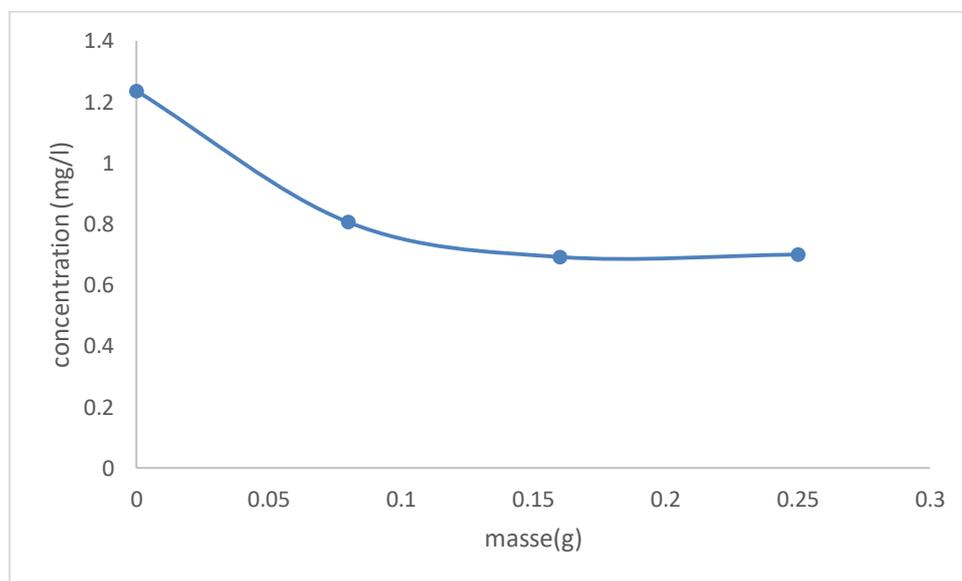


Figure III.10 : Effet de la masse des billes de α -chitosane sur l'élimination de nitrate (à pH=7, pendant 3h)

D'après les résultats obtenus on remarque une relation inversement proportionnelle entre la quantité (masse) de billes utilisée et la concentration résiduelle de Nitrate dans la solution d'essai, néanmoins nous constatons que c'est une légère baisse pas très significative.

- Les résultats des calculs de la capacité intrinsèque d'adsorption des billes à partir du test de masse sont donnés dans le tableau suivant :

| | | | |
|------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Masse de billes en (Grammes) | 0,08 | 0,16 | 0,25 |
| Q (mg/G) | 0,134 mg/Gr | 0,085 mg/Gr | 0,053 mg/Gr |

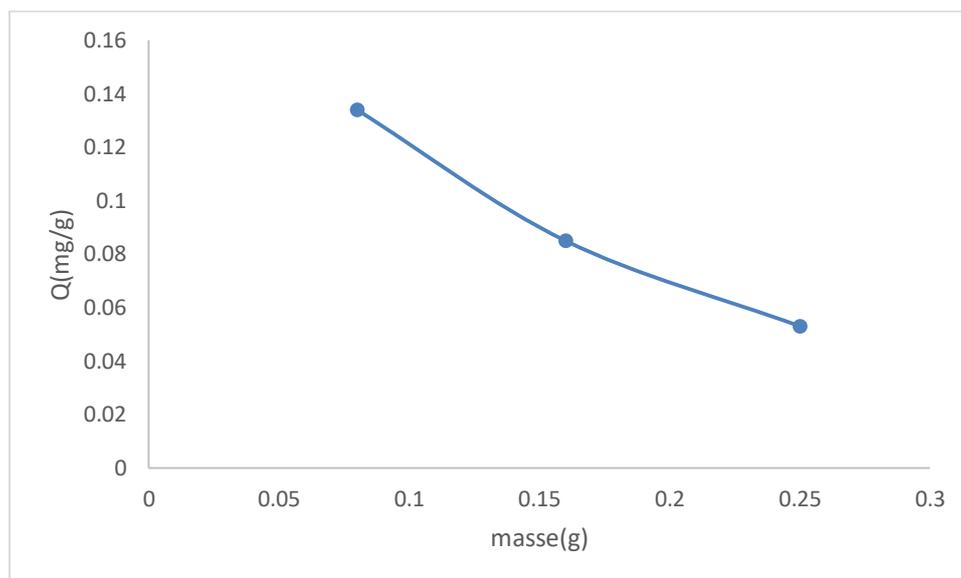


Figure III.11 : Capacité d'adsorption en fonction de la masse des billes d' α -chitosane (à pH=7, pendant 3h)

D'après ces résultats nous constatons que cette capacité change et qu'elle est inversement proportionnelle à la quantité de billes utilisées, en effet la capacité d'adsorption baisse au fur et à mesure que la quantité (masse) de billes utilisées augmente.

Ceci pourrait être dû à la spécificité de nos conditions expérimentales, ces mêmes spécificités qui pourraient expliquer les différences dans les capacités d'adsorption des billes que nous avons préparées par rapport à certaines études similaires, telles que celle de [51] qui ont trouvé que les capacités d'adsorption des billes de α -Chitosane varient entre 45 (mg/Gr) et 85 (mg/Gr).

Conclusion

Conclusion

L'objet principal de ce travail est l'étude de l'application du α -Chitosane au traitement des eaux, et plus particulièrement l'élimination des Nitrates présents dans l'eau, les Nitrates comptent parmi les polluants les plus répandus dans les différents types d'eaux usées (domestiques, industrielle, agricoles), on peut également les retrouver dans les eaux potables mais en faible quantité.

le Chitosane et plus particulièrement l'Alpha Chitosane a été préparé à partir de carapaces de crustacés (crabes) à l'aide d'un protocole expérimental mis au point et appliqué au niveau du laboratoire, le produit a par la suite été caractérisé puis appliqué sous forme de billes comme matériau d'adsorption des Nitrates.

Pour les tests, des solutions de nitrates ont été préparées à différentes concentrations à partir de sels de Nitrates, les tests ont été menés en utilisant le mode Batch, et l'effet de différents paramètres tels que le pH du milieu, le temps et la quantité de billes a été étudié.

Les résultats ont révélés une capacité des billes d' α -chitosane à adsorber les Nitrates ; Néanmoins la capacité d'adsorption des billes que nous avons préparé et utilisé et qui se situe entre 0,25 mg/Gr et 0,30 mg/Gr paraît très inférieures à celles d'autres études, notamment celle de [51] qui ont trouvé que les capacités d'adsorption des billes d' α -chitosane varie entre 45 (mg/Gr) et 85 (mg/Gr).

Des résultats significatifs ont été obtenus à un pH neutre (7), et pour une durée de 3 heures.

La comparaison de nos résultats avec ceux d'autres études analogues montrent une certaine cohérence avec certaines études telle que celle menée par [49] qui ont constaté une élimination maximale des Nitrates après une durée qui varie entre 120 et 180 minutes et à un pH qui se situe entre 6 et 7 (plateau), et celle de [50], ont retrouvé un plateau d'adsorption optimal pour des valeurs du pH neutres à légèrement acide (ph entre 4 et 8).

Il serait donc intéressant de compléter cette étude par la prospection d'autres protocoles de préparation des billes d' α -chitosane avec d'autre types d' α -chitosane de différentes origine et ce en vue d'arriver à l'élaboration et la mise en forme d'un matériaux d'adsorption plus performant vis-à-vis des polluants de l'eau en général et des Nitrates en particulier.

Références

- [1]:Leduc, J.-F., H. CABANA, et al. (2015). Étude Sur Le Comportement de L'adsorption Du Phosphate Sur de L'hydrogel de Chitosane Microsphérique, Université de Sherbrooke.
- [2]: Kabuba, J. (2018). Modification of clinoptilolite by chitosan and application in the removal of nitrate. Proceedings of The World Congress on Engineering and Computer Science.
- [3]: Hu, Q., N. Chen, et al. (2015). "Nitrate adsorption from aqueous solution using granular chitosan-Fe³⁺ complex." *Applied Surface Science* **347**: 1-9.
- [4]: Sowmya, A. and S. Meenakshi (2014). "Effective removal of nitrate and phosphate anions from aqueous solutions using functionalised chitosan beads." *Desalination and Water Treatment* **52(13-15)**: 2583-2593.
- [5] : Zemmouri ; 2012.valorisation d'un biomatériau, le chitosane,dans le traitement des eaux de surface et dans le conditionnement des boues . École national polytechnique.
- [6]: Ouakouak, A. (2017). Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux, Université Mohamed Khider-Biskra.
- [7]: ADDOU, M. A., P. M. M. R. GHEZZAR, et al. "Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'Oued Cheliff (Algérie)."
- [8] : Kheliel, O. (2014). Etude du pouvoir adsorbant du charbon actif pour la dénitrification des eaux souterraines, Université Mohamed Khider Biskra.
- [9]: Okunola, O. A., Santacroce, P. V., & Davis, J. T. (2008). Natural and Synthetic Receptors for Nitrate Anion. *Supramolecular Chemistry*.
- [10] : Pham, H. N. (2008). Estimation de nitrate, nitrite et autres composés à partir de spectres ultraviolets, pour l'agroalimentaire et les eaux résiduaires, Compiègne.
- [11] : Banas, D. and J.-C. Lata (2006). "Nitrates." *The White Paper pollutants habitat*.
- [12]: Benmani K (1995) pollution des eaux par les nitrate en Algérie 2eme colloque national Climat et Environnement. Oran. Algérie.
- [13]: Abdelbaki, C. and F. B. Hacène (2007). "Etude du phénomène de dégradation des eaux souterraines du groupement urbain de Tlemcen." *Revue des énergies renouvelables*.
- [14]: Boualla, N. and A. Benziane (2011). "Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran." *Afrique Science: Revue Internationale des Sciences et Technologie*.
- [15]: OMS. (2008). Nitrate and nitrite in drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, Geneva.
- [16]: CE (Communauté Européennes). (2003). Directive 2003/40/CE de la commission du 16 mai 2003, Publication des communautés Européennes, Luxembourg.
- [17]: USEPA (United States Environmental Protection Agency) (1991), National primary drinking water regulations; Final rule, In Federal Register Part II (40 CFR Parts 141, 142 and 143, January 1991), 3526-3597.
- [18] : JORA Journal Officiel de la République Algérienne) (2011). La qualité de l'eau de consommation humaine. Décret exécutif N° 11-125 .Algérie
- [19]: Worch, E. (2012). Adsorption technology in water treatment, de Gruyter.
- [20]: Gherbi, N. (2008). "Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels.
- [21]: Karge, H. G. and J. Weitkamp (2008). Adsorption and diffusion, Springer Science & Business Media.
- [22]: Robert, L. (1989). "Opération unitaire-adsorption." *Techniques de l'ingénieur*
- [23] : Desjardins, R. (1997). Le traitement des eaux, Presses inter Polytechnique
- [24] : Krou, N. J. (2010). Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques.
- [25] : Bayard, R. (1997). Etude de l'adsorption/désorption de polluants organiques dans les sols: Approche méthodologique et application au pentachlorophénol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques, Lyon, INSA.

- [26]: Calvet, R. (1989). "Adsorption of organic chemicals in soils." Environmental health perspectives
- [27]: Giles, C. H., D. Smith, et al. (1974). "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical." Journal of colloid and interface science
- [28]: Limousin, G., J.-P. Gaudet, et al. (2007). "Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement." Applied geochemistry
- [29]: Hinz, C. (2001). "Description of sorption data with isotherm equations." Geoderma.
- [30]: Khalfaoui, A. (2012). Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels: application aux peaux d'orange et de banane, Thèse de doctorat en sciences en génie des procédés. Université Mentouri
- [31]: Salah, N. H. (2012). Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe, Université de Grenoble; Université Mentouri (Constantine, Algérie).
- [32]: Oliveira Penalver, T. F. (2011). Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse, Université d'Orléans
- [33]: Vallerand, R. (2010). Adsorption d'acide polygalacturonique et d'acide abiétique sur des silices modifiées, de l'alumine et des résines échangeuses d'ions, Université du Québec à Trois-Rivières.
- [34]: Ho, Y., J. Ng, et al. (2000). "Kinetics of pollutant sorption by biosorbents." Separation and purification methods.
- [35]: Errais, E. (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Strasbourg
- [36]: Lagergren, S. (1898). "Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe."
- [37]: Ho, Y. and G. McKay (1998). "A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents." Process safety and environmental protection
- [38]: Masselin, A. (2018). Synthèse chimio-enzymatique de sondes moléculaire pour la caractérisation de protéines affines des chitinoligosaccharides, Université Grenoble Alpes.
- [39]: Crini G, Guibal E, Morcellet M, Torri G, Badot P, (2009). Chitine et chitosane ; Préparation, propriétés et principales applications ; In Chitine et chitosane du biopolymère à l'application ; Besançon: Presses universitaires de Franche-Comté ; (pp. 19-54).
- [40]: Sofiane, B. (2010). La décontamination des eaux usées sur un support naturel, Citeseer.
- [41]: BENSABAHA, S. (2018). Les procédés de traitement et d'épuration des eaux usées par le chitosane, 04-06-2018.
- [42]: Tolaimate, A., J. Desbrieres, et al. (2003). "Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties." Polymer 44(26): 7939-7952.
- [43]: Kim, S.-K. (2010). Chitin, chitosan, oligosaccharides and their derivatives: biological activities and applications, CRC Press.
- [44]: Younes, I. (2015). "Rinaudo M." Chitin and CS preparation from marine sources. Structure, properties and applications. Mar. Drugs 13(3): 1133-1174.
- [45]: DJELAD, A. (2011). Préparation des matériaux composites Chitosane-Zéolithes: Application dans l'adsorption du cuivre, Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella.
- [46]: Annouar, S., A. Soufiane, et al. (2005). "Étude de la dénitrification par des adsorbats naturels (chitine et chitosane)." Déchets sciences & techniques(37): 34-42.
- [47]: Obeid, L. (2014). Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- [48]: Rinaudo, M. (2006). "Chitin and chitosan: Properties and applications." Progress in polymer science 31(7): 603-632.
- [49]: Golie, W. M. and S. Upadhyayula (2017). "An investigation on biosorption of nitrate from water by chitosan based organic-inorganic hybrid biocomposites." International journal of biological macromolecules 97: 489-502.

- [50]: Banu, H. T. and S. Meenakshi (2017). "One pot synthesis of chitosan grafted quaternized resin for the removal of nitrate and phosphate from aqueous solution." *International journal of biological macromolecules* **104**: 1517-1527.
- [51]: Chatterjee, S. and S. H. Woo (2009). "The removal of nitrate from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads." *Journal of hazardous materials* **164**(2-3): 1012-1018.
- [52]: Fierro, S., M. Del Pilar Sánchez-Saavedra, et al. (2008). "Nitrate and phosphate removal by chitosan immobilized *Scenedesmus*." *Bioresource technology* **99**(5): 1274-1279.

Annexe

Annexe 1 : Préparation des réactifs

Les réactifs ont été préparés comme suit :

- Solution de salicylate de sodium à 0,5 % à renouveler toutes les 24 heures : dissoudre 0,5 de salicylate de sodium dans 100 ml d'eau distillée.
- Acide sulfurique concentré.
- Solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate double de sodium et de potassium : faire dissoudre les sels (NaOH= 400g et tartrate double de sodium et de potassium= 60 g) dans de l'eau. Laisser refroidir et compléter à 1000 ml.
- Solution mère étalon d'azote nitrique à 0,1 g/l : dissoudre 0,361g de nitrate de potassium KNO_3 dans le minimum d'eau distillée, ensuite ajouter 1 ml de chloroforme et compléter avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge d'une fiole de 500 ml.
- Solution fille étalon d'azote nitrique à 0,005 g/l : amener 25 ml de la solution mère à 500 ml avec de l'eau distillée.

Annexe 2 : Etablissement de la courbe d'étalonnage

Nous avons préparé des solutions étalons à différentes concentrations (0 ; 0,5 ; 1 ; 2,5 ; 5) dans une série des fioles jaugés de 50 ml.

- Dans chaque fiole on introduit successivement (se conformer au annexe 3) :

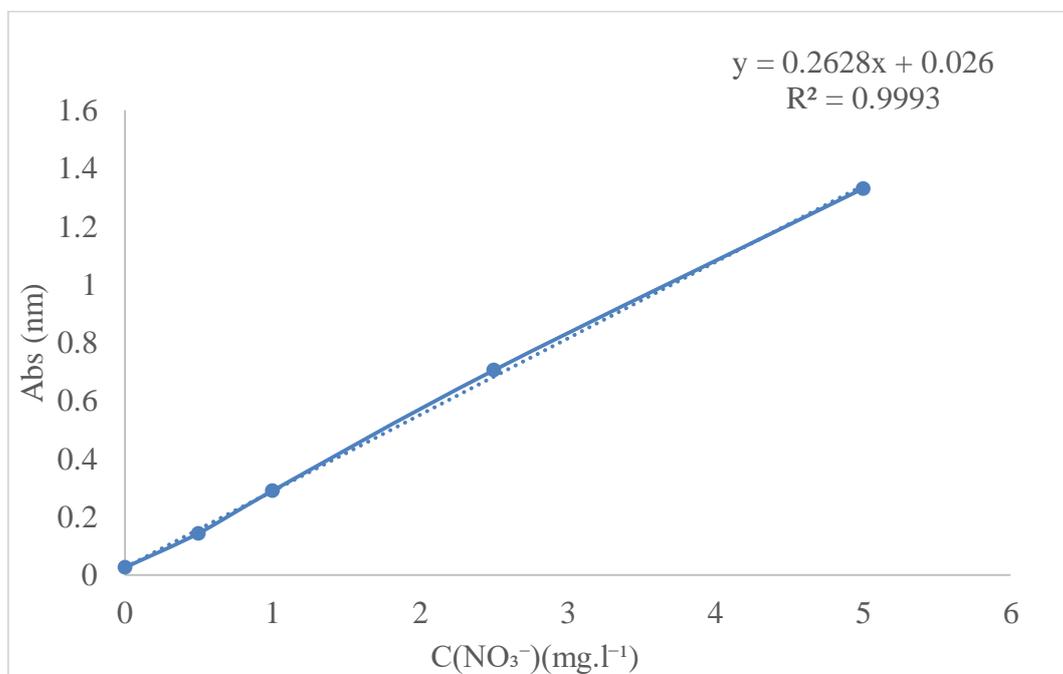
Annexe 3 : Protocole expérimental de la série étalons

| Numéro de fiole | Témoin | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------------------------------|--------|---|---|---|----|
| Volume d'une solution fille (ml) | 0 | 1 | 2 | 5 | 10 |
| Volume d'eau distillée (ml) | 10 | 9 | 8 | 5 | 0 |
| Volume d'un salicylate de sodium (ml) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

- Evaporer les fioles après laisser refroidir.
- Reprendre le résidu par 2 ml d'acide sulfurique et laisser reposer 10 min.
- Ajouter 15 ml d'eau distillée puis 15 ml de la solution d'hydroxyde de sodium et tartrate double de sodium et de potassium qui développe la couleur jaune.
- La coloration se stabilise et on peut effectuer la mesure au spectromètre à la longueur d'onde 413 nm.
- Construire le graphique représentant l'absorbance en fonction de la concentration en nitrates $A=f([NO_3^-])$.

Annexe 4 : Dosage des nitrates

| | | | | | |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|------|
| [NO ₃] (mg/l) | 0 | 0.5 | 1 | 2.5 | 5 |
| Abs (nm) | 0.026 | 0.144 | 0.290 | 0.705 | 1.33 |

**Annexe 5 : Courbe d'étalonnage****Annexe 6: Effet du temps à différents pH****Pour PH = 4**

| | | |
|--------------------------------|-------|-------|
| Temps | 1 H | 3H |
| [NO ₃] mg/l | 1,381 | 0,985 |
| Témoin [NO ₃] mg/l | 1,769 | 1,609 |
| % d'élimination | 21% | 38,7% |

Pour PH = 7

| | | |
|--------------------------------|--------|--------|
| Temps | 1 H | 3H |
| [NO ₃] mg/l | 0,898 | 0,833 |
| Témoin [NO ₃] mg/l | 1,582 | 1,807 |
| % d'élimination | 43,23% | 53,90% |

Pour PH = 10

| Temps | 1 H | 3H |
|-----------------------------------|--------|--------|
| [NO ₃] mg/l | 1,362 | 0,939 |
| Témoin [NO ₃] mg/l | 1,761 | 1,742 |
| % d'élimination | 22,65% | 46,09% |

Annexe 7 : Effet du pH :**Pour Temps = 1 heure**

| pH | 4 | 7 | 10 |
|--|-------|--------|--------|
| [NO ₃] mg/l Echantillon | 1,369 | 0,898 | 1,362 |
| [NO ₃] mg/l Témoin | 1,769 | 1,582 | 1,761 |
| % d'élimination | 21% | 43,23% | 22,65% |

Pour Temps = 3 heure

| pH | 4 | 7 | 10 |
|--|-------|--------|--------|
| [NO ₃] mg/l Echantillon | 0,985 | 0,833 | 0,939 |
| [NO ₃] mg/l Témoin | 1,609 | 1,807 | 1,742 |
| % d'élimination | 38,7% | 53,90% | 46,09% |