

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE BLIDA 1**  
**FACULTE DE SIENCE ET TECHNOLOGIE**  
**DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES**



**MEMOIRE**

**En vue de l'obtention du diplôme de**

Master en génie des procédés

OPTION : GENIE DES POLYMERES

**Traitement des eaux huileuses par  
procédé coagulation-floculation par des  
polymères**

**Réaliser par :**

- ❖ Bensaidane Hanaa
- ❖ Bouaicha Manel

**Encadré par :**

- Dr. H. Hamitouche
- Dr. M. Teriaki

Année universitaire 2022/2023

## REMERCIEMENTS

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant, Qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Ensuite, nous souhaitons adresser nos sincères remerciements à nos enseignants qui ont partagé leur expertise et nous ont accompagnés tout au long de nos deux années de master.

Nous tenons à remercier infiniment notre encadrante madame Hamitouche, pour son soutien ininterrompu, pour ses précieux conseils et pour tout le temps qu'elle nous a accordés, qu'il s'agisse de la révision de notre travail ou pour sa guidance avisée et sa disponibilité le long de cette recherche.

Nous souhaitons également exprimer notre profonde gratitude envers Madame Teriaki pour sa précieuse expertise, sa patience et son soutien tout au long de notre parcours. Sa contribution a grandement enrichi notre expérience professionnelle.

Nos remerciements s'adressent également à toute l'équipe du centre de recherche et développement de SONATRACH, qui nous a accueillis chaleureusement et ont partagé avec nous leurs connaissances et leurs conseils.

Enfin nos remerciements s'étendent à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire de fin d'étude. Leur appui et leur confiance nous ont été précieux.

## **DEDECASE**

*Tout d'abord, je tiens à remercier le Dieu tout-puissant, sa grâce infinie m'a permis de surmonter les obstacles et de persévérer dans la réalisation de mes rêves.*

*À mes chers parents, je suis éternellement reconnaissant pour tout l'amour, le soutien et les sacrifices que vous avez consentis pour moi.*

*À mes sœurs et mon frère, vous êtes bien plus que des membres de ma famille, vous êtes mes meilleurs amis.*

*Ma chère copine, Marwa. Ta présence réconfortante, ton soutien inébranlable et ta compréhension ont été essentiels pour moi. Tu as été ma source de réconfort, ma confidente et mon pilier dans les moments de doute.*

*À Mes chères amies Marwa, Raunak et Nabila, Merci d'avoir été là pour moi, de m'avoir encouragé et de m'avoir apporté une dose précieuse de joie et d'amitié.*

*Enfin, à mes grands-parents et mes, votre amour inconditionnel, votre soutien constant et votre présence à chaque étape de ma vie m'ont donné la force de persévérer et de grandir.*

*Merci à vous tous pour votre soutien et votre amour inconditionnelle qui m'avez aidé à atteindre ce moment significatif de ma vie.*

*Manel*

## DEDECASE

*Je souhaite dédier ce mémoire à tous ceux qui ont été présents à mes côtés et ont contribué à ma réussite.*

*À ma mère Lila et mon père Mohamed, vos sacrifices et votre dévouement sans faille m'ont permis d'atteindre mes objectifs.*

*À mes frères et mes belles-sœurs, vous avez été des compagnons de vie précieux. Votre présence m'a rappelé que je ne suis jamais seul dans cette aventure.*

*À ma tante Wahiba, tes précieux conseils ont été un véritable atout dans mon parcours.*

*À mes neveux, vous avez illuminé ma vie avec votre innocence et votre joie de vivre.*

*Enfin, à tous mes amis, vous êtes mes compagnons de voyage les plus précieux. Vos encouragements, votre soutien et vos moments de partage ont rendu ce chemin plus agréable. Votre amitié est un trésor que je chérirai toujours.*

*Avec toute ma reconnaissance,*

**HANNA**

## ملخص

تهتم هذه الدراسة بمعالجة المياه الزيتية الناتجة عن استخراج النفط باستخدام عملية التكتل والتخثر باستخدام البوليميرات ؛ احدهما تجاري والآخر مستخلص من الهيكل الخارجي للروبيان ويُعرف بالكيروزان. تم توصيف الكيروزان باستخدام تقنيات FTIR و MEB و DRX. تم أيضا إجراء دراسة تأثير درجة الحموضة، وتركيز المركب التكتلي التجاري، وقطر حبيبات الكيروزان على معالجة المياه الزيتية من خلال قياس العكارة. أظهرت النتائج المتحققة أن الكيروزان يعرض كفاءة جيدة من حيث المعالجة مقارنة بالبوليمر التجاري، وأن هذه المعالجة تتأثر بدرجة الحموضة وكمية المركب التكتلي المستخدمة. النتائج الأمثل التي قمنا بتضمينها في عملنا هي كالتالي: درجة الحموضة 5.5 pH، تركيز مثبت التكتل 50 ppm، وقطر الكرات 10.80 mm.

**الكلمات المفتاحية:** مياه زيتية، تكتل-تخثر، بوليمرات، كيروزان.

## Résumé

Dans cette étude, notre intérêt est porté sur le traitement des eaux huileuses de la récupération assisté du pétrole par le procédé de coagulation-floculation en utilisant deux polymères ; un commercial et l'autre extrait à partir de l'exosquelette de crevette rouge. Il s'agit du chitosane. Ce dernier a été caractérisé par FTIR, MEB et DRX. L'étude de l'effet de pH, de la concentration en floculant commercial et récupéré au laboratoire, du diamètre des billes en chitosane sur le traitement de l'eau huileuse a été effectuée par la mesure de la turbidité. Les résultats trouvés montrent que le chitosane présente une bonne efficacité en termes de traitement comparé à celle de polymère commercial et que ce traitement est influencé par le pH et la quantité de floculant utilisée. Les résultats optimaux que nous avons inclus dans notre travail sont les suivants : un pH de 5,5, une concentration de floculant de 50 ppm et un diamètre des billes de 10,80 mm.

**Mots clés :** eaux huileuses, coagulation floculation, polymères, chitosane.

## Abstract

In this study, our focus is on the treatment of oily water from enhanced oil recovery using the coagulation-flocculation process using two polymers: a commercial one and another one extracted from the exoskeleton of red shrimp, called chitosan. Chitosan was characterized by FTIR, MEB, and DRX. The study of the pH effect, the concentration of commercial and laboratory-recovered flocculant, and the diameter of chitosan beads on the treatment of oily water was carried out by measuring turbidity. The results obtained show that chitosan exhibits good efficiency in terms of treatment compared to the commercial polymer and that this treatment is influenced by pH and the amount of flocculant used.

The optimal results that we have included in our work are as follows: a pH of 5.5, a flocculant concentration of 50 ppm, and a bead diameter of 10.80 mm.

**Keywords:** oily water, coagulation-flocculation, polymers, chitosan.

## TABLE DES MATIERES

Résumé	
Table des matières	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 PROCEDES DE TRAITEMENT DES EAUX HUILEUSES .....	3
1.1 Les eaux huileuses.....	3
1.2 Les procédés de traitement des eaux huileuses .....	3
1.2.2 Procédés chimiques .....	7
1.2.3 Procédés biologiques.....	8
1.2.4 Procédés physico-chimiques .....	11
Chapitre 2 : Le chitosane.....	33
2.1 Généralité sur la chitine et le chitosane.....	33
2.1.1 La chitine.....	33
2.1.2 La source de chitine.....	35
2.1.3 Le chitosane.....	37
2.2 Extraction du chitosane .....	38
2.2.1 Préparation de la chitine .....	38
2.2.2 Obtention du chitosane.....	39
2.3 Propriétés du chitosane.....	40
2.3.1 Propriétés physico-chimiques .....	40
2.3.2 Propriétés biologiques .....	41
2.3.3 La solubilité.....	41
2.4 Application du chitosane .....	42
2.4.1 Domaine biomédicale et pharmaceutique .....	42
2.4.2 Domaine agroalimentaire .....	42
2.4.3 Domaine cosmétique .....	42

2.4.4	Domaine de traitement des eaux .....	43
CHAPITRE 3 MATERIELS ET METHODES .....		44
3.1	Extraction de chitosane .....	44
3.1.1	Matériels.....	44
3.1.2	Produits chimiques utilisées .....	44
3.1.3	Matière première utilisée.....	44
3.1.4	Mode opératoire .....	44
3.1.5	Préparation des billes de chitosane.....	46
3.2	Caractérisation du chitosane.....	46
3.2.1	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier .....	46
3.2.2	Diffraction de rayons X.....	47
3.2.3	Microscope électronique à balayage (MEB) : .....	48
3.2.4	Protocole jar test.....	49
CHAPITRE 4 RESULTATS ET DISSCUSIONS .....		52
4.1	Caractérisation physico-chimique de chitine et chitosane .....	52
4.1.1	Préparation de la chitine et du chitosane .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
4.1.2	Analyse par spectroscopie infrarouge .....	53
4.1.3	Détermination du degré de désacétylation .....	55
4.1.4	Analyse par diffraction rayon x.....	55
4.1.5	Analyse MEB de chitosane .....	57
4.1.6	Résultats du jar test .....	57
CONCLUSION .....		73

## Liste des abréviations

BA : boues activées

CCC : concentration critique de coagulant

CF : coagulant- floculant

CSC : concentration critique de stabilisation

DBO5 : Demande Biochimique en Oxygène pendant 5 jours

DCO : La demande chimique en oxygène

DD : déminéralisation et déprotéinisation

EPA : environmental protection agency

ERU : eau résiduaire urbaine

HC : hydrocarbure

LD50 : dose létale à 50%

MF : microfiltration

MM : masse moléculaire

NF : nanofiltration

NTU : Nephelometric Turbidity Unit

OI : osmose inverse

PBE : l'équation d'équilibre de la population

PDAMAC : polydiallyldiméthylammonium

PEI : polyéthylène imine

SFE : simha- Frish- Eirch

UF : ultrafiltration



## Liste des figures

Figure 1-1: Un dégrilleur pour le prétraitement des eaux polluées.....	4
Figure 1-2: Système de tamisage et filtration mécanique des eaux. ....	5
Figure 1-3: Séparation par membrane (une membrane spiralée). ....	6
Figure 1-4: Traitement de l'eau par échange d'ions. ....	8
Figure 1-5: Dispositifs d'épuration des eaux (les boues activées en aération prolongée). ....	9
Figure 1-6: Dispositifs d'épuration des eaux (les lits bactériens). ....	10
Figure 1-7: Schéma de traitement par des filtres biologiques. ....	11
Figure 1-8: schéma de procédé de coagulation-floculation. ....	11
Figure 1-9: Diminution du nombre normalisé de particules totales, singlets, doublets et triplets selon la théorie de Smoluchowski en fonction du temps . ....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Figure 1-10: Caractéristiques de déstabilisation lorsqu'un mécanisme de répression de la double couche électrique est prédominant . ....	23
Figure 1-11: Caractéristiques de déstabilisation en cas d'adsorption d'espèces coagulantes sur des particules colloïdales . ....	24
Figure 1-12: Zones de déstabilisation et de restabilisation en fonction du pH, de la concentration en colloïdes, S et du dosage en coagulant, CT. (D'après Stumm et O'Melia 1968) . ....	25
Figure 1-13: Étapes du mécanisme de pontage : (i) dispersion ; (ii) adsorption ; (iii) compression ou décantation) ; (iv) collision (adapté d'Akers 1972b) . ....	29
Figure 1-14: Disposition possible des poly-cations adsorbés sur une particule à faible densité de charge de surface (d'après Gregory 1973) . ....	31
Figure 2-1: Structure chimique de la chitine. ....	33
Figure 2-2: Structures moléculaires de l' $\alpha$ -chitine (a), de la $\beta$ -chitine (b) et de la $\gamma$ -chitine (c). ....	35
Figure 2-3: Structure chimique du chitosane. ....	37
Figure 2-4: Étapes de l'extraction du chitosane des exosquelettes de crevettes (en trois étapes) [30]. ....	38
Figure 3-1: solution acide chlorhydrique avec la poudre sèche du chitosane. ....	45
Figure 3-2: Une pompe péristaltique. ....	46
Figure 3-3: Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier FTIR. ....	47
Figure 3-4: Appareil à diffraction des rayons X. ....	48
Figure 3-5: Microscope électronique à balayage. ....	49
Figure 3-6: Appareil jar test. ....	50

Figure 4-1: Photo de la chitine préparée. ....	52
Figure 4-2: Photo de chitosane obtenu. ....	52
Figure 4-3: Billes préparées à différents diamètres. ....	53
Figure 4-4: Spectre FTIR de la chitine. ....	53
Figure 4-5: spectre FTIR de chitosane extrait. ....	54
Figure 4-6: Diffractogramme de l'échantillon chitine. ....	56
Figure 4-7: Diffractogramme de l'échantillon chitosane. ....	56
Figure 4-8: Analyse MEB de chitosane synthétisé. ....	57
Figure 4-9: photo représentant les résultats de la floculation en présence de 50 ppm du polymère commercial en fonction du pH après 5 minute de contacte. ....	60
Figure 4-10: photo représentant les résultats de la floculation en présence de 50 ppm du polymère commercial en fonction du pH 10 minute de contact. ....	60
Figure 4-11: photo représentant les résultats de la floculation en présence de 50 ppm du polymère commercial en fonction du pH après 15 minute de contacte. ....	60
Figure 4-12: Photo représentant les résultats de la floculation en présence de 50 ppm du polymère commercial en fonction du pH après 30 minute de repos. ....	61
Figure 4-13: Variation de la turbidité en fonction du pH. ....	61
Figure 4-14: Photo représentant les résultats de la floculation à pH fixe après 5 minute de contacte. ....	63
Figure 4-15: photo représentant les résultats de la floculation à pH fixe après 10 minute de contacte. ....	63
Figure 4-16: Photo représentant les résultats de la floculation à pH fixe après 15 minute de contacte. ....	64
Figure 4-17: Photo représentant les résultats de la floculation à pH fixe après 30 minute de repos. ....	64
Figure 4-18: Variation de la turbidité en fonction de concentration du flocculant. ....	64
Figure 4-19: Photo représentant les résultats de la floculation de chitosane en fonction à pH fixe après 5 minute de contacte. ....	66
Figure 4-20: Photo représentant les résultats de la floculation de chitosane à un pH fixe après 30 minute de repos. ....	66
Figure 4-21: Photo de résultat d'acide acétique injecté à l'eau après 30 minute de repos. ....	67
Figure 4-22: Photo représentant les résultats de la floculation des billes de chitosane en fonction à pH fixe après 5 minute de contacte. ....	68

Figure 4-23: Photo représentant les résultats de la floculation des billes de chitosane en fonction à pH fixe après 30 minute de repos. ....	69
Figure 4-24: Photo d'effet de différentes masses de billes de chitosane après 5 min de contacte. ....	70
Figure 4-25: Photo d'effet de différentes masses de billes de chitosane après 30 minute de repos. ....	71
Figure 4-26: Efficacité des billes en fonction de masse. ....	71

## Liste des tableaux

Tableau 1-1: Qualification d'échangeur fort ou faible suivant l'ionisation de leur groupement .....	7
Tableau 2-1: Les principales sources de chitine.....	36
Tableau 4-1: Résultat de l'analyse physico-chimique de l'échantillon d'eau.....	58
Tableau 4-2: Efficacité du produit flocculant dilué testé à la dose de 50 ppm. ....	59
Tableau 4-3: Efficacité du produit flocculant dilué testé à un pH fixe (5.8). ....	62
Tableau 4-4: Efficacité du chitosane autant que flocculant à un pH fixe. ....	65
Tableau 4-5: Influence de diamètre des billes de chitosane sur l'efficacité.....	68
Tableau 4-6: Influence de diamètre des billes de chitosane sur l'efficacité.....	70

## INTRODUCTION

Dans le domaine pétrolier, les eaux huileuses, également appelées eaux produites, sont un problème commun et préoccupant. Lors de l'extraction de pétrole brut à partir des réservoirs souterrains, il est courant que des quantités variables d'eau se mélangent au pétrole extrait.

Les eaux huileuses sont généralement sous forme émulsifiée. La rupture de l'émulsion et de l'élimination des huiles nécessite une compréhension de ses propriétés physiques et de sa composition chimique. L'huile dans les eaux usées peut être d'origine minérale, animale ou végétale. Dans le cas des industries pétrolières, toute eau contenant une quantité importante ou des traces d'hydrocarbure est considérée comme une eau huileuse. Elle représente la pollution la plus importante rencontrée dans ce type d'industries [1].

La gestion des eaux huileuses revêt une grande importance pour l'industrie pétrolière, car elles doivent être traitées de manière adéquate avant d'être rejetées dans l'environnement. Les réglementations environnementales strictes imposent des limites strictes sur la quantité de contaminants pouvant être présents dans les eaux rejetées. Par conséquent, les compagnies pétrolières doivent mettre en œuvre des méthodes de traitement efficaces pour séparer l'huile de l'eau et éliminer les contaminants. Différentes techniques sont utilisées pour traiter les eaux huileuses dans cette industrie. Les méthodes conventionnelles comprennent la séparation gravitaire, la flottation, la filtration et l'utilisation de produits chimiques pour faciliter la séparation de l'eau et de l'huile notamment le procédé de coagulation-floculation.

La coagulation-floculation est un procédé qui a montré une grande efficacité de l'élimination de la pollution dans le traitement des effluents [2]. Cette technique consiste à l'introduction des produits chimique qui favorisent la formation des floes, ces produits sont généralement des polymères.

Les polymères peuvent jouer un rôle important dans le traitement des eaux contenant des substances huileuses. Ils peuvent être utilisés de différentes manières pour faciliter la séparation de l'eau et de l'huile. Par exemple, les polymères peuvent être utilisés sous forme de floculants, qui regroupent les particules d'huile et les matières en suspension dans l'eau en agglomérats plus volumineux, facilitant ainsi leur élimination. L'avantage des polymères dans le procédé de coagulation floculation réside dans leur capacité à agir avec une large gamme des contaminants grâce à leurs caractéristiques. Ces substances peuvent être synthétiques comme par exemple le polyacrylamide ou bien naturels comme le chitosane.

Le chitosane est un polysaccharide formé des copolymères de glucosamine et N-acétylglucosamine. Il est préparé généralement à partir de la chitine qui se trouve dans de

nombreuses sources naturelles. Il est disponible sous forme des solutions, granules, poudre et fibre. Le chitosane était largement utilisé dans les industries, surtout comme flocculant dans la clarification des eaux usées et des boissons, comme agent chélatant des métaux nocifs pour la détoxification des effluents et comme fongicides dans le domaine de l'agriculture [3].

Ce biopolymère possède une masse moléculaire très élevée, ce qui signifie qu'il forme des chaînes longues et ramifiées ce qui facilite l'agglomération des particules en suspensions dans l'eau. Le chitosane possède une structure chimique qui contient des groupements fonctionnels amine ( $\text{NH}_2$ ) qui peuvent être protonés, ce qui lui confère une charge positive. Cette charge cationique lui permet d'attirer et de neutraliser les particules chargées négativement présentes dans l'eau, ces deux caractéristiques favorisent la formation des flocons dans les eaux polluées qui peuvent être ensuite éliminés facilement par décantation ou bien filtration.

Le chitosane est un composé naturel, non toxique, biodégradable, possédant des propriétés antibactériennes [3]. Par conséquent il est considéré comme un flocculant plus respectueux de l'environnement.

Dans notre manuscrit, nous avons consacré le premier chapitre à présenter de manière détaillée les différents procédés de traitement des eaux, en mettant particulièrement l'accent sur le procédé de coagulation-floculation.

Dans le deuxième chapitre, nous avons effectué une recherche bibliographique sur le chitosane. Nous avons examiné ses sources, sa méthode de préparation, ses propriétés et caractéristiques, enfin, les domaines d'application dans lesquels il est utilisé.

Le troisième chapitre porte sur les expériences que nous avons effectuées au niveau des laboratoires de CRD et d'université. La première partie concentre sur l'extraction du chitosane et leur caractérisation, la deuxième partie sur l'application des polymères commerciaux et l'extrait au laboratoire dans le traitement d'une huileuse par le procédé coagulation-floculation.

Le quatrième chapitre présente tous les résultats des expériences et leurs interprétations. Finalement une conclusion qui résume tous les résultats importants qu'on a conclus de notre travail.

## PROCEDES DE TRAITEMENT DES EAUX HUILEUSES

Dans ce chapitre on vise à présenter les différents procédés de traitement des eaux huileuses (physique, chimique, biologique et physico-chimique) utilisés dans le domaine de la gestion des ressources en eau et de la protection de l'environnement. Ces procédés sont conçus pour éliminer les contaminants huileux et réduire leurs impacts négatifs.

### 1.1 Les eaux huileuses

De nombreux types d'eaux industrielles doivent être traités avant d'être rejetés dans l'environnement ou réutilisés dans d'autres procédés industriels, parmi ces eaux on distingue les eaux de process qui sont utilisées dans les processus de production industrielles et peuvent contenir des polluants tels que des huiles, des graisses, des solvants et des produits chimiques et matières en suspension [4].

Les eaux huileuses sont des eaux contenant des matières huileuses, notamment des graisses, des huiles et des lubrifiants, qui ont été générées par des activités industrielles ou des opérations de maintenance [5].

Les eaux huileuses, également appelées eaux contaminées par les hydrocarbures, sont des eaux qui ont été contaminées par des matières huileuses, notamment des huiles minérales, des huiles végétales et des graisses animales. Les eaux huileuses peuvent être générées par des activités industrielles telles que la production de pétrole et de gaz, les opérations de raffinage, le lavage des équipements et des véhicules, et les fuites d'huile. Les eaux huileuses peuvent être difficiles à traiter en raison de la faible solubilité des matières huileuses dans l'eau. Les traitements couramment utilisés pour les eaux huileuses comprennent la séparation gravimétrique, la flottation à l'air dissous, la filtration, l'adsorption et l'oxydation chimique [6].

### 1.2 Les procédés de traitement des eaux huileuses

#### 1.2.1 Procédés physiques

Les méthodes physiques de traitement de l'eau sont des méthodes qui permettent d'éliminer les impuretés physiques et chimiques présentes dans l'eau. Ces techniques sont largement utilisées dans les milieux industriels, les installations de recherche, les laboratoires et les usines de traitement de l'eau.

En effet les procédés physiques de traitement des eaux industrielles désignent la première étape de prétraitement de ces eaux, l'importance de ces techniques est représentée

dans la facilité des traitements physico-chimique comme une deuxième étape et la qualité des eaux purifiées.

Il existe de nombreuses méthodes physiques pour traiter l'eau, chacune avec des exigences différentes pour différentes applications.

### 1.2.1.1 Le dégrillage

L'effluent brut subit tout d'abord un prétraitement et une décantation primaire. Le prétraitement consiste à enlever les déchets grossiers (dégrillage), qui permet d'éliminer les éléments en suspension pouvant se déposer par simple pesantier [7].

Le dégrillage des eaux industrielles est une étape importante dans le processus de traitement des eaux industrielles. Il s'agit de la première étape du traitement physique, qui consiste à éliminer les débris solides, tels que les branches, les feuilles, les bouteilles en plastique, les canettes, les chiffons etc...

Le dégrillage est essentiellement destiné à piéger les matières plus ou moins volumineuses et les déchets de toutes sortes contenues dans le chenal d'admission d'un ouvrage hydraulique ou au stade de prétraitement [8].

Le principe de dégrillage est extrêmement simple puisqu'il consiste à faire passer l'eau à travers une grille fixe dont les barreaux, judicieusement espacés, retiennent les débris qui sont éliminés manuellement ou par un râteau automatique. Le choix de l'espacement des barreaux, conformément à la disposition d'appareils en série est fonction de ceux situés à l'entrée de la prise d'eau et des dimensions de la maille du filtre situé en aval. La vitesse de passage de l'eau à travers les grilles doit être suffisante pour appliquer les matières solides sur les barreaux sans pour autant colmater les interstices, il faut, d'autre part que la vitesse d'écoulement soit suffisante pour éviter le dépôt de matières denses en amont de la grille, on adopte en général une vitesse moyenne de passage entre les barreaux d'ordre de  $0,6 \text{ m. s}^{-1}$  [9].



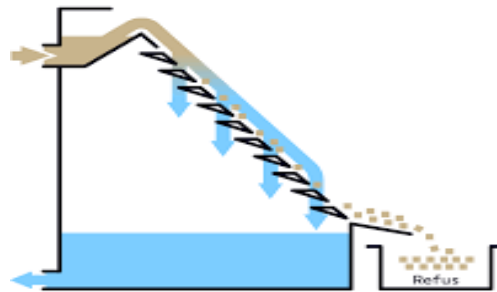
**Figure 1-1:** Un dégrilleur pour le prétraitement des eaux polluées.



### 1.2.1.2 Le tamisage

Le tamisage des eaux industrielle est un procédé de traitement physique des eaux, il consiste à éliminer les particules de petite taille présentes dans l'eau, cette étape est généralement réalisée après le dégrillage.

Le tamisage a pour but d'éliminer les particules les plus fines pouvant obturer les plus petits orifices situés sur les circuits (tubes des condenseurs, passages des échangeurs à plaques, ajutage de circuits sous pression...). Toutefois pour certains services, comme par exemple l'injection d'eau, une filtration complémentaire est nécessaire. Le principe du tamisage consiste à faire passer l'eau, préalablement dégrillée, à travers un tamis mobile placé à l'amont des pompes [9].



**Figure 1-2:** Système de tamisage et filtration mécanique des eaux.

L'étude d'un problème de tamisage exige la connaissance d'un grand nombre de paramètres. Toutefois une première approche du problème peut être faite en connaissant au moins :

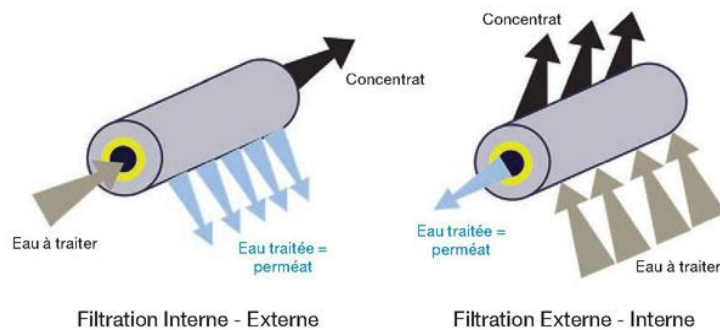
- Le débit à traiter.
- La nature d'eau.
- La nature et l'importance des déchets.
- La variation de niveaux et leurs positions par rapport au sol.
- La maille de filtration souhaitée [9].

L'importance du tamisage réside dans sa capacité à protéger les équipements de traitement en aval, tels que les pompes et les tuyaux, de l'obstacle des particules solides. De plus, il permet de réduire la teneur en matières organiques des eaux usées industrielles, ce qui permet de les traiter facilement.

### 1.2.1.3 Filtration membranaire

La filtration membranaire ou procédé membranaire s'est fortement développée ces dernières années et constitué une avancée majeure. Une membrane est une barrière qui contrôle

le transport des espèces chimiques entre deux phases liquides qu'elle sépare. La séparation des polluants est essentiellement fondée sur leur affinité pour la membrane, sur la taille et/ou sur la charge électrique des molécules et ions. On distingue parmi les procédés membranaires la microfiltration MF, l'ultrafiltration UF, la nanofiltration NF et l'osmose inverse OI, distinction se fait essentiellement sur le seuil de coupure ou pouvoir de coupure de la membrane c'est-à-dire la capacité à pouvoir retenir des particules de tailles différentes. Il est important de retenir que le type de filtration membranaire est en rapport direct avec la taille des espèces retenus par la membrane [10].



**Figure 1-3:** Séparation par membrane (une membrane spiralée).

Les procédés membranaires de filtration sont des séparation physiques (pas de réaction chimique) utilisant des membranes tubulaires ou creuses, constituées de milliers de fibres très fines (porosité 0,001 micromètre pour NF) rassemblées l'intérieur d'une gaine rigide. L'eau circule à l'intérieur sous pression et passe à travers les pores. Le choix de la membrane est le facteur primordial. Cependant, malgré la commercialisation de multiples membranes pour de nombreuses applications différentes, il n'est toujours pas facile d'effectuer le bon choix des membranes et du procédé pour épurer un effluent donné.

En général, l'efficacité d'un système membranaire dépend à la fois de la porosité et de la perméabilité du matériau membranaire, sa nature, mais aussi de la taille de la particule à éliminer (importance du seuil de coupure), bien qu'il faut également tenir compte à l'ensemble des caractéristiques des membranes décrites dans le tableau ci-dessous comme par exemple l'arrangement des fibres (creuses, tubulaires, plans ou spiralés), en outre les membranes doivent posséder à la fois de résistances chimiques, thermique et mécanique pour que leur utilisation industrielle soit économiquement attractive.

Originellement dédiées à la production d'eau potable, les membranes conquièrent progressivement le terrain des effluents industriel dans le sillon du développement du recyclage et de la réutilisation. Les membranes peuvent être utilisées, soit pour la clarification afin d'éliminer des particule (cas de membranes NF et UF), soit pour l'élimination des substances

dissoutes (cas des membranes NF et OI), la MF à basse pression (< à trois bars) est la méthode la plus utilisée à l'échelle industrielle, méthode basée sur l'effet stériques, les membranes MF de porosité de l'ordre du micromètre sont réalisées, en général, en polymères hydrophobes pour une meilleure tenue mécanique. Elles sont utilisées dans la clarification des eaux, la séparation des émulsions ou dans la fabrication de bioréacteurs à membranes [10].

### 1.2.2 Procédés chimiques

Ces techniques consistent à éliminer les contaminants contenus dans les eaux industrielles (métaux lourds, substances chimiques organiques, matières en suspension...) par des produits et/ou des réactions chimiques.

#### 1.2.2.1 Echange des ions sur résine

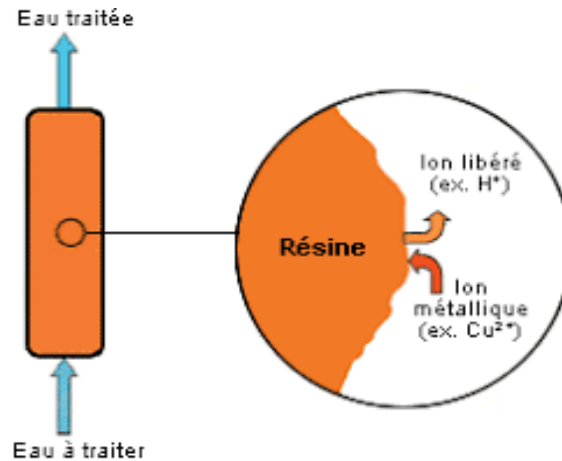
Les résines échangeuses d'ions sont des polymères synthétiques sur lesquelles sont greffés des groupements susceptibles d'échanger des ions, les résines sont qualifiées d'échangeur fort ou faible, suivant l'ionisation de leur groupement en fonction du pH [11] :

**Tableau 1-1:** Qualification d'échangeur fort ou faible suivant l'ionisation de leur groupement [11].

	Echangeur de cation	Echangeur d'anion
<b>Fort</b>	$R-SO_3^- H^+$	$R-NR_3^+ OH^-$
<b>Faible</b>	$R-CO_2^- H^+$	$R-NHR_2^+ OH^-$
	$nR-H^+ + M = R_n^- M^{n+} + nH^+$	$nRO^- + Y^{n-} = R_n^+ Y^{n-} + nOH^-$

On recourt surtout au procédé d'échange d'ions pour adoucir l'eau (élimination des ions calcium et magnésium) et pour réduire les concentrations d'azote et de phosphore. Dans une réaction d'échange d'ions, la résine échangeuse d'ions permet de libérer un ion et de le remplacer par un autre.

Le nombre et la variété des groupes fonctionnels influencent la capacité d'échange et la sélectivité pour les ions de ces résines ; on peut les classer en deux catégories : les résines échangeuses de cations et les résines échangeuses d'anions [12].



**Figure 1-4:** Traitement de l'eau par échange d'ions.

### 1.2.3 Procédés biologiques

Le traitement biologique des eaux industrielles est une méthode efficace pour éliminer les contaminants organiques et inorganiques de l'eau. Cette méthode implique l'utilisation de micro-organismes, tels que des bactéries et des champignons, pour décomposer les polluants présents dans l'eau. Les micro-organismes utilisent les contaminants comme source de nourriture, ce qui entraîne leur dégradation en produits plus simples, tels que le dioxyde de carbone et l'eau. Les effluents traités peuvent ensuite être rejetés dans l'environnement sans danger pour la santé humaine et animale [13].

Le traitement biologique des eaux industrielles peut se faire de plusieurs manières, notamment par voie aérobie et anaérobie. Le traitement aérobie nécessite l'utilisation d'oxygène pour les micro-organismes, tandis que le traitement anaérobie se déroule en l'absence d'oxygène. Les deux méthodes ont leurs avantages et leurs inconvénients et peuvent être utilisées en fonction des conditions spécifiques de l'usine de traitement des eaux [14].

Plusieurs facteurs peuvent influencer l'efficacité du traitement biologique des eaux industrielles, tels que la température, le pH, la concentration des contaminants et la composition de la communauté microbienne. Pour cette raison, une surveillance régulière de l'efficacité du traitement est nécessaire pour s'assurer que les niveaux de contaminants sont réduits à des niveaux acceptables [15].

Après décantation (prétraitement) l'effluent est introduit dans des bassins équipés de dispositifs d'aération (turbines, insufflation d'air.) ou des microorganismes, naturellement présents dans l'effluent, dégradent les matières organiques dissoutes. L'air insufflé leur fournit l'oxygène nécessaire pour respirer et ils se développent en se nourrissent de la pollution organique. Ces microorganismes exercent également un effet physique de rétention de la

pollution par leur propension à se rassembler en films ou flacons. Les techniques de traitement biologique les plus couramment employées sont :

- les boues activées.
- les lits bactériens (bactéries fixés).
- les bio filtres (bactéries fixés) [16].

### 1.2.3.1 Systèmes d'épuration biologiques aérobies

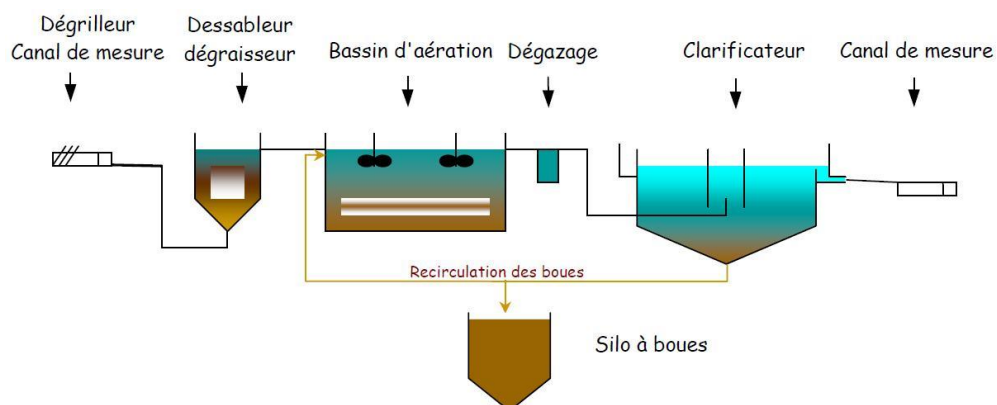
3 principales familles sont utilisées dans l'industrie du pétrole :

- les cultures libres en boues activées (BA), en moyenne charge, faible charge ou aération prolongée.
- les cultures fixées sur lits filtrants bactériens (matériaux en vrac ou ordonnés)
- les cultures fixées sur filtre biologiques [17].

### 1.2.3.2 Boues activées

Ce système est le plus connu car il est le plus répandu pour les ERU. Il est souvent utilisé en pétrochimie, plus rarement cependant en raffinage où les niveaux de DBO5 sont plus faibles.

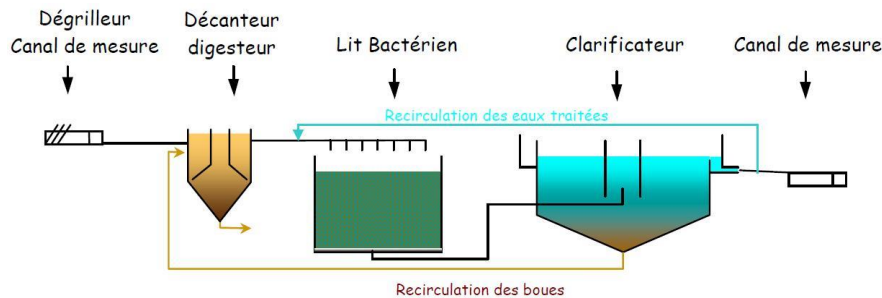
Il compte des cultures libres en suspension dans un bassin d'aération en présence d'air ou d'oxygène, suivi d'un décanteur secondaire ou clarificateur qui a la double fonction de clarifier l'eau en traitement et de concentrer les BA pour en permettre le recyclage continu en amont du bassin d'aération. Ce recyclage est nécessaire pour réensemencer l'eau et y assurer une forte concentration en BA compatible avec la charge désirée de l'épuration et un âge suffisamment élevée des BA, tout particulièrement requis pour l'élimination maximale de la DCO et des HC aromatiques [17].



**Figure 1-5:** Dispositifs d'épuration des eaux (les boues activées en aération prolongée).

### 1.2.3.3 Lits bactériens (trikling filters)

Leur principe consiste en un ruissellement d'eau continu à travers des masses de matériaux contenus dans des tours ou un contre-courant d'air circule par tirage naturel. Le matériau doit avoir une grande surface spécifique et résister à l'écrasement. Il supporte un épais de microorganisme beaucoup plus variés qu'en boues activées. Avec une masse principale de cellule bactériennes hétérotrophes monocellulaires communes aux BA, coexistent des microorganismes aérobies facultatifs ou anaérobies et des organismes plus développés, champignons, algues vertes et une faune prédatrice de protozoaires nématodes, arachnides. Au mécanisme d'épuration aérobie s'ajoutent donc en profondeur du film un mécanisme anaérobie de destruction des cellules formées par voie aérobie et une consommation des boues en excès par les prédateurs. Ceci explique la production très faible de boues par ces lits qui en relâchant sporadiquement de petites quantités [17].



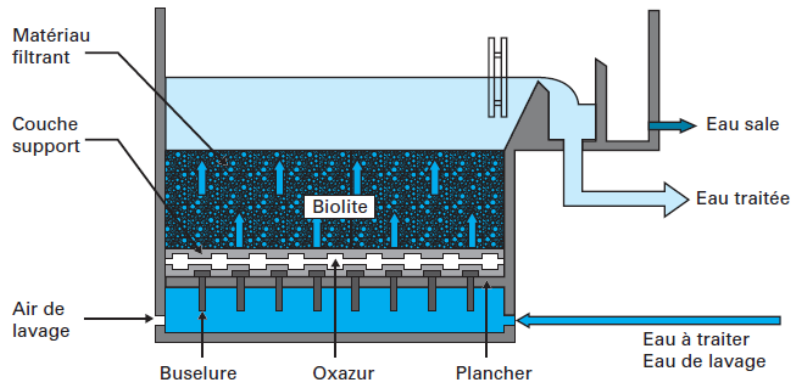
**Figure 1-6:** Dispositifs d'épuration des eaux (les lits bactériens).

### 1.2.3.4 Cultures fixées sur lit granulaire-filtres biologique

Les masses de contact sont constituées cette fois de grains de quelques millimètres, sables, anthracite ou laitiers, plus légers.

Mises en place dans des enceintes de relativement faible diamètre et sur des planchers supports qui peuvent être équipés d'un système de lavage par contre-courant d'eau et d'air, ces masses sont susceptibles d'être méthodiquement lavées, ce qui permet l'évacuation des boues et excès et évite les causes de colmatage.

Le développement de ces filtres est né de l'existence et de l'intérêt des filtration tertiaires d'effluents épurés, constituées de filtres à sable et /ou anthracite dont le rôle est d'éliminer les matières résiduelles en suspension et la DBO<sub>5</sub> insoluble qui leur est liée [17].



**Figure 1-7:** Schéma de traitement par des filtres biologiques.

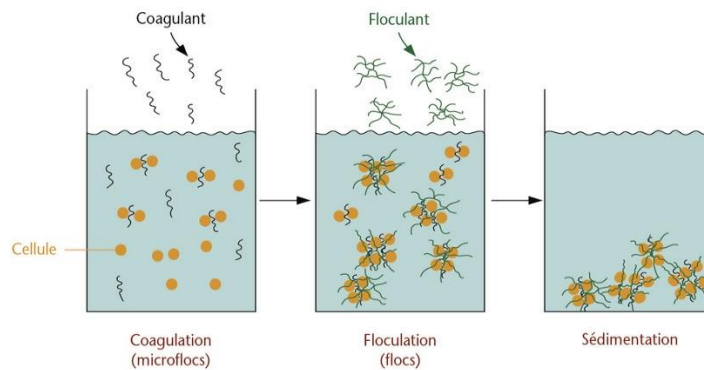
### 1.2.4 Procédés physico-chimiques

Les procédés physico-chimiques de traitement des eaux sont des techniques utilisées pour éliminer les impuretés de l'eau en utilisant des processus physiques et chimiques. Ces procédés peuvent être utilisés pour traiter l'eau potable, les eaux usées industrielles et municipales, ainsi que les eaux de surface [18].

#### 1.2.4.1 Coagulation-floculation

Le procédé de coagulation-floculation est une étape importante dans le traitement des eaux industrielles. Il s'agit d'un processus qui permet de regrouper les particules fines en suspension dans l'eau pour les agglomérer et les rendre plus facilement filtrables.

La coagulation et la floculation sont deux des étapes les plus importantes dans le traitement de l'eau potable, car elles permettent de réduire considérablement la quantité de matières en suspension et de substances organiques et inorganiques dans l'eau brute [19]; ils sont des processus clés dans le traitement des eaux, car ils permettent de transformer des eaux usées chargées en matières en suspension et en colloïdes en une masse plus facilement séparée par les techniques de séparation solide-liquide [20].



**Figure 1-8:** schéma de procédé de coagulation-floculation.

#### **1.2.4.2 Principe de la coagulation**

Le terme coagulation désigne la première étape d'une clarification complète. Il s'agit de la neutralisation des charges électrostatiques des particules colloïdales. Comme la plupart des petits solides en suspension dans les eaux de surface portent une charge électrostatique négative, la répulsion naturelle de ces charges similaires fait que les particules restent dispersées presque indéfiniment. Pour permettre à ces petits solides en suspension de s'agglomérer, les charges électrostatiques négatives doivent être neutralisées.

Pour ce faire, on utilise des coagulants inorganiques, (des composés inorganiques solubles dans l'eau), des polymères cationiques organiques ou des polyélectrolytes. Les coagulants inorganiques les plus courants et les plus utilisés sont les suivants :

- Sulfate d'aluminium  $Al_2(SO_4)_3$
- Sulfate ferrique  $Fe_2(SO_4)_3$
- Chlorure ferrique  $FeCl_3$
- Aluminate de sodium  $Na_2Al_2O_4$

Les sels d'aluminium sont les plus efficaces en tant que coagulants lorsque le pH se situe entre 5,5 et 8,0. Comme ils réagissent avec l'alcalinité de l'eau, il peut être nécessaire d'ajouter de l'alcalinité supplémentaire. Les sels de fer, quant à eux, en tant que coagulants sont plus efficaces à des pH élevés (entre 8 et 10 pH).

Les sels de fer réduisent également les niveaux d'alcalinité et de pH. ; il faut donc ajouter de l'alcalinité. L'aluminate de sodium augmente l'alcalinité de l'eau, Il faut donc veiller à ne pas dépasser les valeurs de pH et d'alcalinité recommandées [21].

#### **1.2.4.3 Principe de floculation**

Une fois que les charges négatives des solides en suspension sont neutralisées, la floculation commence. La floculation peut être considérée comme la deuxième étape du processus de coagulation.

La réduction des charges augmente en l'occurrence des collisions entre particules, ce qui favorise l'agglomération des particules. Les parties des molécules de polymère non absorbées dépassent d'une certaine distance dans la solution et peuvent réagir avec les particules adjacentes, ce qui favorise la floculation. La formation de ponts entre les particules neutralisées peut également se produire lorsque deux ou plusieurs particules de turbidité auxquelles est attachée une chaîne de polymères se rencontrent.

Il est important de se rappeler qu'au cours de cette étape, lorsque les particules s'entrechoquent et forment des agrégats plus importants, l'énergie de mélange doit être



suffisamment importante pour provoquer des collisions entre les particules, mais pas au point de briser ces agrégats au fur et à mesure qu'ils se forment. Dans certains cas, des adjuvants de floculation sont utilisés pour accélérer et améliorer la floculation.

Ces adjuvants de floculation sont généralement des polymères anioniques à haut poids moléculaire. Les adjuvants de floculation sont normalement nécessaires pour les coagulants primaires et les sources d'eau qui forment de très petites particules lors de la coagulation. Un bon exemple est l'eau qui est peu turbide mais très colorée (suspension colloïdale) [21].

#### **1.2.4.4 Agents coagulants**

Les agents coagulants sont des produits chimiques ajoutés pour réduire la charge de matières en suspension et améliorer la qualité de l'eau. Les agents coagulants neutralisent la charge négative des particules en suspension dans l'eau et favorisent leur agglomération, formant ainsi des floes plus lourds qui sont plus faciles à éliminer par la suite par sédimentation ou filtration. Les sels d'aluminium, de fer et de calcium sont les agents coagulants les plus couramment utilisés dans le traitement des eaux [22].

##### **1.2.4.4.1 Coagulant métallique**

Les coagulants métalliques couramment utilisés se répartissent en deux grandes catégories : ceux à base d'aluminium et ceux à base de fer. Les coagulants à base d'aluminium comprennent le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium, l'aluminate de sodium le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium, l'aluminate de sodium, le chlorhydrate d'aluminium, le chlorure de poly aluminium, le chlorure de sulfate de poly aluminium, le chlorure de silicate de poly aluminium, et les formes de chlorure de poly aluminium avec des polymères organiques. Les coagulants ferreux comprennent le sulfate ferrique, le sulfate ferreux, le chlorure ferrique, le sulfate de chlorure ferrique, le sulfate poly ferrique et les sels ferriques avec des polymères organiques. D'autres produits chimiques utilisés comme coagulants comprennent la chaux hydratée et le carbonate de magnésium.

La popularité des coagulants à base d'aluminium et de fer n'est pas seulement due à leur efficacité en tant que coagulants, mais aussi à leur disponibilité et à leur coût relativement bas. L'efficacité de ces coagulants provient principalement de leur capacité à former des complexes polynucléaires multichargés en solution avec des caractéristiques d'adsorption. La nature des complexes formés peut être contrôlée par le pH du système [23].

##### **1.2.4.4.1.1 Sulfate d'aluminium**

Il s'agit probablement du coagulant le plus utilisé, et il est utilisé pour le traitement de l'eau depuis plusieurs siècles. Traitement de l'eau depuis plusieurs siècles. Il est fabriqué à partir

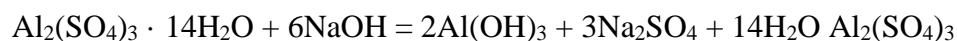
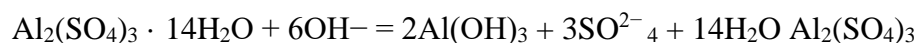
de la digestion de minerais de bauxite avec de l'acide sulfurique. Les quantités de bauxite sont juste supérieures aux quantités stœchiométriques nécessaires pour se combiner avec l'acide. De sorte qu'il n'y a pas d'acide libre dans le produit final. L'évaporation de l'eau au cours du processus permet d'obtenir un produit sec dont la formule approximative est la suivante  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  et dont la teneur en aluminium varie de 7,4 à 9,5 %.

L'alun liquide est généralement livré par camion-citerne de 20 tonnes ou, le cas échéant, par wagon-citerne. Il est produit par prélèvement avant que l'évaporation n'atteigne le produit sec et est normalisé à environ 4,2 % en tant qu'Al, ce qui équivaut approximativement à une solution à 50 % du produit sec.

Le produit sec peut être stocké dans des réservoirs en béton, en fer ou en acier. Le sulfate d'aluminium liquide ou les solutions du produit sec sont corrosifs et doivent être stockés dans des réservoirs en plomb, dans des cuves en plomb, en caoutchouc, en acier revêtu de plastique ou d'époxy, ou en acier inoxydable.

La densité de l'alun liquide à 4,2% Al varie d'environ 1,32 à 15°C à 1,33 à 40°C. La viscosité correspondante varie d'environ 0,011 N s/m<sup>2</sup> (11 centipoises) à 40°C à 0,028 N s/m<sup>2</sup> (28 centipoises) à 15°C. En général, le stockage de l'alun liquide à des températures inférieures à 10°C (50°F) n'est pas recommandé, afin d'éviter les effets de cristallisation.

En supposant que les réactions du sulfate d'aluminium dans l'eau aboutissent au précipité électro neutre,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , une idée générale des réactions du sulfate d'aluminium avec les réactifs alcalins courants est donnée ci-dessous:



#### **1.2.4.4.1.2 Aluminate de sodium**

L'aluminate de sodium ( $\text{NaAlO}_2$ ) se présente généralement sous la forme d'un liquide visqueux, fortement alcalin, fortement alcalin et corrosif. La concentration de la solution est généralement de 13 % en Al. La solution est maintenue stable en conservant le rapport molaire entre  $\text{Na}_2\text{O}$  et Al à environ 2.5.

La cristallisation de ce produit peut se produire à des températures avoisinant les -15°C. La viscosité à 20°C est d'environ 0,47 N s/m<sup>2</sup> (470 centipoises), et augmente à 1,5 N s/m<sup>2</sup> (1500 centipoises) à 10°C. 1,5 N s/m<sup>2</sup> (1500 centipoises) à 10°C.

Les considérations relatives à la manipulation et au stockage sont similaires à celles des solutions de soude caustique. Les matériaux de stockage peuvent être de l'acier inoxydable, de l'acier doux revêtu de caoutchouc, du verre, des plastiques ou de l'acier doux.

Ce coagulant diffère de l'alun en ce qu'il est alcalin plutôt qu'acide dans ses réactions. Il est rarement utilisé seul, mais généralement avec l'alun pour obtenir un résultat particulier.

Par exemple, dans la coagulation des eaux très colorées, l'alun (plus l'acide, généralement) est ajouté à l'eau pour coaguler la couleur à son faible pH requis.

Cependant, cela entraîne des concentrations indésirables de composés d'aluminium solubles ; On ajoute alors de l'aluminate de sodium alcalin, ainsi que de la chaux si nécessaire, pour augmenter le pH à au moins 6,0 ; Ce qui entraîne la précipitation de l'aluminium soluble dans un bassin de décantation secondaire [23].

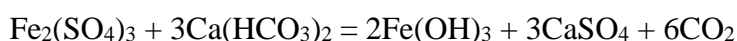
#### **1.2.4.4.1.3 Sulfate ferrique**

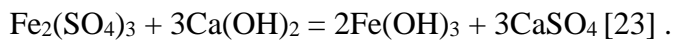
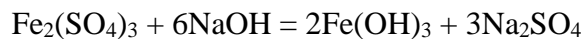
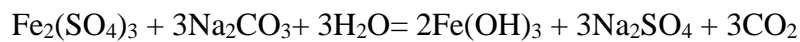
Ce coagulant (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.8H<sub>2</sub>O) est disponible sous forme solide ou liquide. Sous forme solide, le matériau est granuleux et s'écoule librement avec les spécifications typiques suivantes : 72 à 75 % de Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> et 20 à 21 % de Fe<sup>3+</sup>, en masse.

Sous forme liquide, les spécifications typiques sont de 40 à 42 % de Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> et 11,5 % de Fe<sup>3+</sup>, en masse. Des qualités liquides de moindre pureté sont disponibles avec une teneur en Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> de 30 % en masse.

Les matériaux recommandés pour la manipulation et le stockage sont le PVC, le polyéthylène, polypropylène, l'acier doux revêtu de caoutchouc, l'acier inoxydable, le verre, etc. En général, tous les coagulants ferriques sont utilisés dans une large gamme de pH allant de 4,0 à 11,0. Le sulfate ferrique est particulièrement utile lorsqu'il est utilisé pour l'élimination de la couleur à des pH faibles et également à des pH élevés, où il est utilisé pour le fer et le manganèse. pH faibles et également à des pH élevés, où il est utilisé pour l'élimination du fer et du manganèse et dans le processus d'adoucissement.

Pour ces dernières utilisations, l'insolubilité des hydroxydes ferriques à des valeurs de pH élevées rend les coagulants ferreux généralement préférables à l'alun. Les commentaires sur les équations chimiques relatives à l'alun sont également applicables à toutes les équations suivantes :





#### **1.2.4.4.1.4 Coagulants prépolymérisés à base d'aluminium et de fer**

Lorsque des coagulants métalliques sont ajoutés à l'eau, les ions métalliques (Al et Fe) s'hydrolysent rapidement, mais de manière un peu incontrôlée, en formant une série d'espèces d'hydrolyse métallique. L'efficacité du mélange rapide, le pH et le dosage du coagulant déterminent quelle espèce d'hydrolyse est efficace pour le traitement.

Le développement de coagulants inorganiques préhydrolysés, à base d'aluminium et de fer, a suscité un intérêt considérable afin de produire les espèces d'hydrolyse correctes, quelles que soient les conditions du processus pendant le traitement. Les principaux avantages des coagulants inorganiques prépolymérisés sont qu'ils peuvent fonctionner efficacement dans une large gamme de pH et de températures de l'eau brute. Ils sont moins sensibles aux basses températures de l'eau ; des dosages plus faibles sont nécessaires pour atteindre les objectifs de traitement de l'eau ; il y a moins de résidus chimiques dans l'eau. Moins de résidus de chlorure ou de sulfate sont produits, et ils produisent moins de résidus de métaux.

Des coagulants inorganiques prépolymérisés sont préparés avec différents rapports de basicité, concentration de base, taux d'ajout de base, concentrations initiales de métaux, temps et température de vieillissement, il avait été souligné qu'en général, pour l'élimination de la turbidité, les produits à base de chlorure de poly aluminium dont la basicité relative est proche de 65 % offrent les meilleurs rendements d'élimination. Toutefois, en raison de la nature très spécifique de ces produits, la meilleure formulation pour une eau donnée est spécifique à chaque cas et doit être déterminée par des essais par le jar test.

Les coagulants à base d'aluminium polymérisé se composent d'espèces telles que  $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{+2}$ ,  $\text{Al}_3(\text{OH})_5^{+4}$ ,  $\text{Al}_8(\text{OH})_4^{+20}$ ,  $\text{AlO}_4[\text{Al}(\text{OH})_2]_7^{+12}$ ,  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_7^{+12}$ , et  $\text{Al}_3(\text{OH})_5^{+4}$  [23].

#### **1.2.4.5 Agent flocculant**

##### **1.2.4.5.1 Les polymères**

Les polymères désignent une grande variété de composés macromoléculaires naturels ou synthétiques, solubles dans l'eau, qui ont la capacité de déstabiliser ou d'augmenter la floculation des constituants d'une masse d'eau.

Les polyélectrolytes sont des classes spéciales de polymères contenant certains groupes fonctionnels le long du squelette du polymère qui peuvent être ionisables. S'ils sont présents, lorsque les groupes ionisables se dissocient, les molécules de polymère se chargent positivement ou négativement, en fonction des groupes fonctionnels spécifiques présents, et sont donc appelées polyélectrolytes cationiques ou anioniques.

Les polymères qui possèdent à la fois des sites chargés positivement et négativement sont dits ampholytiques, tandis que ceux qui ne possèdent aucun groupe fonctionnel ionisable sont appelés polymères non ioniques. Tous les polyélectrolytes sont des colloïdes hydrophiles typiques. Ils ont un poids moléculaire généralement compris entre  $10^4$  et  $10^7$  g/mol et sont solubles dans l'eau en raison de l'hydratation des groupes fonctionnels [23].

#### **1.2.4.5.1.1 Silice activée**

La silice activée est probablement le premier polyélectrolyte à avoir été largement utilisé pour la clarification de l'eau. Pour préparer la silice activée (qui est un polyélectrolyte anionique), des solutions commerciales de silicate de sodium (pH d'environ 12) à des concentrations supérieures à  $2 \times 10^{-3}$  M sont neutralisées avec un réactif acide (l'acide sulfurique, le chlore, le sulfate d'aluminium ou le bicarbonate de sodium ont été utilisés) jusqu'à un pH inférieur à 9. Dans ces conditions, la solution de silice est sursaturée en silice amorphe et des silicates polymères se forment. Ces espèces polymères sont des intermédiaires cinétiques chargés négativement dans la transition vers un précipité de silice. La réaction est arrêtée avant la formation du précipité par dilution à une concentration inférieure à  $2 \times 10^{-3}$  M.

L'activation est généralement effectuée sur place. Il a été démontré que l'activation à l'aide d'alun était supérieure à celle à l'aide d'acide sulfurique en termes de performance. Cependant, on ne sait pas si l'alun résiduel utilisé pour l'activation contribue aux réactions de floculation ou si l'effet est dû à une meilleure activation. Il est généralement plus facile d'utiliser de l'acide sulfurique pour l'activation, afin d'éviter la formation de gels et de dépôts.

Le processus d'activation consiste à polymériser les particules de silice en micelles sphériques. Le vieillissement est bénéfique pour l'efficacité de la silice activée, bien qu'il ait été démontré qu'à de faibles doses, le vieillissement n'améliore pas de manière significative la floculation [23].

#### **1.2.4.5.1.2 Polyélectrolytes naturels**

Les polymères naturels sont utilisés depuis longtemps comme flocculants. La littérature sanskrite (vers 2000 BC) mentionne l'utilisation des noix écrasées de l'arbre Nirmali, *Strychnos potatorum* Linn, pour clarifier l'eau. L'arbre Nirmali pousse en Inde et en Asie du Sud-Est.

L'extrait des graines de l'arbre est un polyélectrolyte anionique. Polyélectrolyte anionique. Les principaux groupes fonctionnels sont le carboxyle et l'hydroxyle. Principalement apportés par la partie protéique du matériau.

Constituants de l'extrait de graines de Nirmali et ont déterminé les proportions suivantes: Hydrates de carbone 52,5 % ; protéines 16,3 % ; lipides 9 %. Le reste est constitué d'autres ingrédients secondaires. D'autres ingrédients secondaires. La préparation de la graine de Nirmali est simple et nécessite un broyage avant de préparer des solutions dans l'eau. Broyage avant de préparer des solutions dans l'eau.

De nombreuses substances d'origine naturelle ont été utilisées pour clarifier les eaux pour la consommation humaine. Il existe des preuves de l'utilisation d'amandes broyées provenant de d'amandes, d'abricots et de pêches en Égypte, au Soudan, en Tunisie, au Lesotho, en Afrique du Sud et à Potosi, en Bolivie , et à Potosi, en Bolivie . La sève de certaines espèces de cactus (Opuntia) au Pérou et au Chili, ainsi qu'en Haïti, produit un polyélectrolyte anionique qui a été utilisé pour clarifier l'eau, mais plus efficacement comme aide à la floculation [23].

#### **1.2.4.5.1.3 Tanins**

Il s'agit de dérivés de tanins polysaccharides complexes qui ont été largement utilisés dans les applications de traitement de l'eau potable, des eaux usées et des effluents industriels. Ils sont généralement plus efficaces dans des conditions acides. Il convient d'être prudent lors du stockage, car ils sont sujets à des réactions de dégradation s'ils sont laissés en place pendant de longues périodes.

Un produit commercial (Floculant) est un liquide sirupeux brun qui est amphotère, avec des caractéristiques cationiques ou anioniques, en fonction du pH. Il est préparé comme un produit partiellement condensé d'un extrait commercial de tanin d'écorce de wattle, traité pour produire des groupes amines actifs le long de la molécule polymérisée. L'un de ces produits est mélangé à du polyDADMAC synthétique pour produire un polyélectrolyte cationique [23].

#### **1.2.4.5.1.4 Chitosane**

La chitine est la substance squelettique de la carapace des crustacés, tels que les crabes, les homards et les crevettes. Elle est décrite comme un polymère aminopolysaccharide linéaire à haute teneur en azote, d'un poids moléculaire de plusieurs centaines de milliers d'unités.

Il s'agit du biopolymère le plus abondant dans la nature après la cellulose. Le chitosane est généralement préparé dans l'acide acétique où il subit des réactions d'hydrolyse.

D'autres solvants ont été utilisés pour sa préparation, notamment l'acide adipique, l'acide formique, l'acide malique, l'acide propionique et l'acide succinique. Le chitosane est un

polyélectrolyte cationique dont le poids moléculaire est d'environ  $10^6$  g/mol. Il est largement utilisé dans l'industrie alimentaire, vendu comme aliment de santé.

Le chitosane a été utilisé de préférence à l'alun pour réduire l'impact de l'ajout de produits chimiques sur le biote de la rivière. Un effet limité sur les larves de poissons a été observé, mais l'effet concernait un court tronçon de la rivière et était inférieur à celui observé avec l'alun ou la turbidité non traitée elle-même.

En 2004 l'efficacité du chitosane dans l'élimination des substances humiques des eaux de surface norvégiennes à été démontré. Ils ont observé que les molécules de chitosane testées les plus chargées étaient les plus efficaces, ce qui indique que la neutralisation des charges est un mécanisme important pour la coagulation des matières humiques. Les mécanismes de floculation par pontage ou par patch électrostatique peuvent avoir joué un rôle important, mais l'absence d'avantage lié à l'augmentation du poids moléculaire des molécules de chitosane n'a pas permis d'obtenir des résultats satisfaisants. L'ajout de petites quantités de  $Fe^{3+}$  a amélioré les performances globales et a permis de réduire le dosage de chitosane [23].

#### **1.2.4.5.1.5 Polymères synthétiques**

Bien que les polyélectrolytes naturels aient l'avantage d'être pratiquement non toxiques, l'utilisation de polyélectrolytes synthétiques est plus répandue. Ils sont, en général, plus efficaces comme flocculants, principalement en raison de la possibilité de contrôler des propriétés telles que le nombre et le type d'unités chargées et le poids moléculaire.

En raison du niveau de contrôle possible lors de la fabrication, les polyélectrolytes synthétiques peuvent être appliqués presque sur mesure.

Cependant, dans de nombreux cas, en raison de la nature exclusive de ces produits, les informations nécessaires pour parvenir à une compréhension adéquate des propriétés des polyélectrolytes et de leurs performances dans une application particulière sont souvent très limitées.

L'utilisateur potentiel de polyélectrolytes est confronté à une multitude de produits qui doivent être évalués par essais et erreurs afin d'identifier le produit le plus approprié à l'application particulière.

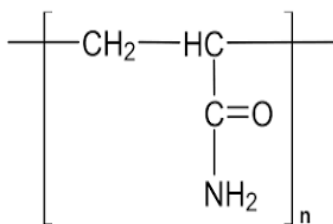
En outre, étant donné que la plupart des produits sont définis de la marque ou du numéro, lorsqu'un produit efficace est identifié, des informations précieuses concernant le type de polymère, le degré d'hydrolyse et le poids moléculaire, liées aux composants particuliers de l'eau.

Les informations minimales qui seraient utiles pour évaluer correctement les résultats des essais de polymères sont les suivantes :

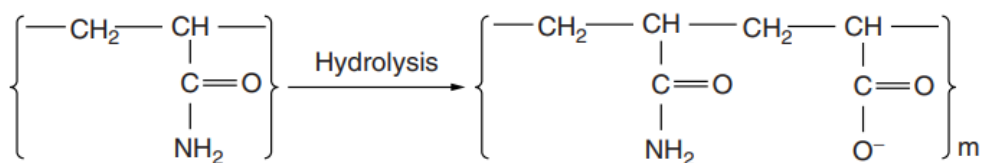
- Type et structure chimique du polymère ou du copolymère
- Concentration de l'ingrédient actif
- Concentration de monomère libre
- Concentration et nature des autres impuretés ou constituants
- Poids moléculaire
- Viscosité dans des conditions spécifiées
- Proportion de groupes ionisables
- Densité de charge
- Quantité de matière insoluble présente [23].

De nombreux polyélectrolytes synthétiques sont basés sur le polyacrylamide et ses copolymères avec l'acide polyacrylique. Le monomère acrylamide, qui constitue les unités du polymère, est préparé en faisant réagir du gaz naturel et du méthane à des températures élevées en présence de quantités contrôlées d'oxygène et d'ammoniaque pour former du polyacrylamide, de l'acide polyacrylique et de l'acide polyacrylique, suivie d'une catalyse au chlorure cuivreux. L'acrylonitrile qui en résulte est ensuite hydrolysé à l'acide sulfurique pour obtenir le monomère acrylamide. L'acrylamide est ensuite polymérisé par catalyse.

Le polyacrylamide lui-même est non ionique, mais lors de l'hydrolyse, la macromolécule acquiert des groupes carboxyles et prend un caractère anionique. L'augmentation de la négativité est généralement en copolymérisant l'acrylamide avec l'acide acrylique. La structure du polyacrylamide non ionique est la suivante :

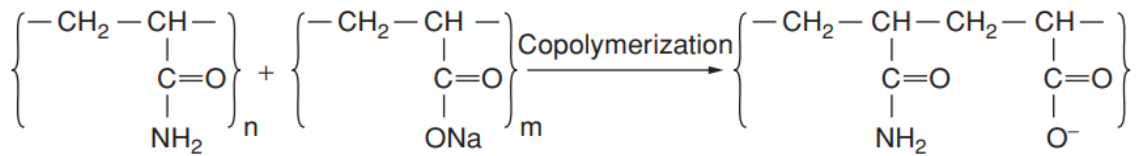


La structure du polyacrylamide anionique hydrolysé est la suivante :





La structure du polyacrylamide anionique formé par copolymérisation avec l'acrylate de sodium (ou de potassium, ou d'hydrogène) est la suivante :



Les structures du polyacrylamide anionique formé par hydrolyse et par copolymérisation avec l'acrylate sont identiques. Cependant, avec la copolymérisation, il est possible de mieux contrôler la distribution du poids moléculaire et la densité de charge, il est possible de mieux contrôler la distribution du poids moléculaire et la densité de charge. Le pourcentage d'unités d'acrylate copolymérisées est appelé pourcentage d'hydrolyse.

Plus le degré d'hydrolyse est élevé, plus la charge ionique globale est importante. En règle générale, pourcentage d'hydrolyse est généralement compris entre 0 et 30 % [23].

#### 1.2.4.5.2 Toxicité des polyélectrolytes synthétiques

Les contaminants des polymères synthétiques utilisés dans le traitement de l'eau et des eaux usées proviennent généralement de monomères résiduels n'ayant pas réagi (tels que l'acrylamide, l'éthylénimine, le chlorure de diallyldiméthylammonium et la triméthylolmélamine), des produits chimiques non réagis utilisés pour produire les unités monomères (tels que l'épichlorhydrine, la diméthylamine, la mélamine et le formaldéhyde) et des sous-produits de réaction des polymères dans l'eau.

Dans le cas des produits synthétiques, bien qu'il n'y ait aucune preuve que les espèces polymérisées sont hautement toxiques, les espèces monomères non polymérisées le sont.

Par exemple, l'acrylamide est extrêmement toxique et produit de graves effets neurotoxiques. Des expériences ont été menées sur des rats, des cobayes, des lapins, des chats et des singes, au cours desquelles il a été constaté que l'acrylamide était très toxique, au cours desquelles il a été démontré que l'ingestion d'acrylamide avait les effets progressifs suivants : raideur et faiblesse de l'arrière-train ; perte de la capacité à contrôler l'arrière-train, rétention urinaire, ataxie des pattes avant et incapacité à se tenir debout.

La dose létale à 50 %, LD50, pour ces animaux varie de 100 à 250 mg/kg, selon l'animal. Lorsqu'il est ingéré, l'acrylamide est rapidement distribué dans tout le corps et traverse facilement le placenta chez les rates enceintes. L'acrylamide est une neurotoxine cumulative. Lorsque la dose totale d'acrylamide atteint 100 à 150 mg/kg de poids corporel, au cours d'une exposition à court ou à long terme, des effets neurotoxiques commencent à apparaître chez de

nombreuses espèces. Effets neurotoxiques chez l'homme exposés à l'acrylamide dans l'eau potable.

Pour l'homme, il a été recommandé que l'absorption totale d'acrylamide ne dépasse pas 0,005 mg/kg.d. ne doit pas dépasser 0,005 mg/kg.d. A partir de là, pour un polyacrylamide contenant 1% de monomère, la concentration dans les réserves publiques d'eau qui serait nécessaire pour une personne de 80 kg (175 lb) buvant 2 litres (0,5 US gal) d'eau par jour, est de 2 mg/l. Cela suppose que le monomère d'acrylamide n'est pas absorbé par les particules du floc. Cependant, de nombreux polyacrylamides commerciaux contiennent beaucoup moins de 1 % de monomère (généralement moins de 0,10 %). Et la plupart des fabricants produisent une large gamme de qualités spéciales pour l'eau potable où le contenu en monomère est inférieur à 1 %. La plupart des fabricants produisent une large gamme de qualités spéciales pour l'eau potable où la teneur en monomère est maintenue à un faible niveau. En outre, dans le traitement de l'eau potable, le dosage du polyélectrolyte est généralement bien inférieur à 2 mg/l. Pour l'utilisation dans l'eau potable, la teneur en acrylamide est généralement inférieure à 0,05 % en poids de polymère.

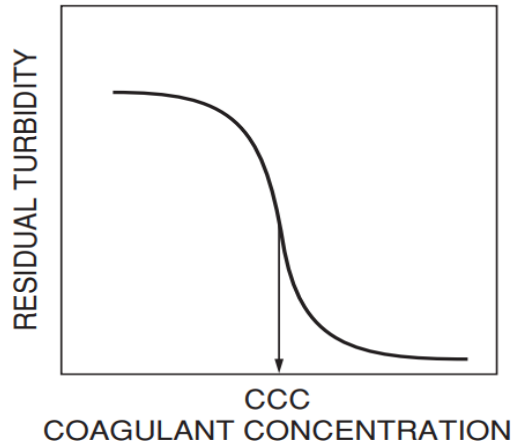
Les polymères ajoutés aux eaux chlorées entraînent souvent une réduction de l'efficacité du polymère en raison de sa dégradation par le chlore. Un autre effet est la formation de sous-produits de désinfection. La chloration des eaux contenant de l'acrylamide produit du chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ) et de l'acide 2,3-dichloropropionique.

La vitesse de formation du  $\text{CHCl}_3$  est relativement lente et des rendements fractionnels inférieurs à 0,01 mg de  $\text{CHCl}_3$ /mg de polyélectrolyte ont été obtenus à un pH de 7. Les rendements augmentent lorsque le pH et le temps de maintien sont plus élevés, pour atteindre 0,019 mg de  $\text{CHCl}_3$ /mg de polyélectrolyte à un pH de 9 et après 3 jours [23].

#### **1.2.4.6 Traitement des eaux par les coagulants métalliques**

##### **1.2.4.6.1 Effet de dosage de coagulant**

L'effet du dosage du coagulant sur la déstabilisation dépend très fortement du mécanisme de déstabilisation utilisé. Par exemple, dans certains cas où le mécanisme de répression de la double couche électrique par l'augmentation de la force ionique est le mécanisme prédominant, comme on peut le supposer pour les force ionique est le mécanisme prédominant, comme on peut le supposer pour les particules de latex de caoutchouc synthétique déstabilisées par des ions de sodium ou de baryum, de déstabilisation à la concentration de coagulant de la forme illustrée à la figure 1.10 sera probablement obtenue [23].



**Figure 1-9:** Caractéristiques de déstabilisation lorsqu'un mécanisme de répression de la double couche électrique est prédominant [23].

La suspension passe de la stabilité à la déstabilisation sur une plage étroite de concentration de coagulant. La concentration critique de coagulant (CCC) est identifiée comme le point d'inflexion de la courbe.

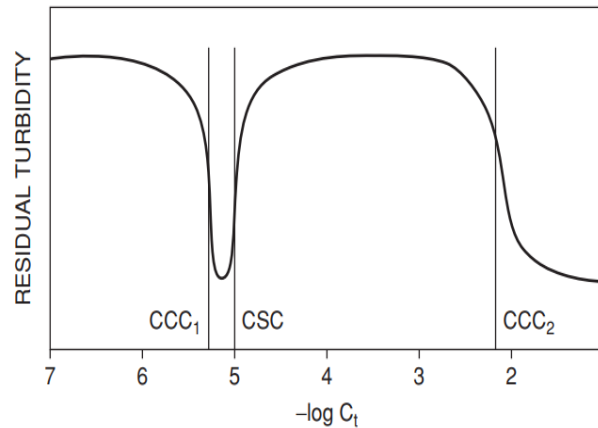
Dans ce cas, la CCC est indépendante de la concentration en particules puisque la déstabilisation dépend uniquement de la concentration en contre-ions dans la solution. En outre, l'augmentation de la concentration du coagulant au-delà du CCC n'a que peu d'effet :

Une fois que la force ionique est suffisante pour comprimer la partie diffuse de la double couche suffisamment pour qu'une déstabilisation spontanée se produise, l'augmentation de la force ionique ne présente plus aucun avantage. En outre, c'est dans de tels cas que la règle de Schulze-Hardy  $1/z_6$  est la plus susceptible de s'appliquer. Par conséquent, la valence des contre-ions a un effet profond sur la déstabilisation : plus la valence est élevée, plus le CCC de déstabilisation est faible.

Souvent, les résultats obtenus lors de la déstabilisation de certaines suspensions mettent en évidence plus d'un mécanisme de déstabilisation, en fonction de la concentration de coagulant appliquée, de la concentration de particules dans la suspension et du pH.

La première région, identifiée comme CCC1, se produit lorsque suffisamment d'espèces coagulantes métal-hydroxyde coagulant sont présents en quantité suffisante pour être adsorbés et ainsi déstabiliser la suspension. Il s'agit ici d'un mécanisme d'adsorption d'espèces d'hydroxydes métalliques chargées, donnant lieu à une déstabilisation de la suspension. D'hydroxydes métalliques chargés, donnant lieu à une réduction de la charge ou à une neutralisation de la charge, soit de l'adsorption d'espèces d'hydroxydes métalliques polymérisés, donnant lieu à un mécanisme de de déstabilisation.

Le premier mécanisme est probablement prédominant à de faibles concentrations de colloïdes en surface, tandis qu'à des concentrations de colloïdes relativement élevées, le second mécanisme de pontage peut devenir prédominant. Un mécanisme de déstabilisation prédominant par compression diffuse de la couche est écarté, car si un dosage plus élevé de coagulant est initialement appliqué, une restabilisation se produit [23].



**Figure 1-10:** Caractéristiques de déstabilisation en cas d'adsorption d'espèces coagulantes sur des particules colloïdales [23].

CCC1 et CSC signifient les concentrations  $C_T$  de coagulant nécessaires pour déstabiliser et restabiliser respectivement la dispersion. À une autre concentration critique de coagulant, CCC2, indique l'apparition d'un mécanisme de répression ou d'enchevêtrement de la double couche à des concentrations plus élevées de coagulant. Les données sont tirées pour la déstabilisation d'une dispersion de silice (concentration de surface =  $10 \text{ m}^2/l$ ) avec du Fe(III) à un pH de 4,0.

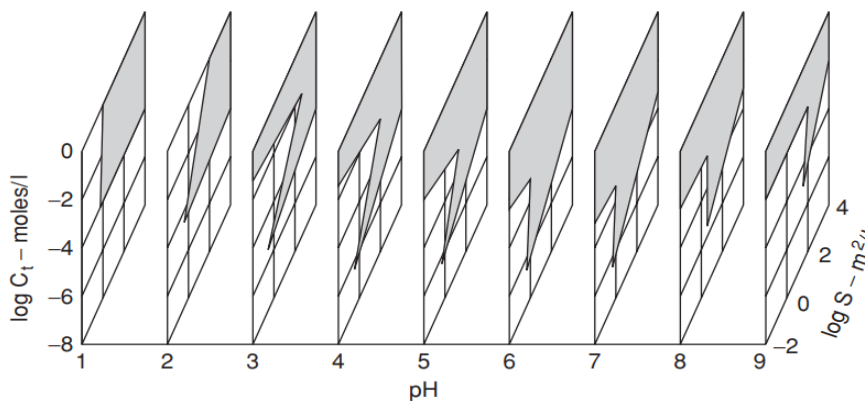
La concentration initiale de coagulant requise pour la restabilisation est identifiée sur la figure 1.11 comme la CSC (concentration critique de stabilisation). La restabilisation peut se produire soit en raison d'un excès d'adsorption de contre-ions donnant lieu à une inversion de charge, soit en raison d'un excès d'adsorption d'espèces polymériques occupant trop d'un excès d'adsorption de contre-ions donnant lieu à une inversion de charge empêchant ainsi la formation de ponts entre les particules adjacentes.

En augmentant suffisamment la concentration initiale de coagulant appliquée, une autre région de déstabilisation est évidente, la concentration critique de coagulant pour cette région étant identifiée comme CCC2 sur la figure 1.11. Là encore, il existe deux mécanismes possibles, la prédominance de chacun dépendant de la concentration en colloïdes. A des concentrations relativement élevées de colloïdes, le mécanisme prédominant est probablement dû aux effets de la force ionique.

En d'autres termes, la présence de contre-ions chargés dans la solution entraîne une répression de la double couche. Une autre solution, peut-être surtout à des concentrations de colloïdes plus faibles, consiste à former des précipités d'hydroxyde de métal. Dans ce cas, la déstabilisation résulte d'un mécanisme de balayage de l'enchevêtrement des colloïdes par les précipités [23].

#### 1.2.4.6.2 Effet du pH

Un autre facteur, d'une importance capitale dans la déstabilisation avec des coagulants métalliques hydrolysant, est le pH. La prédominance d'une espèce d'hydrolyse particulière pendant la déstabilisation dépend très largement de la valeur du pH. Pour une suspension colloïdale donnée, il est logique de considérer qu'il existe une espèce d'hydrolyse particulière la plus efficace pour la déstabilisation, que ce soit en vertu de la charge portée ou de l'adsorption de l'espèce. L'ajustement du pH à une plage où l'espèce d'hydrolyse la plus efficace du coagulant est formée, s'avère très essentiel pour produire une coagulation optimale [23].



**Figure 1-11:** Zones de déstabilisation et de restabilisation en fonction du pH, de la concentration en colloïdes, S et du dosage en coagulant, CT. [23].

pH 1,0 :

Il est prouvé qu'à de faibles concentrations de colloïdes en surface, il n'y a pas de déstabilisation appréciable. En outre, on constate que la concentration de coagulant pour la déstabilisation est indépendante de la concentration de colloïdes et qu'il n'y a pas de restabilisation. Cela peut s'expliquer par la prise en compte des espèces d'hydrolyse probables existant à cette valeur de pH. Il ressort donc des observations ci-dessus que le mécanisme de déstabilisation est presque totalement dû à la répression de la double couche par des considérations de force ionique. L'absence de déstabilisation à de faibles concentrations de colloïdes peut être expliquée en termes d'effets cinétiques lorsque les possibilités de contact

sont trop faibles pour permettre une floculation péri-cinétique appréciable dans le temps imparti pour la déstabilisation.

pH 2,0 :

On observe ici des caractéristiques similaires à celles du pH 1,0, avec une exception importante : à des concentrations de colloïdes faibles à moyennes, une restabilisation se produit.

Comme indiqué précédemment, les espèces coagulantes métalliques hydrolysées ont une tendance prononcée à l'adsorption.

Par conséquent, à un pH de 2,0, la déstabilisation est fortement influencée par l'adsorption, de sorte que des dosages excessifs entraînent une inversion de la charge de surface et une restabilisation. À des concentrations élevées de colloïdes, la déstabilisation est due à la répression de la double couche par des espèces coagulantes de transition chargées positivement.

pH 3,0 à 5,0 :

Les courbes de déstabilisation pour les pH 3,0 à 5,0 montrent qu'à un pH donné, la relation dose de coagulant/concentration de colloïde pour des concentrations de surface de colloïde supérieures à environ  $1,0 \text{ m}^2/\text{L}$ , le mécanisme de déstabilisation est un mécanisme d'adsorption, comme le montre la dépendance de la dose de coagulant par rapport à la concentration de colloïde (limite inférieure de la zone de déstabilisation) et l'occurrence de la restabilisation. La zone supérieure de déstabilisation est une zone d'enchevêtrement de précipités métallo-hydroxydes. À des concentrations plus élevées de colloïdes, le mécanisme est de plus en plus une répression de la double couche.

La figure I.13 montre que la pente de la limite dose critique de coagulant - concentration de colloïdes augmente avec l'augmentation du pH.

Cela indique une dépendance croissante du mécanisme de déstabilisation à l'adsorption. On constate que dans la plage de dosage critique du coagulant, environ  $10^{-5}\text{M}$ , 7 % des espèces de coagulant sont hydrolysées à un pH de 3,0. Au pH 5,0, l'hydrolyse est totale.

La restabilisation à chaque valeur de pH s'explique également par l'augmentation de l'hydrolyse. Par exemple, à un pH de 3,0, le pourcentage d'hydrolyse des espèces coagulantes au dosage critique pour la déstabilisation est d'environ 7 %. En augmentant le dosage à  $10^{-4}\text{M}$  (correspondant approximativement au CSC), le pourcentage d'hydrolyse est de 60%. Par conséquent, l'augmentation du dosage dans chaque cas entraîne une augmentation de l'hydrolyse et, par conséquent, de l'adsorption. À faible pH (pH 3,0), les espèces prédominantes sont chargées positivement ; la restabilisation est donc principalement due à l'inversion de la charge. À un pH plus élevé, vers 5,0, les espèces prédominantes sont négatives par exemple,

Fe(OH)<sub>4</sub> et l'on peut postuler un mécanisme de pontage avec une couverture excessive du site de surface entraînant une restabilisation.

pH 6,0 à 9,0 :

Pour les valeurs de pH de 6,0 et plus, on constate qu'il n'y a pas de restabilisation. Ceci Cela peut s'expliquer par un mécanisme de déstabilisation du pontage par des espèces d'hydrolyse négative avec une transition continue vers l'enchevêtrement des précipités à mesure que le dosage est progressivement augmenté. L'augmentation progressive du dosage pour la déstabilisation avec l'augmentation du pH confirme la prédominance des espèces d'hydrolyse négatives, puisqu'avec l'augmentation statistique de la négativité, il y a moins de possibilités de contact entre les espèces coagulantes et les colloïdes.

En général, au début (à des valeurs de pH faibles), les valeurs de mobilité augmentent pour atteindre des valeurs positives. À des valeurs de pH plus élevées, les mobilités augmentent vers des valeurs négatives [23].

#### **1.2.4.7 Traitement par des polymères**

Les polyélectrolytes contiennent des groupes fonctionnels le long de leur squelette, qui peuvent ou non porter une charge. Si le polymère est chargé, les groupes peuvent être tels qu'ils confèrent un caractère anionique à la chaîne, un caractère cationique ou un caractère ampholytique, où les charges anioniques et cationiques sont toutes deux présentes.

Les groupes fonctionnels le long de la chaîne polyélectrolyte, outre la possibilité de porter une charge, sont également des sites qui possèdent la propriété d'être adsorbés. Il est donc compréhensible que la déstabilisation par les polyélectrolytes puisse impliquer un mécanisme combinant à la fois les effets de charge et les effets dus à l'adsorption.

Les polyélectrolytes sont efficaces pour augmenter le taux de floculation ortho cinétique lorsqu'ils sont ajoutés à un système déjà déstabilisé. Ils peuvent également être utilisés efficacement comme coagulants primaires. Dans certains cas, les polyélectrolytes sont efficaces pour précipiter les substances dissoutes dans la solution.

Le mécanisme de déstabilisation des polyélectrolytes est complexe et ne peut être attribué collectivement à un facteur particulier. Pour un système donné, il peut y avoir une prédominance des effets de charge, ou l'adsorption, ou les réactions chimiques au niveau des groupes fonctionnels. La prédominance ou la combinaison relative de chaque phénomène dépend des caractéristiques du système et du polyélectrolyte ajouté [23].

#### **1.2.4.7.1 Mécanisme de déstabilisation**

Comme indiqué ci-dessus, il n'existe pas de mécanisme unique de déstabilisation par les polyélectrolytes qui puisse être considéré comme applicable dans tous les cas. Toutefois, il est possible de définir deux mécanismes principaux qui, dans certains cas, peuvent fonctionner conjointement, tandis que dans d'autres, la prédominance de l'un sur l'autre est assez simple à identifier. Dans certains cas, les deux phénomènes peuvent s'opposer. Les deux mécanismes sont basés sur :

(1) Un modèle de pontage, où des segments de polyélectrolytes sont adsorbés sur les surfaces de colloïdes adjacents, les liant ainsi entre eux ;

(2) Un modèle dans lequel des polyélectrolytes ioniques, portant une charge de signe opposé à la matière en suspension, sont adsorbés sur les surfaces des colloïdes adjacents, les liant ainsi les uns aux autres. La matière en suspension, sont adsorbés et réduisent ainsi l'énergie potentielle de répulsion entre les colloïdes adjacents.

Les deux mécanismes présentés ci-dessus sont respectivement appelés mécanisme de pontage et mécanisme de patch électrostatique [23].

##### **1.2.4.7.1.1 Le mécanisme de pontage**

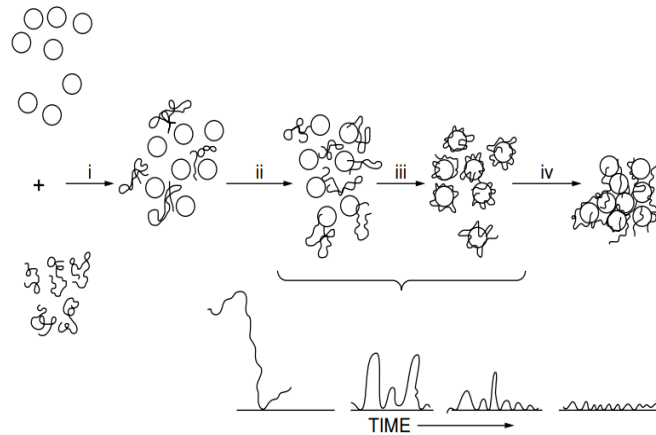
Le mécanisme de pontage de la déstabilisation par les polyélectrolytes est un phénomène reconnu depuis un certain temps. La principale base de cette acceptation réside dans la capacité des polyélectrolytes chargés à déstabiliser les particules portant la même charge.

Les étapes du mécanisme de transition sont les suivantes :

- Dispersion du polyélectrolyte dans la suspension.
- Adsorption à l'interface solide-liquide.
- Compression ou décantation du polyélectrolyte adsorbé.
- Collision des particules adjacentes recouvertes de polyélectrolyte pour former des ponts et donc des flocs de plus en plus grands.

En raison de leur poids moléculaire élevé, les polyélectrolytes en solution présentent une viscosité élevée et une faible vitesse de diffusion. Comme l'adsorption des polyélectrolytes à la surface des particules est essentiellement irréversible, pour que l'adsorption se produise uniformément sur toutes les particules, il est essentiel que le polyélectrolyte soit dispersé uniformément dans toute la suspension pour que l'adsorption se produise uniformément sur toutes les particules [23].





**Figure 1-12:** Étapes du mécanisme de pontage : (i) dispersion ; (ii) adsorption ; (iii) compression ou décantation) ; (iv) collision [23].

La réaction d'adsorption étant généralement beaucoup plus rapide que la vitesse de diffusion, Il est nécessaire de disperser le polyélectrolyte dans la suspension aussi rapidement et efficacement que possible. Ceci est réalisé au cours de l'étape de mélange rapide où un environnement de mélange court et vigoureux est nécessaire pour effectuer la dispersion dans le temps le plus court possible. Il est également important de s'assurer que la solution de polymère est suffisamment diluée. Le taux d'adsorption du polymère sur les surfaces des particules est probablement limité par le transport et dépend de cette phase de dispersion initiale.

Après la diffusion des polyélectrolytes à l'interface solide-liquide, l'adsorption d'un groupe fonctionnel se produit dans un premier temps, tandis que le reste de la chaîne reste pendant un certain temps à l'interface et s'étend dans la solution.

Comme le montre schématiquement la figure I.13. Au fur et à mesure que le temps passe, la chaîne devient successivement attachée à d'autres points le long de sa longueur en raison d'un mouvement brownien continu, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de bouts pendants s'étendant dans la phase de solution.

La configuration est maintenant celle d'un certain nombre de boucles pendantes s'étendant à une certaine distance de la surface de la particule.

Le mécanisme d'adsorption de segments de polyélectrolytes sur une surface solide dépend à la fois des caractéristiques chimiques du polyélectrolyte et de la surface de l'adsorbant. Par exemple, l'adsorption peut être due à un échange de cations, comme indiqué pour l'adsorption de polyélectrolytes cationiques sur des particules d'argile, des liaisons hydrogènes ou des liaisons ioniques dans le cas de l'adsorption de polyélectrolytes anioniques sur des argiles.

L'adsorption des polymères est décrite par l'isotherme d'adsorption Simha-Frisch-Eirich (SFE). L'isotherme de Langmuir représente théoriquement l'isotherme SFE pour le cas particulier de  $\beta = 1$  (où  $\beta$  = le nombre de segments par molécule de polymère attachée à la surface de l'adsorbant). Cependant, l'adsorption des polymères suit souvent l'isotherme de Langmuir même lorsque les valeurs estimées de  $\beta$  sont, par exemple, de l'ordre de 470 à 1660. Les cas où l'isotherme de Langmuir peut être inadéquate sont les faibles concentrations de polyélectrolytes. L'adsorption est effectivement irréversible. Bien que l'énergie d'adsorption sur un site particulier puisse être faible et, dans des circonstances normales, indiquer une probabilité de désorption, la probabilité que la désorption se produise simultanément sur un certain nombre de sites est faible.

Dès le début de l'adsorption, un nombre de plus en plus grand de segments de polyélectrolyte s'adsorbe à la surface de la particule et, par conséquent, la chaîne de polyélectrolytes sera comprimée.

La couche de polyélectrolyte a besoin d'un temps fini pour être comprimée et consiste initialement en de longues boucles. C'est au cours de cette période initiale, lorsque les boucles sont les plus longues et s'étendent le plus loin dans la solution, que le pontage est le plus efficace. En cas d'adsorption importante de segments à la surface, la chaîne polyélectrolyte prend progressivement une configuration plus plate, jusqu'à ce que la répulsion de la double couche dépasse la taille des boucles. Cet effet est particulièrement prononcé pour les suspensions colloïdales diluées où le temps disponible pour la compression des polyélectrolytes est statistiquement plus long pour la compression des boucles de polyélectrolyte. Une solution possible consiste en ajouter les polyélectrolytes par étapes, garantissant ainsi que les grandes boucles sont conservées pendant des périodes suffisantes pour que le pontage se produise.

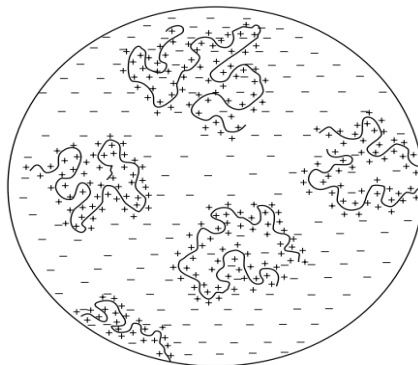
En général, lorsque le mécanisme de pontage est prédominant, une augmentation du poids moléculaire et de la longueur de la chaîne entraîne une augmentation du rapport optimal polymère/solide. Cela s'explique par le fait que les chaînes plus longues ne sont pas aussi plates sur la surface que les chaînes plus courtes et, par conséquent, les chaînes individuelles n'occupent pas autant de sites d'adsorption. Par conséquent, le pontage est plus efficace avec les polyélectrolytes de poids moléculaire plus élevé, de plusieurs millions (Gregory 1993), car les boucles ont tendance à s'étendre plus loin dans la solution.

Après l'adsorption, les boucles de polyélectrolyte qui s'étendent dans la solution à partir de la surface des particules sont ensuite adsorbées sur les particules adjacentes, formant ainsi un certain nombre de ponts. La solidité des flocs ainsi formés dépend du nombre de ponts formés, qui dépend à son tour du nombre de boucles disponibles [23].

#### 1.2.4.7.1.2 Le mécanisme du patch électrostatique

Dans le cas de polyélectrolytes non ioniques et anioniques appliqués à une dispersion colloïdale chargée négativement, un mécanisme de déstabilisation décrit par le modèle de pontage rend compte de manière adéquate des phénomènes en cours. En effet, dans de nombreux cas, il serait en effet difficile de rendre compte des phénomènes par un mécanisme autre qu'une forme de pontage (Gregory et Sheiham 1974). Cependant, dans le cas des polyélectrolytes chargés appliqués à des dispersions dont les particules portent des charges de surface de signe opposé, le modèle de pontage est souvent inadéquat.

Kasper (1971) et Gregory (1973) ont remis en question l'exclusivité du modèle de pontage. Pour les systèmes où il existe une forte attraction électrostatique entre le polyélectrolyte et la surface de la particule, ils ont proposé un mécanisme de patch électrostatique. Plutôt que d'adsorber le polyélectrolyte sur quelques sites seulement, le reste de la chaîne se prolongeant dans la solution sous forme de boucles fermées, l'adsorption quasi complète du polyélectrolyte ajouté à la surface de la particule. Les chaînes de polyélectrolytes adsorbées forment ainsi une mosaïque de charges avec des régions alternant des charges positives et négatives, comme illustré schématiquement dans la figure 1.14 La déstabilisation se produit lorsque les mosaïques de charges des particules adjacentes s'alignent pour créer une forte attraction électrostatique. D'un point de vue conceptuel, le modèle du patch électrostatique décrit ci-dessus, ressemble au modèle de la double couche électrique de la déstabilisation des colloïdes, où l'adsorption de contre-ions dans la couche de Stern entraîne une réduction de l'énergie potentielle de répulsion entre les particules [23].



**Figure 1-13:** Disposition possible des poly-cations adsorbés sur une particule à faible densité de charge de surface (d'après Gregory 1973) [23].

En revanche, à des densités de charge plus élevées, un mécanisme de patch électrostatique a produit des flocs fractals avec moins de résistance au cisaillement, mais avec une bonne capacité de refloculation après la rupture du floc [23].

#### **1.2.4.8 Avantages de procédé de coagulation-floculation**

- Efficacité de la réduction de la turbidité et de la concentration de matières en suspension : La coagulation-floculation permet d'agréger les particules en suspension dans l'eau en des flocons plus gros qui peuvent être facilement éliminés. Cette technique permet de réduire efficacement la turbidité et la concentration de matières en suspension dans l'eau.
- Large applicabilité : Le procédé de coagulation-floculation peut être appliqué à une grande variété de sources d'eau, y compris les eaux de surface, les eaux souterraines, les eaux usées et les eaux salines. Il peut également être utilisé pour traiter des eaux contenant une large gamme de contaminants, tels que les métaux lourds, les matières organiques, les nutriments, les bactéries, etc [25].
- Faible coût et facilité d'installation : La coagulation-floculation est un processus relativement simple et peu coûteux, et les installations nécessaires sont souvent facilement accessibles. Le coût de l'utilisation des coagulants et des flocculants est également relativement faible [26].
- Possibilité de combiner avec d'autres processus de traitement : La coagulation-floculation peut être combinée avec d'autres processus de traitement de l'eau, tels que la filtration, l'adsorption, la désinfection, etc., pour améliorer l'efficacité globale du traitement [27].

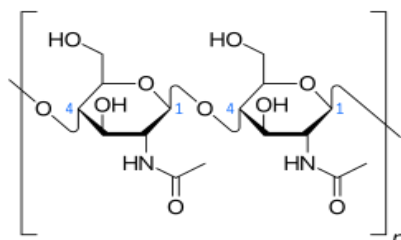
Ce chapitre est consacré pour la chitine et le chitosane et leurs sources, on va présenter leurs origines, leur préparation et leurs propriétés et finalement leur domaine d'applications.

## 2.1 Généralité sur la chitine et le chitosane

### 2.1.1 La chitine

La découverte de la chitine remonte à l'année 1811 [28]. Lorsque le chercheur français Henry Braconnot a isolé un résidu impur à partir des parois cellulaires des champignons. Il lui a donné le nom de « fungine ». Vers 1823, Odier a extrait à partir de la cuticule de l'exosquelette d'un coléoptère, un produit insoluble. Il le nomma « chitine » (du grec *χλιτῆν*, tunique ou enveloppe). Elle a un rôle de structure et de défense dans les organismes vivants. Dans le règne animal, la chitine est un élément de soutien des téguments de certains invertébrés tels les insectes, les mollusques, les crustacés et les nématodes. Elle existe principalement dans les carapaces des crustacés et est souvent associée à des substances organiques telles que les protéines et imprégnée de substances inorganiques telles que des sels de calcium. Au niveau du règne végétal, elle n'est signalée que dans les parois cellulaires de la majorité des champignons et de certaines algues chlorophycées. La chitine est présente également dans certaines levures et bactéries.

La structure chimique de la chitine est un enchaînement de monomères N-acétyl-β-D-glucosamine reliés par une liaison glycosidique (1→4) et la nomenclature définit cette structure comme celle d'un poly[β-(1→4)-2- acétamido-2-déoxy-D-glucopyranose]. Elle est similaire à celle de la cellulose, excepté que les groupements hydroxyle en position 2 du glucose ont été remplacés par des groupes acétamido. En fait, le terme chitine est donné à tout copolymère, formé d'unités constitutives N-acétyl-D-glucosamine et D-glucosamine, dont le degré d'acétylation (DA), défini comme la fraction molaire d'unités N-acétylées dans la chaîne polymère, est supérieur à 50 % [28].



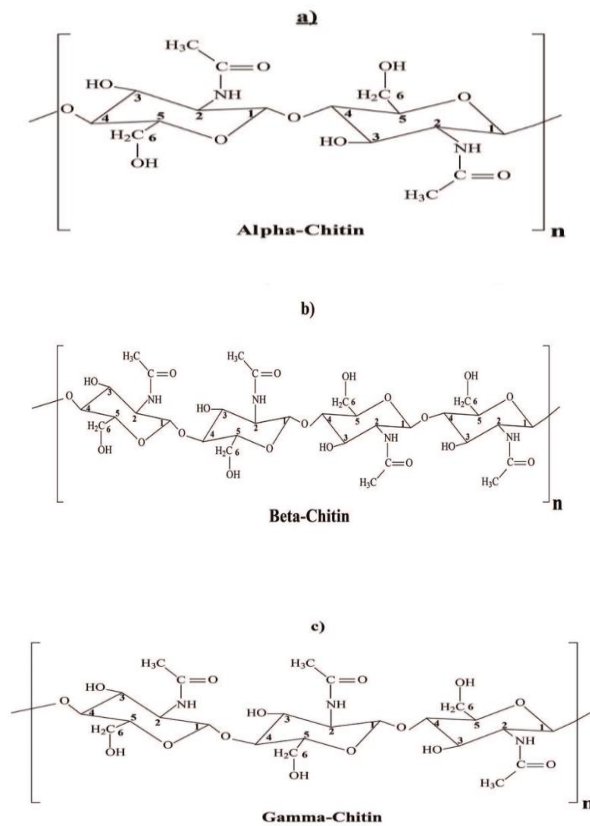
**Figure 2-1:** Structure chimique de la chitine.

Les chitines rencontrées dans le milieu naturel peuvent différer par la masse molaire, le taux d'acétylation et l'état plus ou moins cristallin. A l'état solide, les chaînes de chitine se présentent sous forme d'hélice avec une unité de répétition d'environ 1,03 nm. Comme dans le cas de la cellulose, chaque unité est constituée de deux résidus. En conséquence des divers arrangements des chaînes, trois formes distinctes de chitine ont été mises en évidence :

- la chitine  $\alpha$  : c'est la plus stable et la plus abondante des trois formes. Elle existe principalement dans les exosquelettes des arthropodes (crevettes, crabes par exemple). Ses chaînes macromoléculaires s'arrangent de manière antiparallèle et cristallisent en absence d'eau dans un système orthorhombique contenant deux molécules.

- la chitine  $\beta$  : elle se trouve essentiellement dans certaines diatomées marines et certains céphalopodes (exemple la plume de calamar). Les chaînes macromoléculaires s'arrangent de manière parallèle dans une maille monoclinique ne contenant qu'une seule molécule. On note la présence d'eau dans le réseau cristallin.

- la chitine  $\gamma$  ; elle a été identifiée dans la cuticule d'un brachiopode inarticulé. Elle est très peu caractérisée et plusieurs théories sont proposées à son égard. Toutefois, il semblerait que sa structure soit constituée de deux chaînes parallèles pour une chaîne antiparallèle [28].



**Figure 2-2:** Structures moléculaires de l' $\alpha$ -chitine (a), de la  $\beta$ -chitine (b) et de la  $\gamma$ -chitine (c).

### 2.1.2 La source de chitine

La chitine est produite par les insectes (blattes coléoptères, fourmis) ; les arachnides (scorpions, araignées), les animaux marins (crabes, crevette, homards, langoustines, calamars) et les champignons. On la retrouve en particulier dans la composition de leur cuticule, et à un degré moindre au niveau de la paroi intestinale, du tube digestif, des trachées des tondons musculaires et du squelette interne. Cette cuticule contient également des protéines des lipides et du carbonate du calcium. En réalité les structures chitineuses ne sont jamais constituées de chitine seule ; elle est généralement complexée à des protéines sous la forme de glycoprotéines ce qui confère des propriétés de rigidité (ou de souplesse) aux cuticules. La chitine est généralement un constituant majeur des endos-squelettes de céphalopodes comme les sèches et les calamars. Au niveau des autres règnes biologiques elle est signalée dans les parois cellulaires des champignons et de certaines algues chlorophycées. La chitine est également présente dans certaines levures et bactéries [29].

**Tableau 2-1:** Les principales sources de chitine [28].

<b>Source</b>	<b>Sites de présence</b>	<b>Teneur en chitine</b> %
<b>CHAMPIGNONS</b> Ascomycètes Basidiomycètes Phycomycètes	Paroi cellulaire Mycélium Tige Spore	2,9 - 20,1 (*) (* par rapport à la masse sèche de la paroi cellulaire)
<b>ALGUES</b> Chlorophycées Diatomées marines	Paroi cellulaire	Faible
<b>CNIDAIRES</b> Anthozoaires Hydrozoaires	Capsule d'œufs Membranes internes et médianes	3-30
<b>BRACHIOPODES</b> Articulés Inarticulés	Cuticules et coquilles	4 - 29
<b>ANNELIDES</b> Polychètes	Soies	0.2-38
<b>MOLLUSQUES</b> Polyplacophores Gastéropodes Céphalopodes Lamelibranches	Coquille et dents Coquille, dents et plaque stomacale Coquille, plume et dents Coquille	6 – 40
<b>ARTHROPODES</b> Crustacés Insectes Arachnides	Exosquelette, membrane entre les segments, cuticule	2 – 72 (#) (# par rapport à la masse organique sèche de cuticule)
<b>POGONOPHORES</b>	Tubes	33

Le choix de la méthode d'obtention de la chitine est en fonction de la proportion de polysaccharide contenu dans la source considérées chez les insectes, la chitine constitue environ 1.5% de la masse fraîche de l'animale. Ce qui explique que son exploitation commerciale n'est pas envisagée.

Le meilleur rendement d'extraction de la chitine est actuellement observé chez les crustacés qui en constituent donc la principale source au niveau industriel. Cependant la proportion de chitine dans ces déchets peut varier de 15 à 30% en masse sèche pour certaines

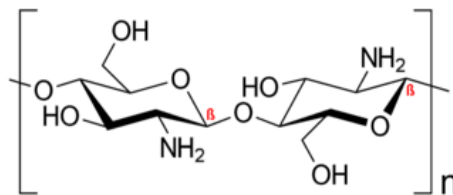


carapaces de crabes à 30-40 % pour les crevettes grises, les cuticules sont constituées de 55 à 85 % de chitine [29].

### 2.1.3 Le chitosane

Le chitosane est très peu répandu dans la nature. Il n'est signalé que dans les exosquelettes de certains insectes comme les reines des termites et dans les parois cellulaires d'une classe particulière de champignons, les zygomycètes. Pour amplifier la production naturelle du chitosane au niveau de ces champignons, des modifications du milieu de culture voire du code génétique sont entreprises grâce à l'essor de la biotechnologie. La réaction industrielle de désacétylation de la chitine est rarement complète. Dans des conditions acides ou basiques, la majorité des groupements amide sont en principe hydrolysables. Mais à cause de la susceptibilité des liaisons glycosidiques de la chaîne de chitine, l'hydrolyse acide est à éviter dans ce genre de réaction. En outre, l'arrangement trans des substituants en C-2 et C-3 augmente la résistance du groupe acétamino en position C-2 à l'hydrolyse alcaline. Ainsi, il est nécessaire de bien choisir le traitement pour désacétyler le polymère d'origine, à savoir la chitine, tout en minimisant au maximum la dégradation de la chaîne du polysaccharide et en obtenant une désacétylation régulière le long des chaînes polymères. La structure chimique idéale du chitosane est un enchaînement de monomères  $\beta$ -D-glucosamine reliés par une liaison glycosidique (1 $\rightarrow$ 4).

En fait, le terme chitosane est donné à tout copolymère, formé d'unités constitutives N-acétyl-D-glucosamine et D-glucosamine, dont le degré d'acétylation est inférieur à 50 % [29].



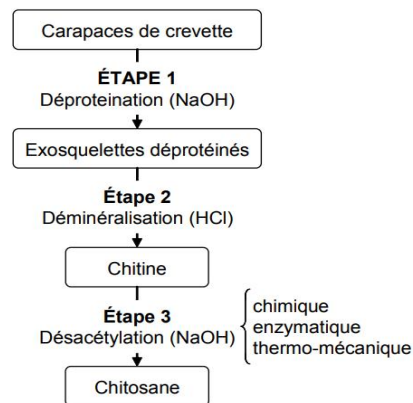
**Figure 2-3:** Structure chimique du chitosane.

Une multitude de méthodes de désacétylation de la chitine sont citées dans la littérature sans qu'il existe un procédé standard pour la préparation du chitosane. Cependant, la plupart des méthodes utilisent des solutions aqueuses alcalines. On utilise le plus souvent des solutions aqueuses de NaOH (35 à 50 % en masse) pour réaliser cette opération. La réaction est généralement effectuée à des températures comprises entre 80 et 140 °C et pendant une durée allant de 0,5 à 10 h. Sous de telles conditions, la désacétylation qui généralement ne dépasse pas un taux de 70 à 80 % s'accompagne d'une rupture des liaisons glycosidiques. En procédant par étapes de courtes durées (de 0,5 à 2 h), séparées par des opérations de lavage-séchage, la

désacétylation est plus efficace et la masse molaire du polymère moins affectée. La dégradation du polymère peut aussi être réduite lorsqu'on effectue la désacétylation basique sous une atmosphère inerte d'azote ou d'argon et/ ou en ajoutant dans le milieu un agent réducteur comme le borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) ou le thiophène. Ce dernier joue le rôle de piège à oxygène, responsable de la dégradation du polymère [28].

## 2.2 Extraction du chitosane

L'extraction de ce biopolymère est généralement faite en 3 étapes principale : déprotéinisations et déminéralisation pour obtenir la chitine. Ensuite une dernière étape appelée la désacétylation pour préparer le chitosane.



**Figure 2-4:** Étapes de l'extraction du chitosane des exosquelettes [30].

### 2.2.1 Préparation de la chitine

Pour obtenir la chitine les déchets sont d'abord lavés, broyés et séchés. Ensuite les protéines ainsi qu'une partie des colorants naturels sont extraits par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration variable (en général 0.1-5M) ; la température et la durée du traitement alcalin peuvent également varier cette étape de déprotéinisation peut se faire également par voie enzymatique. Le carbonate de calcium est ensuite extrait par dissolution dans une solution d'acide chlorhydrique (concentration 1-10M) à température ambiante (la durée du traitement acide est variable) le résidu une fois séché : constituée du chitine brute (faiblement désacétylée, DD=20-30%) qui peut être stockée comme un intermédiaire stable, à la fin de ces deux traitements (déprotéinisation et déminéralisation) il peut subsister une coloration due à des pigments incomplètement éliminés : on effectue alors une étape de décoloration par un agent oxydant ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NOCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) avec un risque de dépolymérisation et/ou d'oxydation des unités situées aux extrémités de la chaîne polymérique [29].

### 2.2.2 Obtention du chitosane

Il existe une multitude de méthodes de préparation du chitosane. En général le chitosane est produits par une désacétylation partielle de la chitine brute dans une solution d'hydroxyde de sodium concentrée à une température de 110-115°C durant quelques heures en atmosphère inerte et en présence d'un agent réducteur (NaBH).

La désacétylation en milieu basique de la chitine va permettre d'obtenir le chitosane qui est son dérivé, à ce stade il faut noter que les caractéristiques de différents lots de chitine (notamment en termes de DD et de MM) peuvent varier considérablement en raison des conditions expérimentales choisies qui peuvent être sensiblement différents. Le choix de ces conditions opératoires est un véritable enjeu, en particulier pour la synthèse de polymères de haut poids moléculaires. Différentes techniques ont été développées (contrôlant notamment l'atmosphère gazeux lors du procédé d'extraction piège de radicaux) pour contrôler la masse moléculaire des produits.

Le chitosane obtenu est alors séché puis redissous dans une solution d'acide organique afin de le purifier. La solution acidifier est alors filtrée et séchée, le chitosane obtenu possède généralement un taux de désacétylation voisin de 70-80% il présente sous la forme d'un solide amorphe ayant une couleur orange brulé. La qualité du chitosane varie selon l'origine de la matière première utilisée (crevette, crabes, calamars) et de la procédure expérimentale d'extraction. En effet il est à noter que les trois étapes d'extraction de la chitine (déprotéinisation, déminéralisation et décoloration) ainsi que l'étape de désacétylation influencent la qualité du produit fini.

Des conditions trop drastiques conduisent à une dégradation physique du biopolymère (avec une chute importante de la masse moléculaire et/ou une oxydation des extrémités réductrices des chaines macromoléculaires). Alors que les conditions trop douces ne permettent pas une désacétylation suffisante.

On peut également préparer des glucosamines et des oligomères de chitine et de chitosane (oligo- saccharides, chitosane purifié...) c'est un domaine en plein développement actuellement.

La chitine et le chitosane peuvent être, en effet hydrolysées par voie enzymatique en utilisant des enzymes (chitinase, chitosanase) pour donner des fragments d'acétylglucosamine (chitobiose, chitotriose) qui a leur tour sont dégradés. Ont produits alors des oligomères de MM spécifique avec des plages du masses parfaitement définies pour des applications à très haute valeurs ajoutées [29].

## 2.3 Propriétés du chitosane

### 2.3.1 Propriétés physico-chimiques

Le chitosane est un matériau non poreux ayant des surfaces spécifiques de l'ordre de quelques  $m^2/g$  sous des formes physiquement modifiées. C'est un matériau très stable en phase solide (sèche) et il a une conservation quasi infinie. En solution relativement fragile et dégradable. Il possède un degré élevé de réactivité chimique de son groupe amine primaire libre qui lui confère une forte densité de charge positives (transformation de  $NH_2$  en  $NH_3$  en milieu acide) de plus la présence de la fonction amine le long de la chaîne macromoléculaire permet comparativement à la cellulose de réaliser des réactions chimiques spécifiques de cette fonction tels que la N-alkylation ou la N-carboxylation. Une autre propriété intéressante du chitosane (et également de la chitine) concerne son aptitude à interagir avec d'autres substances chimiques (ions molécules, macromolécules) grâce à une structure chimique particulière qui permet d'entrevoir des capacités à interagir complexer ou adsorber. Ce comportement est essentiellement attribué :

- Aux propriétés hydrophiles des chaînes macromoléculaire dues à la présence de nombreux groupes hydroxyles des unités glucoses (possibilité de ponts hydrogène et de liaisons intra et/ou inter-macromoléculaires).
- A la présence de groupes fonctionnels (hydroxyle, acétamide et amine) et à leur grande réactivité.
- A la structure flexible des chaînes de polymères (fonction du pH et de la température).

Le chitosane et la chitine possèdent ainsi des propriétés de rétention d'eau. De chélation d'ions de complexation et d'adsorption de molécules ou de polymère. Le chitosane montre de plus des propriétés d'adhésion à des surfaces chargées négativement. Son caractère cationique en milieu acide permet la fixation de cation comme les colorants anionique ou les anions métalliques. Cette association sélective avec les espèces anioniques fait du chitosane un excellent agent de floculation dans le traitement des eaux polluées. Il peut aussi former des complexes polyanion- polycation menant à la préparation de membrane, la polycationité est d'un grand intérêt puisque les chaînes macromoléculaires de la polyamine sont dotées une forte densité de charge positive à l'inverse de la plupart des autres polymères naturels chargé négativement. Cependant les propriétés du chitosane dépendant fortement du pH au-delà d'un pH de 6.5 il précipite et la chaîne macromoléculaire ne porte plus de groupement ionisé, mais il possède alors de bonnes propriétés chélatantes dues au particulier au doublet électronique de l'atome d'azote qui devient disponible comme la plupart des polysaccharides. Le chitosane en

raison de la liaison glycosidique  $\beta$  (1-4) est un polymère semi rigide et à ce titre est un bon agent épaississant c'est-à-dire qu'il augmente fortement la viscosité de la solution. En particulier la possibilité de de formation de ponts hydrogène inter-chaine augmente encore ses performances allant jusqu'à un comportement de type gel physique faible en plus de ces interactions la nature des liaisons glycosidiques confère également à la chitine et au chitosane d'excellents propriétés filmogènes [29].

### **2.3.2 Propriétés biologiques**

De par sa structure chimique le chitosane constitue un substitut des milieux biologique en effet la liaison glycosidique et les résidus N-acetyl glucosamine que l'on retrouve dans les macromolécules de chitosane sont également présents dans la structure de la matrice extracellulaire de la plupart des tissus vivants. Alors que le résidu glucosamine y est absent [29].

### **2.3.3 La solubilité**

La chitine est une substance inerte insoluble dans l'eau et également dans la plupart des solvant comme la cellulose les acides concentres la dégradent. Par chauffage la chitine se décompose vers 250°C sans fondre. Elle est soluble dans un mélange diméthylacétamine, chlorure de lithium. En revanche sa désacétylation partielle en milieu basique permet d'obtenir le chitosane qui lui est soluble en milieu aqueux acide grâce à la proportion de sec fonctions amine.

Le chitosane est en effet insoluble dans l'eau et dans des solutions alcalines concentrées ou diluée. Le chitosane est par contre soluble dans la plupart des solutions organiques acides, l'acide le plus couramment utilisé pour préparer une solution de chitosane est l'acide acétique dilué. En général le chitosane est parfaitement soluble à pH 3-4 il est également soluble dans des solutions diluées (0.1-1%) d'acide nitrique et chlorhydrique. En effet les groupes aminés du chitosane sont protonés à partir de pH 3-4 et le polymère chargé positivement devient soluble, le chitosane est insoluble dans les solvants purs et les acides concentrés en raison de l'impossibilité d'hydrater le matériau il est donc relativement stable en milieu acide concentré même s'il se dégrade après une longue exposition. En revanche en présence d'une faible quantité d'acide, il est soluble dans les mélanges aqueux contenant par exemple 60% de méthanol ou 40% d'acétone ; cependant il faut noter que la solubilité du chitosane est un paramètre difficile à contrôler car la valeur de déprotéinisation et désacétylation DD influence fortement sa solubilité. Comme indiqué précédemment le DD varie considérablement selon le procédé de fabrication et notamment en fonction des conditions d'extraction et de séchage

lorsque le DD est peu élevé c'est-à-dire c'est à dire lorsque les groupement amine sont en faible quantité [29].

## **2.4 Application du chitosane**

La chitine et surtout le chitosane trouvent des applications importantes dans différents domaines en raison de leurs nombreuses et diverses propriétés. Toutes les applications du chitosane sont intimement liées à son caractères polycationique qui est unique parmi les polymères naturels [29].

### **2.4.1 Domaine biomédicale et pharmaceutique**

L'utilisation thérapeutique du chitosane est très récente. Jusqu'à présent les usages industriels de ces matériaux. Il semble que le chitosane soit en voie de trouver son utilité en médecine classique notamment comme « véhicule » de médicaments et d'autres substances thérapeutiques et en médecine régénératrice (chirurgie reconstructrice par exemple). Il faut noter que le chitosane ultrapur utilisé dans ces domaines à un cout très élevé. Le chitosane dans les doses recommandées et cliniquement bien toléré cependant il y a débat souvent contradictoire dans la littérature comme dans le cas des applications médicales, il faut ajouter que l'utilisation du chitosane par les enfants, les femmes enceintes et les personnes allergiques aux crustacés est déconseillé [29].

### **2.4.2 Domaine agroalimentaire**

Dans les industries alimentaires, l'utilisation de la chitine et le chitosane n'est pas encore généralisée à l'exception des pays asiatiques comme le japon ou on peut trouver de nombreux produits alimentaires enrichis en chitosane (nouilles, pate de soja). Aux états unis le chitosane est utilisé comme ingrédient dans certaines applications et comme film comestible pour protéger les aliments. En Europe, la réglementation sur l'utilisation du chitosane dans le domaine alimentaire est encore restrictive. Le chitosane n'est autorisé que comme complément alimentaire (dans la formulation diététique par exemple) pour réguler la folre intestinale et favoriser l'élimination du cholestérol [29].

### **2.4.3 Domaine cosmétique**

Dans l'industrie cosmétique les évolutions des réglementation française et européenne vis à vis de la santé publique et de l'environnement et la pression des consommateurs ont entraîné l'intégration de substances d'origine naturelle à la fois au niveau des produits des formulations et des procédés.

Le chitosane est d'un grand intérêt dans les cosmétiques en raison de ce cumul de fonctions compte tenu de sa structure chimique à la majorité des produits classique de posséder

un caractère polycationique. De ce fait les molécules chargées négativement peuvent interagir avec la macromolécule de chitosane c'est le cas des protéines de la peau des lipides des tensioactifs ; des détergents et des graisses du cheveu. Le chitosane est également biodégradable et peut être utilisé comme agent antistatique émoullissant et/ou humectant [29].

#### **2.4.4 Domaine de traitement des eaux**

Le chitosane est soluble en milieu acide (à l'exception de l'acide sulfurique et en moindre proportion en milieu acide phosphorique). Cette propriété est liée à la protonation des fonctions aminées et à la rupture des interactions hydrogène interchaînes qui contribuent à la structuration solide du biopolymère. Cette protonation confère au biopolymère un potentiel d'attraction électrostatique vis-à-vis de composés anioniques à l'identique des phénomènes intervenant dans l'adsorption d'anions métalliques tels que le molybdate, le vanadate, et les espèces chloro-anioniques (tétrachloropalladate ou hexachloroplatinate).

Les composés anioniques peuvent alors interagir avec les fonctions aminées pour provoquer une neutralisation de charge. Cette interaction est la base du mécanisme de coagulation qui peut être mis en place pour éliminer des composés anioniques dissous ou des aloïdes anioniques dont la sédimentation est trop lente pour permettre un traitement compétitif. Le chitosane, ayant la propriété d'être lui-même un polymère potentiellement de haut poids moléculaire, peut donc jouer ce double rôle de coagulant et de floculant. Son efficacité en termes de CF va donc être directement impactée par ses caractéristiques intrinsèques telles que le DD (qui influence sur les propriétés acido-basiques et de neutralisation de charge) et le poids moléculaire (qui influence sur les propriétés floculantes).

Une lecture directe des propriétés du chitosane en CF en lien avec les caractéristiques du biopolymère se révèle toutefois complexe dans la mesure où ces propriétés peuvent être significativement modulées par la distribution des groupes acétylés/désacétylés sur la chaîne du biopolymère.

Les principaux avantages additionnels de ces matériaux portent sur la nocivité réduite des déchets obtenus en fin de traitement (comparativement à d'autres coagulants et floculants qui peuvent générer des relargages de métaux ou de composés potentiellement toxiques tels les monomères d'acrylamide), et la diminution significative des boues produites (en comparaison avec les coagulants minéraux conventionnels, par exemple) [31].

**MATERIELS ET METHODES**

Dans cette partie de notre mémoire, nous allons décrire les matériels et les méthodes que nous avons utilisés pour mener à bien notre étude sur le procédé de coagulation-floculation ainsi que sur l'extraction du chitosane. Nous allons tout d'abord présenter le matériel que nous avons utilisé pour effectuer nos expériences, notamment le matériel de laboratoire et les réactifs chimiques. Ensuite, nous allons décrire les méthodes que nous avons suivies pour réaliser les différentes étapes de notre étude, depuis la préparation des échantillons jusqu'à l'analyse des résultats obtenus.

**3.1 Extraction de chitosane****3.1.1 Matériels**

- ❖ Mortier
- ❖ Bécher 1 l
- ❖ Fiole 100 ml
- ❖ Agitateur magnétique
- ❖ Barreau magnétique
- ❖ Étuve
- ❖ Tamis
- ❖ pH-mètre

**3.1.2 Produits chimiques utilisées**

- ❖ Acide chlorhydrique (HCl 5N)
- ❖ Hydroxyde de sodium (NaOH)
- ❖ Acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH)

**3.1.3 Matière première utilisée**

- ❖ Carapaces de la crevette

**3.1.4 Mode opératoire****3.1.4.1 Récupération de la chitine**

La première étape d'extraction de chitosane consistait à récupérer la chitine à partir de carapaces de crevettes. On a commencé par un lavage des carapaces avec de l'eau de robinet pour éliminer les impuretés. Après, on a laissé les carapaces dans une pièce de tissu pendant une nuit pour sécher. Ensuite ils sont introduits dans une étuve à 100°C pendant 24 heures pour éliminer l'humidité. Une fois séchées, on a broyé les carapaces en petits morceaux à



l'aide d'un mortier pour augmenter la surface d'exposition de la chitine et faciliter son extraction ultérieure.

Dans notre cas la masse initiale de la poudre de carapace est égale  $m = 100\text{g}$  on a divisé cette masse en deux parties (masse réserve et masse de travail).

### 3.1.4.1.1 Demineralisation

#### Préparation de la solution :

Pour 1g de p.C  $\Leftrightarrow$  10ml HCL 5M

c.à.d : 50g de p.C  $\Leftrightarrow$  500ml HCL 5M

Pour déterminer le volume prélevé d'HCl on applique la relation suivante :

$$V_{\text{HCL}} \frac{C \times M \times V_{\text{sol}}}{\rho \times \rho} = \frac{5 \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right) \times 36.5 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) \times 0.5 \text{ (l)}}{1.2 \times 36.5} = 208.1 \text{ ml}$$

50 grammes de poudre sèche de carapaces broyées ont été dispersés dans 500 ml d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration 5M.

Le mélange a été agité à température ambiante pendant une heure. Par la suite, le produit obtenu a été récupéré, filtré et lavé à plusieurs reprises par l'eau distillée jusqu'à atteindre un pH neutre de 7.



**Figure 3-1:** Solution acide chlorhydrique avec la poudre sèche de la chitine.

### 3.1.4.1.2 Déprotinisation

#### Préparation de solution :

Afin de réaliser cette étape, il est nécessaire de préparer une solution de NaOH à une concentration de 1,25M. Pour déterminer la quantité de NaOH à utiliser, nous pouvons appliquer la relation suivante pour calculer sa masse :

$$m_{\text{NaOH}} = C \times M \times V$$

On a 1 g de carapace  $\Leftrightarrow$  10 ml de solution

Alors pour 50 g de carapace  $\Leftrightarrow$  500 ml de solution

$$m_{\text{NaOH}} = 1.25 \times 40 \times 0.5 = 25 \text{ g de NaOH}$$

Le produit déminéralisé est agité dans la solution alcaline de NaOH à température ambiante, cette solution est ensuite introduite dans un bécher de 1l et met à l'étuve pendant 18h

à 90°C. Après cette étape, le produit traité est séparé de la solution basique par filtration, puis il est lavé avec de l'eau distillée jusqu'à la neutralité.

### 3.1.4.2 Préparation de chitosane

La chitine brute doit être traitée par une solution NaOH pour obtenir le chitosane.

Préparation de la solution :

Pour 1g de chitine  $\Leftrightarrow$  10 ml de solution NaOH

11.28g de chitine  $\Leftrightarrow$  112.8ml de NaOH

50% de NaOH c a d :

50 g de NaOH  $\Leftrightarrow$  100 ml de solution

56.4 g de NaOH  $\Leftrightarrow$  112.8ml

Dans un bécher on ajoute la poudre de chitine et la solution NaOH préparer avec une agitation à 100°C pendant 4h, ensuite la solution est mise dans l'étuve à 100°C pendant 20h.

Le produit après est récupéré et rincer avec de l'eau distillée jusqu'à la neutralité pH=7, ensuite sécher dans l'étuve à 80°C pendant 24h.

### 3.1.5 Préparation des billes de chitosane

Dans un bécher 4 g de poudre de chitosane à était introduite dans une solution de 4% d'acide acétique (4ml d'acide acétique dans une fiole de 400 ml d'eau distillée), la solution est mise sous agitation jusqu'à l'obtention du gel.

La solution chitosane est divisée en 4 solutions, A l'aide d'une pompe péristaltique les solutions du chitosane sont versée dans des solutions de soude (NaOH). Les billes de chitosane obtenus ont des diamètres différents, ils sont ensuite laissés dans la solution NaOH pendant 48h.

Après 48h les billes sont filtrées et rincées par l'eau distillé jusqu'à la neutralité.



**Figure 3-2:** Une pompe péristaltique.

## 3.2 Caractérisation du chitosane

### 3.2.1 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie Infrarouge fournit des renseignements sur la nature des groupements d'atomes et sur leur environnement chimique.

### 3.2.1.1 Principe

La spectroscopie infrarouge appelé en anglais (FTIR) Fourier Transformed Infrared Spectroscopy, est une technique de mesure basé sur l'analyse d'un rayonnement infrarouge à travers l'échantillon. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer une topographie des fonctions chimiques présentes dans le matériau. L'appareil émet un rayonnement sur une plage de longueur d'onde (infrarouge). Le domaine infrarouge traité par l'instrument de mesure est en longueur d'onde de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ . Quand la longueur d'onde (énergie des photons) avoisine l'énergie de vibration ou d'absorption des molécules présentent dans l'échantillon, une partie du rayonnement lumineux est absorbée.

### 3.2.1.2 Préparation d'un échantillon solide pour analyse IR

- ❖ Mettez les échantillons dans l'étuve pour éliminer l'humidité puis laisser refroidir dans le dessiccateur.
- ❖ Préparer une pastille sous forme de films fins en utilisant la presse hydraulique.
- ❖ Vérifier que la pastille est bien homogène avec absence des fissures et fait passer la lumière.
- ❖ Placer la pastille sur le support pour analyse.
- ❖ Mesure de la ligne de base (background).
- ❖ Placer les sur le support (O ring) et se dernier sur le support de l'équipement pour analyse. Fermer le couvercle de l'équipement et analyser, on attend le temps d'analyse (100%).



**Figure 3-3:** Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier FTIR.

## 3.2.2 Diffraction de rayons X

La DRX est une technique utilisée pour étudiée la cristallinité des polymères.

### 3.2.2.1 Principe

Le principe de la méthode consiste à envoyer un faisceau de rayon X, de longueur d'onde  $\lambda$ , diriger sur l'échantillon et le signal diffracté est analysé. Pour chaque

angle d'incidence du faisceau correspond à une intensité du signal diffracté qui se manifeste par un pic de diffraction de rayon X..

$$2d_{hkl} \sin \theta = n * \lambda$$

Où  $d_{hkl}$  représente la distance inter-réticulaire,

$\theta$  : angle de diffraction ou de réflexion en degrés

$n$  : est un entier positif représentant l'ordre de diffraction.

$\lambda$  c'est la longueur d'onde en angströms,

$d$  : distance réticulaire en angströms.

### 3.2.2.2 Appareillage

Le diffractomètre à rayons X employé dans cette étude est un X'PERT PRO MPD PHILIPS muni d'une anode Cu comme source de rayons X.



**Figure 3-4:** Appareil à diffraction des rayons X.

### 3.2.3 Microscope électronique à balayage (MEB) :

Le but des images de microscopie électronique à balayage (MEB) est la détermination de la morphologie des particules du chitosane d'une part et de voir l'état de dispersion dans la matrice d'une autre part.

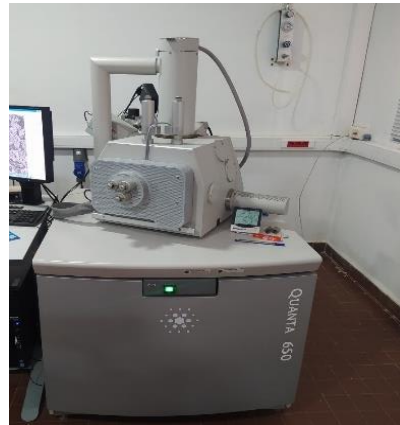
#### 3.2.3.1 Principe

Dans un microscope électronique à balayage, un faisceau d'électrons vient balayer la surface de l'échantillon. Des interactions se produisent entre les électrons incidents et les atomes de la cible, engendrant des émissions secondaires. En utilisant des détecteurs appropriés, il est alors possible de faire des images de la surface.

#### 3.2.3.2 Appareillage

Les surfaces fracturées entaillées des différentes formulations ont été examinées sous microscope électronique à balayage de marque FEI, modèle Quanta 650 avec filament en

Tungstène (w) fonctionnant à 10–15 kV avec un Détecteur Everhart-Thornley (ETD) qui utilise les électrons secondaires en mode de vide « high vacuum ». Le système est muni d'un faisceau d'électrons de diamètre (Spot) 4.0.



**Figure 3-5:** Microscope électronique à balayage.

### **3.2.4 Protocole jar test**

#### **3.2.4.1 Introduction**

Le Jar testing est la méthode d'élimination du processus afin de déterminer le meilleur produit chimique processus pour obtenir un résultat souhaité. Vous devrez répéter le test avec plusieurs doses chimiques, niveaux de pH et temps d'agitation pour obtenir les meilleurs résultats pour un déchet particulier.

#### **3.2.4.2 Matériels utilisés**

- ❖ Agitateur.
- ❖ 6 Béchers Gradués 800mL.
- ❖ Pipettes graduées 10mL.
- ❖ Cylindre gradué 100 ml.
- ❖ Turbidimètre.
- ❖ PH-mètre.



**Figure 3-6:** Appareil jar test.

### **3.2.4.3 Produits chimiques utilisés**

- ❖ Hydroxyde de sodium (NaOH).
- ❖ Un flocculant commercial.
- ❖ Chitosane.

### **3.2.4.4 Détermination du pH optimum :**

- ❖ Remplir les béchers avec un échantillon d'eau huileuse (800 ml)
- ❖ Ajuster le pH du bocal (pH : 5.0 ; 5.5 ; 6.0 ; 6.5)
- ❖ Ajouter la même dose du flocculant sélectionné dans chaque pot.
- ❖ Mélanger rapidement chaque pot à une vitesse de 100 à 150 rpm pendant 1 minute.
- ❖ Réduire la vitesse d'agitation à 25-30 tours/minute et continuer à mélanger pendant 15 à 20 minutes.
- ❖ Mesurer la turbidité résiduelle dans chaque bécher.
- ❖ Arrêter les agitateurs et laisser les floccs se déposer pendant 30 à 45 minutes.
- ❖ Tracer la turbidité résiduelle en fonction du pH.

### **3.2.4.5 Détermination de la dose du flocculant optimum :**

- ❖ Remplir les béchers.
- ❖ Ajuster le pH de tous les béchers à l'optimum.
- ❖ Ajouter différentes doses du flocculant sélectionné dans chaque bocal (Dose de flocculant : (20 ; 40 ; 50 ; 60 ; 80 ; 100 ppm).
- ❖ Mélanger rapidement chaque pot à une vitesse de 100 à 150 rpm pendant 1 minute.
- ❖ Réduire la vitesse d'agitation à 25-30 tours/minute et continuer à mélanger pendant 15 à 20 minutes.
- ❖ Mesurer la turbidité résiduelle dans chaque bécher.
- ❖ Arrêter les agitateurs et laisser les floccs se déposer pendant 30 à 45 minutes.
- ❖ Tracer la turbidité résiduelle en fonction de la dose de flocculant.

### 3.2.4.6 Détermination du diamètre efficace des billes du chitosane

- ❖ Remplir les béchers.
- ❖ Ajuster le pH de tous les béchers à l'optimum.
- ❖ Ajouter différents diamètres des billes du chitosane (0.6, 1.5, 7.50, 10.8 mm)
- ❖ Mélanger rapidement chaque pot à une vitesse de 100 à 150 rpm pendant 1 minute.
- ❖ Réduire la vitesse d'agitation à 25-30 tours/minute et continuer à mélanger pendant 15 à 20 minutes.
- ❖ Mesurer la turbidité résiduelle dans chaque bécher.
- ❖ Arrêter les agitateurs et laisser les floccs se déposer pendant 30 à 45 minutes.
- ❖ Mesurer la turbidité résiduelle finale dans chaque bécher.

### 3.2.4.7 Calcule de l'efficacité :

L'efficacité du flocculant à une dose donnée est déduite de l'expression suivante :

$$Eff\% = \frac{(T_0 - T_1)}{T_0} 100$$

**T<sub>1</sub>** : turbidité de la solution en présence d'une dose donnée du flocculant exprimée en NTU.

**T<sub>0</sub>** : turbidité de la solution en absence du flocculant (essai à blanc) exprimée en NTU.

## 4.1 Caractérisation physico-chimique de chitine et chitosane

### 4.1.1 Rendement et aspect macroscopique

#### 4.1.1.1 La chitine

La chitine représentée sur la figure 4.1 a été récupéré après une déminéralisation et une déprotéinisation dont le rendement massique est de 22.56%.



**Figure 4-1:** Photo de la chitine préparée.

#### 4.1.1.2 Le chitosane

Le rendement massique du chitosane préparé par une désacétylation est de 71.01%. la figure 4.2 illustre le chitosane extrait.

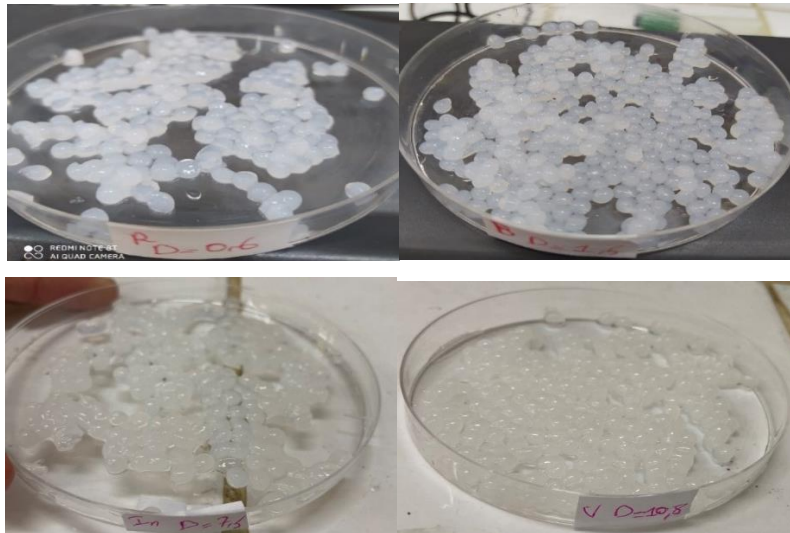


**Figure 4-2:** Photo de chitosane obtenu.

#### 4.1.1.3 Les billes du chitosane

Les photos des billes à base de chitosane à différents diamètres sont figurées ci-dessous. Le conditionnement des billes préparées se fait dans un environnement humide.



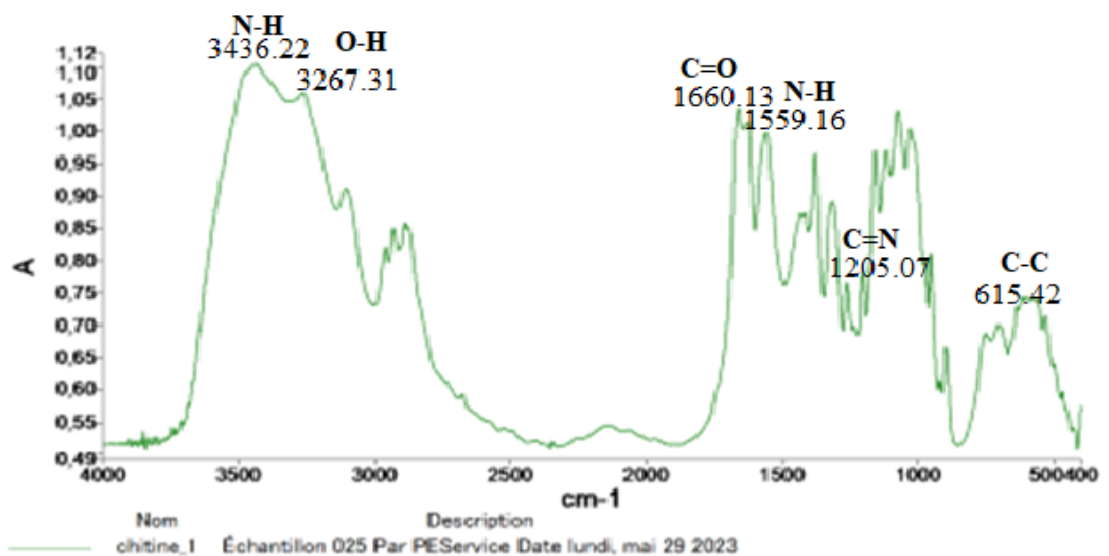


**Figure 4-3:** Billes préparées à différents diamètres.

## 4.1.2 Analyse par spectroscopie infrarouge

### 4.1.2.1 Chitine

Un spectre infrarouge de la chitine brute déminéralisée et déprotéinisée a été enregistré comme référence pour la comparaison avec le spectre infrarouge du chitosane. Les nombres d'onde des bandes d'absorption infrarouge, qui sont spécifiques des groupements chimiques caractéristiques de la chitine, ont été déterminées à partir de ce spectre et sont répertoriées ci-dessous :



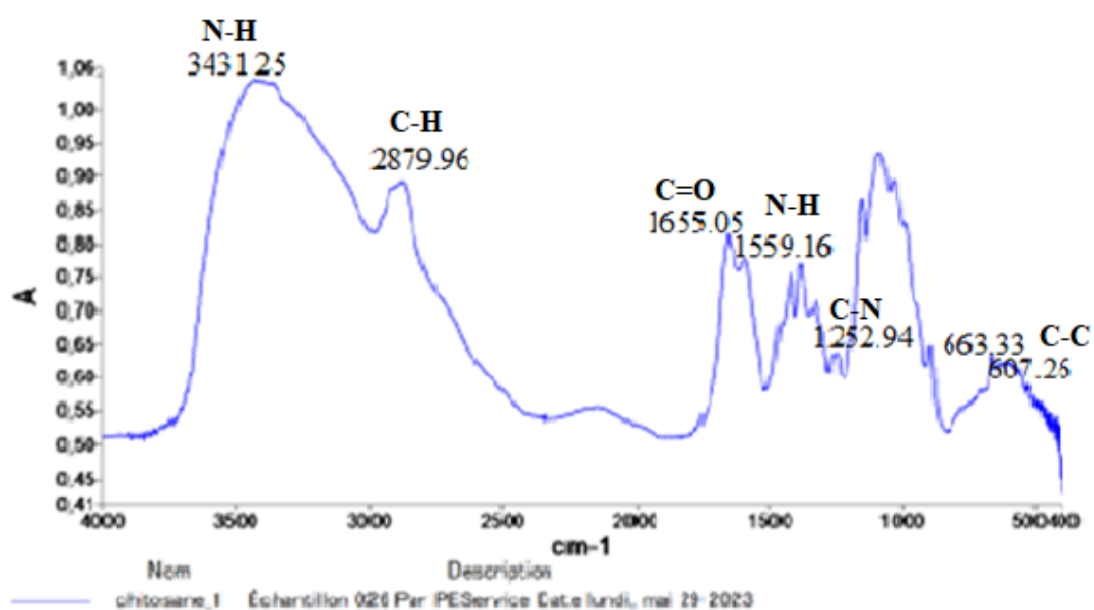
**Figure 4-4:** Spectre FTIR de la chitine.

- Pic à 3436.22 correspond à l'amine secondaire (N-H).
- Pic à 3267.31 correspond à la fonction acide (-O-H).

- Pic à 1660.13 correspond à la fonction amide I (C=O).
- Pic à 1559.16 correspond à la fonction amide II (N-H).
- Pic à 1205.07 correspond à la fonction amide III (C-N).
- Pics à 615.42 correspond au groupes alcane (C-C) [32].

#### 4.1.2.2 Caractérisation du chitosane

Le spectre obtenu par spectroscopie Infrarouge pour le chitosane est présenté dans la figure 4.5.



**Figure 4-5:** Spectre FTIR de chitosane extrait.

- Pic à 3431.25 correspond à la fonction amine secondaire (N-H).
- Pic à 2879.96 correspond au groupe alcane (C-H).
- Pic à 1655.05 correspond à la fonction amide I (C=O).
- Pic à 1559.16 correspond à la fonction amide II (N-H).
- Pic à 1252.94 correspond à la fonction amide III (C-N).
- Pics à 663.33 et 607.26 correspond au groupe alcane (C-C) [32].

#### 4.1.2.3 Comparaison entre les deux spectres

La comparaison entre les spectres IR de la chitine et du chitosane révèle des différences significatives dans les bandes d'adsorption, indiquent des modifications à la structure chimique de la chitine due à la désacétylation. Des bandes d'adsorption d'amide (I, II, III) ont été observées dans le spectre de la chitine. Cependant, ces mêmes liaisons ont été

observées sur le spectre du chitosane mais avec une diminution importante de l'intensité de ces pics ce qui indique une diminution des groupes acétyles.

On observe un allongement de pic de fonction amine secondaire en spectre de chitosane. La présence de nouvelles bandes d'absorption dans la région des groupes amine apparaît également, confirmant la désacétylation de la chitine [32].

La différence entre le spectre de la chitine et de chitosane montre donc que la désacétylation a modifié la structure chimique de chitine donnant naissance alors à le biopolymère « chitosane ».

#### **4.1.3 Détermination du degré de désacétylation**

La méthode la plus simple et la plus rapide pour calculer le DDA est la spectroscopie IR proposée par Khan et coll [33]. Le DDA de l'échantillon a été déterminé en utilisant la formule ci-dessous :

$$DDA \% = 100 - \left[ \frac{(A_{1320}/A_{1420}) - 0.3822}{0.03233} \right]$$

A<sub>1320</sub> : absorbance à 1320 cm<sup>-1</sup> correspondant à l'amide III égale à 0.89.

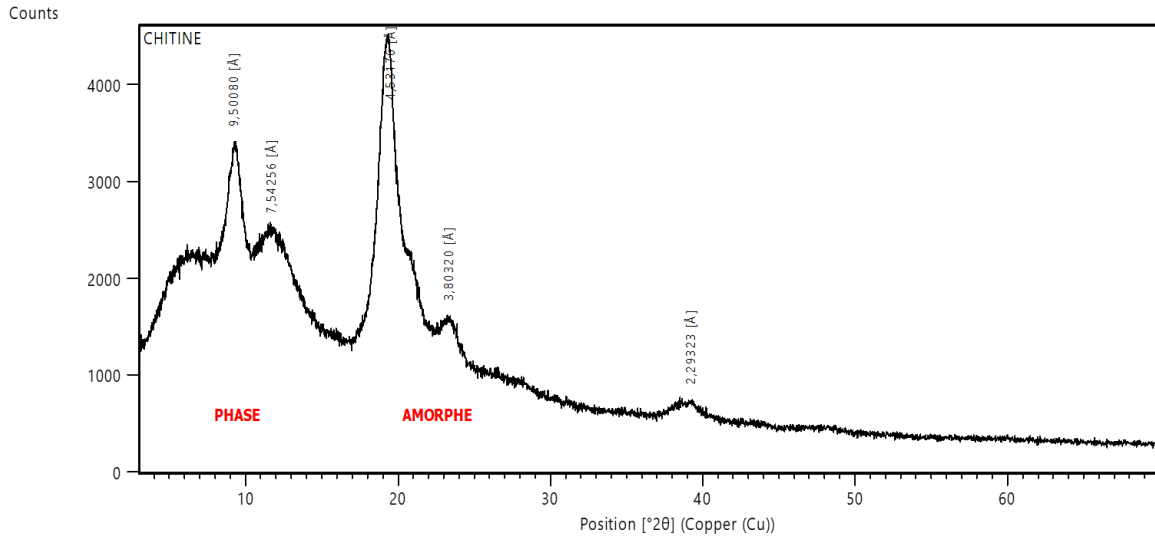
A<sub>1420</sub> : absorbance à 1420 cm<sup>-1</sup> correspondant à la déformation symétrique de CH<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub> égale à 0.87.

$$DDA = 81.17\%$$

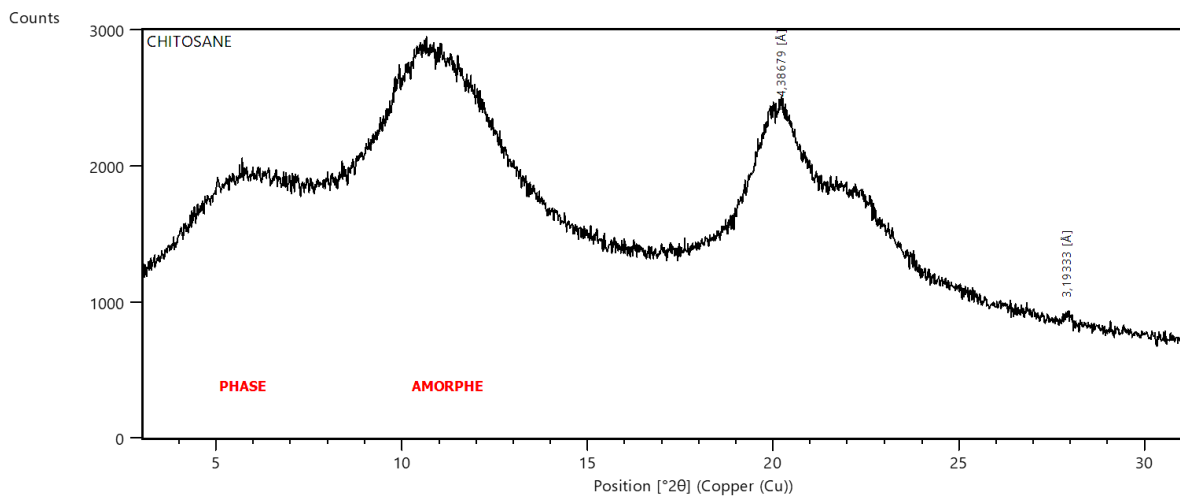
Le DDA affecte la densité de charges cationiques apportées pour la neutralisation des charges des colloïdes minéraux [31].

#### **4.1.4 Analyse par diffraction rayon x**

Les figures 4.6 et 4.7 montrent le diffractogramme DRX de la chitine et du chitosane respectivement.



**Figure 4-6:** Diffractogramme de l'échantillon chitine.



**Figure 4-7:** Diffractogramme de l'échantillon chitosane.

L'analyse de la figure 4.7 révèle l'émergence d'un pic distinctif du chitosane à environ 20° de diffraction, qui témoigne la présence d'une structure cristalline dans le produit obtenu. Ce constat concorde avec les résultats obtenus par Hussein et al [32].

La chitine est généralement plus cristalline que le chitosane. Lorsque la chitine subit un processus de désacétylation pour former le chitosane, la structure cristalline peut être perturbée. La diminution de l'intensité du pic à 20° peut indiquer une réduction de l'ordre cristallin dans le chitosane par rapport à la chitine [34].

#### 4.1.5 Analyse MEB de chitosane

L'analyse en microscopie électronique à balayage (MEB) du chitosane obtenu a révélé que le chitosane synthétisé à partir des déchets de crevettes présente une structure en forme de feuilles. Cette caractéristique structurale peut avoir des implications sur les propriétés et les applications du chitosane, en lui conférant une surface spécifique et une capacité d'interaction particulière avec d'autres substances.

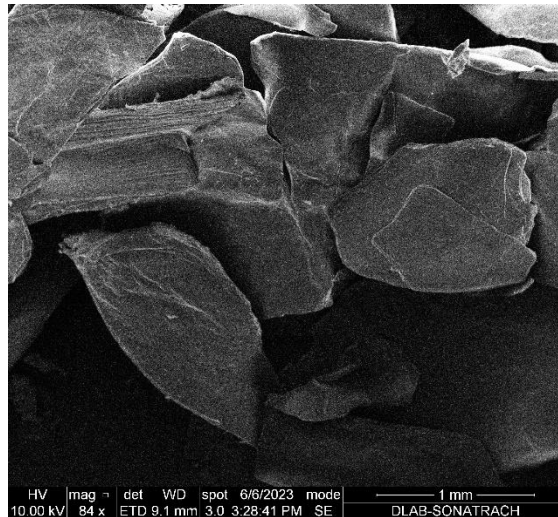


Figure 4-8: Analyse MEB de chitosane synthétisé.

#### 4.1.6 Résultats du jar test

Du point de vue technique, nous jugeons qu'en ajustant le pH à des valeurs étudiées, on pourra optimiser l'injection des flocculants, faciliter la séparation physique et atteindre une qualité d'eau dans les standards de réinjection et également réduire les coûts d'exploitations en termes des produits chimiques pour les eaux huileuses.

Nous proposons la réalisation d'une étude en tenant compte des points suivants :

- Sélection du domaine de pH optimale pour favoriser le traitement des eaux huileuses.
- Test d'efficacité du produit flocculant commercial et extrait dans le domaine du pH fixé.

Le tableau ci-dessous présente les résultats d'une analyse physico-chimique de l'eau qu'on à traiter :

**Tableau 4-1:** Résultat de l'analyse physico-chimique de l'échantillon d'eau.

<b>pH à 20°C</b>	<b>4.93</b>	
<b>Cations</b>	mg/l	méq/l
<b>Ca<sup>++</sup></b>	10816.00	540.80
<b>Mg<sup>++</sup></b>	4801.00	394.81
<b>Na<sup>+</sup></b>	27274.50	1185.84
<b>K<sup>+</sup></b>	1434.00	36.76
<b>Ba<sup>++</sup></b>	0.00	0.00
<b>Fe<sup>++</sup></b>	205.00	7.34
<b>Sn<sup>++</sup></b>	197.023	4.49
<b>Anions</b>	mg/l	méq/l
<b>Cl<sup>-</sup></b>	83320.41	2349.90
<b>CO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	0.00	0.00
<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	36.60	3.26
<b>SO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	550.00	11.45
<b>Extrait sec mg/l</b>	140600	
<b>Salinité</b>	137478.67	

L'échantillons d'eau objet de cette étude est caractérisé par la présence des ions de sulfate. Cette eau ne doit en aucun cas mélanger sans traitement avec les eaux barytées afin d'éviter la formation des dépôts de sulfates de baryum.

Ces eaux sont très chargées en cations Ca<sup>2+</sup> source de dépôt de sulfate de calcium.

#### **4.1.6.1 Traitement par flocculant synthétique**

##### **4.1.6.1.1 Effet du pH**

Le pH est un paramètre très important pour le traitement des eaux huileuses, le flocculant n'est pas efficace que dans une plage spécifique du pH qu'il faut déterminer.

Les tests d'efficacité ont été réalisés sur des échantillons d'eau huileuse non traitée au niveau de l'entrée dégazeur TAGII pour chaque essai.

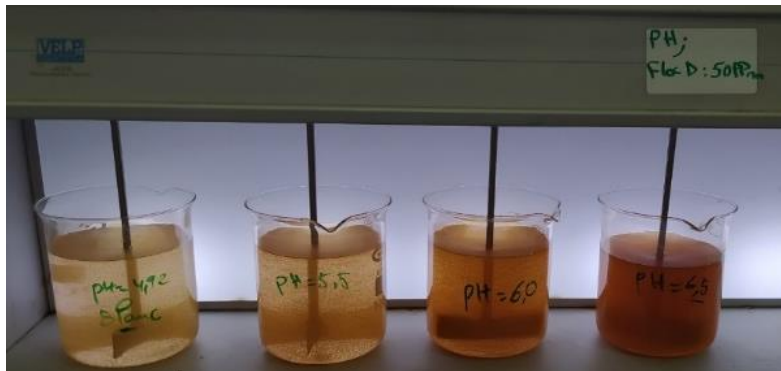
L'efficacité du produit flocculant a été testé en fonction de la variation du pH. Le tableau présente les résultats de turbidité mesurée et l'efficacité calculée en fonction de la turbidité:

**Tableau 4-2:** Efficacité du produit flocculant dilué testé à la dose de 50 ppm.

	pH	Turbidité NTU	Efficacité %	Observation après 5 min d'agitation	Observation après 10 min d'agitation	Observation après 15 min d'agitation	Observation après 30 de repos
<i>Commercial</i>	Blanc 4.9	150	/	Formation des petits flocs mais l'eau reste trouble	Agrandissement de la taille des flocs mais l'eau reste trouble.	Agrandissement de tailles du flocs et clarification graduelle de l'eau	Décantation des flocs mais l'eau reste légèrement trouble
<i>Du flocculant</i>	5.5	270	80	Formation des petits flocs mais l'eau reste trouble	Agrandissement de la taille des flocs mais l'eau reste trouble.	Agrandissement de tailles du flocs et clarification graduelle de l'eau	Décantation des flocs et clarification complète de l'eau.
<i>Avec 50 ppm</i>	6	245	63.33	Formation des petits flocs mais l'eau reste trouble	Formations des petits flocs mais l'eau reste trouble	Agrandissement de tailles des flocs mais l'eau reste légèrement trouble	Décantation des flocs et clarification complète de l'eau.
<i>Variation du ph</i>	6.5	170	13.33	Eau trouble	Eau toujours trouble	Formation des petits flocs mais l'eau reste trouble	Décantation des flocs mais l'eau reste trouble



**Figure 4-9:** Photo représentant les résultats de la floculation en présence de 50 ppm du polymère commercial en fonction du pH après 5 minute de contact.



**Figure 4-10:** Photo représentant les résultats de la floculation en présence de 50 ppm du polymère commercial en fonction du pH 10 minute de contact.

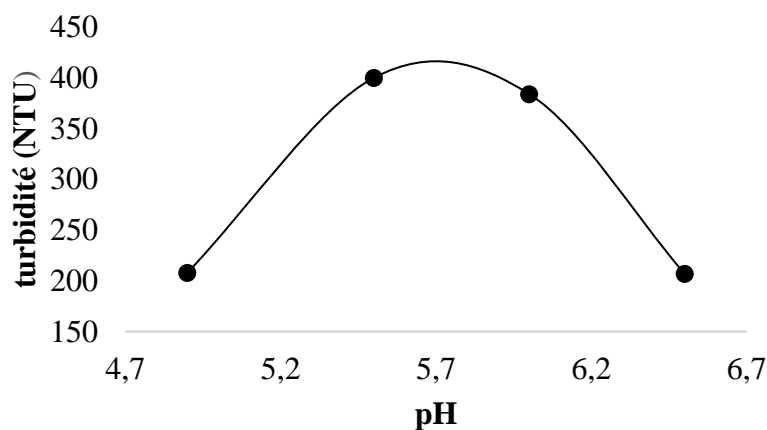


**Figure 4-11:** Photo représentant les résultats de la floculation en présence de 50 ppm du polymère commercial en fonction du pH après 15 minute de contact.





**Figure 4-12:** Photo représentant les résultats de la floculation en présence de 50 ppm du polymère commercial en fonction du pH après 30 minute de repos.



**Figure 4-13:** Variation de la turbidité en fonction du pH.

D'après les résultats obtenus dans le tableau 4.2 et les figures 4.9-4.12, le flocculant commercial qu'on a utilisé est efficace dans une plage spécifique du pH [5.5-6], dans cet intervalle du pH le flocculant présente un meilleur rendement sur la qualité des eaux traitées qui peut être atteindre 92% pour un pH=5.5.

Un milieu acide est très riche en ions (généralement des cation), pour cela le flocculant polymérique peut subir une ionisation soit complète soit partielle. Les ions présents en grande quantité peuvent perturber l'interaction entre le flocculant et les particules en suspension ce qui influe l'efficacité par l'empêchement de formation des floes [23].

#### **4.1.6.1.2 Effet de la dose de flocculant :**

Nous avons préparé des béchers contenant différentes concentrations de flocculant commercial afin de déterminer la dose optimale. Par la suite, nous avons mesuré la turbidité dans chaque bécher et obtenu les résultats suivants :

**Tableau 4-3:** Efficacité du produit flocculant dilué testé à un pH fixe (5.8).

	[ flocculant diluée] Ppm	Turbidité NTU	Efficacité %	Observation	Observation	Observation	Observation
				après 5 min d'agitation	après 10 min d'agitation	après 15 min d'agitation	Après 30 min de repos
<i>du flocculant à pH fixe (5.8)</i>	20	179	28.87	Formation des petits floccs mais l'eau reste trouble	Agrandissement de tailles du floccs et clarification graduelle de l'eau	Agrandissem ent de tailles du floccs et clarification graduelle de l'eau	Décantation des floccs et clarification complète de l'eau.
	40	231	66.11	Formation des petits floccs mais l'eau reste trouble	Agrandissement de tailles du floccs et clarification graduelle de l'eau	Agrandissem ent de tailles du floccs et clarification graduelle de l'eau	Décantation des floccs et clarification complète de l'eau.
	50	243	74.82	Formation des petits floccs mais l'eau reste trouble	Agrandissement de tailles du floccs et clarification graduelle de l'eau	Agrandissem ent de tailles du floccs et clarification graduelle de l'eau	Décantation des floccs et clarification complète de l'eau.
	60	240	72.66	Formation des petits floccs mais l'eau reste trouble	Agrandissement de tailles du floccs et clarification graduelle de l'eau	Agrandissem ent de tailles du floccs et clarification graduelle de l'eau	Décantation des floccs et clarification complète de l'eau.

*Variation du concentration*

80	208	49.64	Formation des petits floes mais l'eau reste trouble	Formation des petits floes mais l'eau reste trouble	Agrandissement de tailles du floes et clarification graduelle de l'eau	Décantation des floes mais l'eau reste légèrement trouble
100	191	37.4	Formation des petits floes mais l'eau reste trouble	Formation des petits floes mais l'eau reste trouble	Formation des petits floes mais l'eau reste trouble	Décantation des floes mais l'eau reste légèrement trouble



**Figure 4-14:** Photo représentant les résultats de la floculation à pH fixe après 5 minute de contacte.



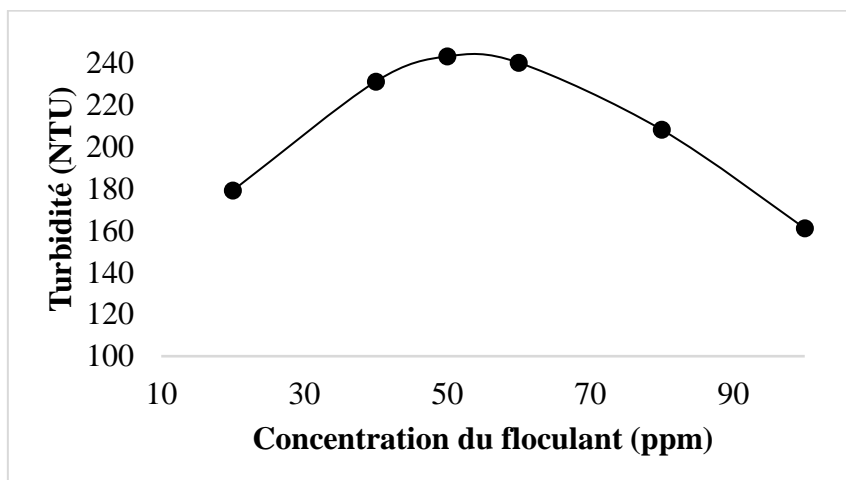
**Figure 4-15:** Photo représentant les résultats de la floculation à pH fixe après 10 minute de contacte.



**Figure 4-16:** Photo représentant les résultats de la floculation à pH fixe après 15 minute de contact.



**Figure 4-17:** Photo représentant les résultats de la floculation à pH fixe après 30 minute de repos.



**Figure 4-18:** Variation de la turbidité en fonction de concentration du flocculant.

Chaque flocculant a une plage de dosage optimale où il est le plus efficace pour agglomérer les particules. D'après les tests effectués ce flocculant commercial est plus efficace dans le domaine [40-50] ppm.

#### 4.1.6.2 Traitement par chitosane

##### 4.1.6.2.1 Effet de concentration solution chitosane

Pour étudier l'effet de la concentration en chitosane comme étant un flocculant, nous avons tout d'abord préparé une solution mère de chitosane, différents volumes de cette dernière ont été injectés dans l'eau polluée. Après 15 minutes de temps de contact on a mesuré la turbidité dans chaque eau traitée. Le tableau 4.4 présente les résultats obtenus.

**Tableau 4-4:** Efficacité du chitosane autant que flocculant à un pH fixe.

	[Chitosane] ppm	Turbidité NTU	Efficacité %	Observation après 5 min d'agitation	Observation après 30 min de repos
<i>Variation de la concentration de solution de flocculant à pH fixe</i>	20	379	51.6	Formation des petits floccs mais l'eau reste très trouble	Décantation des floccs mais l'eau reste légèrement trouble
	40	413	65.2	Formation des petits floccs mais l'eau reste très trouble	Décantation des floccs et clarification complète de l'eau.
	50	431	72.24	Formation des petits floccs mais l'eau reste très trouble	Décantation des floccs et clarification complète de l'eau.
	60	401	60.4	Formation des petits floccs mais l'eau reste très trouble	Décantation des floccs et clarification complète de l'eau.

80	395	58	Formation des petits floccs mais l'eau reste très trouble	Décantation des floccs mais l'eau reste légèrement trouble
----	-----	----	---	--



**Figure 4-19:** Photo représentant les résultats de la floculation de chitosane en fonction à pH fixe après 5 minute de contacte.



**Figure 4-20:** Photo représentant les résultats de la floculation de chitosane à un pH fixe après 30 minute de repos.

La solution de flocculant diluée, contient du chitosane, présente un pH acide de 3,49. Cependant, malgré un temps de test de 30 minutes, l'observation de la formation des floccs n'a pas été significative. Il est possible que l'acidité du pH de la solution de flocculant peut être un facteur contribuant à cette absence de formation de floccs. Dans le cas de solution acide, la charge des particules peut ne pas être suffisamment modifiée pour faciliter la formation des floccs. La cinétique de la réaction de floculation peut également être influencée par le pH. À des pH spécifiques, la réaction de floculation peut être plus rapide ou plus lente. Dans ce cas, l'acidité de la solution à ralentir la formation des floccs ou affecter la taille et la structure des floccs formés [23].

La concentration plus élevée de cations, et plus faible en anions dans l'eau qu'on a traité peut entraîner une inhibition dans la formation des floccs visibles pendant l'agitation conduisant à des agrégats de particules plus petits et moins visibles. Cependant, il est important de noter que même en absence de floccs visibles, on à enregistré une efficacité élevée en termes de traitement de l'eau et l'élimination des particules en suspension.

#### **4.1.6.2.2 Effet d'acide acétique**

Afin de vérifier que l'acide acétique utilisé pour la dissolution du chitosane n'interfère pas avec le processus de coagulation-floculation, nous avons effectué un test témoin présenté dans la figure 4.21, une quantité de 1 % d'acide acétique a été introduite dans un échantillon d'eau polluée pour voir leur effet. Enfin l'acide acétique ne possède aucun effet sur l'eau a traité. Dans certain cas l'acide acétique peut avoir un rôle de stabilisant les floccs formés, mais jamais utilisée comme un coagulant ou bien floculant.



**Figure 4-21:** Photo de résultat d'acide acétique injecté à l'eau après 30 minute de repos.

#### **4.1.6.3 Traitement par les billes de chitosane :**

##### **4.1.6.3.1 Effet de diamètre des billes :**

Afin de résoudre le problème de l'acidité élevée de la solution de chitosane, une approche a été adoptée en formant des billes de chitosane. Cette méthode permet de contrôler le pH des billes de chitosane et de les utiliser comme floculant dans le processus de coagulation-floculation.

Les billes de chitosane ayant des diamètres différents ont été ajoutée à l'eau non traitée pour voir l'effet de leur diamètre sur les procédés de coagulation floculation. Les résultats trouvés sont présentés comme suit :



**Tableau 4-5:** Influence de diamètre des billes de chitosane sur l'efficacité.

	Diamètre	Turbidité NTU	EFF %	Observation après 5 min	Observation après 30 min
	<i>Variation du diamètre des billes de chitosane à pH fixe</i>	0.6	600	36.36	La formation des floes n'est pas été significative et l'eau reste trouble.
	1.5	650	47.72	La formation des floes n'est pas été significative et l'eau reste trouble.	Décantation des floes mais l'eau reste légèrement trouble
	7.50	723	64.31	La formation des floes n'est pas été significative et l'eau reste trouble.	Décantation des floes mais l'eau reste légèrement trouble
	10.5	789	79.31	La formation des floes n'est pas été significative et l'eau reste trouble.	Décantation des floes et clarification complète de l'eau

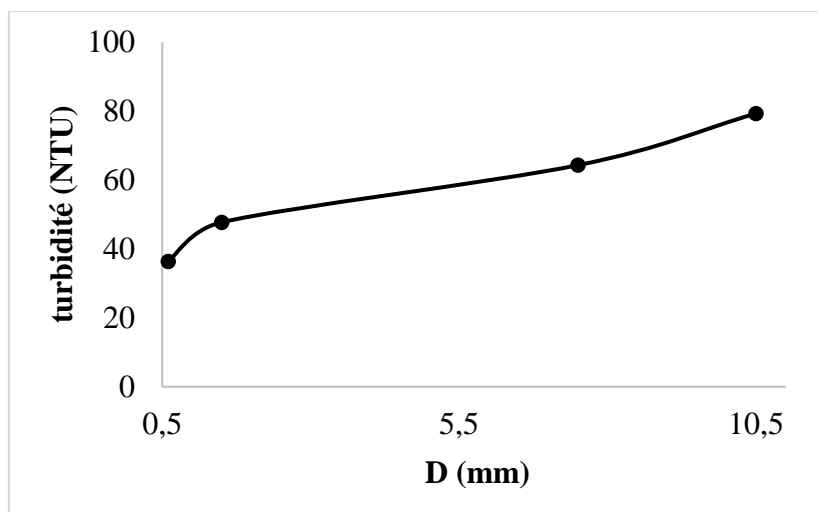


**Figure 4-22:** Photo représentant les résultats de la floculation des billes de chitosane en fonction à pH fixe après 5 minute de contacte.





**Figure 4-23:** Photo représentant les résultats de la floculation des billes de chitosane en fonction à pH fixe après 30 minute de repos.



**Figure 4.24 :** Turbidité en fonction de diamètre de billes de chitosane.

Les billes de chitosane de plus grand diamètre peuvent avoir un effet plus prononcé sur le taux de sédimentation des particules floculées. Les particules plus lourdes peuvent sédimenter plus rapidement, ce qui facilite leur séparation du liquide traité.

Les billes de chitosane de grand diamètre offrent une plus grande surface de contact, ce qui peut favoriser une meilleure agglomération des particules à une vitesse appropriée.

#### 4.1.6.3.2 Effet de masse des billes :

Dans cette étape les expériences ont été menées en utilisant différentes quantités de billes de chitosane. L'objectif était de déterminer l'efficacité de chaque masse de billes de chitosane

en mesurant la turbidité de l'eau traitée. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau 4-6:** Influence de la masse des billes de chitosane sur l'efficacité.

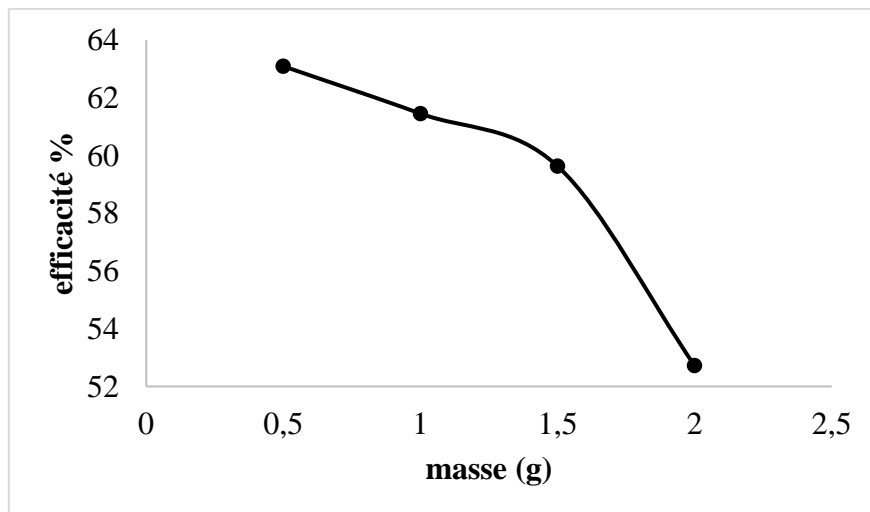
	Masse g	Turbidité NTU	Eff %	Observation après 5min	Observation après 30 min
<i>Variation du Masse des Billes de Chitosane</i>	0.5	897	63.09	La formation des floes n'est pas été significative et l'eau reste trouble.	Décantation des floes et clarification complète de l'eau
	1	888	61.45	La formation des floes n'est pas été significative et l'eau reste trouble.	Décantation des floes et clarification complète de l'eau
	1.5	878	59.63	La formation des floes n'est pas été significative et l'eau reste trouble.	Décantation des floes mais l'eau reste légèrement trouble
	2	840	52.72	La formation des floes n'est pas été significative et l'eau reste trouble.	Décantation des floes mais l'eau reste légèrement trouble



**Figure 4-24:** Photo d'effet de différentes masses de billes de chitosane après 5 min de contacte.



**Figure 4-25:** Photo d'effet de différentes masses de billes de chitosane après 30 minute de repos.



**Figure 4-26:** Efficacité des billes en fonction de masse.

Une petite quantité de chitosane est souvent suffisante en raison de sa capacité à former des floccs de grande taille. Ces floccs plus gros ont une meilleure efficacité de décantation, ce qui signifie qu'ils se déposent plus rapidement et de manière plus complète. Par conséquent, une petite quantité de chitosane peut souvent atteindre l'objectif de flocculation souhaité.

Un excès de chitosane protoné peut conduire à donner aux particules colloïdales en suspension une charge positive qui provoque à nouveau leur répulsion. Cet excès de charges positives peut résulter d'un ajout excessif de biopolymère mais aussi du pH (qui influence la protonation des fonctions aminées), le pH a un effet très marqué sur l'efficacité du traitement : en diminuant le pH à 5 la quantité de chitosane à introduire dans la suspension peut être réduite de moitié. Donc Il est frappant de constater que les doses de coagulant-floculant à introduire dans la suspension sont particulièrement faibles.

En milieu acide, à faible concentration de chitosane le taux de désacétylation et la masse molaire n'ont qu'un impact limité. À très faible concentration en chitosane, l'efficacité du traitement augmente avec la masse molaire. Au contraire, à pH proche de la neutralité, il convient d'utiliser des dosages plus importants de chitosane, d'augmenter le DD et de diminuer la masse molaire [31].

## CONCLUSION

L'objectif principal de ce travail est l'étude de l'efficacité de deux polymères, l'un commercial et l'autre extrait à partir de la carapace de la crevette autant que flocculant pour le traitement d'une eau huileuse du secteur pétrolier par le procédé de coagulation-floculation.

Initialement, nous avons procédé à l'extraction de chitosane à partir des déchets de crevettes en utilisant une méthode chimique. Le chitosane récupéré possède un rendement massique de 71.01 %.

On a effectué une caractérisation de la chitine et du chitosane, la comparaison entre les spectres IR de la chitine et du chitosane montre la naissance des liaisons identifiant le chitosane. L'analyse par la diffraction des rayons X a montré que notre produit fini (chitosane) est de forme cristalline.

Pour mieux étudier l'efficacité du chitosane dans le traitement des eaux huileuses on a effectué une étude comparative entre l'effet de chitosane et l'effet d'un flocculant commercial. Les résultats récoltés prouvent le pouvoir du chitosane d'être un coagulant dans l'agglomération des colloïdes et les éliminer par suite.

Ensuite on a préparé des billes de chitosane à différents diamètres pour étudier leur effet sur l'efficacité de traitement. Les billes de chitosane ayant un diamètre plus élevé (10.8) ont montré une bonne efficacité d'élimination des matières en suspension présentées dans ces eaux.

L'un des paramètres les plus importants que nous avons étudié est le pH, ce dernier est un paramètre clé qui influence l'efficacité globale du traitement. Lorsque le pH est ajusté de manière appropriée, il favorise la formation de floccs stables et facilite la séparation des particules de l'eau. Il faut noter que le pH optimal peut varier en fonction de la nature de l'eau à traiter. En fait, le pH optimal trouvé dans notre étude est de 5.5.

La concentration et la quantité de chitosane injecté et aussi un paramètre très important dans le procédé de coagulation-floculation. Lorsqu'il y a un excès de chitosane protoné, cela entraîne une surcharge positive des particules en suspension, ce qui provoque leur répulsion mutuelle. Cela peut entraîner une diminution de l'efficacité de coagulation ou de floculation. Au lieu de favoriser l'agrégation des particules huileuses en floccs plus gros qui peuvent être facilement séparés, les charges positives excessives peuvent provoquer une dispersion des particules et une stabilisation de la suspension. L'analyse des résultats trouvés indiquent que le meilleur rendement en termes de traitement est atteint avec 50 ppm en flocculant.

Les résultats obtenus démontrent que le chitosane présente une efficacité excellente en matière de traitement par rapport au polymère commercial, et que cette efficacité est influencée

par le pH et la quantité de flocculant utilisée. Ces conclusions mettent en évidence l'importance de contrôler ces paramètres lors de l'utilisation du chitosane en tant qu'agent de traitement.

## REFERENCE

- [1] : **MERIEM,B**, « Analyse de la performance du traitement de l'unité de déshuilage de Hassi R'melet, application du traitement par photocatalyse hétérogène solaire aux eaux huileuses », Mémoire mastère, Université M'hamed Bougara, Boumerdès, (2016).
- [2] : : **F. KHALIL1 , O. BOUAOUINE1 , H. CHTIOUI1 , S. SOUABI , M.A. ABOULHASSAN, A. OUAMMOU**, « Traitement des lixiviats de décharge par coagulation-floculation (Treatment of Landfill Leachate by coagulation-flocculation) », J. Mater. Environ. Sci , vol6 (5) (2015).
- [3] : : **ELIAS ASSAAD** , « étude du processus de coagulation-floculation du système montmorillonite-chitosane dans l'élimination de métaux de transition », mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en chimie, université du québec à montréal, (2006).
- [4] : **W. CHEN & J. HE** « Sustainable water treatment », John Wiley & Sons, (2018).
- [5] : **FRANK R. SPELLMAN** « Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations », (2011).
- [6] : **GILBERT M. MASTERS et WEDELL. P**, « Ela Introduction to Environmental Engineering and Science », (1998).
- [7] : **MOHAMMED BENYAHYA, JACQUES BOHATIER, HEM-I LAVERAN, JEAN SENAUD, MOHAMMED ETTAYEBI**, « Les virus des eaux usées et leur élimination au tours des traitements des effluents pollués », Annales de biologie clinique, (1998).
- [8] : **FRECHEN F-B, SCHIER W & WETT M**, « Pre-treatment of municipal MBR applications in Germany–Current status and treatment efficiency », Water Practice & Technologyvol 1, n° 3, (2006) .
- [9] : **Comité des techniciens**, « Circuits eau de mer », chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, (1993).
- [10] : **GREGORIO CRINI, PIERRE-MARIE**, « Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : procédés membranaires, bio adsorption et oxydation chimique », (2007).
- [11] : **JACQUES MESPLEDE, JEROME RANDON**, « 100 manipulations de chimie général et analytique », (2006).
- [12] : **RAYMOND DESJARDINS**, « Le traitement des eaux », Presses internationales Polytechnique, (1997).
- [13] : **R. CHANDRA and S. YADAV**, « Biological Treatment of Industrial Effluents », Springer, (2017).

- [14] : **L.K WANG, Y.T HUNG, N.K SHAMMAS**, « Biological Wastewater Treatment », CRC Press, (2011).
- [15] : **METCALF & EDDY, Inc**, « Wastewater Engineering: Treatment and Reuse », McGraw-Hill, (2003).
- [16] : **HENRI EUSSEL, COLLETTE LE BACLE et GRAZIELLA DOURNIER en collaboration avec YVES GALTIER**, « le traitement des eaux usées », institut nationale de recherche et de sécurité, (novembre 2004).
- [17] : **F. BERNE, J. CORDONNIER**, « Traitement des eaux », (1991).
- [18] : **American Water Works Association**, « Principes et conception du traitement de l'eau », John Wiley & Sons, (2017).
- [19] : **S. A HUBSS**, « Conception de l'usine de traitement de l'eau », Société américaine des ingénieurs civils, (2012).
- [20] : **L. K WANG, J. P CHEN & Y. T HUNG**, « Manuel de génie de l'environnement », Springer, (2017).
- [21] : **NICHOLAS P. ChEREMISINOFF**, « Handbook of water and wast-water treatment technologies », (2001).
- [22] : **MWH Global, Inc**, « Water Treatment: Principles and Design » 2ème édition, édité par John Wiley & Sons, (2012).
- [23] : **JHON BRATHY**, « Coagulation and flocculation in water and waste water treatment », second edition, (2006).
- [24] : **H.-H. Kohler et all**, « coagulation and flocculation », surfactent science series, second edition, (2005).
- [25] : **M. VOURCH & H. CHAUMAT**, « Flocculation », Techniques de l'Ingénieur, (2012).
- [26] : **A. Al-OMRAN**, « Coagulation-flocculation process for water treatment », Research Journal of Chemistry and Environment, (2006).
- [27] : **L. WANG , W. ZHOU, J. LOU & X. YIN**, « Mathematical modeling of coagulation-flocculation in water treatment », Water Science and Technology: Water Supply, (2019).
- [28] : **JACQUES DESBRIERES**, « Chitine et chitosane », l'actualité chimique, (novembre-décembre 2002).
- [29] : **ERIC GUIBAL, GEORGE A. F.. ROBERTS, GREGORIO CRINI, PIERRE-MARIE BADOT**, « chitine et chitosane du biopolymère à l'application », (2009).



[30] : **TO OANH TRUONG, OBERT HAUSLER, FREDERIC MONETTE and PATRICK NIQUETTE**, « Valorisation des résidus industriels de pêches pour la transformation de chitosane par technique hydrothermo-chimique », Revue des sciences de l'eau, Volume 20, Number 3, (2007).

[31] : **JACQUES DESBRIERES, ÉRIC GUIBAL**, « eaux industriels contaminées : réglementation, paramètres chimiques et biologiques & procédés d'épuration innovants », ch IX : le traitement des eaux et le chitosane, (2017).

[32] : **N. DANG KHOA VO** , « Synthèse de nanoparticules d'or par irradiation de solution aqueuse d'ions Au(III) en présence de chitosane », thèse de doctorat en chimie, université de Reims Champagne-Ardenne,2014.

[33] : **RINAUDO M, PAVLOV G, DESBRIERES J.**, Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan, Polymer 40, 7029 (1999).

[34] : **DUTTA, P. K., DUTTA, J., & TRIPATHI, V. S.** Chitin and chitosan: Chemistry, properties, and applications. Journal of Scientific and Industrial Research, (2004).

