

## ملخص

في هذا العمل، أدر كنا استخراج كيتين من فدان الفارو بيان

بعد أن تمر عبر ثلاث مراحل :  
démminéralisation، وإزالة البروتين، والخطوات تبييض اختياري، لدينا واحدة أخيرة العملية خطوة، مراحل  
deacetylation لتجميع المنتج الشيتوزان. وحصلت تميز مطياف الأشعة تحت الحمراء  
(FTIR)، حيود الأشعة السينية (XRD)، الأشعة فوق البنفسجية فيس التحليل الطيفي، المجهر الإلكتروني  
(SEM)...

تم استخدام الشيتوزان باعتبار هتجلط الدم لتحليل اثنين من المواد السامة في المياه: النحاس (CuSO4)  
واثنين من الأصباغ، وكذلك مجموعة من المعلمة مثل درجة الحموضة، تركيز، وكتلة  
وقتنا الاتصال.

كلمات البحث: كيتين، الشيتوزان، deacetylation، النحاس، صبغ، التخثر، تجلط الدم.

## Abstract

---

In this work, we realized the extraction of chitin from shrimp shells (*Aristeus antennatus* and *Aristaeomorpha foliacea*) after passing through three stages: déminéralisation, protein removal, and optional steps of bleaching, and end deacetylation to synthesize chitosan. The product obtained was characterized by infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), UV-Vis spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), ...

Chitosan was used as a coagulant for analyzing two potentially toxic substances in water: copper ( $\text{CuSO}_4$ ) and two dyes, as well as a set of parameters such as pH, concentration, mass (polymer and coagulant) the contact time.

Keywords : chitin, chitosan, deacetylation, copper, dye, coagulation, coagulant.

## Résumé

---

Dans ce travail, nous avons réalisé l'extraction de la chitine à partir des carapaces des crevettes (*Aristeus antennatus* et *Aristaeomorpha foliacea*) après le passage par trois étapes : déminéralisation, déprotéinisation, et une étape de décoloration facultative, et en fin la désacétylation pour synthétiser le chitosane. Le produit obtenu a été caractérisé par : spectroscopie infrarouge (FTIR), diffraction rayon X (DRX), spectroscopie UV-Visible, microscopie électronique à balayage (MEB), ...

Le chitosane a été utilisé comme coagulant pour analyser deux substances potentiellement toxiques dans l'eau : le cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ) et deux colorants, ainsi que un ensemble de paramètres tels que : le pH, la concentration, la masse (polymère et le coagulant), le temps de contact.

**Mots clés :** chitine, chitosane, désacétylation, le cuivre, colorant, coagulation, coagulant.

## ***Remerciements***

*Je voudrais tout d'abord remercier le bon DIEU qui m'a donné la force, le courage et la volonté pour compléter ce modeste travail.*

*Mes remerciements vont également à mes très chers parents, mes frères, et sœurs qui ont le droit de recevoir mes chaleureux remerciements pour le courage et le sacrifice qu'ils ont consentis pendant la durée de mes études en leurs souhaitant une longue vie pleine de joie et de santé.*

*Une grande part de mes remerciements est destinée à mon promoteur Dr. BACHIR Bouzid, à qui j'exprime toute ma reconnaissance et ma gratitude, tout d'abord d'avoir accepté de m'encadrer en me donnant ainsi la chance de travailler auprès d'un professeur de talent et d'une grande compétence, ensuite de m'avoir apporté son aide qui m'a été très précieuse, notamment sa manière d'expliquer en simplifiant tout ce qui apparaît difficile et dure à comprendre. Je le remercie aussi de son amabilité, de sa grande disponibilité, et pour avoir eu la gentillesse de me conserver sa confiance.*

*Mes remerciements s'adressent aussi aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail*

*Enfin, Je tiens à remercier tous les professeurs également tous le personnel administratif et les techniciens du département de chimie industrielle qui m'ont guidée tout au long de ces 5 années*

## Conclusion générale

---

Le présent travail avait deux principaux objectifs. Le premier concerne la valorisation des sous-produits marins (carapaces de crevettes) pour l'obtention de la chitine qui sera par la suite transformé en chitosane.

L'obtention du chitosane consiste à faire subir la matière première à une déminéralisation, déprotéination puis une désacétylation, les conditions utilisés nous à permet l'obtention d'un chitosane avec un degré de désacétylation acceptable(75%) masse moléculaire moyenne 191.5 KDa. L'analyse qualitative du chitosane obtenue montré une semblance avec le chitosane commercial (DDA : 95%)

La deuxième partie du travail consiste à étudier la pertinence de l'utilisation du chitosane dans la coagulation-floculation comme coagulant primaire de cations métalliques cas du cuivre et de colorants organiques (vert brillant et Méthylène bleu ).

Le chitosane utilisé (commercial et extrait) montré une capacité d'élimination du Cuivre de l'ordre de 68% tandis que l'élimination des colorants n'a pas dépassé les 40%. Pour un dosage de  $1\text{mg.l}^{-1}$  le chitosane montre un effet notable sur l'élimination du cuivre par contre un dosage de  $10\text{mg.l}^{-1}$  s'est avéré nécessaire pour l'élimination des colorants.

l'ensemble des essais réalisés au cours de cette recherche permet de conclure que le procédé de coagulation-floculation par le chitosane est sous certaines conditions tels que le pH , le temps d'agitation et les déférents concentrations .

Vue la faible différence entre les DDA, aucune influence importante n'a été observé. L'élimination du cuivre dans une gamme de  $\text{pH} >6$  a permis une meilleure efficacité d'élimination contrairement au colorants qui montré une bonne efficacité pour des pH inférieures à 5. Confirmant que le mécanisme impliqué est en majeure partie une adsorption par formation des liaisons de coordinations entre les groupements aminés ( $-\text{NH}_2$ ) du chitosane et le cation métallique ainsi les charges portés sur la chaîne des colorants

En générale les résultats obtenus confirment la possibilité d'éliminer des cations métalliques et des composés organiques en utilisant le chitosane comme coagulant primaire sans ajouter d'autres coagulants chimiques, mais il reste que les rendements obtenus sont faibles comparés

## **Conclusion générale**

---

à ceux trouvés on utilisant d'autres coagulants tel que l'alun, ou même comparé à la capacité d'élimination du chitosane comme adsorbant.

# Liste des figures et des tableaux

---

## Liste des illustrations graphiques et tableaux

<b>Figure I.01</b> : structure chimique de la chitine et du chitosane.....	02
<b>Figure I.02</b> : comparaison des structures de la chitine, du chitosane et de la cellulose .....	03
<b>Figure I.03</b> : réaction d'hydrolyse chimique de la chitine.....	06
<b>Figure I.04</b> : Procédé d'obtention de la chitine et du chitosane.....	07
<b>Figure I.05</b> : Les unités de répétitions structurales de la chitine et du chitosane.....	09
<b>Figure II.01</b> : schématisation du procédé de coagulation-floculation.....	17
<b>Figure II.02</b> : Double couche d'une particule colloïdale.....	18
<b>Figure II.03</b> : Les différentes étapes du processus de Floculation.....	23
<b>Figure II.04</b> : comparaison entre la performance des sels métalliques et les polymères cationiques.....	25
<b>Figure II.05</b> : Schéma d'une particule chargée dans une suspension stable citée.....	25
<b>Figure II.06</b> : Structure possible du complexe $\text{Cu}^{\text{II}}$ – chitosane.....	28
<b>Figure III.01</b> : Situation géographique du port de Bou Haroun.....	31
<b>Figure III.02</b> : Photo de Crevette utilisé provenant du port de Bou Haroun.....	32
<b>Figure III.03</b> : Photos correspondent au <i>Aristeus antennatus</i> et <i>Aristaeomorpha foliacea</i> .....	32
<b>Figure III.04</b> : Différents étapes de la déminéralisation.....	33
<b>Figure III.05</b> : Différents étapes de la déprotéinisation.....	34
<b>Figure III.06</b> : Différents étapes de Blanchiment.....	35
<b>Figure III.07</b> : Différents étapes de préparation du chitosane.....	36
<b>Figure III.08</b> : étapes de préparation de la solution chitosane.....	40
<b>Figure VI. 01</b> : Répartition des parts de crevettes (en pourcentage de poids humide) .....	43
<b>Figure VI. 02</b> : spectres IR-TF de la matière première après déminéralisation : (a) 0.5 mm, (b) 1.2 mm.....	44
<b>Figure VI.0 3</b> : Produit final de la déminéralisation déprotéinisation.....	44
<b>Figure VI. 04</b> : Spectres FTIR : chitine (a) extraction, (b) commercial.....	45
<b>Figure VI.0 5</b> : spectre FTIR : chitosane extrait.....	47
<b>Figure VI. 06</b> : Spectre IR-TF d'absorption du chitosane extrait.....	51
<b>Figure VI. 07</b> : Courbe du dosage potentiométrique du chitosane extrait.....	52
<b>Figure VI. 08</b> : Dérivée seconde du dosage potentiométrique du chitosane extrait.....	52
<b>Figure VI. 10</b> : Variation de la viscosité en fonction de la concentration en chitosane commercial en ( $\text{g} \cdot \text{dl}^{-1}$ ).....	53

## Liste des figures et des tableaux

---

<b>Figure VI. 11</b> : Variation de la viscosité en fonction de la concentration en chitosane extrait en (g.dl <sup>-1</sup> ).....	54
<b>Figure VI. 12</b> : Spectre UV du chitosane : (a) Extrait, (b) Commercial. Concentration chitosane 1% ; solvant acide acétique (2%) ; cellule de 1 cm.....	55
<b>Figure VI.13</b> : Diffractogrammes du chitosane commercial et extrait.....	56
<b>Figure VI. 14</b> : Image par microscope électronique à balayage (MEB) du chitosane extrait .....	57
<b>Figure VI. 15</b> : effet de la masse de coagulant.....	58
<b>Figure VI. 16</b> : effet de la masse de coagulant sur l'élimination du Méthylène bleu(C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S).....	59
<b>Figure VI. 17</b> : effet de la masse de coagulant sur l'élimination du vert brillant (C <sub>27</sub> H <sub>37</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S).....	60
<b>Figure VI. 18</b> : effet du pH de la solution métallique .....	61
<b>Figure VI. 19</b> : effet du pH de la solution sur l'élimination du Méthylène bleu.....	62
<b>Figure VI. 19</b> : effet du pH de la solution sur l'élimination du vert brillant.....	63
<b>Figure VI. 19</b> : Effet pH de la solution polymère sur l'élimination du cuivre.....	64
<b>Figure VI. 20</b> : Effet de temps de contact sur l'élimination du cuivre.....	64
<b>Figure VI. 21</b> : Effet de temps de contact sur l'élimination du Méthylène bleu par le chitosane commercial.....	65
<b>Figure VI. 22</b> : Effet de temps de contact sur l'élimination du Méthylène bleu par le chitosane extrait.....	67
<b>Figure VI. 23</b> : Effet du temps de contact sur l'élimination du vert brillant par le chitosane commercial.....	68
<b>Figure VI. 23</b> : Effet du temps de contact sur l'élimination du vert brillant par le chitosane extrait.....	68
<b>Figure VI. 24</b> : Effet de concentration initiale du cuivre sur la coagulation par le chitosane commercial.....	69
<b>Figure VI. 24</b> : Effet de concentration initiale du cuivre sur la coagulation par le chitosane extrait.....	67
<b>Figure VI. 25</b> : Effet de concentration initiale en méthylène bleu sur la coagulation.....	68
<b>Figure VI. 26</b> :effet de concentration initiale en du vert brillant sur la coagulation.....	68

# Liste des figures et des tableaux

---

## Liste des tableaux

<b>Tableau.I.1.</b> : Applications du chitosane.....	12
<b>Tableau.I.2.</b> :Quelques ions éliminés par le chitosane.....	14
<b>Tableau II.1</b> : Les coagulants conventionnels utilisés dans le traitement des eaux .....	20
<b>Tableau II.2</b> : les nouveaux coagulants utilisés dans le traitement des eaux .....	21
<b>Tableau II.3</b> : les participiaux floculants utilisés dans le traitement des eaux.....	23
<b>Tableau II.4</b> : Propriétés physiques du cuivre.....	26
<b>Tableau II.5:</b> Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité Croissante.....	29
<b>Tableau III.1</b> : Produits et Matériels utilisés.....	32
<b>Tableau III.2:</b> Conditions opératoires de la coagulation-floculation.....	41
<b>Tableau VI. 1:</b> influence de la granulométrie sur la déminéralisation.....	44
<b>Tableau VI. 2</b> :Comparaison des compositions de la matière première, la chitine extraite (quel que soit la granulométrie) et chitine commerciale.....	46
<b>Tableau VI. 3:</b> résultats du teste de solubilité du chitosane extrait et commercial.....	48
<b>TableauVI. 4</b> : Principale bandes des spectres FTIR de la chitine et du chitosane.....	49

# Liste des figures et des tableaux

---

## Listes des formules

(I.1) : l'apparition d'une mousse expliquée dans l'étape de la déminéralisation.....	04
(I.2) :Le degré de déminéralisation.....	04
(I.3) :Le degré de déprotéinisation .....	05
(I.4) : Le degré de désacétylation (DDA) ou fonction de degré d'Acétylation (DA) .....	09
(I.5) : La détermination du DA avec spectroscopie infrarouge.....	09
(I.6) : La détermination du DD avec spectroscopie infrarouge .....	09
(I.7) : protonation des groupes amine du chitosane dans les acides .....	10
(I.8) : l'équation de Mark-Houwink-Sakurada de la viscosité .....	11
(I.9) : la relation de Mark-Houwink-Sakurada de Poids moléculaire.....	11
(II.1) :La vitesse de floculation ou variation du nombre de particules au cours du temps.....	20
(III.1) la formule du rendement massique.....	34
(III.2) la formule du la teneur en eau.....	36
(III.3) la formule du la teneur en cendres.....	36
(III.4) la formule du et la teneur en lipide.....	36
(III.5) Le degré de désacétylation (DDA) ou fonction de degré d'Acétylation (DA).....	37
(III.6) la formule Czechowska-Biskup.....	38
(III.7) l'équation de Mark-Houwink-Sakurada.....	39
(VI.1) l'équation de dégagement du CO <sub>2</sub> .....	44
(VI.2) désacétylation de la chitine.....	47
(VI.3) Les réactions impliquées dans la complexation de l'ion métallique par le chitosane.....	61

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

Au cours des dernières 30 années l'effort du chercheur vis-à-vis de l'importance du chitosane dans l'industrie est en exponentiel. Sa production annuelle est estimée à  $10^9$  - $10^{10}$  tonnes.[3]

## **I.1. Historique et définition**

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

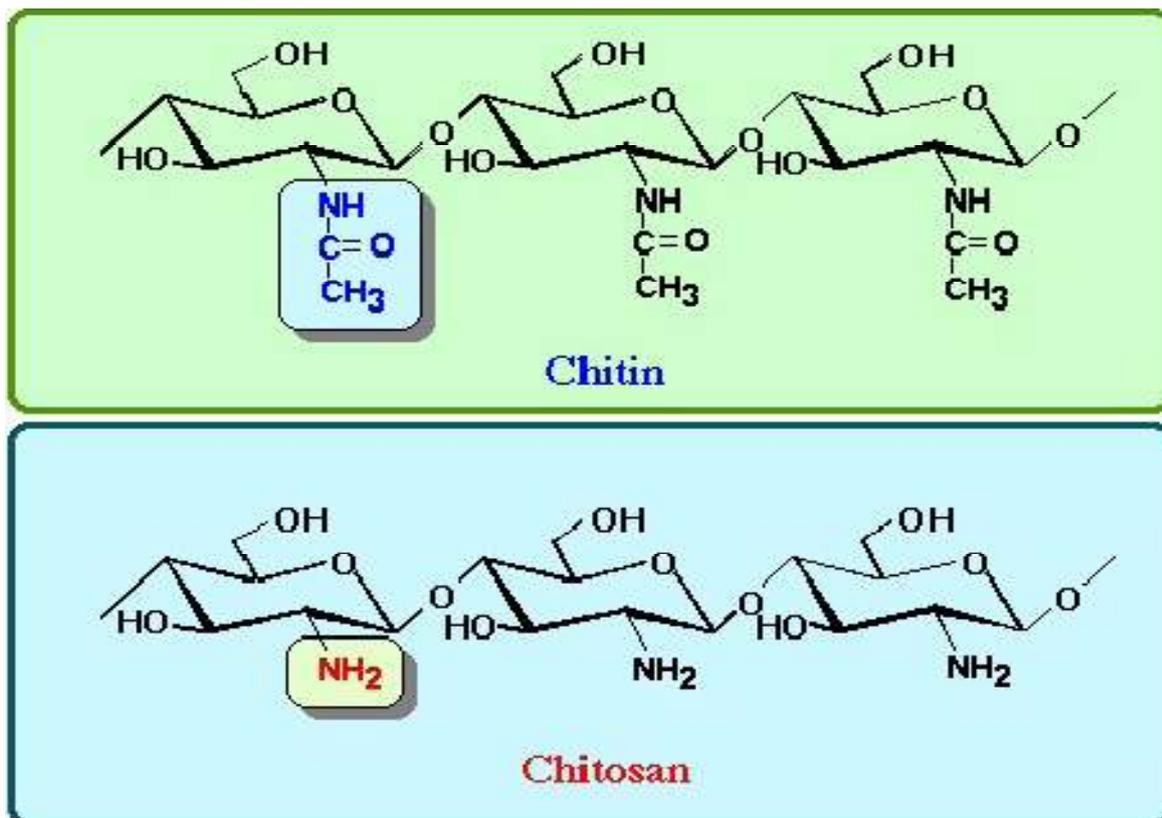
Cette découverte précède de trente ans l'isolement de la cellulose des plantes, en 1823, la même substance a été trouvée dans certains insectes (coléoptère) et a été ensuite nommée chitine par Odier.[4]

En 1859, le professeur C. Rouget a soumis la chitine à un traitement alcalin et a observé les différentes solubilités de la chitine. La substance, résultat du traitement alcalin, a pu être dissoute dans les acides. Cependant, seulement en 1894 cette substance a été nommée chitosane par Hoppe-Seyler .[5]

Le chitosane est un polymère naturel de la famille des polysaccharides, de structure linéaire, c'est un biopolymère cationique de glucosamine partiellement acétylé.[6]

Le chiosane est un copolymère linéaire à arrangement aléatoire d'unité D-glucosamine et d'unité D-glucosamine et d'unité N-acétyle-D-glucosamine, reliées par des liaisons  $\beta$ -(1→ 4) qui lui confèrent de bonnes caractéristiques filmogènes. Le terme chitosane est habituellement utilisé quand les polymères sont solubles dans une solution d'acide dilué .[7]

Ce biopolymères , naturel et non toxique , est actuellement largement produit commercialement à partir des déchets des carapaces et des crevettes.[8]

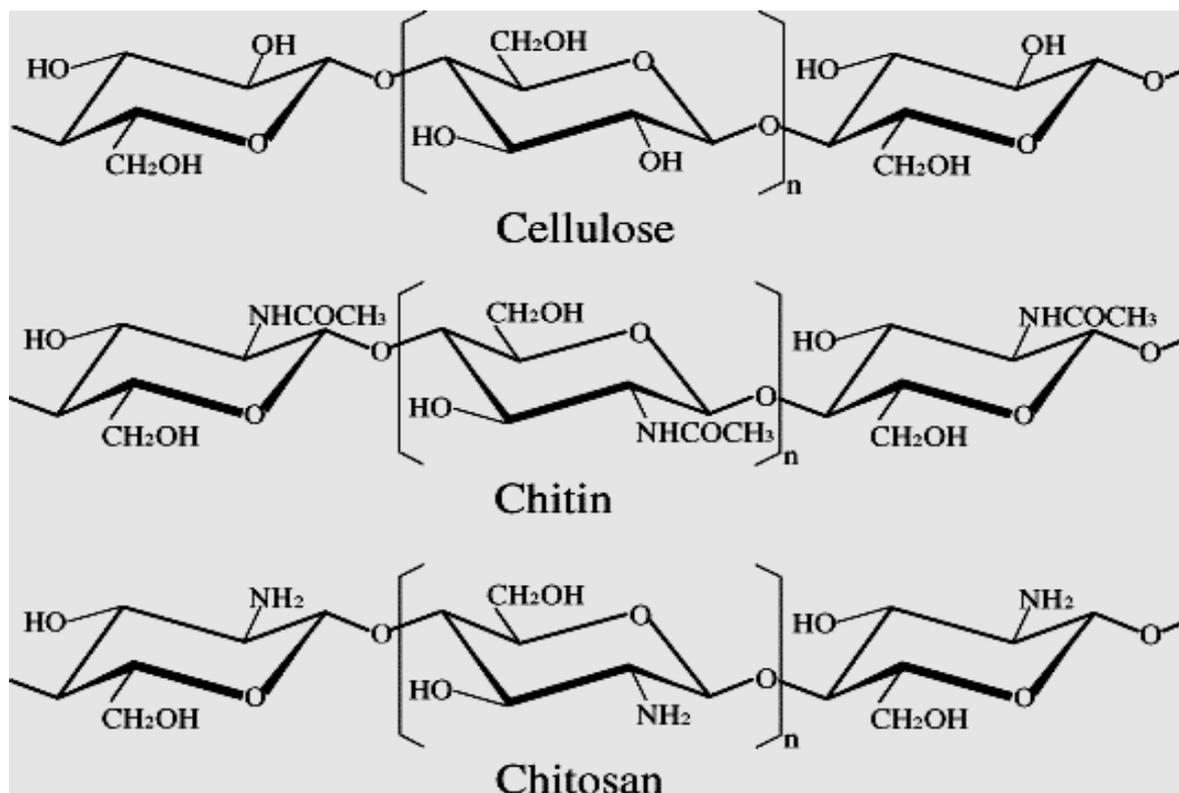


**Figure I.01** : structure chimique de la chitine et du chitosane. [9]

Généralement, le chitosane a trois types de groupes fonctionnels réactifs : les groupes amines sur le carbone C(2), les groupes hydroxyles primaires et secondaires sur le carbone C (3) et le carbone C(6). La nature chimique du chitosane fournit beaucoup de possibilités alternatives pour des modifications covalentes et ioniques qui permettent l’ajustement étendu mécaniques et biologique .[10]

## **I.2.Comparaison des structures moléculaires de la chitine, du chitosane et de la Cellulose**

Le chitosane est un polysaccharide linéaire naturel, biodégradable, hautement cationique contenant des groupements amines primaires, qui réagissent avec la cellulose et l’amidon. Les structures chimiques de la chitine et du chitosane sont comparées à la cellulose dans la (Fig 02) . On remarque que le chitosane est constitué d’une chaîne linéaire semblable à celle de la cellulose à l’exception des groupements amines primaires .[11]



**Figure I.02** : comparaison des structures de la chitine, du chitosane et de la cellulose . [12]

Le chitosane se distingue de la cellulose par sa structure moléculaire chargée positivement (polyamine) et pouvant être modifiée facilement . Le chitosane cationique présente un intérêt grandissant dans le domaine des polymères puisqu'il est doté d'une forte densité de charge positive à l'inverse de la plupart des autres polymères naturels chargés négativement . [13]

### I.3. Source de chitosane

Il se trouve plus rarement dans la nature : il n'est présent que dans les parois d'une classe particulière de champignons, les zygomycètes et chez quelques insectes . [14] La chitine est ainsi la source la plus intéressante du chitosane tel que c'est la forme N-déacétylée de cette dernière, il est facilement soluble dans des solvants organiques dilués à pH acides .La déacétylation de la chitine se fait en milieu alcalin en présence de NaOH en forte concentration . [15] L'utilisation de hautes températures est souvent requise. Après une déacétylation partielle ou complète avec un traitement alcalin, la chitine est convertie en chitosane . [16]

## I.4. Procédés d'obtention du chitosane à partir de la chitine

Une fois que les carapaces sont lavées, imputées de leurs pattes puis séchées et broyées, la masse obtenue pourra être utilisée pour l'obtention de chitosane en respectant les étapes suivantes : [17]

### ➤ I.4.1. Déminéralisation

La déminéralisation consiste à traiter la carapace par un acide durant 1 à 48 heures, à la température ambiante, sous agitation afin de solubiliser le carbonate de calcium et le chlorure de calcium. Les acides les plus fréquemment utilisés sont l'acide chlorhydrique et l'acide formique. [18] Cette étape est caractérisée par l'apparition d'une mousse expliquée par la formule suivante :



Pour remédier à ça, il est recommandé d'utiliser un anti mousse commercial contenant 10% de solution de silicone active. [19]

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

$$\%DM = \frac{(A_0 M_0) - (A_r M_r)}{A_0 M_0} * 100 \quad (\text{I.02})$$

%DM est le degré de déminéralisation,

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

$A_0$  et  $A_r$  les pourcentages de cendres dans le produit initial et résiduel respectivement. [20].

### ➤ I.4.2. Déprotéinisation

A l'état naturel, la chitine se présente en association avec les protéines (Chitinoprotéine). Elles sont ainsi éliminées par un traitement basique en utilisant, en général, des solutions d'NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ , KOH,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{CaSO}_3$ , ou  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . La solution d'hydroxyde de sodium (~10 % massique), est la plus souvent utilisée pour dissoudre

les protéines. Avec une proportion du solide à la solution alcaline allant 1:10 à 1:20 (m/v) est plus efficace pour dissoudre des protéines. La durée du traitement basique est de l'ordre de 0.5 à 72 heures, à haute températures (65-100°C) .[21]

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

$$\%D_{Prot} = \frac{(P_0M_0) - (P_rM_r)}{P_0M_0} 100 \quad (I.03)$$

%D<sub>Prot</sub> est le degré de déprotéinisation,

M<sub>0</sub> et M<sub>r</sub> sont les masses initiale et résiduelle du produit hydrolysé,

P<sub>0</sub> et P<sub>r</sub> les pourcentages de protéines dans le produit initial et résiduel respectivement. [22]

#### ➤ I.4.3. Blanchiment

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

Le pigment dans les carapaces de crustacées forme un complexe avec la chitine. Il peut être enlevé par des réactifs tels que l'éthanol, l'éther, solution d'hypochlorite de sodium, peroxyde d'hydrogène...etc [23]

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

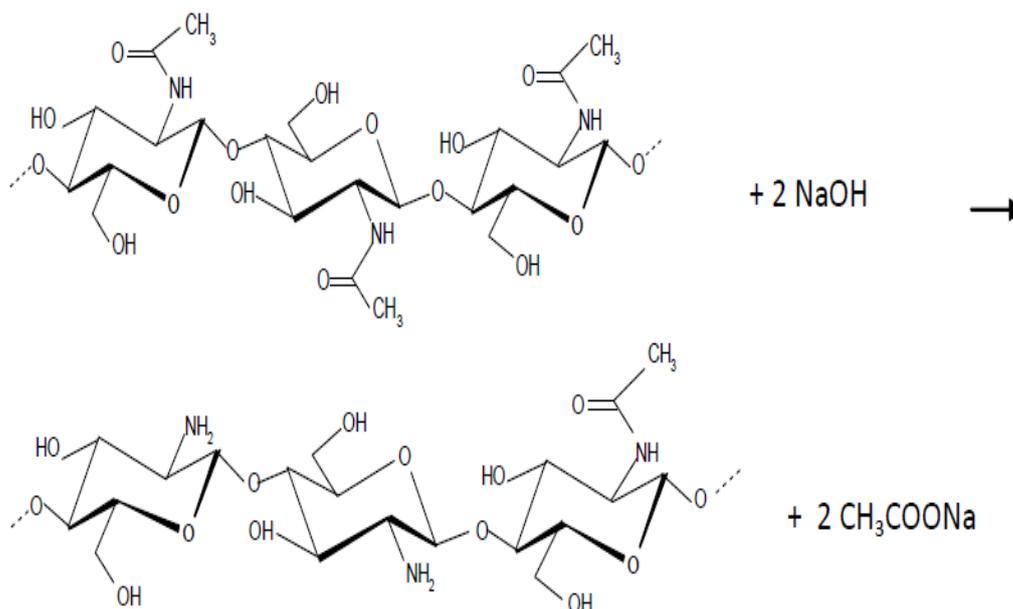
Il doit être effectué pendant plus d'une heure pour obtenir un produit blanc acceptable commercialement. En utilisant l'acétone, on peut aboutir à une chitine quasiment blanche.[24]

#### ➤ I.4.4. Désacétylation de la chitine (obtention du chitosane)

Les trois précédentes étapes de traitement des carapaces débarrassent la chitine de ces impuretés et enfin la masse obtenue peut être utilisée comme matière première pour l'obtention du chitosane. La désacétylation de la chitine se fait par l'hydrolyse basique de la chitine ou par voie enzymatique. [25] Une fois que la désacétylation des groupements amines a atteint plus de 60%, on peut dire qu'on a obtenu du chitosane soluble en milieu acide (à pH <6.5) contrairement à la chitine qui est insoluble. En effet c'est le degré de désacétylation qui distingue le chitosane de la chitine. En conséquence, nous appellerons chitosane tout échantillon ayant un degré d'acétylation résiduel (DA) <40%. [26]

#### I.4.4.a. Désacétylation chimique

La désacétylation chimique se fait par hydrolyse de la chitine en milieu fortement alcalin (l'hydroxyde de sodium ou de potassium concentré (40-50 %) à une température  $> 100^{\circ}\text{C}$ , pendant au moins 30 minutes) pour enlever certains ou tous les groupements acétyle de la chitine. La désacétylation ne peut pas être réalisée avec un réactif acide.[27]

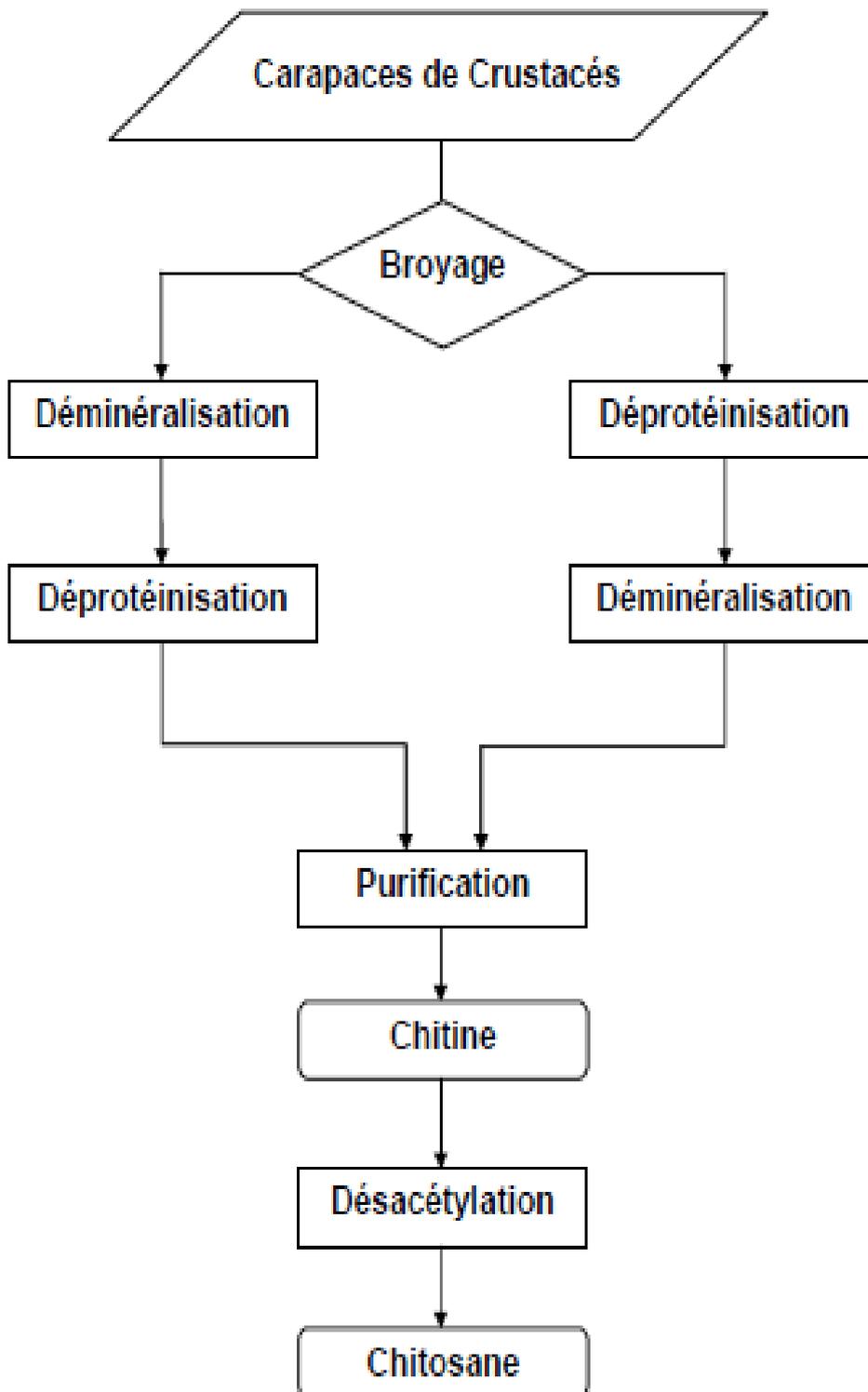


**Figure I.03** : réaction d'hydrolyse chimique de la chitine [28]

#### I.4.4.b. Désacétylation enzymatique

La méthode classique employée pour produire du chitosane à partir de la chitine implique l'utilisation d'un traitement chimique agressive par l'hydroxyde de sodium à haute température. Ce procédé n'est pas reproductible et peut mener à l'hydrolyse excessive des chaînes de polysaccharides de chitosane. [29]

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



**Figure I.04** : Procédé d'obtention de la chitine et du chitosane [30]

## **I.5. Propriétés biologique et physico-chimiques du chitosane**

Le chitosane se présente sous forme d'un solide amorphe. C'est l'un des rares poly électrolytes naturels cationiques existant dans la nature. Il est biocompatible et biodégradable par les microorganismes possédant des enzymes qu'on appelle chitosanase, Il ne présente aucun comportement antigénique, mais possède un caractère antithrombogène et hémostatique.[31] Il montre des propriétés cicatrisantes remarquables. Le chitosane a également des propriétés inhibitrices sur la croissance de nombreux parasites et infections. Il a de plus des propriétés immunologiques, anti tumorales, antibactériennes et antifongiques

Les propriétés physico-chimiques dépendent principalement du degré de déacétylation (DDA), La conversion de la chitine en chitosane entraîne une augmentation du degré de déacétylation et change de ce fait la distribution de charges sur les molécules de chitosane, [17] il varie considérablement selon le procédé de fabrication et sa valeur influence fortement la solubilité du chitosane et de la masse molaire (qui est souvent très élevée comme pour tous les polysaccharides). Ces propriétés sont liées essentiellement à la présence de la fonction amine portée par le carbone 2. [25]

Le pKa du chitosane est approximativement 6,3. Ainsi [32] :

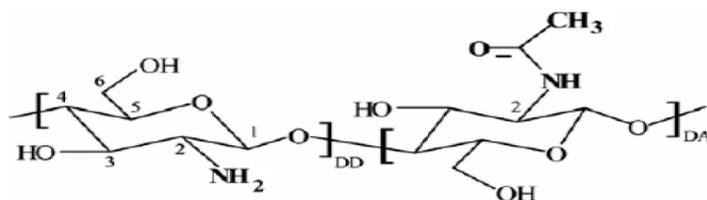
- A pH acide, ou il est soluble, le chitosane porte de nombreuses charges positives. Il est donc un bon agent de floculation et un bon agent de coagulation. Il peut interagir avec des molécules chargées négativement (par exemple acide gras, protéines ...) et forme ainsi des complexes polyanion-polycation.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

### **I.5.1. Le degré de désacétylation (DDA) ou le degré d'Acétylation (DA)**

En dépit de leur désignation chimique spécifique, les noms chitine et chitosane correspondent actuellement à la même famille de polymères. Ils varient seulement sur le contenant en groupe acétyle qui est désigné par le degré d'acétylation.[33]

Le degré d'acétylation présente le taux de groupe acétylé par rapport au groupe non acétylé il est défini comme le pourcentage d'unités 2-acétyl-2-déoxy-gluco-pyranose de la chitine de départ qui sont, après d'acétylation, des unités 2-amino-2-déoxy-gluco-pyranose. (Fig 05)

$$DA = 100\% - D\%N\text{-désacétylation} \quad (I.04)$$



**Figure I.05** : Les unités de répétitions structurales de la chitine et du chitosane[34]

Le degré désacétylation (DD) est l'une des propriétés les plus importantes du chitosane. Il influe, non seulement sur les caractéristiques chimiques et physiques, mais aussi sur la biodégradation et l'activité immunologique du chitosane.[35]

Dans les 30 ans passés, beaucoup de méthodes ont été développées pour la détermination du DD, y compris la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie U-V, la résonance magnétique nucléaire, la titration colloïdale et la titration potentiométrique. Cependant, la méthode la plus simple est celle de la spectroscopie IR proposée par Khan et al.[36]

$$DA \% = (A_{1655} \text{ cm}^{-1} / (A_{3450} \text{ cm}^{-1}) * 100 / 1.33 \quad (I.05)$$

Ou

$$DD\% = \%NH_2 = [1 - (A_{1655} / A_{3450}) * 1 / 1.33] * 100 [37] \quad (I.06)$$

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

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

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

### I.5.2. La Solubilité

Le chitosane est insoluble dans l'eau, les solutions concentrées d'acides minéraux, les bases et les solvants organiques. Dans les acides organiques dilués, il se dissout uniquement en milieu acide par protonation des groupes amine présents sur la macromolécule (équation (I.06)) ainsi il se comporte comme un poly cationique de forte densité de charge . [38]



La solubilisation du chitosane en milieu acide est attribuée à la rupture des liaisons hydrogène entre les chaînes de polymère. Cette solubilité dépend toutefois de l'acide utilisé. Le chitosane est ainsi partiellement soluble dans les acides dilués comme les acides chlorhydrique, nitrique, phosphorique à l'exception de l'acide sulfurique.

Lorsque le DDA est peu élevé c'est-à-dire lorsque les groupements amine sont en petite quantité, le chitosane est peu soluble, alors on utilise en général, du chitosane avec un DDA supérieur à 70 % pour avoir une grande partie soluble. [39]

### I.5.3. La viscosité

La dissolution du chitosane dans les acides permet d'obtenir des solutions visqueuses du biopolymère, la viscosité de ces solutions dépend du pH et du DDA, ces deux paramètres déterminent la densité de charge sur la chaîne de polymère. Lorsque celle-ci est élevée, les chaînes de polymères sont très étendues et la viscosité est importante. En revanche, lorsque le polymère est peu chargé, les chaînes sont sous forme de pelotes statistiques caractérisées par une faible viscosité. Un certain nombre d'auteurs ont étudié l'effet du pH et du DDA sur la viscosité du chitosane en solution. [40]

La viscosité de ces solutions augmente avec la concentration en chitosane et lorsque la température diminue. Dans une solution d'acide chlorhydrique 0,01 M, avec du chitosane désacétylé à 83%, la viscosité intrinsèque des solutions diminue de façon linéaire lorsque la température augmente quelle que soit la masse moléculaire du chitosane. [41]

D'autres facteurs influent sur la viscosité des solutions de chitosane : le degré de désacétylation, la masse moléculaire ainsi que la force ionique et le pH du milieu. [42]

En outre, la viscosité des solutions diminue avec le temps, de manière rapide durant les premières heures si bien que la viscosité est habituellement donnée après 24 heures de mise en solution. La conservation du chitosane en solution semble poser des problèmes, le chitosane se dégrade en fonction du temps par hydrolyse des liaisons ~ (1-4) entre les monomères. [43]

La connaissance de la viscosité permet d'accéder à la masse moléculaire du chitosane par l'équation de Mark-Houwink-Sakurada [44] :

$$[\eta] = KM_w^a \quad (I.08)$$

Avec :

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

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

- $K$  et  $a$  : constantes caractéristiques du couple polymère-solvant à une température donnée.

#### I.5.4. Poids moléculaire

Le poids moléculaire (PM) d'un polymère est une caractéristique très importante, elle dépend essentiellement de la masse de son monomère et de nombre de monomère que constitue le polymère. La détermination de PM d'un chitosane se fait par la relation de Mark-Houwink-Sakurada[55] :

$$[\eta] = K \cdot (PM)^a \quad (I.09)$$

- $[\eta]$  : viscosité intrinsèque
- PM : poids moléculaire moyen
- $a$  et  $K$  constantes dépendantes du système solvant soluté et de sa température

#### I.5.5. Cristallinité

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

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

Trois types de polymorphes de chitine ont été identifiés, ce sont :  $\alpha$ -chitine (carapaces de crevettes et de crabes),  $\beta$  chitine (calmars), et la  $\gamma$  chitine (cuticules abdominales de céphalopodes). Elles correspondent aux arrangements des chaînes respectivement : parallèles, antiparallèles et alternatives.[45]

Le chitosane est une substance semi-cristalline, il se cristallise dans le système orthorhombique. [46]

## I.6. Les applications de la chitine et du chitosane

De par leurs bonnes caractéristiques et propriétés biologiques uniques telles que : la biocompatibilité, la biodégradabilité, la non-toxicité, l'inertie physiologique et l'affinité remarquable aux protéines et en raison de son caractère cationique et de ses dérivées, ces molécules en été utilisées dans plusieurs applications telles que dans les industries d'alimentation, de textile, produits de beauté, en agriculture, et biomédicales pour l'abaissement de l'hypertension le traitement et le soulagement de douleurs arthritiques le traitement de tumeurs et pour leurs effets protecteurs contre des infections , [47] en plus des applications environnementales pour le traitement des d'eaux.

Le tableau suivant résume l'ensemble des applications du chitosane dans différents domaines.

**Tableau.I.01.** :Applications du chitosane. [48]

<b>Domaines</b>	<b>Applications</b>
Agriculture	Protection des plantes ; augmentation des rendements de récolte traitement du sol.
La technologie biomédicale	Activités biologiques; agent anti-tumoral ; effet hémostatique ; augmentation de la coagulation du sang ; favorisation de lacroissance du tissu ; stimulation de la prolifération des cellules ; peau artificielle ; fils
La biotechnologie	Immobilisation des cellules et des enzymes ; matériaux stimulants de cellules ; matrice pour l'affinité ou les membranes.
La chimie industrielle	Purification d'eau ; technologie de l'eau (floculation, absorption); traitement des boues ; membranes d'osmose inverse, membranes de filtration ;séparation des gaz ; production de films d'emballage biodégradables ; la catalyse.
Cosmétique et Toilerie	Laques pour les cheveux ; lotion ; crème pour le corps et les mains; shampooing ;crèmes hydratantes.
L'industrie alimentaire	Régime alimentaire et fibre diététique ; activité hypocholestérolémie; la conservation des nourritures de la détérioration microbienne ; la bioconversion pour la production de produits alimentaires à valeur

	additionnée; rétablissement des déchets de la transformation des produits alimentaires ; clarification et désacidification des jus de fruit et des boissons ;agent émulsionnant; stabilisant de couleur ; additives alimentaires des animaux.
Pharmaceutique	Commandés de micro capsules; transporteur des médicaments à libération contrôlée ; produits dermatologiques.
Autres	Textile; pulpe et papier; œnologie; dentisterie; Photographie.

### I.6.1. Application du chitosane dans le traitement des eaux

#### I.6.1.a. Epuration des eaux usées

Avec la prise en considération des problèmes environnementaux, les propriétés du chitosane de coagulation et de floculation des matières en suspension, ses pouvoirs de solvation et de chélation ainsi la complexation des ions métalliques et la sorption de quelques éléments traces métallique[49], lui confèrent une importance dans le traitement des eaux usées et dans le polissage des effluents des stations d'épuration, dont il se lie avec les matières organiques et inorganiques qu'on trouve souvent dans les eaux usées, tel que les ions métalliques, les graisses et les protéines ainsi les phosphates et ses dérivés (Tableau.02.)

**Tableau. I.02.** :Quelques ions éliminés par le chitosane

Métal	Auteurs
Arsenic	Dambies et all (2002)[50]
Cuivre(II)	Cheung et all (2003)[51]
Fer (III)	Burke et all (2002)[52]
Titanium	Divakran et Sivasankara Pillali (2004)[53]
Mercure	Choong et Holl (2003)[54]
Zinc	Hon et Tang (2000)[55]
Phosphate	Barbeau (2001)[56]

### **I.6.1.b. Traitement des eaux potables**

Le chitosane par ses propriétés de non toxicité, biodégradabilité et de bioactivité peut servir de coagulant améliorant la qualité des eaux potables sans compromettre la santé et l'environnement. Il possède un bon potentiel d'enlèvement de la turbidité et les couleurs quel que soit le pH du milieu, [57] c'est un réactif coagulant plus efficace que l'alun dans les eaux à basse température (4°C) et les milieux acides.

Le traitement des eaux potables et surtout dans la phase de coagulation/floculation pose plusieurs problèmes relatifs au choix limité des coagulants en particulier d'un coagulant idéal. Pour améliorer la potabilité d'une eau certains produits peuvent générer des conséquences sur la santé et l'environnement. [58]

## II. La coagulation-floculation

La coagulation-floculation est un procédé de traitement physico-chimique d'épuration de l'eau, utilisé pour le traitement de potabilisation ou le traitement d'eau usée, comme il peut être employé pour retirer plusieurs types de substances organiques et inorganiques : les graisses, les huiles, le phosphore, la matière en suspension (MES), les métaux lourds, etc... [59] Ce procédé permet donc la réduction de la demande biochimique et chimique en oxygène (DBO et DCO), de même qu'une réduction des populations bactériennes.

Son principe repose sur la difficulté qu'ont certaines particules à se décanter naturellement : les colloïdes. [60]

La coagulation a donc pour but principal de déstabiliser les fines particules en suspension pour ainsi faciliter leur agglomération. Généralement caractérisé par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques, ce procédé permet d'augmenter substantiellement l'efficacité des traitements secondaires. [61] Il implique le plus souvent la dispersion instantanée d'un sel métallique trivalent  $Al(III)$  ou  $Fe(III)$  qui neutralise et déstabilise les particules colloïdales pour mener à la formation de floes.

En neutralisant totalement ou partiellement les charges négatives sur ces particules, les interactions de van der Waals se retrouvent prédominantes, ce qui permet une agrégation des matières fines en suspension, puis leur floculation. [62]

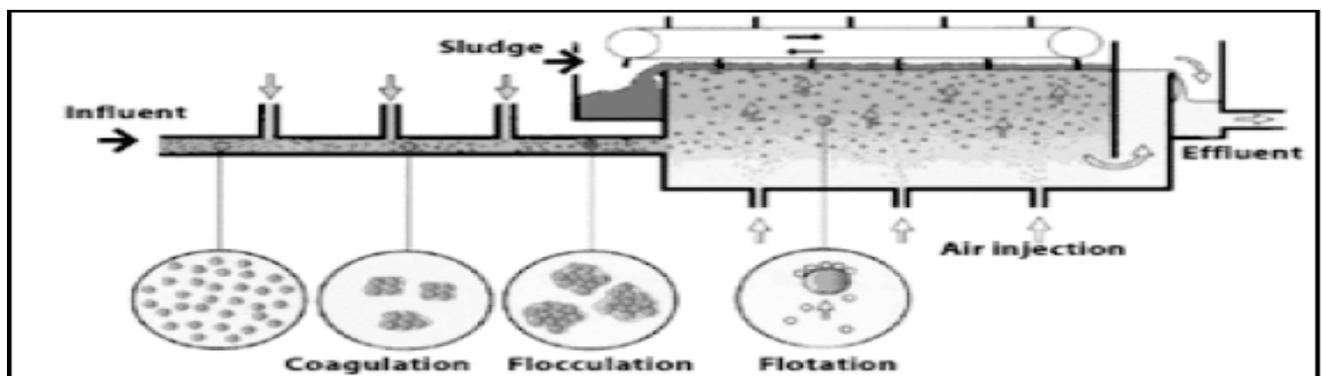


Figure II.01 : schématisation du procédé de coagulation-floculation [63]

## II.1 Coagulation

Dans la théorie de la double couche, la coagulation représente l'annulation du potentiel zêta pour favoriser l'agrégation des particules. [64]

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

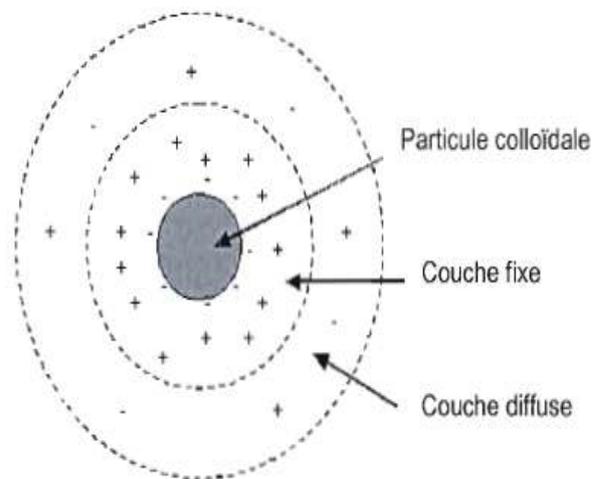


Figure II.02 : Double couche d'une particule colloïdale [65]

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

- La coagulation électrostatique qui se manifeste par la compression de la double couche ou diminution des forces de répulsion électrostatique par des électrolytes qui compriment le nuage ionique autour des particules.
- La coagulation par adsorption et neutralisation des charges ; il s'agit de la neutralisation chimique d'ions par des cations fortement chargés, qui diminuent le potentiel à la limite de la couche Stern.
- La coagulation par adsorption et pontage, il s'agit de l'adsorption d'une particule par une extrémité d'un polymère en laissant l'autre extrémité libre absorber d'autres particules. Ces polymères souvent très longs, créent un pont entre les particules.

- La coagulation par emprisonnement des particules dans un précipité d'hydrolyse des coagulants minéraux ou par des polymères chargés à la longue chaîne

Les caractéristiques de l'eau à traiter sont les facteurs majeurs qui servent à déterminer quel type de coagulant sera le plus efficace. Pour chaque eau à traiter, il existe un pH où la coagulation est optimale en fonction de la nature et du dosage du coagulant. Les coagulants minéraux, consomment l'alcalinité de l'eau et produisent le  $\text{CO}_2$ . Cette perte d'alcalinité provoque la chute de pH et par conséquent l'acidification de l'eau.

L'eau acide peut perturber d'une part, les réactions d'hydrolyse du coagulant, et d'autre part, la croissance des floes d'hydroxyde de fer ou d'aluminium lors de la floculation.

La dose optimale du coagulant et l'énergie d'agitation dépend de la nature des matières en suspension et de leurs propriétés chimiques. Divers phénomènes contribuent à l'augmentation de la dose de coagulants. Par exemple au moment de l'hydrolyse, les sels d'aluminium et de fer peuvent réagir avec d'autres constituants chimiques dans l'eau pour former d'autres produits solubles ou insolubles. Un mélange rapide inadéquat entraîne aussi un accroissement de la qualité de coagulants nécessaire. [66]

Chaque nature de coagulant présente des avantages et des désavantages, notamment le coût, les disponibilités sur le marché, les risques possibles pour la santé et les préoccupations aux niveaux de l'environnement et des travailleurs. [67]

Les coagulants minéraux à base de sels d'aluminium ou de fer continuent d'être largement utilisés dans tous les traitements de coagulation d'eau à cause de leurs faibles coûts et de leurs efficacités dans tous les traitements de coagulation d'eau à cause de leurs faibles coûts et de leurs efficacités dans la réduction de la turbidité. Toutes fois leurs taux résiduels dans les eaux traitées et leurs conséquences pour la santé et l'environnement penchent le choix à l'utilisation des polymères synthétiques et naturels.

### II.1.1 Coagulants

Le comportement du coagulant est la variable la plus importante à prendre en considération lors du traitement de l'eau. La théorie de Schulze Hardy dit que "un ion trivalent est dix fois plus efficace qu'un ion divalent", pour dire que la coagulation est l'autant plus efficace que la valence du cation du coagulant est élevée. Sa nature

peut être aussi influencée le choix en fonction de la qualité de l'eau traité et du résultat escompté. [68]

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

### II.1.1.a. Les coagulants de type sels métalliques

Ce type de coagulants peut être utilisé pour traiter des eaux usées industrielles et domestiques, mais son applicabilité s'étend aussi à plusieurs autres domaines [31] : réduction adoucissement de l'eau, enlèvement des métaux lourds (industrie métallurgique), enlèvement des huiles et des graisses, etc. Ces agents chimiques sont donc d'excellents outils pour réaliser le polissage et la récupération des matières particulaires. Plusieurs sels métalliques sont utilisés dans le domaine du traitement des eaux usées. [69]

### II.1.1.b. Les coagulants de type sels métalliques polymérisés

Il existe plusieurs coagulants de ce type, notamment ceux à base d'aluminium et ceux à base de fer. [70] Parmi ceux-ci, le chlorure de polyaluminium (PACl) est celui dont l'usage est le plus répandu dans le traitement des eaux usées. [71]

**Tableau II.01** : Les coagulants conventionnels utilisés dans le traitement des eaux (Alder [72] et Cardot [73] )

Nature du coagulant	Nom	Formule ou origine
Minér		
à base d'aluminium	Sulfate d'aluminium	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2$
	Chlorure de sodium	$AlCl(OH)_2$
	Aluminate de sodium	$AlO_2Na$
A base de fer	Chlorure ferrique	$FeCl_3$
	Sulfate ferrique	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$
	Chlorosulfate ferrique	$FeClSO_4$
	Sulfate ferreux	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
Autres	Sulfate de cuivre	$CuSO_4 \cdot 7H_2O$

### II.1.1.c. Les coagulants d'origine organique

Les coagulants à base d'aluminium, de fer et même les polymères synthétiques présentent un désavantage important : leur toxicité probante pour l'environnement. [74] Cela a donc poussé quelques chercheurs à investiguer la possibilité d'utiliser de nouveaux coagulants d'origine naturelle ou synthétique.

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

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

**Tableau II.02** : les nouveaux coagulants utilisés dans le traitement des eaux (Alder2003[72]  
Cardot 1999 [73] )

Nature du polymère	Nom	Formule ou origine
Minéral	PCBA	Plychlorosulfate bisque d'aluminium $Al_n(OH)_p(SO_4)_r$
	ALPOCLAR	Polychlorure d'aluminium $Al(OH)_aCl_b$ avec $a+b=3$
	PAC	Polyaluminium Chloré
	PAS	Poly-Aluminium Sulfate
	PASS	Poly-Aluminium-silicate-sulfate
Organique	Mélaformol	Mélaformaldéhyde
	EPLDMA	Epichlorhydrinediméthylamine
	POLYDADMAC	polychlorure de diallyldiméthylammonium
	ADAM	Acrylate de diméthylamino-éthyle
	MADAM	Méthacrylate de diméthylamino-éthyle
Naturel	Chitosane	Carapace de crustacés
	Indupa	Graine d'indupa
	Moringaoleifera	Graine de monringaoleifera

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

## II. 2 Floculation

La floculation est un traitement qui permet l'agglomération de fines particules en de gros floes décantant beaucoup plus rapidement que les particules individuelles. Cette étape de clarification de l'eau se fait sous deux phénomènes de transport successifs : [75]

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

$$\frac{d n}{d t} = \alpha \frac{8 K T}{3 \mu} n^2 \quad (\text{II.01})$$

Avec,

n = Nombre de particule par unité de volume

α= Fonction des chocs efficaces

K= Constante de Boltzmann

T= Température absolue

μ= Viscosité dynamique

d= Diamètre de la particule

**La floculation orthocinétique ou macrofloculation** : est favorisée par une vitesse d'agitation assez faible qui augmente la probabilité de rencontre des particules et amène celles-ci à se réunir et à former les floes plus gros. La cinétique est influencée par la nature du milieu, la température, la concentration en colloïdes et la présence d'inhibiteurs. [76]

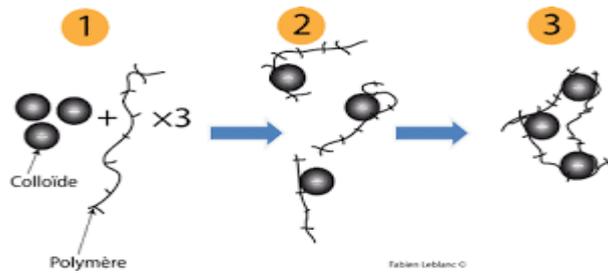


Figure II.03 :Les différentes étapes du processus de Floculation. [31]

**II.2.1 Flocculant :**

C’est un polymère qui emprisonne les matières colloïdales agglomérées et forme ainsi des flocons volumineux qui se déposent par gravité. Il est ajouté après la coagulation pour augmenter davantage la taille et la cohésion des flocs. [77]

**Tableau II.03 :** les participiaux floculats utilisés dans le traitement des eaux (Alder2003[72], Cardot 1999 [73] )

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

### II.3 la coagulation-floculation par le chitosane

La coagulation est un processus impliquant, dans une première étape, la déstabilisation d'une suspension colloïdale de chitosane, Dans une seconde étapes, l'agrégation des particules générée de petits flocons sous l'action du mouvement brownien. [78]

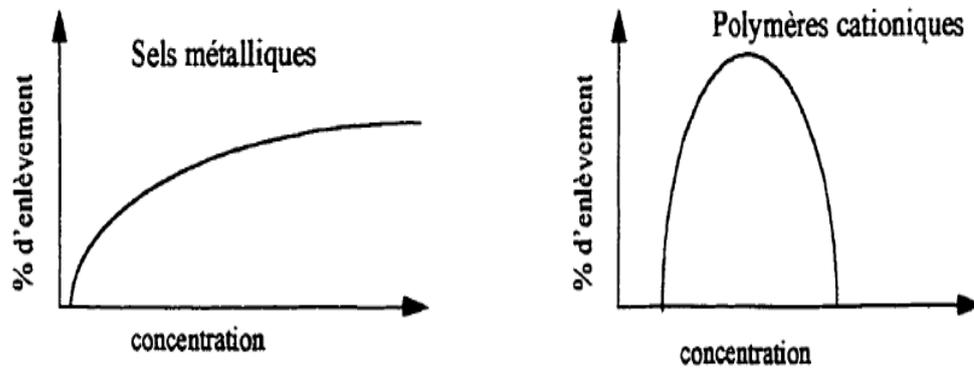
Selon le DDA, le PH du milieu et d'autres facteurs, la particule colloïdale de chitosane peut être une macromolécule isolée ou plusieurs chaînes polymériques agglomérées[79].

La floculation, quant à elle, consiste en un grossissement des flocons sous l'influence d'un brassage modéré, suivi d'une sédimentation de ces flocons lorsqu'ils deviennent assez lourds, Dans la plupart des cas, ces deux processus sont indissociables, ayant lieu simultanément, surtout lorsque la coagulation est prononcée et les temps d'agitation sont prolongés. [80]

#### II.3.1 Comparaison de La coagulation avec le chitosane et sels de métaux

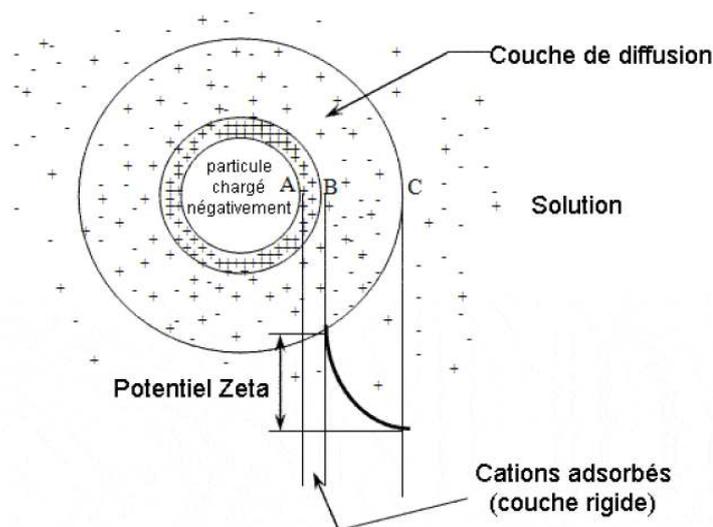
Murcott et Harleman ont trouvé que le chitosane agit efficacement dans une plage restreinte de pH, comme les autres polymères cationiques. Une surdose de chitosane aura un effet négatif sur la coagulation. Lorsqu'un sel de métal est utilisé comme coagulant primaire, son efficacité est toujours croissante jusqu'à obtention d'un plateau. Par ailleurs, la concentration optimale est la concentration la plus faible qui permettra d'atteindre le but désiré. [81] Alors qu'avec l'utilisation d'un polymère cationique en tant que coagulant primaire, il existe une petite gamme où celui-ci est efficace (Fig II.04) Une des plus grandes différences entre les sels de métaux et les polymères cationiques se trouve au niveau de leur réaction hydrolytique. Les sels de métaux (alun, chlorure ferrique) s'hydrolysent immédiatement une fois ajoutés dans l'eau. Les réactions d'adsorption sont très rapides et même parfois de l'ordre de 0,01 seconde. Lorsque les polymères cationiques comme le chitosane sont ajoutés dans l'eau, les réactions hydrolytiques ne se déroulent pas. Le taux d'adsorption colloïdale est beaucoup plus lent. [82]

Le temps de mélange requis se situe entre 2 à 5 secondes.



**Figure II.04 :** comparaison entre la performance des sels métalliques et les polymères cationiques [83]

Les polymères naturels (chitosane) ou synthétiques à hauts poids moléculaires utilisés en tant que coagulants ont comme rôle d'exercer simultanément une coagulation et un pontage. [84] Leur mode d'action consiste à neutraliser les charges électriques des particules dans l'eau. Puis ils assurent grâce à leur structure chimique, un pontage entre les particules ou les floes. Ils sont caractérisés par la présence de charges positives dues à la présence de groupements amines, amides ou ammonium N qui peuvent adsorber des colloïdes (ou des floes) chargés négativement [85]. L'addition du chitosane en quantité suffisante permet d'abaisser le potentiel zêta à zéro (fig 05). Les forces d'attraction de masse deviennent effectives et le polyélectrolyte agit alors par pontage mécanique. Plus la chaîne organique est longue, meilleur est le pontage. Ces polyélectrolytes permettent d'atteindre le point iso-électrique sans modification de pH. [86]



**Figure II.05 :** Schéma d'une particule chargée dans une suspension stable cité [87]

## II.4 Le cuivre dans l'eau

Le cuivre est un élément métallique courant des roches et des minerais de la croûte terrestre. La chalcopryrite ( $\text{CuFeS}_2$ ) est le plus abondant minerai du cuivre. Il a été largement utilisé par l'homme depuis de nombreuses années. [88] Aujourd'hui, il est employé dans la galvanoplastie et dans les câbles électriques, la production d'alliages, les pièces de monnaie, la photographie, les ustensiles de cuisine, la peinture antisalissure, part graphique, les pesticides et les textiles. [89]

L'apport naturel de cuivre dans le milieu aquatique résulte de la dégradation et de la dissolution du minerai de cuivre. Le cuivre introduit dans le milieu aquatique par suite de l'activité humaine provient surtout des bains de placage, de la corrosion des conduites de laiton et de cuivre, des effluents des usines de traitement des eaux usées, de remploi d'algicides aquatiques à base de cuivre ( sulfate de cuivre), de l'utilisation agricole de fongicides et pesticides à base de cuivre de même que des effluents et retombées atmosphériques de sources industrielles, l'industrie de revêtement de surface et l'industrie minière sont les deux principales responsables de cette contamination en cuivre.[90]

Les eaux de rinçage constituent la plus grande source de cuivre dans les eaux usées rejetées par l'industrie du revêtement de surface. La concentration du cuivre dans les bains de placage peut aller de 3 à 260 mg/L Cette concentration dépend bien sûr du type de placage et de l'objet à plaquer. La fabrication des bijoux par exemple utilise un placage au cuivre directement. [91]

**Tableau II.04 : Propriétés physiques du cuivre [92]**

Propriétés physiques	Unités	Valeurs
Point de fusion	°C	<b>1083,45</b>
Point d'ébullition	°C	<b>2566,85</b>
$\Delta H$ fusion	KJ/mol	<b>13,0</b>
$\Delta H$ vap	KJ/mol	<b>304,6</b>
Densité	Kg/m <sup>3</sup>	<b>8960[20°C] 7940[liquide au p.f]</b>
Conductivité thermique	w/m .°C	<b>401 à 20°C</b>
Résistivité électrique	$\Omega\text{m}$	<b><math>1,6730 \cdot 10^2</math> à 20°C</b>
Volume molaire	Cm <sup>3</sup>	<b>7,09</b>
Coefficient de dilatation thermique	K <sup>-1</sup>	<b><math>16,5 \cdot 10^2</math></b>

## II.5 Traitement d'élimination du cuivre dans les eaux

Plusieurs techniques d'éliminations du cuivre ont été développées, ces différentes techniques sont classées en deux types de traitements : les traitements classiques et les traitements spéciaux. [93]

### a- Traitements classiques

Quelques recherches affirment la possibilité d'atteindre des concentrations de cuivre inférieures aux normes de qualité recommandées, c'est-à-dire  $\leq 1,0 \text{ mg.l}^{-1}$ , par coagulation-floculation classique ou par précipitation à la chaux. [94]

L'étude de Singer et al [95] ont porté sur l'existence de deux mécanismes primaires d'élimination du cuivre faisant appel à la coagulation à l'aluminium et aux sels ferriques. Le cuivre lié aux matières organiques et aux argiles est adsorbé par  $\text{Al(OH)}_3$  ou  $\text{Fe(OH)}_3$  durant le procédé de coagulation-floculation, le mécanisme dépend du pH et la concentration des complexants organiques. Plusieurs travaux ont montré une élimination du cuivre de 99,8% à un pH = 8, par coagulation aux sels ferriques, et de 98,7% à un pH= 8, par coagulation aux sels d'aluminium.

Davis [96] a montré que le taux d'élimination du cuivre par coagulation-floculation accroît avec l'ajout de matières organiques naturelles. Dans les expériences à petites échelles de précipitation à la chaux, Stover et Kincannon [97] ont obtenu une diminution de la concentration de cuivre de 0,1 à 0,001  $\text{mg.l}^{-1}$  dans une eau souterraine contaminée dont le pH est de 6. L'addition de chaux a été suivie d'un mélange rapide d'une minute, d'une floculation de 30 minutes et d'une sédimentation de 120 minutes

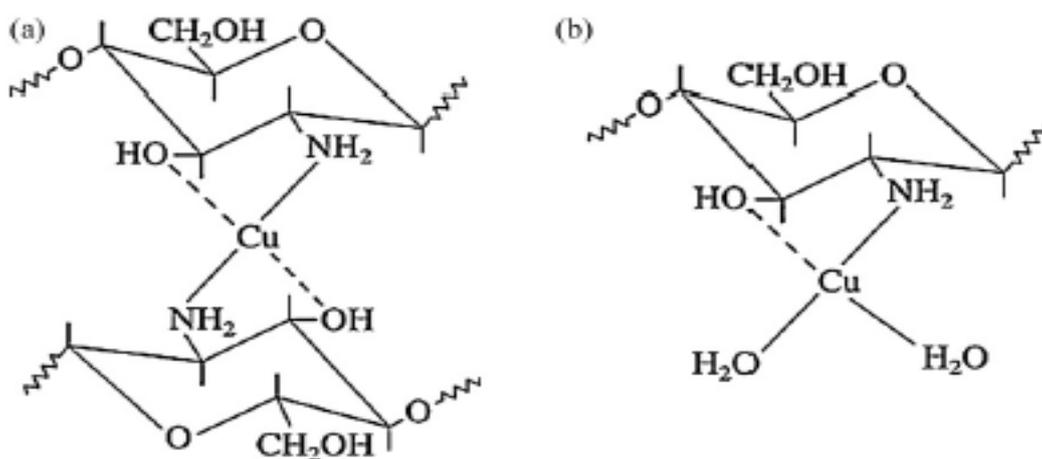
### b- Traitements spéciaux

Les procédés de déminéralisation comme l'osmose inverse, l'échange d'ion et la distillation permettent une élimination satisfaisante du cuivre [98], Furukawa (1974) a obtenu une élimination du cuivre de plus de 90% par osmose inverse, Sigworth et Smith (1972), ont évalué l'emploi du charbon actif pour l'élimination des métaux et des ions métalliques à l'état de traces. Ils ont noté que, dans les tests de laboratoire réalisés à de faibles concentrations, il se produisait une adsorption du cuivre sur le charbon actif aux pH de 6 et plus. De manière générale, ils croient cependant que l'adsorption du cuivre sur le charbon actif serait plutôt faible. Ils ont observé que le cuivre forme de nombreux complexes et que l'adsorption éventuelle de ces complexes pourrait être plus prometteuse. [99]

## II.6 Mécanismes d'élimination du cuivre par le chitosane

Les interactions entre les métaux et le chitosane sont assez complexes. Ces interactions sont probablement contrôlées par différents procédés tels que l'adsorption, l'échange d'ion, et la chélation (liaisons hydrogènes) dans différentes conditions.[100] Les thèses déjà réalisées sont restreintes au complexe cuivre /chitosane. Les cinétiques d'adsorption du chitosane pour l'enlèvement du cuivre sont contrôlées en quatre principales étapes incluant les procédés de diffusion: Le transfert de l'ion métallique de la solution liquide à la frontière du film entourant la surface du polymère, le transport de l'ion métallique à travers le film vers la surface du polymère, le transfert de l'ion à surface du polymère aux sites actifs intra-particulaires; la rétention métallique sur les sites actifs via la complexation, l'adsorption et le phénomène de précipitation intra-particulaire .

Un bon nombre d'études sur l'attachement complexe du métal/chitosane ont été rapportés. Semblerait que l'origine du matériau brut (chitine), le degré de désacétylation la distribution des groupes acétyles sur la chaîne du polymère naturel influencent sa capacité à capter le métal. Des études spectroscopiques ont montré l'existence du complexe cuivre/chitosane,  $\text{CuOH}_2$  -[Chitosane] dans l'eau à pH supérieur à 5. Dans le complexe le plus important du cuivre  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , ce dernier est lié au chitosane par un groupe  $\text{NH}_2$  et un groupe  $\text{OH}$  ou  $\text{H}_2\text{O}$  et les deux autres sites sont occupés par des groupes  $\text{OH}$  (Fig 06).[101]



## II.7 Les colorants

Les colorants sont des composés généralement organiques, naturels ou synthétiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués [2-4]. Ils sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). En général, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques Tableau II.5. Ils sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, ... etc. On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiques différents, sous 40000 dénominations commerciales. Les colorants synthétiques sont commercialisés sous différentes formes solides (poudres, granulés) ou liquides (solutions concentrées, dispersions ou pâtes)

**Tableau II.05:** Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité Croissante [102]

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ )	Amino ( $-\text{NH}_2$ )
Nitroso ( $-\text{NO}$ Ou $-\text{N}-\text{OH}$ )	Méthylamino ( $-\text{NHCH}_3$ )
Carbonyl ( $=\text{C}=\text{O}$ )	Diméthylamino ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ )
Vinyl ( $-\text{C}=\text{C}-$ )	Hydroxyl ( $-\text{HO}$ )
Nitro ( $-\text{NO}_2$ ou $=\text{NO}-\text{OH}$ )	Alkoxy ( $-\text{OR}$ )
Sulfure ( $>\text{C}=\text{S}$ )	Groupes donneurs d'électrons

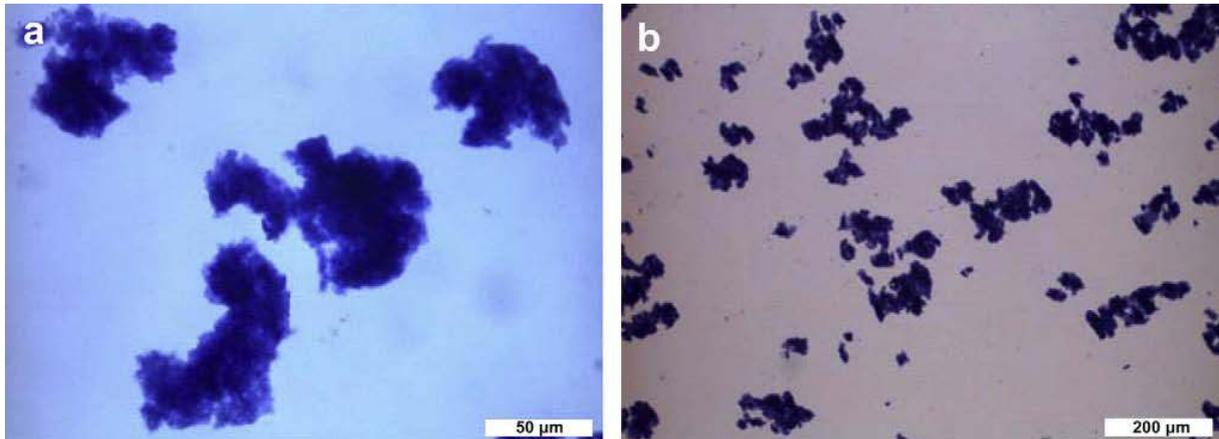
## II.8 Traitement d'élimination des colorants dans les eaux

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. La réduction voire l'élimination de ces colorants est nécessaire étant donné la toxicité avérée de certains d'entre eux. Des méthodes de traitements existants et opérationnels à l'échelle de laboratoire et industriels incluent des procédés physico-chimiques (adsorption, membranaire, de séparations solide-liquide : précipitation, coagulation, floculation et décantation) chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par : oxygène, ozone, ...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie) (Pokhel et al [103]).

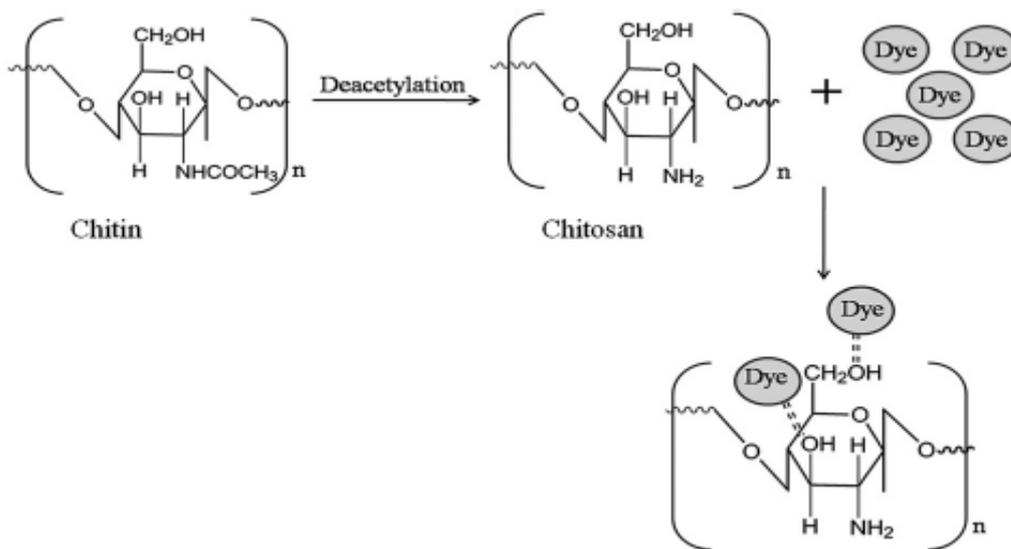
### II.8.1 Coagulation/floculation des colorants

Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des coagulants/floculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floes). Les floes formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants

inorganiques tels que (l'alun ,le chitosane ) donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques (**Enriquez[104]; Arslan[105]**). Par ailleurs, la coagulation floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau.



**Figure II.07** : Photographies au microscope de floes formés par chitosane: (a) les simples floes et (b) des agrégats de floe.[106]



**Figure II.08** : Représentation schématique de la formation de chitosane à partir de chitine polysaccharide et son interaction avec les molécules de colorant.[107]

## Matériels et méthodes

La grande disponibilité des carapaces de crevettes et leur teneur élevée en chitine en font la source principale de ce produit, notre travail c'est principalement basé sur l'extraction de la chitine puis sa transformation en chitosane à partir des carapaces de crevettes de la côte Algérienne. Les crevettes utilisées proviennent du port de Bou Haroun.

### III. 1 Provenance et types des crevettes utilisées

Le port de Bou Haroun est Situé à 45 Km à l'Ouest d'Alger au centre de la baie de Bou Ismail. Orienté Nord-est La zone de pêche de Bou Haroun est comprise dans la vaste baie de Bou Ismail, les coordonnées géographiques relevées sur le port sont de 2° 39'50 de longitude Est, et de 36°37' de latitude Nord.

C'est le second port de pêche du pays avec près de 10 000 tonnes de poisson par an dont 80% de poissons bleus. Il abrite 42 sardiniers, 21 chalutiers et 85 petits métiers. La surface du terre-plein est de 26 000 m<sup>2</sup>, le plan d'eau de 35 000 m<sup>2</sup>, tandis que la passe d'entrée, la jetée principale et la jetée secondaire atteignent respectivement 40 m, 478 m et 100 m.

Au-delà du plateau continental, dans la zone méso-abyssale sur les grands fonds (300 à 700 m) où vivent la plupart des crevettes, les rouges surtout en quantités énormes on a obtenu nos crevettes utilisées, au mois de Mai, année 2014, par un chalutier de pêche du port de Bou Haroun.



Figure III.01 : Situation géographique du port de Bou Haroun .

## Matériels et méthodes



**Figure III.02 :** Photo de Crevette utilisé provenant du port de Bou Haroun

La crevette utilisée est de classe des crustacés, famille *Aristeidae* et du genre : *Aristeusantennatus* et *Aristaeomorphafoliacea*, qui est nommée la crevette rouge ( Annexe)



**Figure III.03 :** Photos correspondent au *Aristeusantennatus* et *Aristaeomorphafoliacea* respectivement.

### III.2 Produits et matériels

**Tableau 01 :** Produits et Matériels utilisés

Produits utilisés	Matériels utilisés
<ul style="list-style-type: none"><li>❖ Solution de l'acide chlorhydrique (HCl) (panreac)</li><li>❖ Solution de la soude (NaOH) (panreac)</li><li>❖ Acide acétique (panreac)</li><li>❖ L'eau oxygène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(Fluka )</li><li>❖ Acétone (panreac)</li><li>❖ Sulfate de Cuivre CuSO<sub>4</sub>(panreac)</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>❖ pH-mètre (OHAUS)</li><li>❖ conductimètre (HANNA)</li><li>❖ balance (KERNEG)</li><li>❖ étuve (WST 5020)</li><li>❖ Agitateur méningitique (Bio Cote)</li><li>❖ spectrophotomètre UV-visible (SHIMAZDU)</li><li>❖ Spectrophotomètre Infrarouge (JASCO-4100)</li><li>❖ Tamis (Filtra)</li><li>❖ Verrerie de laboratoire</li></ul>

	❖ Viscosimètre (AND VISCOMETRER SV-10)
--	---

## III.3 Préparation de la matière première

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

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

### III.3.2 Extraction de la chitine

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

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

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

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

#### a) Déminéralisation :

La déminéralisation s'effectue en dispersant la matière première obtenue dans une solution d'acide chlorhydrique 1,5M (1 : 10) (m : v) sous agitation constante pendant 1 h à Température ambiante. La réaction produit un violent dégagement de gaz carbonique qui doit être maîtrisé en ajoutant graduellement la matière première ainsi que l'ensemble doit être ouvert. Théoriquement, la réaction se termine lorsqu'il n'y a plus de dégagement gazeux. Le contenu est ensuite filtré sur papier Whatman et rincé abondamment à l'eau distillée ( Fig. III.04 ).

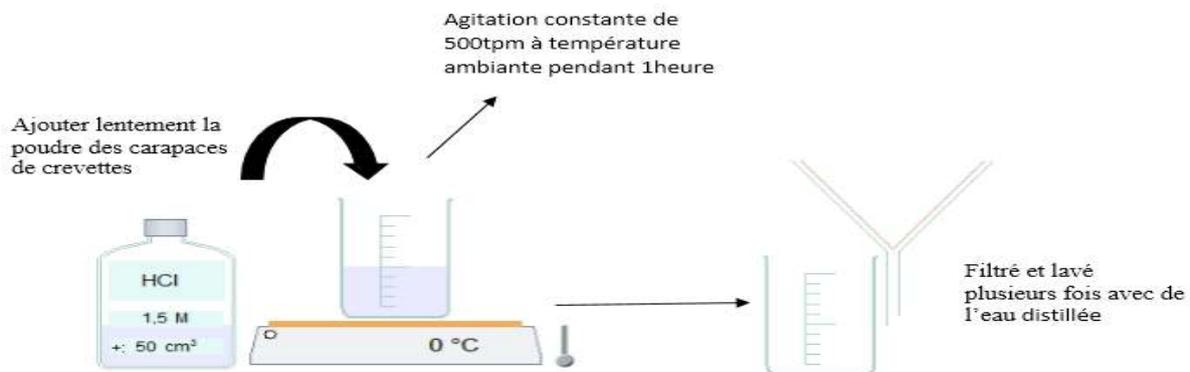


Figure III.04 : Différents étapes de la déminéralisation

### b) Déprotéinisation

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

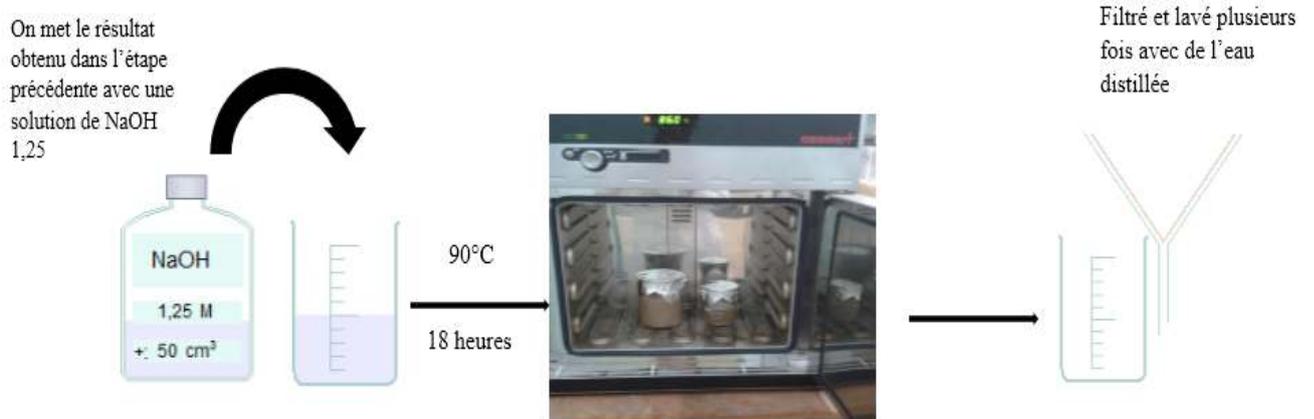


Figure III.05 : Différents étapes de la déprotéinisation

### c) Blanchiment

Quand l'eau de rinçage n'est plus colorée, l'eau distillée est remplacée par un volume de 20 ml de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) pour blanchir le produit. Un ultime rinçage à l'acétone permet d'entraîner les impuretés lipidiques résiduelles. Le contenu du flacon est à nouveau rincé abondamment à l'eau distillée et ce jusqu'à ce que le pH de l'eau du lavage atteigne la neutralité. Le filtrat est alors transféré dans une coupelle préalablement pesée qui sera par la suite placée en étuve à 30°C pendant 20 heure et en suite à 90°C pendant 12 heure. Le nouveau poids de la coupelle, contenant le produit sec, permet de déduire le rendement massique d'après la formule suivante :

$$\text{Rm \%} = \frac{m_f}{m_i} \cdot 100 \quad (\text{III.01})$$

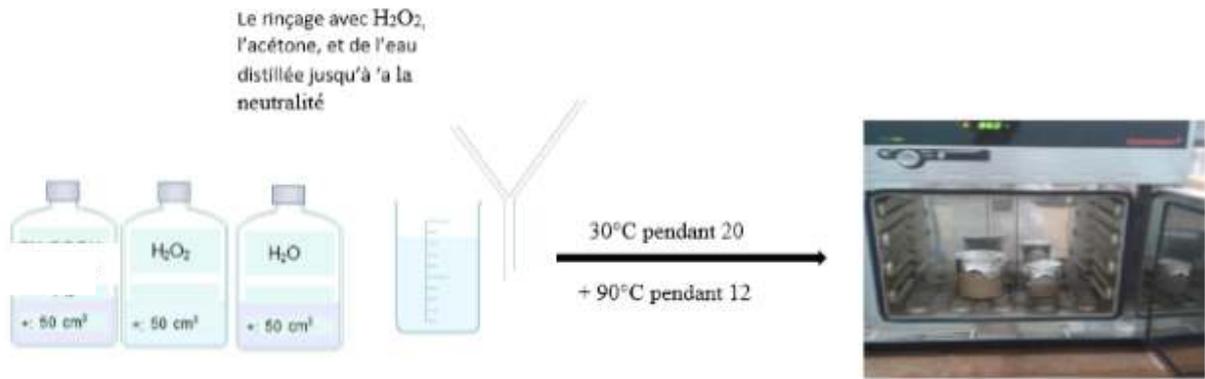


Figure III.06: Différents étapes de Blanchiment

### d) Préparation du chitosane

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

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

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

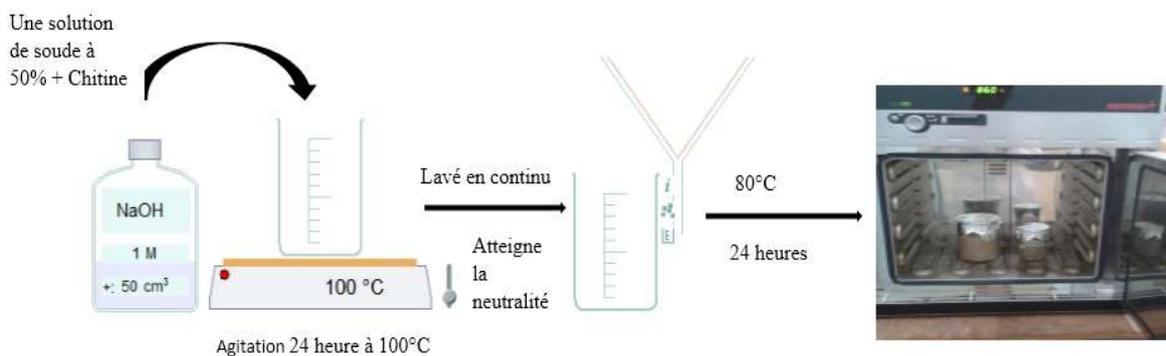


Figure III.07 : Différents étapes de préparation du chitosane

## III.4 Caractérisation qualitative des produits

### III.4.1 Teneur en eau

Pour estimer la part d'eau dans un produit, 1 à 2 g d'échantillon sont prélevés et pesés dans une coupelle de poids connu. La coupelle est placée 24 h dans une étuve à 105 °C, puis pesée

après 30 min de refroidissement. L'expérience est réalisée en triplicata. La teneur en eau est évaluée selon la formule suivante :

$$\% \text{ Humidité} = \frac{\text{Poids humide (g)} - \text{Poids de l'échantillon sec (g)}}{\text{Poids de l'échantillon humide (g)}} * 100 \quad \text{(III.02)}$$

### III.4.2 Teneur en cendres

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

$$\% \text{ Cendres} = \frac{\text{Poids du résidu calciné (g)}}{\text{Poids de l'échantillon sec (g)}} * 100 \quad \text{(III.03)}$$

### III.4.3 Teneur en lipides

La teneur en lipides totales est déterminée par la méthode **de Folch [108]** en duplicata. Environ 5 g d'échantillon est ajoutés à 100 ml d'une solution de chloroforme : méthanol (2 :1). L'ensemble est introduit dans un erlenmayer à 1:20 (substrat solide/ volume en ml) laissé sous agitation pendant une nuit à température de la pièce, filtré sur papier Whatman et lavé puis avec le mélange chloroforme : méthanol. Le filtrat est mélangé à 22 ml d'une solution contenant 0,9 % (w/v) de NaCl dans une ampoule à décanter et laissé reposer jusqu'à l'obtention d'un système biphasique net (durant au moins 6 heures). L'ampoule est dégazée plusieurs fois la phase organique est prélevée, filtrée sur sulfate de sodium anhydre et évaporée sous vide à 35°C.

L'huile recueillie est pesée sur une balance et la teneur en lipide est déterminée avec la formule suivante :

$$\% \text{ Lipides} = \frac{\text{Poids des lipides (g)}}{\text{Poids de l'échantillon (g)}} * 100 \quad \text{(III.04)}$$

### III.4.4 Test de solubilité

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

Selon **Ngah et Fatinthan[109]** le teste de solubilité a été réalisé dans 5% (v/v) de l'acide acétique, 0.5 de NaOH et de l'eau distillée. On pèse environ 0,05 g de produit ajouté à 50ml de ses trois solutions séparément, et les laisser sous agitation pendant 24heure.

### III.4.5 Mesure du degré d'acétylation

Le degré d'acétylation de la chitine correspond à la fraction molaire moyenne des unités de N acétyl D-glucosamine par rapport au nombre total d'unités. De nombreuses méthodes ont été développées pour déterminer le DA.

#### a) Par spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier - FTIR

C'est une technique simple à mettre en œuvre, est largement utilisée pour étudier la composition et la structure des produits et dans le cas de la chitine et le chitosane pour déterminer le degré d'acétylation. Le principe de la spectroscopie infrarouge se base sur les émissions de vibrations entre deux atomes. Elles sont spécifiques à chaque environnement atomique. Ces vibrations sont identifiées selon leurs fréquences. Pour la chitine pure, ces fréquences ont été identifiées et commentées par de nombreuses études, dont l'une des premières est celle de **Pearson et al [110]**

Le degré d'acétylation (DA) est déterminé en utilisant la formule de khan et al .[20]

$$DA \% = (A_{1655} \text{ cm}^{-1} / (A_{3450} \text{ cm}^{-1}) * 100 / 1.33 \quad \text{(III.5)}$$

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

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

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

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

### b) Par titrage potentiométrique

La détermination potentiométrique du degré d'acétylation était suivant un titrage acido-basique comme décrit par **Tolimate et al [111]**, avec un pH mètre de marque "OHAUS Starter 2C " muni d'un électrode sensible .

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

On détermine le DD du chitosane par la méthode de titrage potentiométrique , qui a été calculé à partir de la formule **Czechowska-Biskup[ 112]**:

$$DDA\% = 2,03 * \frac{V_2 - V_1}{m + 0,0042(V_2 - V_1)} \quad \text{(III.06)}$$

Avec

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

### III.4.6 Mesure de la viscosité et détermination du poids moléculaire

La mesure de la viscosité a été faite en utilisant un viscosimètre de type "ANDA VIBRO VISCOMETER SV-10" avec une capacité qui allant de 0,3 à 10.000 mPa .s.

Selon la méthode de Mark-Houwink-Sakurada [50] décrit comme suite :

Préparer 50ml de mélange de solution de chlorure de sodium NaCl (0.2M) et acide acétique  $CH_3COOH$  (0.1M) (50 : 50) (v : v) lui ajouter 0.02g de chitosane mettez sous agitation pendant 4h puis filtrer sous vide (pour éliminer les impuretés) → cette solution a une concentration de 0.04g/dl. Préparer de dilutions de 0.03 0.02 et 0.01g/dl on faisant chaque fois une dilution de la solution précédente

## Matériels et méthodes

---

On met la solution 0.04g/dl dans la cuve du viscosimètre puis en lit la valeur de la viscosité directement, on effectue les mêmes étapes pour l'ensemble de dilutions préparées.

Tracer la courbe viscosité = f (concentrations du chitosane)

Le poids moléculaire viscosimétrique était calculé avec l'équation de Mark-Houwink-Sakurada[50] :

$$[\eta] = KM^a \quad (III.07)$$

Avec :

**M**: masse moléculaire moyenne viscosimétrique du polymère (g/mol)

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

### III.4.7 Caractérisation par spectrophotométrie UV-visible

Une solution de chitosane de 1% a été préparée dans une solution d'acide acétique de 2%. Ensuite, un échantillon de cette solution a été balayé par un spectre UV-visible de 200-800 nm. Le trajet optique de la cellule utilisée est de 1 cm de marque "UV-1800, SHIMAZDU" été développés pour les mesures d'absorbance d'échantillon liquide. En parallèle, des systèmes hauts précision et haute énergie.

### III.4.8 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).

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

### III.4.9 Caractérisation par Microscope électronique à balayage (MEB)

La morphologie de l'échantillon du chitosane a été observée avec un microscope électronique à balayage de type PHILIPS ESEM XL 30, pour prévoir sa structure et sa cristallinité.

### III.5 Application à la coagulation

Des essais de coagulation-floculation-décantation préliminaires ont été réalisés sur une eau distillée mélangée au sel de cuivre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) dont le pH de la solution est compris entre (5-6) et un 02 types des colorants à différentes concentrations. Deux types de chitosane ont été étudiés soit un chitosane commercial fournit par la pharmacie du PROGRES en France de marque Sigma et le chitosane extrait obtenue dans la première partie du travail.

Les expériences présentées dans cette section ont permis d'étudier le comportement du chitosane dans différentes conditions expérimentales en vue de l'enlèvement du cuivre et de la turbidité par coagulation-floculation-décantation.

#### III.5.1 Préparation de la solution de chitosane

Le chitosane et un polymère de glucosamine dont l'effet flocculateur ne peut être exercé qu'à son état soluble. Une quantité de 100mg de chitosane en poudre est donc dissoute sous agitation lente dans une solution diluée d'acide acétique, selon les proportions suivantes :

100mg (chitosane)/1ml d'acide acétique à 99% complément à 100ml en eau distillée.

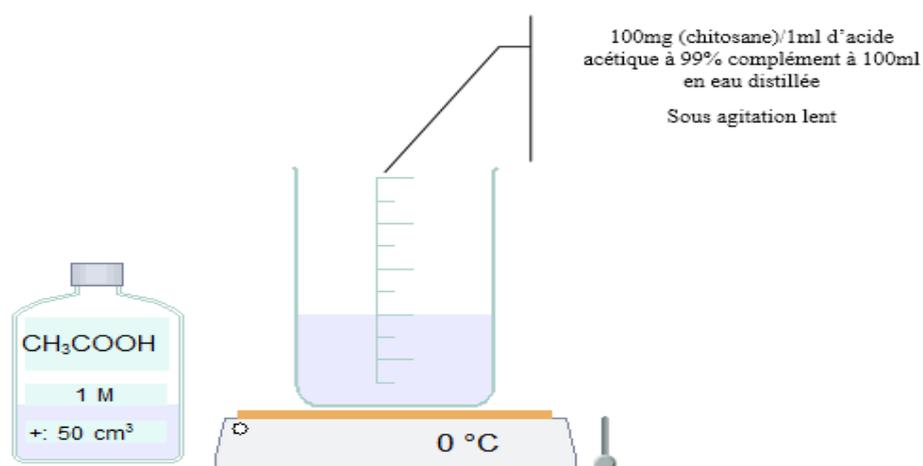


Figure III.08 : étapes de préparation de la solution chitosane.

### III.5.2 Essais de la coagulation-floculation par le chitosane

Les essais ont été effectués dans des Béchers de 250 ml de volume. Les étapes suivies peuvent être résumées comme suit :

Ajout de la masse nécessaire de chitosane à 150 ml de la solution à traiter de cuivre et/ou colorant de concentration connue, un bécher témoin permet de confirmer la concentration initiale des éléments à traiter. Une fois le coagulant ajouté, la coagulation-floculation sera suivie d'une période de décantation, puis on mesure le pH ; la conductivité de la solution et la concentration du cuivre et du colorant final.

Le tableau suivant présent les conditions opératoires de la coagulation-floculation.

**Tableau III.02 :** Conditions opératoires de la coagulation-floculation

Caractéristique	Coagulation	Floculation	Décantation
Temps D'agitation	5 mn	20 mn	45 mn
Vitesse D'agitation	200 tpm	45 tpm	0 tpm

### III.5.3 Influence des paramètres sur la coagulation-floculation

La quantité de la matière éliminée de la solution dépend de plusieurs variables telles que : la nature de l'agent coagulant, le pH, Le temps d'agitation, la masse du coagulant ajouté.

#### 1. Effet du type de chitosane

L'efficacité du chitosane commercial a été comparée à celle du chitosane extrait au laboratoire dans chaque étape de ses expériences pour l'enlèvement du cuivre et du colorant.

#### 2. Effet de la concentration du chitosane

Une série d'essais a été réalisée pour étudier l'effet de la concentration du chitosane comme coagulant pour l'élimination du cuivre et du colorant. Les essais ont été effectués dans des solutions contenant des quantités de chitosane variant de 1 à 10 mg/l. la concentration du cuivre et des colorants a été fixé 10mg.l<sup>-1</sup>, tandis que le pH a été fixé à pH 4, à température ambiante.

### 3. Effet du pH de la solution

Dans ce cas le pH a été ajusté à des valeurs variant entre (pH= 2 et pH= 8) avec du HClou du NaOH.

- a. Le pH du chitosane
- b. Le pH de Cu SO<sub>4</sub>et des colorants

Et 1mg.l<sup>-1</sup> de chitosane a été ajouté à des solutions contenant une concentration initiale (cuivre/ colorant ) fixée à 10 mg.l<sup>-1</sup>.

### 4. Effet de la concentration du cuivre et les colorants

Les essais ont été effectués en utilisant 1mg.l<sup>-1</sup> de chitosane. Les concentrations du cation ont été variées dans l'intervalle 0-50 mg.l<sup>-1</sup>, le pH du chitosane a été fixé à 4. (La concentration du cuivre été en (5, 10, 15,20) mg/l, la concentration des colorants a été fixé en (1, 10, 20, 30, 40,50) mg/l )

### 5. Influence du temps d'agitation

Le temps de la deuxième agitation (agitation lente) a été variée de 10mn jusqu'à 120 mn pour des solutions de concentration de (10mg.l<sup>-1</sup>en cuivre, et 1mg/l de chaque colorants)avec 1 mg.l<sup>-1</sup> du chitosane comme coagulant.

## Résultats et discussion

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus tout au long de cette étude. Les objectifs visés peuvent être divisés en deux parties. Dont la première est : l'extraction de la chitine et obtention du chitosane à partir des carapaces des crevettes choisies.

Dans la deuxième partie, des essais préliminaires ont été réalisés pour démontrer la performance du chitosane comme coagulant pour l'élimination du cuivre et 2 types de colorants.

### VI.1. Extraction de la chitine et production du chitosane

#### VI. 1. 1. Préparation de la matière première

Figure VI. 01. illustre les parts de produits obtenues par le décorticage des crevettes. Elles se répartissent entre 47 % de chair, 34 % de têtes et 19 % de carapaces (en poids humide).

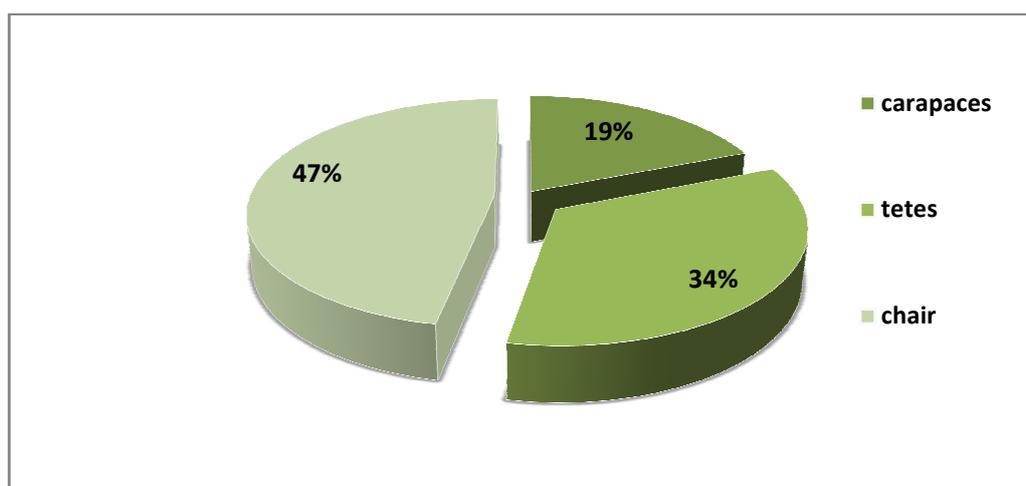
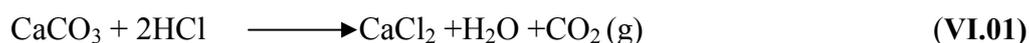


Figure VI.0 1 : Répartition des parts de crevettes (en pourcentage de poids humide)

#### VI.1.2.Préparation de la chitine « Déminéralisation, Déprotéinisation »

L'influence de la granulométrie des particules durant la déminéralisation a été effectuée en déminéralisant des particules de différents diamètres. Des fractions tamisées de 5 g de fragments furent dispersés dans 50 ml de solution HCl1.5M, afin d'éliminer les minéraux, plus particulièrement le calcaire. Ce dernier réagit avec l'acide, en dégageant du CO<sub>2</sub>, selon la réaction suivante:

## Résultats et discussion

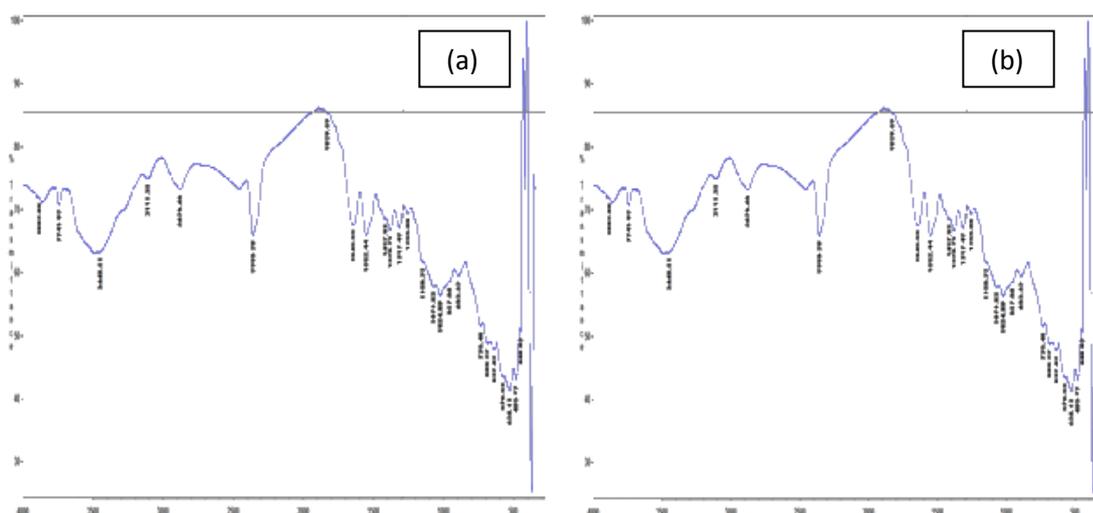


Le **tableau VI. 01.** démontre que la granulométrie des particules est suffisamment fine pour permettre une déminéralisation complète quelle que soit la fraction déminéralisée puisqu'on retrouve des valeurs très faibles de teneur en cendre par rapport à la valeur initiale.

**Tableau VI. 01 :** influence de la granulométrie sur la déminéralisation

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

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



**Figure VI.0 2 :** spectres IR-TF de la matière première après déminéralisation : (a) 0.5 mm, (b) 1.2 mm.

Les spectres obtenus par IR-TF pour la matière première après déminéralisation à différents diamètres de 0.5 mm et 1.2 mm Figure VI. 1 ne montrent aucune différence pour chaque diamètre tout en démontrant que la granulométrie n'a pas d'influence sur la déminéralisation lorsque les particules sont de petit diamètre, le seul paramètre qui semble influencer lors de la déminéralisation est la présence d'une concentration et d'un volume d'acide suffisant pour déminéraliser l'ensemble du matériel . [113]

## Résultats et discussion

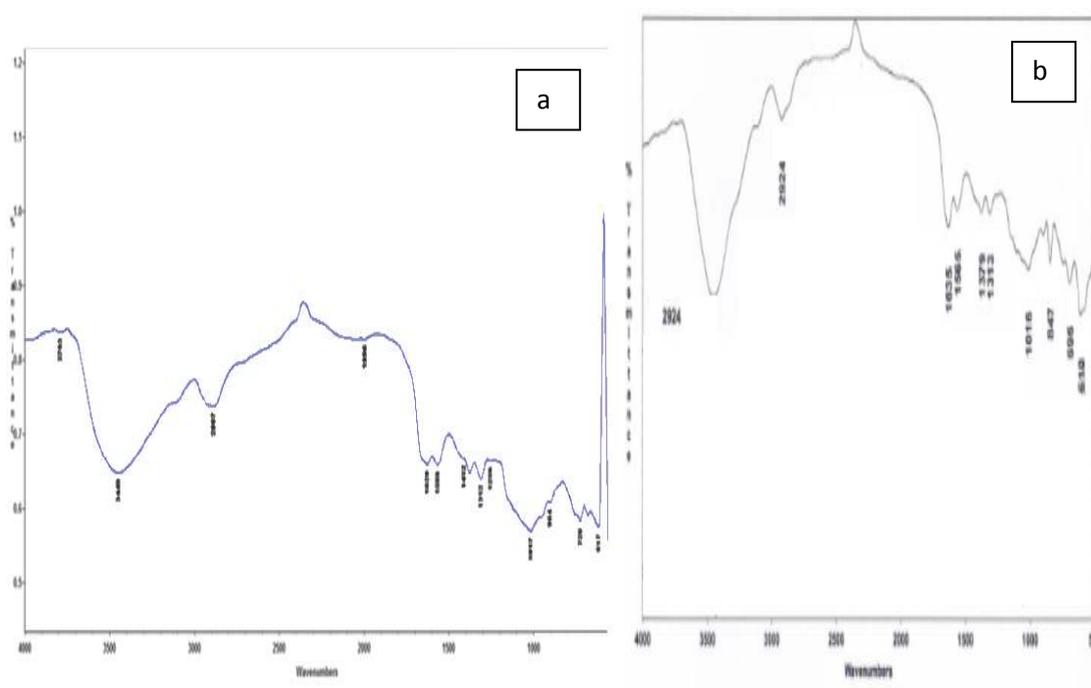
Au cours de la série de traitements de Déprotéinisation la couleur des carapaces devenait de plus en plus claire (Fig VI. 03)

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



**Figure VI.0 3** : Produit final de la déminéralisation déprotéinisation.

**Figure VI.0 4** montre les spectres d'IR-TF de la chitine commerciale et de la chitine obtenue par extraction chimique.



**Figure VI. 04** Spectres FTIR : chitine (a) extraction, (b) commercial

## Résultats et discussion

Au regard (fig VI.04), il semblerait que la chitine extraite par voie chimique a des similarités importantes avec la référence commerciale. La présence de protéines dans l'échantillon provoque une augmentation d'intensité d'absorbance à des pics communs à la chitine, notamment entre 2 800 et 3 500  $\text{cm}^{-1}$

Le rapport des aires par rapport au profil de la chitine commerciale, indiquerait le degré de pureté en chitine. D'après cette méthode, la chitine extraite s'est trouvée avoir une pureté de 75,3 %

### VI. 1. 3. Caractérisation qualitative de la matière première et la chitine

Les caractéristiques obtenues sont résumés dans le tableau VI. 2 ainsi elles sont comparées aux caractéristiques de la chitine commerciale (sigma).

Tableau VI. 02 Comparaison des compositions de la matière première, la chitine extraite (quel que soit la granulométrie) et chitine commerciale.

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

\*pourcentage en poids sec

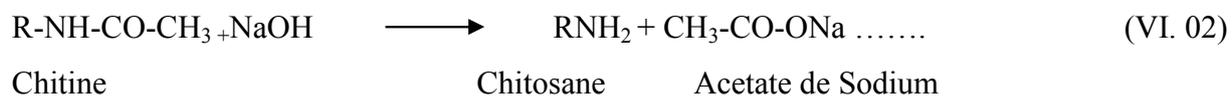
La mesure du taux de cendre est un bon indicateur de l'efficacité de la déminéralisation. Un chitosane de qualité élevée devrait avoir une teneur en cendre inférieure à 1% [114] Il en est de même pour la chitine. [115]

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

## Résultats et discussion

### VI. 1. 4. Préparation du chitosane« Désacétylation »

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



Cette étape est répétée deux fois, pour une durée de 24 h chacune et à une température de 100°C, et ce, dans le but d'augmenter le degré de désacétylation. Le chitosane obtenu, de couleur légèrement jaunâtre, représente 85% en masse du produit.

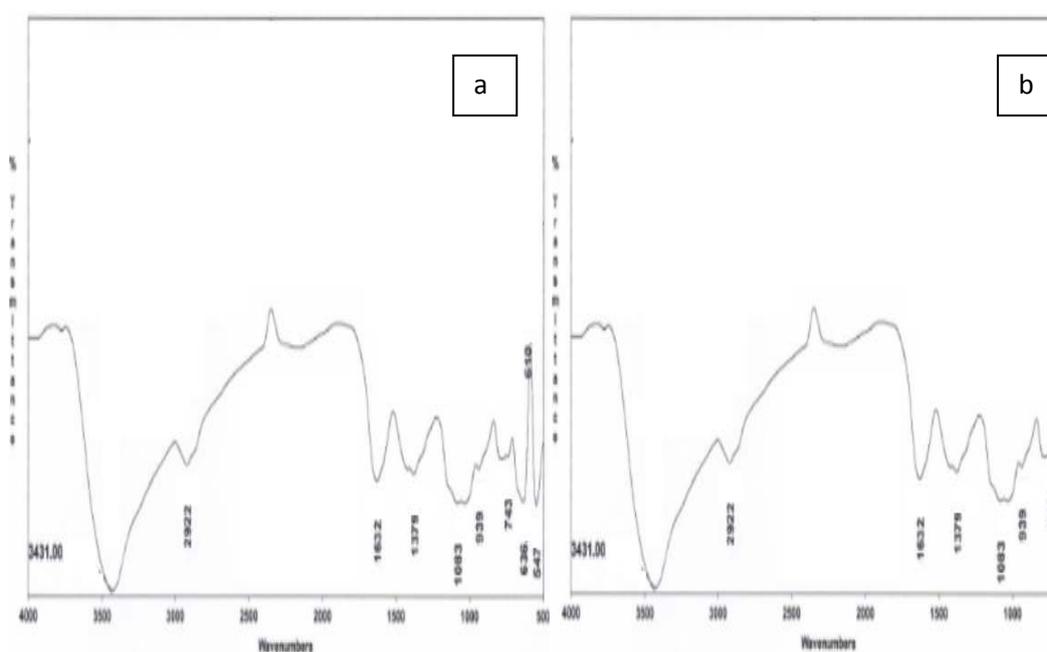


Figure VI. 05 : spectre FTIR : chitosane commercial(a) , chitosane extrait(b)

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

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

## Résultats et discussion

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

### VI. 2. Caractérisation qualitative du chitosane

#### VI.2.1. Test de solubilité

La solubilité du chitosane commercial et le chitosane préparée au laboratoire est présentée dans le tableau VI.0 3

L'intérêt porté à la solubilité du chitosane est justifié par la nécessité de dissoudre la substance afin de faciliter d'éventuelles transformations chimiques (**Sashiwa, Shigemasa et al**). [116] Les réactions chimiques réalisées en phase homogène conduisent généralement à de meilleurs rendements réactionnels, et ce, en moins de temps que lorsque ces mêmes réactions sont effectuées dans des conditions hétérogènes. Le chitosane est insoluble dans l'eau et dans les solvants alcalins concentrée ou diluée Cette quasi insolubilité s'explique par trois principales raisons. [117]

- 1) La grande masse moléculaire de chacune des chaînes de polymères.
- 2) La formation de liaisons hydrogènes entre les différents groupes fonctionnels portés par chacune des unités.
- 3) Les repliements de chaînes. **alain-Binette**. [118]

Tableau VI. 03 résultats du teste de solubilité du chitosane extrait et commercial

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

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

## Résultats et discussion

La différence liée à la solubilité des deux types de chitosane est liée au degré de désacétylation, lorsque le DDA est peu élevé c'est-à-dire lorsque les groupements amine sont en petite quantité le chitosane est peu soluble[119], cette différence nous permet de déduire que le DDA du chitosane commercial est plus élevé que celui du chitosane extrait.

### VI.2.2. Mesure du degré d'acétylation

#### VI.2.2.a. Par IR-TF

Les spectres obtenus par spectroscopie infra rouge à transformé de Fourier sont présentés dans la figure VI. 5, leurs principales bandes sont présentées au Tableau VI. 4.

Tableau VI. 04 : Principales bandes des spectres FTIR de la chitine et du chitosane

Bande ( $\text{cm}^{-1}$ )	Nature de la vibration ou rotation
500-900	Région sensible à la structure
1028	Vibration d'élongation du C-O-C du cycle glucidique
1089	Vibration d'étalonnage du -OH
895 et 1153	Liaison glucosidique $\beta$ (1 $\rightarrow$ 4)
1254	Vibration de distorsion de -OH
1423	Déformation symétrique de -CH <sub>3</sub> et -CH <sub>2</sub>
1557	Amide II
1652	Amide I
523, 741 et 1652	Identifie la chitine
2880 et 2923	Elongation de -CH et -CH <sub>2</sub>
3105	Liaison d'hydrogène intermoléculaire C(2)-NH ... O=C(7)
3246	Liaison d'hydrogène intermoléculaire C(6)-OH... OH-C(6)
3100-3500	Elongation de -NH et -OH, incluant les liaisons d'hydrogène

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

## Résultats et discussion

---

élevée. Ceci est signe de diminution des liaisons d'hydrogène en raison de l'état amorphe du chitosane.

L'absorbance des pics à  $3105$  et  $3246\text{ cm}^{-1}$  diminue avec l'augmentation du degré de désacétylation. Cette diminution reflète une réduction des liaisons d'hydrogène intermoléculaires  $C(2)\text{NH}\dots\text{O}=\text{C}(7)$  et  $C(6)\text{OH}\dots\text{HOC}(6)$ . Ces résultats indiquent que les arrangements antiparallèles des chaînes de chitine se transforment en arrangements parallèles avec l'augmentation du degré de désacétylation. [117]

La bande principale qui se trouve à  $3383\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de la chitine se déplace à  $3441\text{ cm}^{-1}$  dans le chitosane.

Les absorbances des pics dues aux vibrations d'élongation de  $-\text{CH}$  et  $-\text{CH}_2$  à  $2880-2923\text{ cm}^{-1}$ , deviennent plus faibles dans le cas du chitosane.

Deux pics caractéristiques apparaissent à  $1557$  et  $1652\text{ cm}^{-1}$ . Ils sont dus aux vibrations d'élongation du  $-\text{CONH}_2$ . Ces pics d'amide I et d'amide II sont plus facilement identifiables dans le cas de la chitine, car cette dernière est plus acétylée que le chitosane. Le spectre de la chitine montre des bandes dans la région  $500-900\text{ cm}^{-1}$  appelée région sensible à la structure. L'absence de ces bandes dans le spectre du chitosane reflète le changement de la structure du polysaccharide. [130]

Ainsi que la spectroscopie IR-TF permettrait de déterminer le degré d'acétylation. Le principe repose sur le rapport des aires entre bandes caractéristiques de la N-acétylglucosamine, de la glucosamine ou de la chitine. Cependant, la méthode choisie est celle proposée par Khan et al [36].

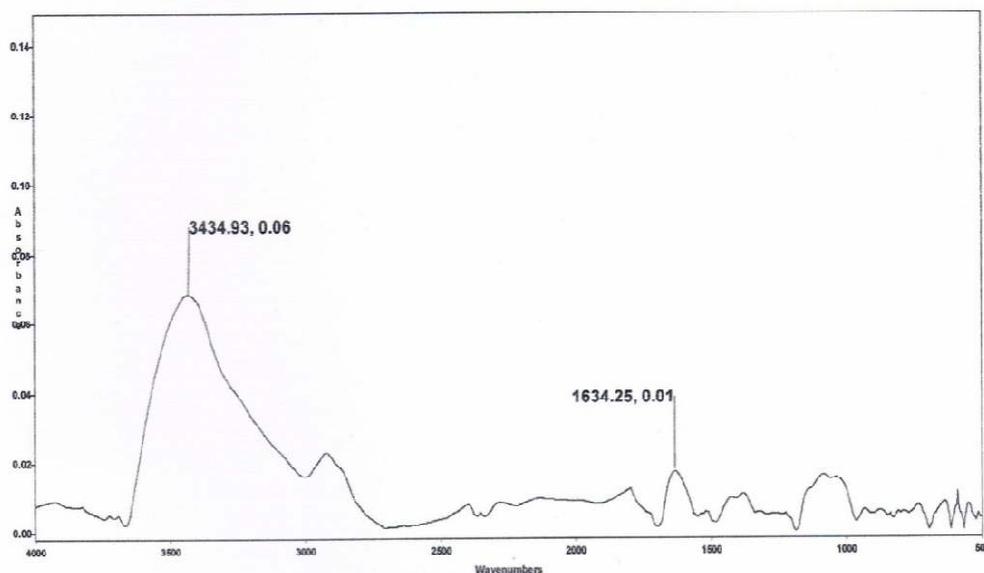


Figure VI. 06 : Spectre IR-TF d'absorption du chitosane extrait

Selon la figure VI. 06 et la formule (I.4), le DA du chitosane extrait est de l'ordre de 25 % d'où le DDA est égale à 75%.

Le chitosane extrait obtenu est classée par catégorie comme chitosane de degré de désacétylation acceptable.

### VI.2.2.b. Détermination du degré désacétylation et du pKa du chitosane par dosage pH-métrique

La différence des volumes d'NaOH ( $V_1$ ,  $V_2$ ) correspond à la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour protoner les groupement amines du chitosane, l'équation (III.06) de [ 112] nous permet de calculer le degré de désacétylation qui sera comme suite :

$$V_1 = 5,03\text{ml et } V_2 = 30,07$$

## Résultats et discussion

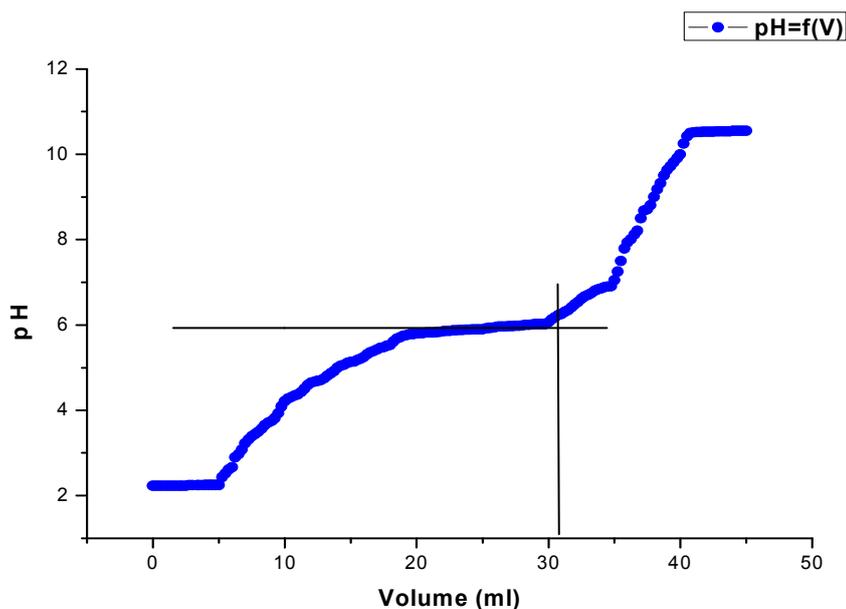


Figure VI.07 : Courbe du dosage potentiométrique du chitosane extrait .

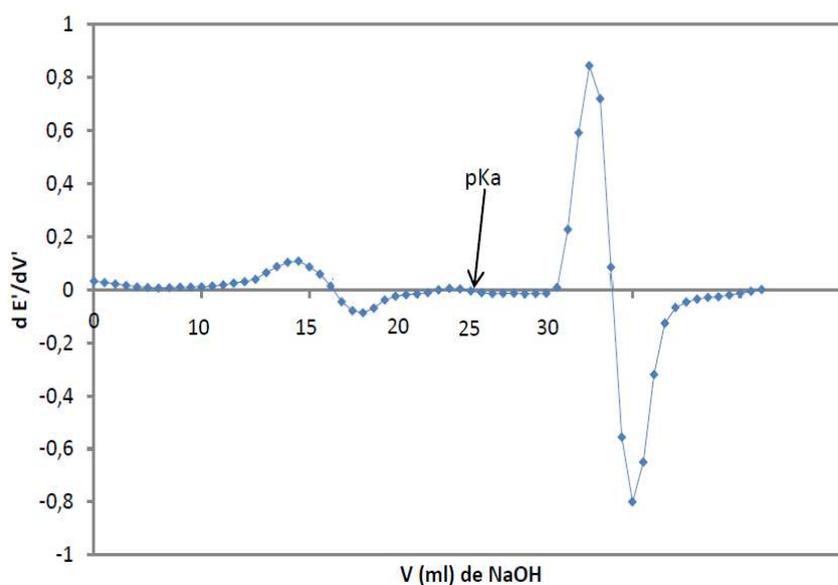


Figure VI.08: Dérivée seconde du dosage potentiométrique du chitosane extrait

La courbe obtenue figure VI. 6 contient deux points d'inflexions correspond à ( $V_1$  et  $V_2$ ) dont le DDA calculé et de l'ordre 77% ce résultat est proche de celui obtenu par IR-TF (75%). [121]

Le pKa est égale au pH correspondant au point de demi-neutralisation où la concentration des groupements ( $-\text{NH}_3^+$ ) est égale à la concentration des groupements ( $-\text{NH}_2$ ) du chitosane, dont le pKa est graphiquement déterminé à partir du premier point d'inflexion (situé entre  $V_1$

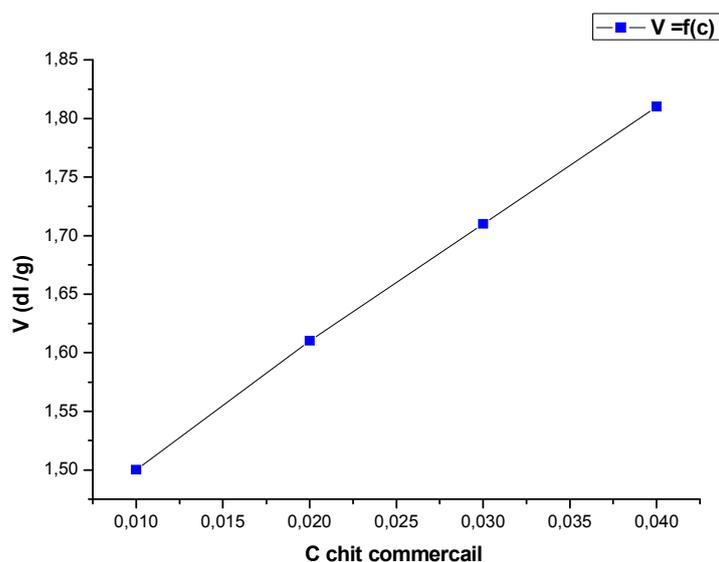
## Résultats et discussion

et  $V_2$ ) de la courbe du dosage potentiométrique[122][123]. Pour notre chitosane extrait est à  $6 \pm 0.1$  (Figure VI. 7)

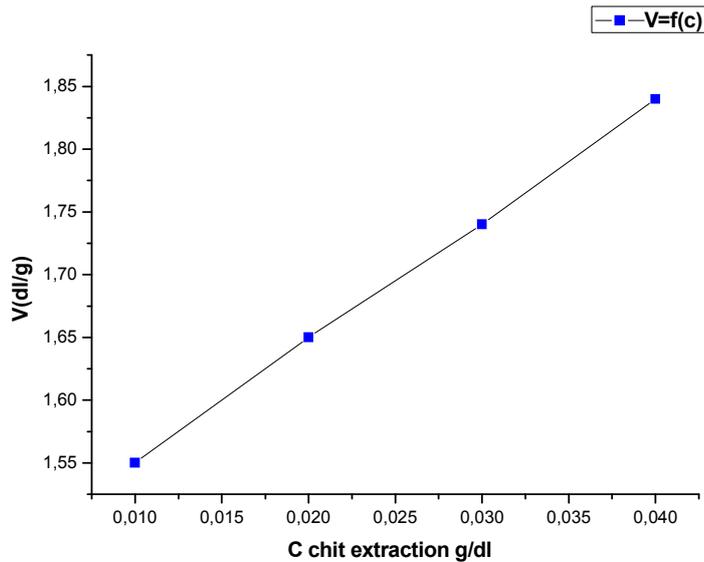
### VI.2.3. Mesure de la viscosité et du poids moléculaire

Le poids moléculaire est calculé en utilisant l'équation de Mark-Houwink-Sakurada[50], l'extrapolation à  $C = 0$  donne une viscosité égale à  $1.48 \text{ dl.g}^{-1}$  pour le chitosane commercial (Fig VI.08) soit  $148 \text{ ml.g}^{-1}$  d'où le poids moléculaire viscosimétrique moyen calculé est  $199942.68 \text{ g.mol}^{-1}$  environ  $199.94 \text{ KDa}$ .

Pour le chitosane extrait au laboratoire, l'extrapolation à  $C = 0$  donne une viscosité égale à  $1.54 \text{ dl.g}^{-1}$  (Fig VI.09 ) soit  $154 \text{ ml.g}^{-1}$  d'où le poids moléculaire viscosimétrique moyen est  $191578.80 \text{ g.mol}^{-1}$  environ  $191.5 \text{ KDa}$ .



**Figure VI.10 :** Variation de la viscosité en fonction de la concentration en chitosane commercial en ( $\text{g.dl}^{-1}$ )



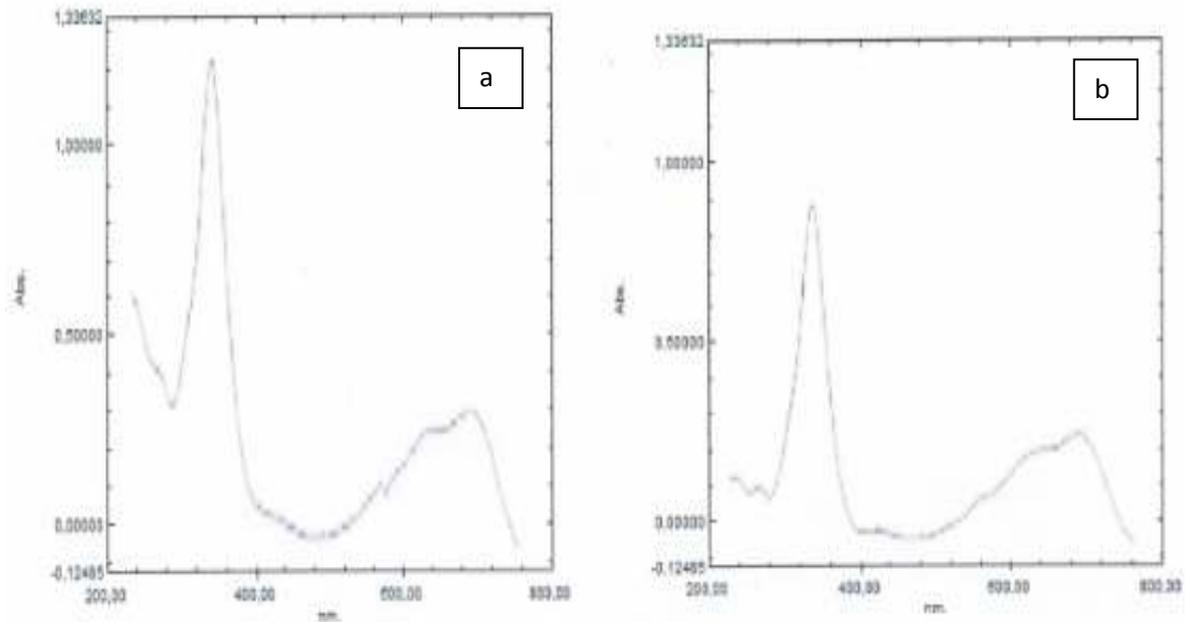
**Figure VI. 11 :** Variation de la viscosité en fonction de la concentration en chitosane extrait en ( $\text{g}\cdot\text{dl}^{-1}$ ).

Comparé à d'autres échantillons, ces échantillons ont des PM relativement élevés, ceci est due probablement au traitement appliqué (NaOH 50% à  $100^{\circ}\text{C}$ ), car la valeur du poids moléculaire (PM) d'un chitosane dépend principalement de sa préparation dont les chaînes macromoléculaires peuvent être dépolymérisées et/ou dégradées [133], c'est chaînes ont généralement un PM de 100 à 1500 K Da.

L'avantage serait que ces PM relativement élevés procurent un bon pouvoir coagulant à notre chitosane. Les chitosanes généralement impliqués dans ce genre de traitement ont un PM de l'ordre de 100 à 500 KDa [134]

### VI.2.4. Caractérisation du chitosane par spectroscopie UV-Visible

Le spectre UV-visible montre une bande caractéristique de chitosane à une longueur d'onde de 205nm.



**Figure VI. 12 :** Spectre UV du chitosane : (a) Extrait , (b) Commercial. Concentration chitosane 1% ; solvant acide acétique (2%) ; cellule de 1 cm.

Le spectre UV-visible montre une bande caractéristique de chitosane à une longueur d'onde de 350 nm. et en remarque que les deux spectres sont principalement identiques.

### VI.2.5. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse de DRX est appelée pour détecter l'état de cristallinité de la chitosane extrait et le chitosane commercial.

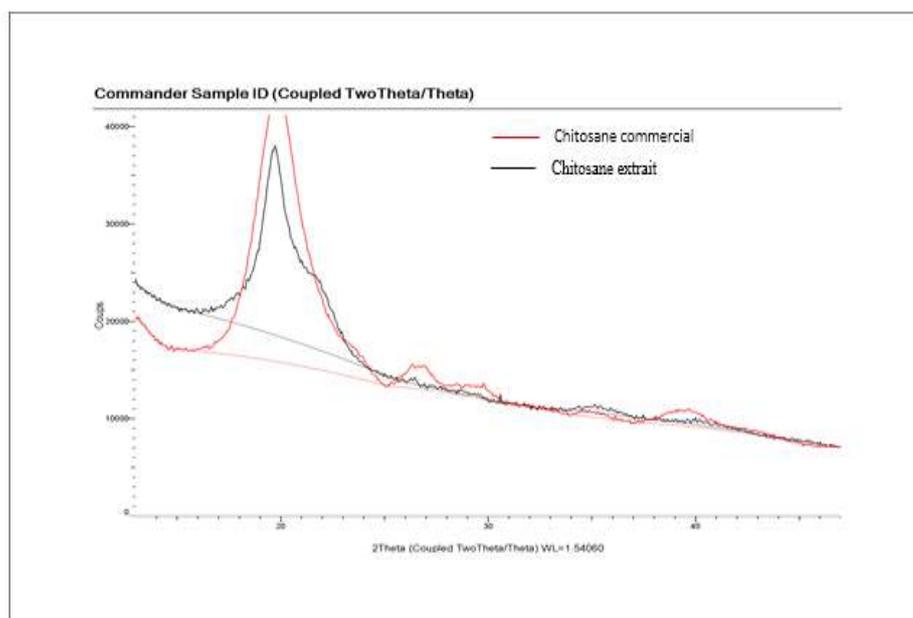


Figure VI. 13 :Diffractogrammes du chitosane commercial et extrait

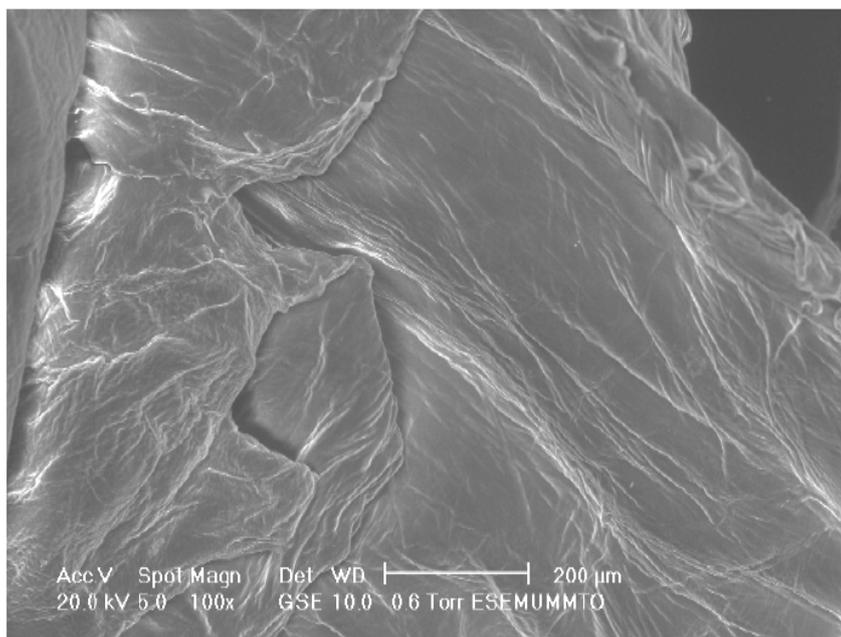
On remarque une légère différence entre les diffractogrammes du chitosane extrait et commercial.

Le chitosane extrait montre un pic intense de réflexion autour de  $2\theta=19^\circ$  dans le rang de  $2\theta = 10$  à  $40^\circ$ . Ce pic est aussi observé dans le diffractogramme du chitosane commercial, mais il est plus large et moins intense, en plus il est légèrement déplacé vers les angles les plus élevés, ce qui explique la différence entre les valeurs de degré de désacétylation 98% et 75% du chitosane commercial et le chitosane extrait respectivement

Par ailleurs, le diffractogramme montre que la cristallinité du chitosane commercial est réduite par rapport au chitosane extrait, de plus la diminution de l'intensité de réflexion du pic indique la diminution des groupements acétamides avec une structure du polymère moins ordonnée. Ces observations sont en accord avec celles publiées dans la littérature.[45][125][126]

### VI.2.6.Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'image obtenue par microscope électronique à balayage du chitosane extrait est présentée par la (fig VI. 11)



**Figure VI.14** : Image par microscope électronique à balayage (MEB) du chitosane extrait .

L'analyse des échantillons du chitosane par IR-TF ont indiqué un état amorphe de cette matière, cet aspect a été confirmé par l'image vue sous microscope électronique à balayage (MEB), dont on remarque que notre chitosane est composé de plusieurs fibres liées entre elles, la force de leur liaison dépend du DDA [124], expliquant la solubilité ou non du chitosane.

### **VI.3. Application à la coagulation**

#### **VI.3.1. Influence des paramètres de coagulation**

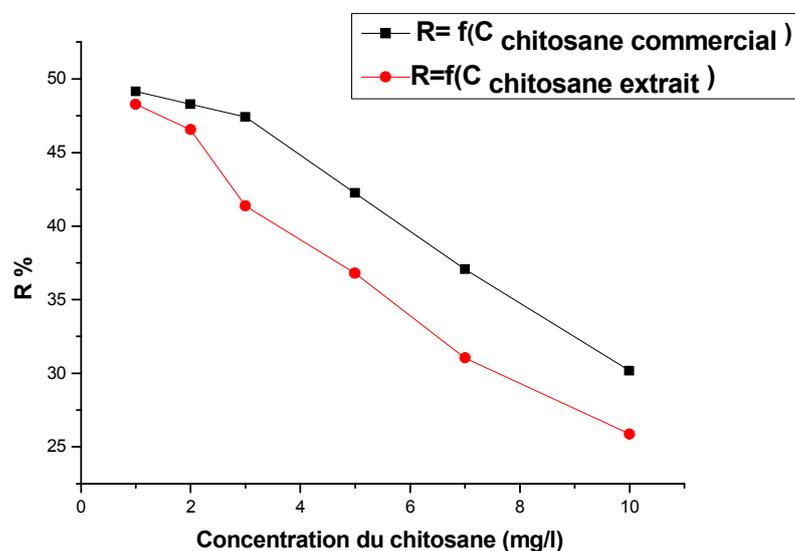
Au même titre que les autres coagulants et flocculants utilisés l'efficacité dépend de plusieurs facteurs tel que sa concentration en solution, sa densité de charge (niveau de déacétylation), pH et température du milieu etc.

##### **VI.3.1.1. Effet du type et la masse du coagulant**

La figure VI. 15 présente l'effet de la masse du chitosane dans la solution sur le pourcentage de réduction du cation métallique, l'allure des courbes montre qu'une augmentation de masse du coagulant entraîne une diminution du taux d'élimination du cuivre dans la solution. Le taux

## Résultats et discussion

d'élimination est plus important pour des faibles quantités de chitosane et elle devient très faible pour des quantités relativement élevées.

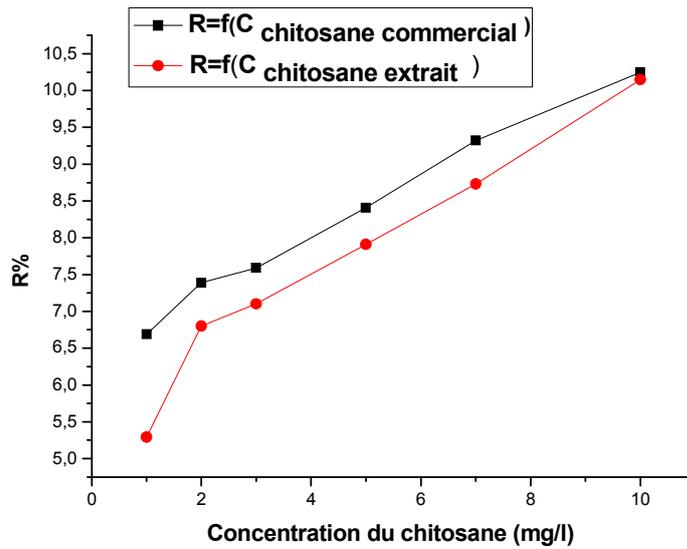


**Figure VI. 15** : effet de la masse de coagulant.

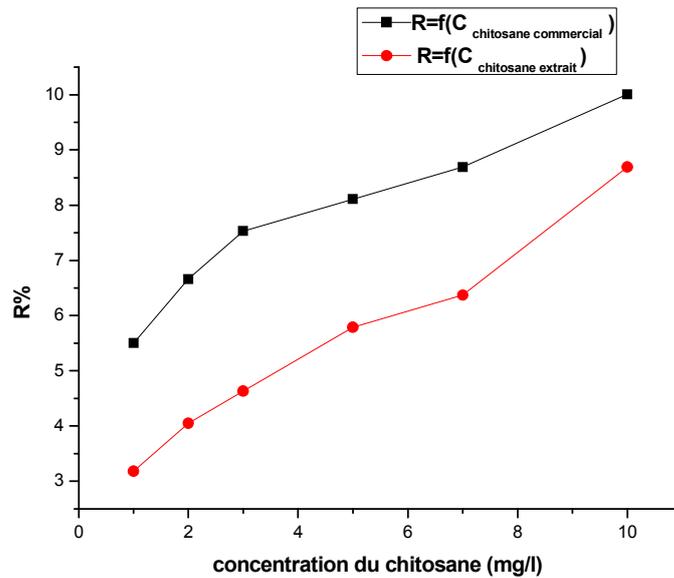
La dose optimale on constate une diminution de la réduction en cuivre dans la solution provoqué par le surdosage affectant la coagulation et la floculation optimale des colloïdes, l'utilisation du chitosane comme coagulant primaire ne lui confère qu'une petite gamme de concentration où il sera efficace (la plus grande différence entre sels de métaux et polymères cationiques) [82], cependant il est essentiel de déterminer le dosage optimal de manière à minimiser le coût et obtenir une performance optimale du traitement.

Un DDA élevé donne au chitosane la capacité de fixer des cations métalliques, si ce DDA est très élevé, les effets des interactions intramoléculaire et intermoléculaire deviennent considérables, théoriquement un tel chitosane montre une certaine affinité vis-à-vis des cations métalliques, une comparaison entre deux chitosanes à deux DDA différents (chitosane commercial à un DDA 95% et chitosane extrait au laboratoire à un DDA 75%), a été réalisé pour vérifier l'influence de DDA sur l'élimination du cuivre, ce dernier a été réduit de 50% pour chaque types de chitosane, ces résultats montrent une efficacité plus au moins acceptable par rapport au données théoriques, ceci revient probablement à la concentration de la solution métallique, plus sa concentration est élevée plus la complexation est efficace

## Résultats et discussion



**Figure VI. 16** : Effet de la masse de coagulant sur l'élimination du Méthylène bleu( $C_{16}H_{18}ClN_3S$ )



**Figure VI. 17** : Effet de la masse de coagulant sur l'élimination du vert brillant ( $C_{27}H_{37}N_2O_4S$ )

Les figures VI.16 et VI.17 montre l'effet de la concentration du chitosane comme coagulant sur l'élimination du Méthylène bleu et vert brillant respectivement.

## Résultats et discussion

---

Plus la masse de chitosane est importante plus le pourcentage de réduction est important, ceci est expliqué par l'augmentation des sites disponibles à l'interaction.

Sachant que la chaîne de polymère porte un très grand nombre de sites ioniques et la coagulation a eu lieu par la neutralisation des charges sur les particules colloïdales ou par la liaison d'hydrogène ionisé entre les surfaces chargées qui relie les deux chaînes ensemble

Comme pour tous les autres polymères le mécanisme de coagulation du chitosane est la neutralisation des charges sous l'effet de ses cations, des particules sous l'effet de sa longueur polymérique[128] le colorant anionique porteur de groupements sulfoniques est électrostatiquement attiré par les groupes amine protonés de chitosane. Cette réaction neutralisées charges anioniques de colorants qui peuvent se lier entre elles, quand les groupes amine protonés sont totalement neutralisés par les charges anioniques on atteint le maximum taux d'élimination, expliquant les rendements faibles d'élimination (10%) des deux colorants dont une concentration de  $10 \text{ mg.l}^{-1}$  semble insuffisante pour neutraliser les charges des particules colloïdales.

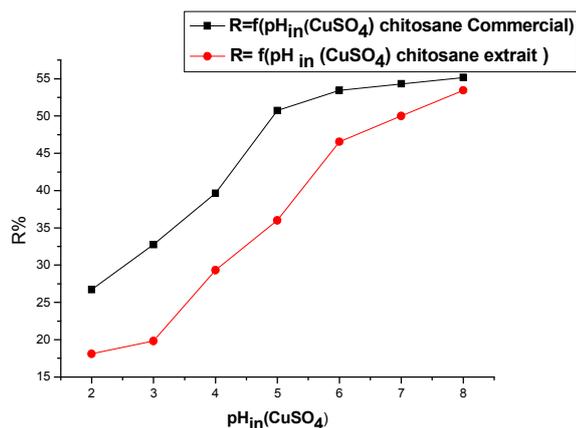
Le surdosage du chitosane dans la solution engendre un excès de groupes amines protonés qui par la suite diminuent l'efficacité du processus [129]

### VI.3.1.2. Effet du pH de la solution à analyser

Le pH de la solution aqueuse joue un rôle essentiel dans le procédé de coagulation, dont il affecte la spéciation du cuivre, la charge de surface de coagulant, et le degré d'ionisation du Coagulant pendant la réaction.

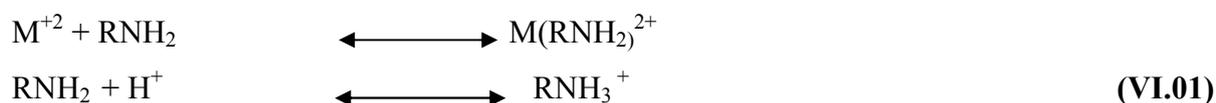
Le taux d'élimination du cation métallique, comme le montre (fig VI.18), augmente avec l'augmentation du pH de la solution, ceci est dû à la compétition entre les protons et les cations métalliques sur le chitosane.

## Résultats et discussion



**Figure VI. 18** : Effet du pH de la solution métallique

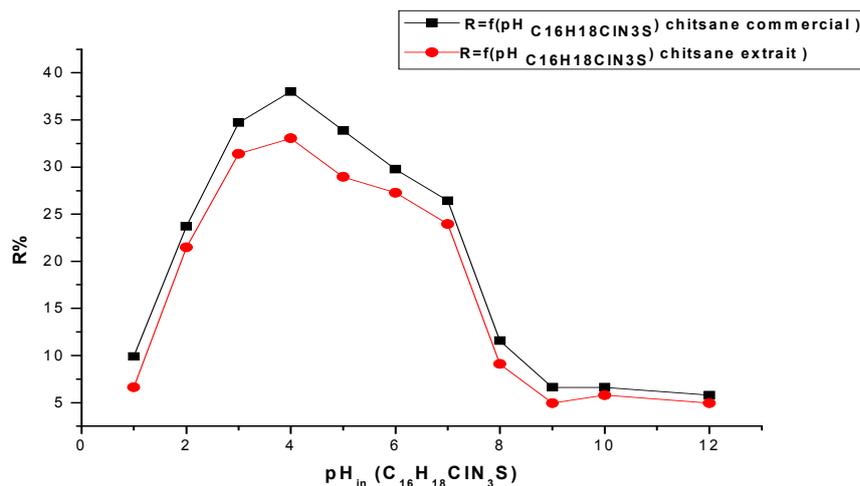
Les réactions impliquées dans la complexation de l'ion métallique par le chitosane peuvent être représentées par :



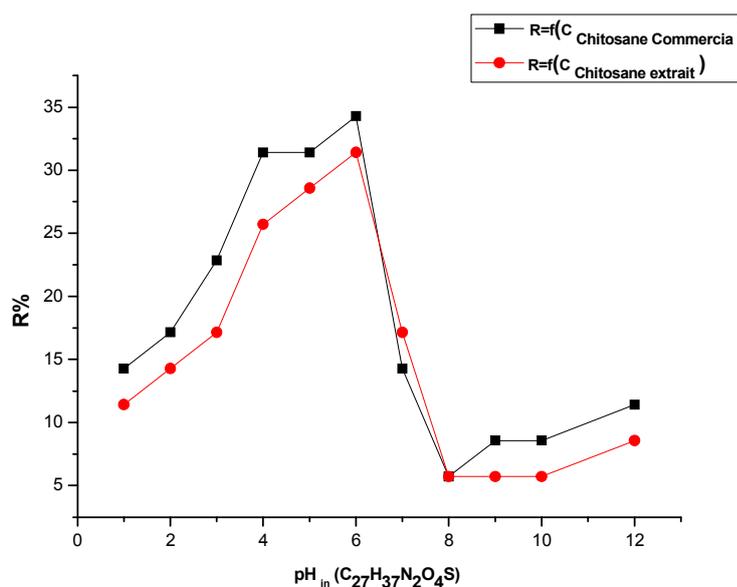
Ces deux réactions sont en compétition en fonction du pH du milieu. À pH très faible, le deuxième équilibre se déplace vers la droite et le doublet de l'azote devient non disponible pour fixer l'ion métallique présent dans la solution. Par contre à un pH plus élevé, le premier équilibre se déplace vers la droite et une plus grande quantité de cations métalliques sera complexée par le chitosane. Cependant, il faut éviter un pH très élevé (supérieur à 8), car ceci entraîne la transformation des groupements -OH du chitosane en -O<sup>-</sup> et donc la solubilisation du complexe cation métallique-chitosane. [130]

Des études spectroscopiques ont montré l'existence du complexe cuivre/chitosane, CuOH<sub>2</sub> -[Chitosane] dans l'eau à pH supérieur à 5. Dans le complexe le plus important du cuivre Cu<sup>II</sup>, ce dernier est lié au chitosane par un groupe NH<sub>2</sub> et un groupe OH<sup>-</sup> ou H<sub>2</sub>O et les deux autres sites sont occupés par des groupes OH. [122]

## Résultats et discussion



**Figure VI. 19** : Effet du pH de la solution sur l'élimination du Méthylène bleu (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S).



**Figure VI. 19** : Effet du pH de la solution sur l'élimination du vert brillant (C<sub>27</sub>H<sub>37</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S)

Pour des pH inférieur à 7 l'enlèvement des colorants montre une augmentation importante. Étant donné que les groupes fonctionnels des deux colorants sont des acides anioniques, ils libèrent des charges négatives lorsqu'ils sont dissous dans l'eau.

**Domard et al. [35]** confirment que pour un pH de 4, 90% des fonctions NH<sub>2</sub> de la surface du chitosane sont protonés, et progressivement réduite à environ 50% à un pH 6. Par conséquent, les charges positives sur la surface de chitosane diminuent considérablement lorsque le pH de la solution augmente, comme tout autres polymères cationiques le chitosane

## Résultats et discussion

agit dans une plage restreinte de pH [131], de sorte a contribué à la neutralisation de charge du chitosane pour déstabiliser les particules devient moins importante si le pH augmente. Les propriétés du chitosane, y compris son comportement cationique et le poids moléculaire, peuvent être utilisés à la fois pour la neutralisation de charge (effet coagulant pour les composés anioniques) et de piégeage des particules (floculation). En outre, sur la base de l'observation, le chitosane produit par floc apparaît rapidement à un pH de 5 avec des formes de taille importante.

### VI.3.1.3. Effet du pH de la solution polymère

L'étude du pH est essentielle de déterminer la condition de pH optimale d'un système de traitement. Le pH n'affectera pas seulement la stabilisation de la suspension, mais affecte également la charge de surface du coagulant.

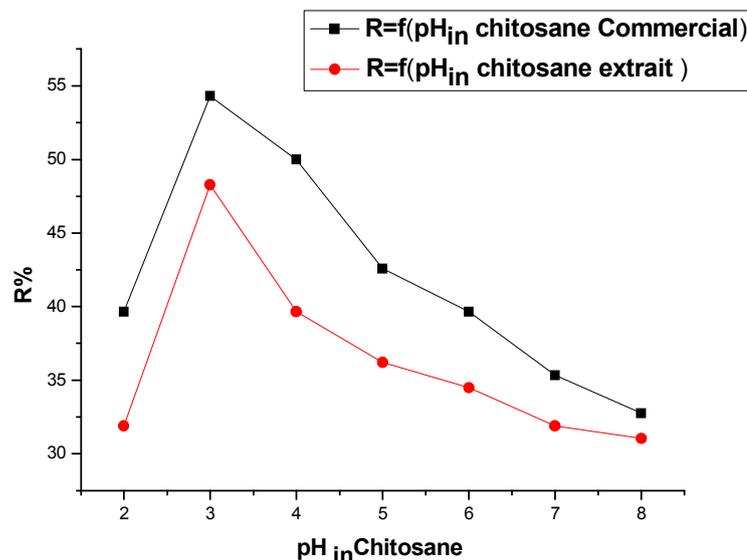


Figure VI. 19 : Effet pH de la solution polymère sur l'élimination du cuivre

L'étude a été réalisée en ajustant le pH entre 2 et 8, en utilisant la dose optimale des deux types de chitosane comme coagulant, soit 1mg/l et 10m g /l de cuivre.

À pH égal à 3 le chitosane montre un taux d'enlèvement important. En solution acide, le chitosane se dissout par protonation des groupes amine présents sur la macromolécule[38].

A ce pH le chitosane porte de nombreuses charges positives, ainsi il se comporte comme un polycationique de forte densité de charge[132]

## Résultats et discussion

Les poly-électrolytes agissent comme aides coagulant dans le traitement de l'eau; ils peuvent également être utilisés en tant que coagulant primaire. Il est donc un bon agent de coagulation et un bon agent de floculation. Il peut interagir avec des molécules chargées négativement (par exemple acide gras, protéines ...) et forme ainsi des complexes polyanion-polycation.

Les résultats obtenus dans cette partie confirment que le mécanisme impliqué dans la coagulation-floculation des systèmes : cuivre/chitosane, bleu de méthyle/chitosane et méthylène violet /chitosane, est en majeure partie une adsorption par formation des liaisons de coordinations entre les groupements aminés ( $-NH_2$ ) du chitosane et le cation métallique ainsi les charges portés sur la chaîne des colorants [46], de sorte que les pKa des chitosanes utilisés sont 6.5 et 6 pour le chitosane commercial et chitosane extrait respectivement.

### VI.3.1.4. Effet du temps de contact

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

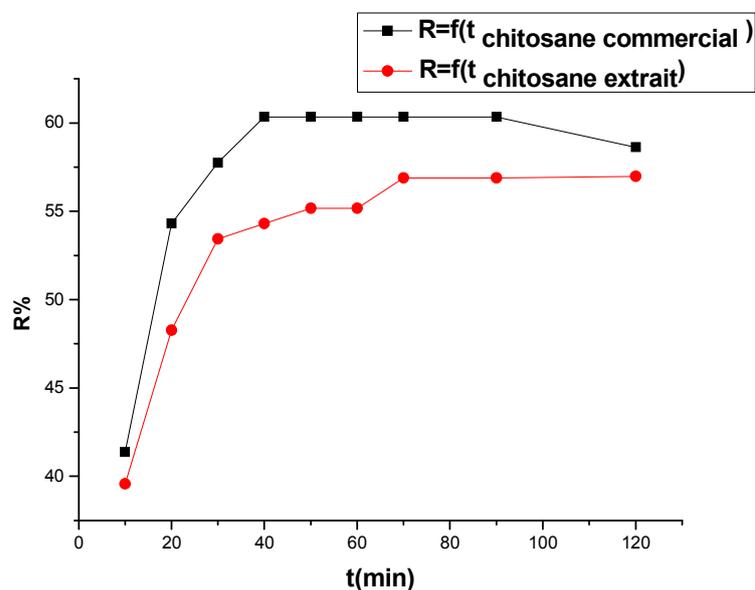


Figure VI. 20 : Effet de temps de contact sur l'élimination du cuivre

Le temps d'agitation joue un rôle important sur la formation des floccs et leur croissance. au cours de cette période le polymère se disperse dans tout le milieu et s'adsorbe sur les surfaces des particules colloïdales par un pontage interarticulaire ou neutralisation de charge. En outre,

## Résultats et discussion

un temps de mélange plus élevé conduira à une augmentation des floccs jusqu'à l'équilibre au-delà on observe la rupture de floccs, par conséquent, diminution du taux de floculation, si le temps de mélange est trop long, les chaînes ont tendance à être briser et de limiter la taille des floccs formés. D'autre part, si le temps de mélange est trop court, les collisions entre les flocculant et les colloïdes ne sont pas efficaces pour leur permettre à précipiter.

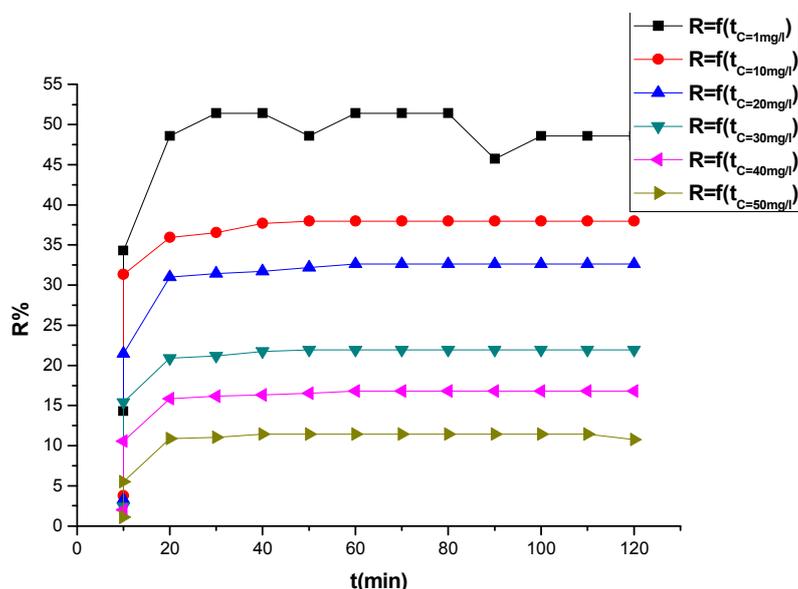


Figure VI. 21 : Effet du temps de contact sur l'élimination du Méthylène bleu ( $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ) par le chitosane commercial

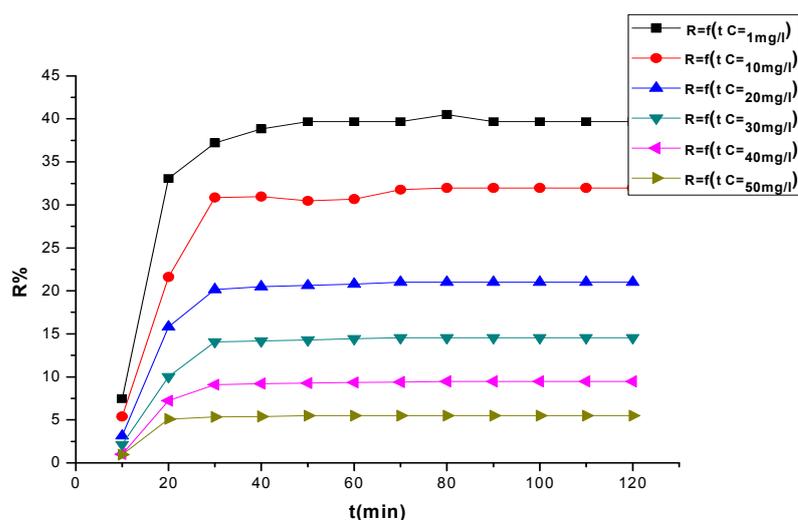


Figure VI. 22 : Effet du temps de contact sur l'élimination du Méthylène bleu ( $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ) par le chitosane extrait.

## Résultats et discussion

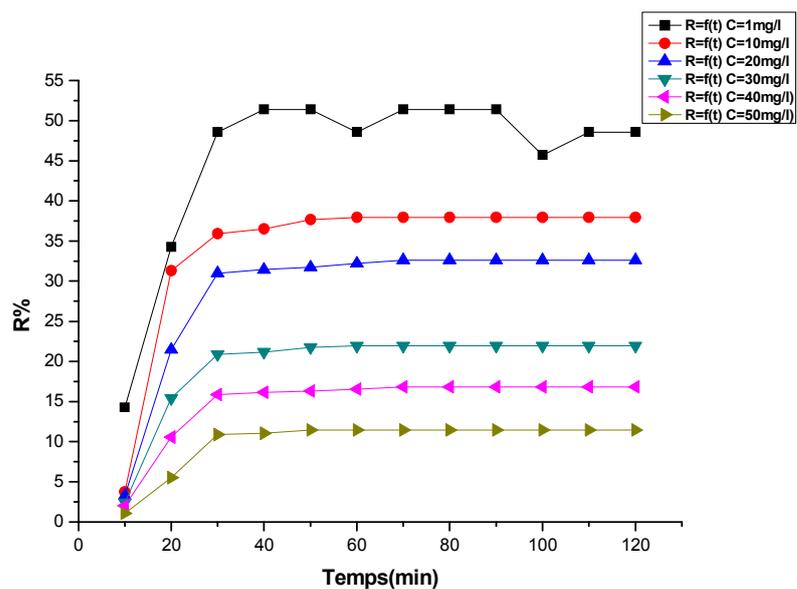


Figure VI. 23 : Effet du temps de contact sur l'élimination du vert brillant ( $C_{27}H_{37}N_2O_4S$ ) par le chitosane commercial.

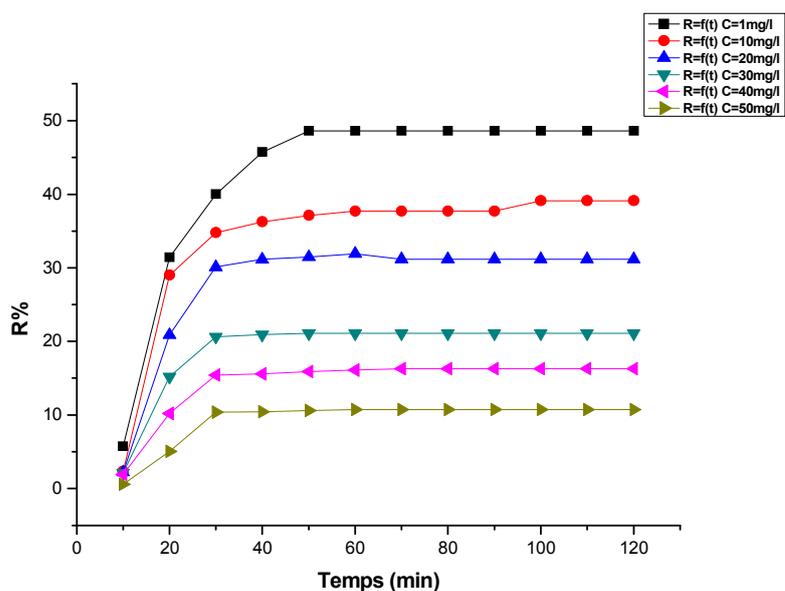
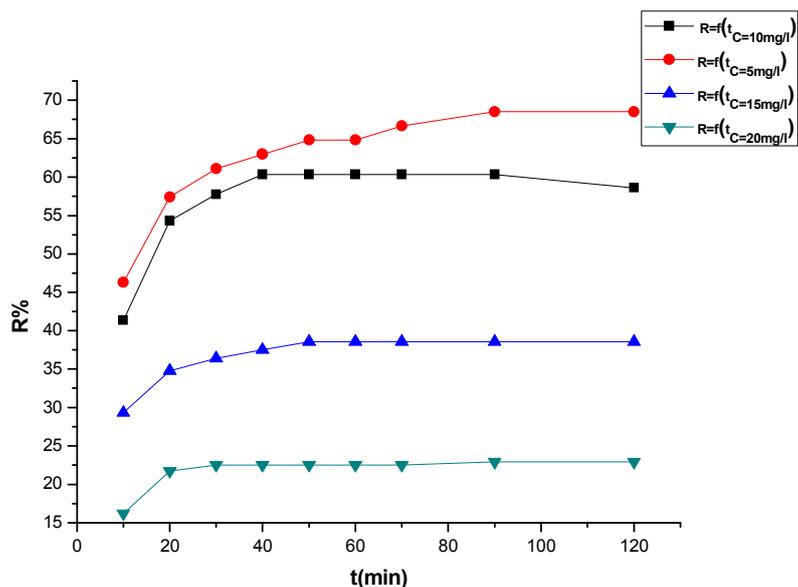


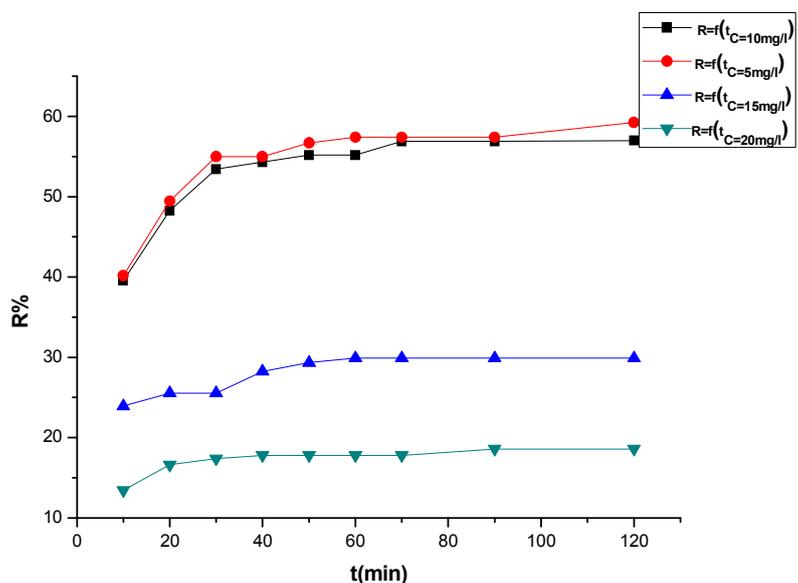
Figure VI. 23 : Effet du temps de contact sur l'élimination du vert brillant ( $C_{27}H_{37}N_2O_4S$ ) par le chitosane extrait.

Pour les conditions opératoires utilisées dans cette étude nous avons trouvé le temps d'agitation optimal égale à 20 mn pour chaque concentration des différents éléments étudiés.

### VI.3.1.5. Effet de concentration initiale des substances



**Figure VI. 24 :** Effet de concentration initiale du cuivre sur la coagulation par le chitosane commercial

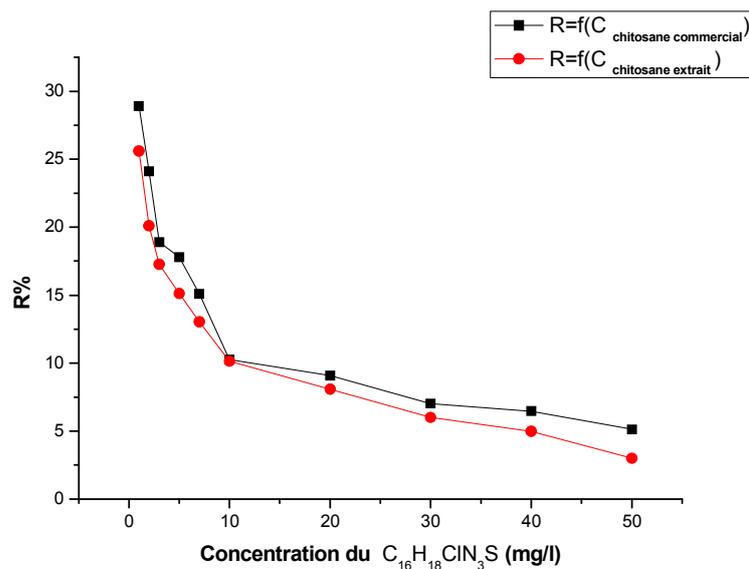


**Figure VI. 24 :** Effet de concentration initiale du cuivre sur la coagulation par le chitosane extrait

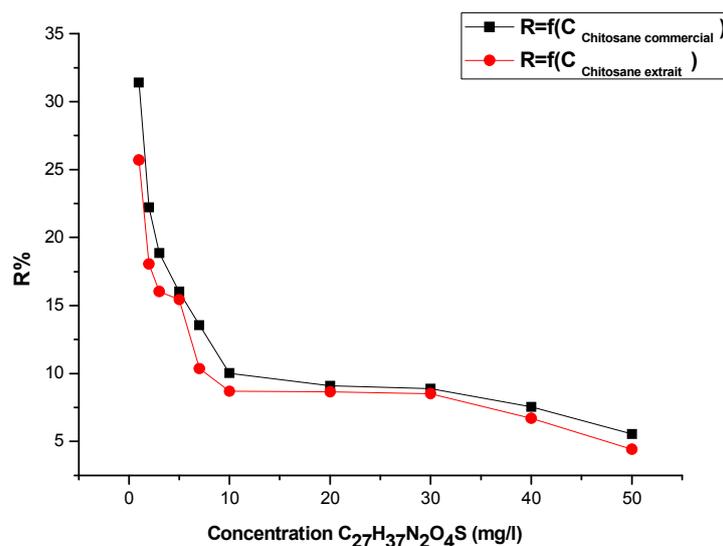
Les résultats de ces essais ont donc permis d'observer l'effet de la variation de la concentration initiale en cuivre sur l'efficacité du procédé.

Les figures ci-dessus montrent qu'au fil de l'augmentation de la concentration en cuivre dans la solution suggère une baisse de l'efficacité d'élimination.

## Résultats et discussion



**Figure VI. 25 :** Effet de concentration initiale en méthylène bleu ( $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ) sur la coagulation.



**Figure VI. 26:** Effet de concentration initiale en du vert brillant ( $C_{27}H_{37}N_2O_4S$ ) sur la coagulation.

Effet de la concentration initiale de colorant sur les performances du procédé a été étudié dans des conditions optimales ( $pH = 3$  et  $10 \text{ mg/l}$  du chitosane). Les résultats sont présentés dans les figures VI.25 et VI.26.

On remarque qu'avec l'augmentation de la concentration initiale de colorants, le taux de réduction diminue.

## Résultats et discussion

---

L'efficacité d'élimination est légèrement élevée pour des concentrations inférieures à 10mg/l, suivie d'une diminution pour des concentrations supérieures à 10 mg/l jusqu'à des taux d'éliminations inférieurs à 5% .

Sachant que le mécanisme impliqué dans la coagulation-floculation des systèmes : cuivre/chitosane, méthylène bleu /chitosane et vert brillant /chitosane, est en majeure partie une adsorption par formation des liaisons de coordinations entre les charges présentes dans le système, et le chitosane est sous forme d'un poly-électrolyte dans les conditions choisies, alors la diminution du taux d'élimination en fonction de la concentration des substances revient essentiellement à la neutralisation des charges présentes le long de la chaîne du polymère et sa saturation complète pour des concentrations élevées.

En termes d'application du procédé, il serait donc judicieux de pouvoir ajuster le dosage du coagulant et floculant proportionnellement à la quantité de cuivre et colorants contenue dans l'effluent à traiter.

## Introduction générale

---

Depuis quelques années les polymères organiques naturels présentent un intérêt particulier par rapport aux autres polymères dans la mesure où ils n'induisent aucun danger pour la santé humaine contrairement aux produits synthétiques, pour lesquels des doutes ont été émis quant à leur toxicité. Parmi ces bio-polymère apparait le chitosane comme un des plus importants, dont il a fait objet de nombreuses études et brevets.

Principal dérivé de la chitine qui est constituant majoritaire des carapaces de crustacés (17 à 33%), des os de seiche et des plumes de calmars aussi présente dans la cuticule des insectes, dans les champignons ...[1], son utilisation est donc un enjeu économique et écologique important, dont la production des crustacés marins augmente de plus de plusieurs millions de tonnes chaque année.

Sa grande capacité à complexer et à fixer une large gamme de polluants environnementaux (MES, ions métalliques, molécules organiques et microorganismes), lui confère une importance élevée pour le traitement des eaux par adsorption, coagulation et encore le dessalement par ultrafiltration.

Un certain nombre de procédés tels que : l'adsorption, les procédés à membrane, la dégradation photocatalytique et des méthodes biologique, ont généralement été utilisés pour l'élimination des polluants toxiques à partir des eaux. Cependant, le processus de coagulation est considéré comme la méthode la plus efficace et la plus économique . [2]

Les propriétés physico-chimiques du chitosane ont été étudiés pour ça capacité coagulante remarquable dont il s'est avéré un coagulant et aide-coagulant très performant qui résulte en effet de la combinaison naturelle du biopolymère avec une matrice minérale (chitosane/ calcaire).

Son origine naturelle fait de lui un agent coagulant économique et écologique vu sa biodisponibilité, biocompatibilité et sa non toxicité et génère moins de boues que dans le cas de l'alun, qui seront par la suite utilisés comme amendement organique sans aucun risque.

Dans cette présente étude on se base principalement sur l'extraction de la chitine et sa transformation en chitosane à partir des carapaces de crevettes de la côte algérienne, puis une caractérisation qualitative du chitosane par différentes méthodes qui sera par la suite comparé aux caractéristiques d'un chitosane commercial (Sigma).

## Introduction générale

---

La deuxième partie du travail consiste à étudier la pertinence de l'utilisation du chitosane dans la coagulation-floculation comme coagulant primaire de cations métalliques cas du cuivre et de colorants organiques (Bleu de méthyle et vert brillant ).

Ce manuscrit regroupe deux grandes parties :

Une partie théorique contient deux chapitres :

- ❖ Chitine et chitosane : définition, source, Procédés d'obtention du chitosane à partir de la chitine, Propriétés biologique et physico-chimiques du chitosane, Les applications de la chitine et du chitosane, et en fin Application du chitosane dans le traitement des eaux.
- ❖ Coagulation et floculation : Coagulants , Flocculant , la coagulation-floculation par le chitosane , Comparaison de La coagulation avec le chitosane et sels de métaux , Etat des recherches sur l'utilisation du chitosane pour le traitement des eaux , Le cuivre dans l'eau ,Traitement d'élimination du cuivre dans les eaux , Mécanismes d'enlèvement du cuivre par le chitosane , Les colorants , Traitement d'élimination des colorants dans les eaux , Coagulation/floculation des colorants

Une partie théorique est organisée en deux autres chapitres :

- ❖ Les matériels et méthodes utilisés pour la réalisation des différentes expériences.
- ❖ Les résultats des expériences accompagnés avec des explications et discussions.

Et en fin, une conclusion générale contient un avis scientifique sur tous les résultats obtenus ou cours de ce travail.

## Les références bibliographiques

---

- [1] Ifremer. Aout 2010 .Fiche réalisée pour Bibliomer <http://www.bibliomer.com/>
- [2] Grégorio Crini et Pierre-Marie Badot. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. (2007). Préface d'Antoine Montiel (AFSSA). Presses universitaires de Franche-Comté.
- [3] Grégorio Crini, Pierre-Marie Badot et Eric Guibal Préface de George A.F.Roberts . La chitine et chitosane du biopolymère à l'application. (2007). Préface de George A.F.Roberts . Presses universitaires de Franche-Comté.
- [4] R. M. Akila, Fermentative production of fungal Chitosan, à versatile biopolymer (perspectives and its applications). (2014). Pelagia Research Library Advances in Applied Science Research, 5(4), 157-170.
- [5] M. R. Thatte. Synthesis and antibacterial assessment of water-soluble hydrophobic chitosan derivatives bearing quaternary ammonium functionality. Degree of Doctor of Philosophy. (2004). India.
- [6] E. Caroline Jones: encyclopedia of polymer research (2 volume set). Nova Science Publishers. New York.
- [7] Pradip Kumar Dutta, oydeep Dutta and V S Tripathi. Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications. (2004). Journal of scientific & Industrial Teseach, 63, 20-31.
- [8] Wassila Arbia1, Leila Arbia1, Lydia Adour, and Abdeltif Amrane. Chitin Extraction from Crustacean Shells Using Biological Methods. (2013). European University of Brittany, 51 (1), 12–25.
- [9] seung-wookseo. depolymerization and decolorization of chitosan by ozone treatment, b.sThèse de magistère . (2006). chung-ang university.
- [10] R.Khaled. Mohamed. Biocomposite Materials. (2012). Additional information is available at the end of the chapter, 10, 114-145.
- [11] Bunty Chanu Irom, K Kavitha, M Rupeshkumar, and SD Jagadeesh Singh. Applications of Natural Polymer Chitosan and Chitosan Derivatives in Drug Delivery. (2012). Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, 3 Issue 4, 309-317.
- [12] K Jadarsh, Dr. G Madhu. A Comparative Study on Metal Adsorption Properties of Different Forms of Chitosan. (2014). International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology, 3, Issue 2, 9609-9617.

## Les références bibliographiques

---

- [13] Esam Abdulkader El-Hefian, Mohamed Mahmoud Nasef and Abdul Hamid Yahaya .Chitosan-Based Polymer Blends: Current Status and Applications. Department of Chemistry, University of Malaya.36, No 1, 11-27.
- [14]Nitar Nwe, Tetsuya Furuike and Hiroshi Tamura. Production of Fungal Chitosan by Enzymatic Method and Applications in Plant Tissue Culture and Tissue Engineering: 11 Years of Our Progress, Present Situation and Future Prospects. (2010). Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University, 7,135-162.
- [15]Aiman Omar Mahmoud Abbas. Chitosan for biomedical applications. These de doctorat. (2010). University of Iowa.
- [16] Keisuke Kurita. Controlled fonctionalization of the polysaccharide chitin. (2001). Trace Tennessee Research and Creative Exchange, 8, 1921-1971.
- [17] M. Khorrami, G. D. Najafpour, ,H. Younesi, and M. N. Hosseinpoura . Production of Chitin andChitosan from Shrimp Shell in Batch Culture of Lactobacillus plantarum. (2012). Progress in polymer science, 31, 217–223.
- [18]A.Riccardo, A. Muzzarelli, Mohamad El Mehtedi and Monica Mattioli-Belmonte: Emerging Biomedical Applications of Nano-Chitins and Nano-Chitosans Obtained via Advanced Eco-Friendly Technologies from Marine Resources. (2014). Marine drugs, 12, 5468-5502.
- [19] sun-ok fernandez-kim. Physicochemical and functional properties of crawfish chitosan as affected by different processing protocols. These de magistère. (2004).B.S., Seoul National University.
- [20]Islem Younes, OlfaGhorbel-Bellaaja, Rim Nasria, MoncefChaabounib, Marguerite Rinaudoc,d,MoncefNasria .Chitin and chitosan preparation from shrimp shells using optimized enzymaticDeproteinization .(2012). ProcessBiochemistry, 47, 2032–2039.
- [21]N.E.Suyatma. Développement de films biodégradable à base de chitosane : études du mélange /PLA, de la planification et de la comptabilisation .Thèse de doctorat. (2006). université de Reins-Champagne Ardenne école doctorale, science exactes et biologie
- [22]Olfa Ghorbel-Bellaaj,Mourad Jridi, Hayet Ben Khaled, Kemel Jellouli et Moncef Nasri .Bioconversion of shrimp shell waste for the production of antioxidant and chitosan used as fruit juice clarifier.(2012). International Journal of Food Science and Technology. 10.1111, 1365-2621.
- [23] A.L. Debbaudt, M.L. Ferreira, M.E. Gschaidner. Theoretical and experimental study of M2 adsorption on biopolymers III, Comparative kinetic pattern of Pb, Hg and Cd.(2004). Carbohydrate Polymers, 56, 321–332.

## Les références bibliographiques

---

- [24] Ravidiva karan . Application of chitosan and pass for the removal of turbidity and colour from water. Doctor of philosophy. (2002). School of environmental studies Cochin university of science and technology kochi.
- [25] Farid ZEMOUL .Etudes des propriétés physico Mécaniques et thermiques d'un blendchitosane /PVA vieilli par rayon UV. Mémoire de magistère. (2009).Boumerdes.
- [26] J. Brugnerottoa, J. Lizardib, F.M. Goycooleab, W. Arguëlles-Monalc, J. DesbriéÁresa, M. Rinaudoa. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. (2001) .Polymer, 42,3569-3580.
- [27]S Milind. Inamdar. Studies on applications of chitosan anssynthesizad chitosan derivatives in textile processing. Thèse de doctorat. (2014). University of Baroda.
- [28]OGyliene,ONivinskiene, T Vengris, Sorption of tartrate, citrate, and EDTA onto. Chitosan and its regeneration applying electrolysis.(2008). Carbohyd. Res, 343,1324–1332.
- [29]Inmaculada Aranaz, Marian Mengibar, Ruth Harris, Inés Paños, Beatriz Miralles, Niuris Acosta, Gemma Galed and ÁngelesHeras. Functional Characterization of Chitin and Chitosan. (2009). CurrentChemicalBiology, 3, 203-230.
- [30] Clara CHAOUAT. Conception de nouveaux systèmes de formulation d'actifs dépigmentants, en vue de leur utilisation par voie cutanée. Thèse de doctorat. (2013). Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- [31]O.P.Sahu;P.K.Chaudhari . Review on chemical treatment of industrial wastewater. (2013). Rights reserved, 17 (2), 241-257.
- [32] R .A.A Muzzarelli. Chitosan-based dietary doods .Carbonhry. (1996).Polym, 29,309-316.
- [33]M Jalal Zohuriaan-Mehr. Advances in Chitin and Chitosan Modification through Graft Copolymerization. (2005) .Iranian Polymer Journal, 14 (3), 235-265.
- [34] T.S Trung C.H Ng, W.F.Stevens. Characterization of decrystallizedchitosane and ils application in biosorption of textile dyes. (2003) .Biotechnol .Lett, 25, 1185-1190.
- [35]CChatelet, O Damour and ADomard. Influence of the degree of acetylation on some Biological properties of chitosan Films.(2001). Biomater, 22, 261-268.

## Les références bibliographiques

---

- [36] T. A Khan, K. K Peh. Mechanical bioadhesive strength and biological evaluation of chitosan films for wound dressing. *Journal of Pharmaceutical and Pharmaceutical Science*. (2000). H. S., 3(3), 3003–3371.
- [37] M. Rinaudo, M. Milas and Pham Le Dung, Characterisation of chitosan. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion. (1993) *Int. J. Biol. Macromol*, 15, 112-321.
- [38] Benali Ahmed. Préparation des composites argile-chitosane, application à la rétention des colorants, Thèse de magistère. (2013). université abou-bakrbelkaid – Tlemcen.
- [39] Eko Prasetyo Kuncoro. Contribution à l'étude de la récupération du mercure par couplage complexation-ultrafiltration. Utilisation du chitosane et de la PEI comme macroligands. Thèse de doctorat. (2005). l'université de Jean Monnet de Saint Etienne .
- [40] Bruno Sarmiento, M Francisco Goycoolea, Alejandro Sosnik, and José das Neves. Chitosan and Chitosan Derivatives for Biological Applications: Chemistry and Functionalization . (2011). *Progress in polymer science*, 10, 156-234.
- [41] AE. El-hefian and A. H. Yahaya. Rheological study of chitosan and its blends: An overview. (2010). *Maejo Int. J. Sci. Technol*, 4(02), 210-220.
- [42] Marie Fabritius. Formation d'hydrogels et reticulation chimique de polymers (chitosane et PAH). (2004). *le MiDiFABs*, 2, 25-33.
- [43] Abdulhadi ALJAWISH : Fonctionnalisation enzymatique du chitosane par des composés phénoliques : évaluation des propriétés biologiques et physico-chimiques de ces nouveaux Biopolymères. These de doctorat. (2013). De L'université De Lorraine.
- [44] S Silva Júnior, NP Stamford, MAB Lima, TMS Arnaud, MMPintado, Sarmiento, and BF. Characterization and inhibitory activity of chitosan on hyphae growth and morphology of *Botrytis cinerea* plant pathogen. (2014). *International Journal of Applied Research in Natural Products*, 7 (4), 31-38.
- [45] SMakahlia. le complexe chitosane –cuivre : synthèse, caractérisation et étude de l'effet de sa structure sur son activité antibactérienne. Mémoire de magister. (2007). Université de Saad Dahleb de Blida.
- [46] G Crini, P Badot et E Guibal. Chitine et Chitosane Du biopolymère à l'application. (2007). ISND 978-2-84867-197-0.
- [47] Mohammed Aider. Étude de la mobilité électrophorétique des oligomères de chitosane et leur fractionnement par électrodialyse avec membrane d'ultrafiltration (eduf). Pour l'obtention du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D). (2007). universités laval québec.

## Les références bibliographiques

---

- [48] C Grégorio, B Pierre-Marie. Application of chitosan, a natural amino polysaccharide, For dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies.(2007).Prog.Polym. Sci ,34 ,123-236.
- [49]BENOSMAN née BENGRINE Asma. Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite.Diplôme de magistère.(2011). Université Abou BekrBelkaid – Tlemcen.
- [50]L .Dambies, T .Vincent, E.Guibal. Traitement of arsenic-containing solutions using chitosan derivatives: uptake mechanism and sorption performances. (2002) Water Research, 35, 15, 3699- 3710
- [51]WH Cheung, Ng JCY., McKay G. Kinetic analysis of the sorption of copper (II) ions on chitosan. (2003). Journal of Chemical Technology and Biotechnology.78, 5, 526- 571.
- [52]ABurke,EYilmaz,NHasirci, O Yilmaz. Iron (III) ion removal from through adsorption on chitosan. (2002). Journal of Applied Polymer Science, 84, 6, 1185- 1192
- [53]R.Divakran, V.N SivasankaraPillali. Mechanism of kaolinite and titanium dioxide flocculation using chitosan- assistance by fulvic acids. (2004). Water Research. 38, 8, 2135- 2143
- [54]J.Choog,W.H.Holl. Chemical modification of chitosan and equilibrium study for mercury ion removal. (2003).37, 19, 4770- 4780.
- [55] D.N.S. Hon, L.-G Tang. Chelation of chitosan derivatives with zinc ions.(2000). Journal of AppliedPolymerScience. 77,10, 2246- 2253.
- [56]M .Barbeau. Optimisation de l'enlèvement du phosphore des eaux usées à l'aide de solutions de chitosane,(2001). Mémoire de Maitrise en Science Appliquées, Département Génie Civil, Université de Sherbrooke, Canada.
- [57]M .ZeljkoIlic. Utilisation du chitosane pour le traitement des eaux de consommation,Mémoire de Maitrise en Science Appliquées.(1996). DépartementGénie Civil, Université de Sherbrooke, Canada
- [58]bourke, mr.gerrycarty, mr.gerardo'leary, dr. matt crowe and mr.darragh page. Water treatment manuals, coagulation, flocculation & clarification. (2002). Environmental Protection Agency. Johnstown Castle Estate.
- [59]balaskaadel. Traitement de l'eau usée de la laiterie edoughAnnaba par des procédés physicochimiques et biologiques. Mémoire présente en vue de l'obtention du diplôme de magister. (2005). Université Badji Mokhtar Annaba.

## Les références bibliographiques

---

- [60] Tridib Tripathy<sup>1</sup> and Bhudeb Ranjan De Narajole Raj College, Narajole, PaschimMedinipur. Flocculation: A New Way to Treat the Waste Water. (2006). Journal of Physical Sciences, 10, 93 – 127.
- [61] KHALFAOUI AMEL Épouse DERBAL. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur de Matériaux Naturels : Application aux Peaux d'Orange et de Banane. Doctorat en sciences en génie des procédés. (2012). université Mentouri de Constantine.
- [62] Parastoo Pourrezaei, PrzemyszawDrzewicz, Yingnan Wang, et al ..., The Impact of Metallic Coagulants on the Removal of Organic Compounds from Oil Sands Process-Affected Water.(2011). Environ. Sci. Technol, 45, 8452–8459.
- [63] R.F. Olanrewaju, S.A. Muyibi, T.O. Salawudeen and A. M. Aibinu. An Intelligent Modeling of Coagulant Dosing System for Water Treatment Plants based on Artificial Neural Network.(2012). Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 6(1) ,93-99.
- [64] Degrémont. Mémento technique de l'eau, tome 1 et 2. (1989) .Edition du Cinquantenaire, Rueil-Malmaison, France.
- [65] Des jardins christain. Simulation et étude en laboratoire de la floculation lestée à l'aide d'une procédure modifiée de jar test. Mémoire présente en de l'obtention du diplôme de maîtrise ès sciences appliquées. (1999). Université de Montréal.
- [66] J.Crittenden, ed .John Willey & sons, Inc., Hoboken. Water treatment: principales and desing. (2005). N MWH J, 1948.
- [67] L.Braulet A. Leader, (2001) les coagulants chimiques pour 2 etangs de ferme, (Administration du Rétablissement Agricole des Prairies), Direction général d'agriculture et Agroalimentaire Canada. (<http://www.agr.gc.ca/pfra/water.f.htm>. consulté le 7/12/2006).
- [68] S.Murcott, D.R.F. harleman , MIT jar tests of Massachusetts reservoir water using the naturel polymer chitosan with bentonite (Massachusetts Institute of technilgy ).(1993). Technical report, National Technical Information Service, Cambridge.
- [69] T. Patrick ,Spicer and E. Sotiris. F'ratsinis. Coagulation and Fragmentation: Universal Steady-State Particle-Size Distribution. (1996). AIChE Journal, 42, No 6, 1612-1876.
- [70] M'TIR Mohamed. Utilisation des Techniques Electriques dans le Traitement des Emulsions Hydrocarbures /Eau. Thèse de doctorat en génie des procédés. (2009). Université M'hamed BOUGARA –Boumerdès.
- [71] Inoussa ZONGO .étude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation : application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie. Thèse pour obtenir docteur de l'INPL. (2009). école doctorale rpee d'Ouagadougou.

## Les références bibliographiques

---

- [72] E. Adler, (2003) Le mémento de l'eau potable en France, Environnement et technique, hors-série n°8, février 2003.
- [73] C. Cardot. Les traitements de l'eau, Procédés physico-chimique et biologiques, cours et problèmes résolus. (1999). Editions Ellipses.
- [74] L. Nukiwe., S.I. Ibeneme, C.E. Duru, B.N. Okolue, G.O., Onyedika, C.A. Nweze. Chemical and Electro-coagulation Techniques in Coagulation-Flocculation in Water and Wastewater Treatment- A Review. (2014). Journal of Advances in Chemistry, 9, No. 3 1989-2347.
- [75] Degremont. Mémento technique de l'eau Tome 1 et 2. (2005). Dixième Edition, Rueil-Malmaison, France.
- [76] R.S. Al-Khalili, J.P. Sutherland, G.K. Folkard, Filtration with a natural coagulant. (1997), 23rd Water, Engineering and Development Center (WEDC) Conference, Durban, South Africa. 143-145.
- [77] Dewey W. Hunter, Micheal Heard, Ph, and Karin Baron, MSPH. The positive impact polymers on sediment treatment and handling.
- [78] Polina Pilipenko. Cationic polyelectrolytes as primary coagulants for municipal wastewater treatment. Thèse de doctorat. (2007). Université de Trondheim.
- [79] Marcela Borovičková. Chitosan - a new type of polymer coagulant. (2005). Brno University of Technology, Purkyňova 118, 602 00 Brno.
- [80] Mina Zitouni. Sélection et caractérisation d'une nouvelle chitosane thermostable. Thèse présentée au Département de biologie en vue de l'obtention du grade de docteur ès sciences. (2013). Sherbrooke, Québec, Canada.
- [81] Rolando Fabris, Chris Chow, Thuy Tran, Stephen Gray and Mary Drikas. Development of Combined Treatment Processes for the Removal of Recalcitrant Organic Matter. (2008). Research Report, 38, 123-867.
- [82] Akshaya Kumar Verma, Rajesh Roshan Dash, Puspendu Bhunia. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. (2012). Journal of Environmental Management, 93, 154-168.
- [83] Isabelle BAUDIN, Angélique FABRE. Optimisation des procédés de Clarification : Utilisation des polymères cationiques. (2006). Etude financée par l'Agence de l'Eau Seine Normandie.
- [84] Sonia Kata, Queen's University. Chitosan as a Consolidant for Fragile Silk. (2013). Kata, ANAGPIC, 1-40.
- [85] Agata Szyguła, Eric Guibal, Mariá Arin̄o Palacín, Montserrat Ruiz, Ana Maria Sastre. Removal of an anionic dye (Acid Blue 92) by coagulation–flocculation using chitosan. (2009). Journal of Environmental Management, 90, 2979–2986.

## Les références bibliographiques

---

- [86] Gre'gorioCrini, Pierre-Marie Badot. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using Batch studies: A review of recent literature. (2008) .Prog. Polym, 33, 399–447.
- [87] Irene w .Yu .Bench. Scale Study of Chemically Enhanced Primary Treatment in Brazil. Thèse de magistère. (2000). Cornelluniversity
- [88] ayadibrahim. Caractérisation et choix d'un schéma de traitement du minerai cuivre-fer de douamis (ouenza). MémoirePrésentée en vue de l'obtention du diplôme de MAGISTER en MINES. (2009/2010). UniversiteBadjiMokhtar Annaba.
- [89] Robert U. Ayres and Leslie W. Ayres. The life cycle of copper, its co-products and byproducts.(2002) Mining, Minerals and Sustainable Development, 24,115-432.
- [90] J.-M. BRIGNON, L. MALHERBE, S. SOLEILLE. Les substances dangereuses Prioritaires de la directive cadre sur l'eau Fiches de données technico-économiques Rapport final. (2005). INERIS DRC\_MECO\_2004\_59520/rapport substances.
- [91] Charles Kafui Dotse. Assessing Commercial Organic and Conventionally Grown Vegetables by Monitoring Selected Heavy Metals Found in Them.(2010). A thesis presented to the faculty of the Department of Chemistry East Tennessee State University.
- [92] Yves BADÉ. Cuivrage. Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques M 1 605 – 2.
- [93] ch. bazin, j. méhu - poldeninsavalor. Meilleures pratiques d'analyse de polluants cibles dans des matrices solides complexes (déchets, sols et matériaux pollues). (2004) .record. etude , 03-0130/1 ,324-463.
- [94] e. foto, j. malenguinza, b. nguerekossi, abdelbougriet, barbaralalouche, n. poumaye, j. mabingui, m. wartel, a. montiel. Séminaire International sur l'Hydrogéologie et l'Environnement. (2013). Ouargla.
- [95] p. c .singer, b. a .dempsey, j. a davis, k.pisarczyk, d. cornwell, d. j.dart, m. r .hoffman, c. p.huang, r. a. minear, b.robinson, w. sung, et t. l .theis,. (1988). A review of solid-solution interactions and implications for the control of trace organic materials in water treatment. J. Am. Water Works Assoc., m(1 O), 56.
- [96]J. A .DAVIS, (1984). Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter. Geochim. Cosmochim- Acta, 48,679.
- [97] E. L .STO. et D. F. KINCANNON, (1983). Contamination groundwater treatability-A case study, J. Am. Water Works Assoc., 75(6), 292.

## Les références bibliographiques

---

[98] CRC Press LLC. Francisco Delgado-Vargas, Octavio Paredes-López. Natural Colorants for Food and Nutraceutical Uses. (2003). United States of America.

[99] J Roussy, Philippe Chastellan, Maurice van Vooren and Eric Guibal. Treatment of ink-containing wastewater by coagulation/ flocculation using biopolymers. (2005). France, Water SA, 31,143-243.

[100] L. Chen, Jeremy. Investigation of Film Forming Properties of  $\beta$ -chitosan from Jumbo Squid Pens (*Dosidicus gigas*) and Improvement of Water Solubility of  $\beta$ -chitosan. These de magistère. (2012). Oregon State University.

[101] Yu Kun, Ho Jackie, Elizabeth Mc Candlish, Brian Buckley, Rajesh Patel, Zhoubo Li, Nina C. Shapley. Copper ion adsorption by chitosan nanoparticles and alginate microparticles for water purification applications. (2013). Contents lists available at SciVerse Science Direct. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 425, 31– 41.

[102] GUECHI El-Khamssa. Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par Des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût. Présentée en vue de l'obtention du diplôme de doctorat. (2013). Université Badji Mokhtar-Annaba.

[103] D. POKHEL, T. VIRARAGHAVAN. Treatment of pulp and paper mill wastewater: a review. (2004). Science of the Total Environment, 333, p37-58.

[104] ARSLAN I., BALCIOGLU I A., BAHNEMANN D W. Appl Catal, B-Environ (2000). 26, 193-206.

[105] R. ENRIQUEZ, P. PICHAT, (2001). Langmuir 17, 6132-6137.

[106] Agata Szyguła, Eric Guibal, Mari'a Arin'o Palaci'n, Montserrat Ruiz, Ana Maria Sastre. Removal of an anionic dye (Acid Blue 92) by coagulation–flocculation using chitosan. (2009). Journal of Environmental Management, 90, 2979–2986

[107] Akshaya Kumar Verma, Rajesh Roshan Dash, Puspendu Bhunia. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. (2012). Journal of Environmental Management 93, 154 – 168.

[108] J. Folch, M. Lees, Sloane Stanley GH: A simple method for the isolation and purification of total lipides from animal tissues. (1957). The Journal of biological chemistry, 226(1) .497-509.

[109] W.S.W. Ngah and S. Fatinathan: Adsorption of Cu (II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan-GLA beads and chitosan–alginate beads. (2008). Chemical Engineering journal, 143, 62-72.

[110] F.G. Pearson; Infrared spectra of crystalline polysaccharides. V. Chitin. (1960) Polymer Chemistry, 43(141):101-116.

## Les références bibliographiques

---

- [111] A. Tolimate, J. Desbrieres, M. Rhazi, A. Alagui, M. Vincendon. The influence of deacetylation process on the physicochemical characteristics of chitosan from squid chitin. (2000). *Polymer*, 41, 2463- 2469.
- [112] Renata Czechowska-Biskup, Diana Jarosińska, Bożena Rokita, Piotr Ułański, Janusz M. Rosiak. determination of degree of deacetylation of chitosan - comparison of methods. (2012). *Progress on Chemistry and Application of Chitin and Its*, XVII, 5-20.
- [113] François-Olivier Marquis-Duval. isolation et valorisation des constituants de la carapace de la crevette nordique. (2008) mémoire du grade de maître ès sciences (M. Se.). Université Laval
- [114] Kim S.-O-Fernandez. Physicochemical and functional properties of crawfish chitosan as affected by different processing protocols. Thesis of doctorat. (2004). Louisiana State University.
- [115] R. Mansencal, (1999). *Polymer Data handbook*, Ed. Oxford University Press. p.67.
- [116] H. Sashiwa, ; Y. Shigemasa, *et al.* Chemical modifications of chitosan. Part 5 - Homogeneous *N*, *O*-acylation of chitosan in dimethylsulfoxide with cyclic acid anhydrides. (2000). *Chemistry Letters*, 10, 1186-1187.
- [117] Y. W. Ch., J. Jang, C. R. Park et S. W. Ko. Preparation and Solubility in Acid and Water of Partially Deacetylated Chitins. (2000). *Biomacromolecules*, 1, 609-614].
- [118] Alain Binette. Transformations chimiques et développement de polyligands chiraux à partir du chitosane, un polysaccharide d'origine marine. (2008). Comme exigence partielle au programme de maîtrise en océanographie. Université du QUÉBEC.
- [119] Linda Payet. Viscoelasticité et structure de gels à base de chitosane - relations avec les propriétés diffusionnelles de macromolécules dans ces biogels. Obtenir le titre de docteur. (2005). Université Paris 7 – Denis Diderot.
- [120] L. Shaojie, S. Xuefeng, C. Deyong, C. Yiping et Y. Kangde. Preparation of water-soluble chitosan. (2003). *Journal of Applied Polymer Science*, 91. 6. 3497 - 3503
- [121] J. Roussy, M. V. Vooren, Dempsey B. A., Guibal. Influence of chitosane characteristics on the coagulation and the flocculation of bentonite suspensions. (2005). *Water Research*, 39, 3247-3258.
- [122] E. Asaad. Etude de processus de coagulation-flocculation du système montmorillonite-chitosane dans l'élimination de métaux de transition. (2006). thèse de maîtrise. Université du Québec.

## Les références bibliographiques

---

- [123]A .Callet. Administration orale d'insuline par double encapsulation : développement système nanoparticulaire par coacervation complexe insuline/chitosane .(2010) thèse de doctorat .Université de Strasbourg .
- [124]SAGGAI Sofiane. Réduction de l'évaporation des plans d'eau par les filmsmonomoléculaires en zones arides. Mémoire présenté pour obtention du diplôme demagister. 2008. UniversitéKasdiMerbah Ouargla.
- [125]E.S.Abdou, K.S.A .Nagy and M.Z .Elsabeeb: Extraction and characterization of chitin and chitosan from local sources .Bioresource technology 99(2008) 1359-1367.
- [126]Y .Zhang, C .Xue ,Y .Xue ,R.Gaoa and X .Zhang , Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosane by X-ray powder diffraction .Carbohydrate Research 340(2005) 1914-1917.
- [127]Phocas Ndikubwayo. Utilisation du chitosane et de l'alun dans le traitement des eaux potables. Mémoire de maitre en science appliquées. Sherbrooke,Canada.2007
- [128]C .Huyang et Y .Chen.Coagulation of colloïdal particccules in water by chitosane. Journal of chemical technology and biotechnology. 66.3.227-232. (1996).,
- [129]J. Roussy, M. V .Vooren, B. A .Dempsey, and E. Guibal, (2005). "Influence of Chitosan Characteristics on the Coagulation and the Flocculation of Bentonite Suspensions." *Water Research*. 39. 3247-3258.
- [130] R.S.Juang et H.JShao. Effet of pH on competitive adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) from water onto chitosan beads.(2002).Adsorption . 8.71-78.
- [131]Y.Hao,,X. H .Yang,J. Zhang, X. Hong, andX. L Ma., (2006). "Flocculation Sweeps a Nation." *Pollution Engineering*. 38. 12-13.
- [132]A.H .Mohd Ariffin , and P.Mohd Hafiz ,Pre-treatment of palm Oil Mill Effluent (Pome) :A comparison study chitosan and alum .(2007). Universiti Teknologi Malaysia master

## Annexe

**Tableau V.1.** Classement des crevettes Algérienne et leur taille minimale permise à la pêche

CLASSE	FAMILLE	NOM VERNACULAIRE	NOM SCIENTIFIQUE	TAILLE MINIMALE
C  R  U	Aristeidas	Crevette rouge	Aristeus antennarus	4
			Aristeomorpha foliacea	6
S   T	penaeidae	Crevette blanche	Parapenaeus Longirostris	2
		Crevette japonaise	Penaeus kerathurus	4
		Caromate	Penaeus karathurus	10
C	Nephropias	Hamard	Homarus gammarus	20
		Langoustine	Nephrops norvegicus	7
E	Palinuridae	Langouste rouge	Palinurus vulgaris	18
S	Squillodae	Squille	Squilla mantis	6

### V.2 . Détermination du poids moléculaire du chitosane

#### a - chitosane commercial

Concentration du chitosane commercial (g/dl)	0,01	0,02	0,03	0,04
Viscosité (dl /g)	1,5	1,61	1,71	1,81

#### b- chitosane extrait

Concentration du chitosane extrait (g/dl)	0,01	0,02	0,03	0,04
Viscosité (dl /g)	1,55	1,65	1,74	1,84

## Annexe

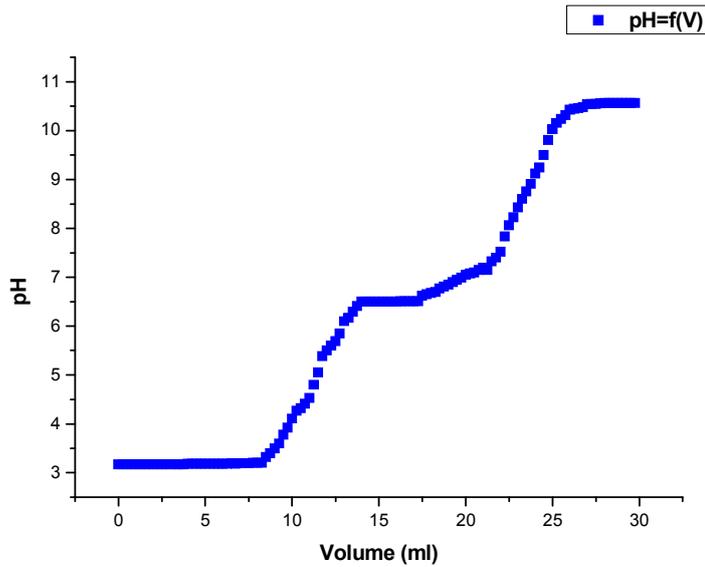


Figure V. 1 : Courbe du dosage potentiométrique du chitosane commercial

### V.3 .Détermination de la concentration de cuivre :

Déterminer la concentration du cuivre avec UV-visible

on prépare un ensemble de solutions de sulfate de cuivre ( $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ ) à partir d'une solution mère  $S_0$  de concentration  $C_0 = 20\text{mg/l}$ .

Encore on a utilisé des concentrations de 20 mg/l

Solutions	$S_0$	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_4$	$S_5$	$S_6$	$S_7$	$S_8$
C (mg/l)	20	15	13	11	10	7	5	4	3

A l'aide D'un spectrophotomètre on mesure l'absorbance A

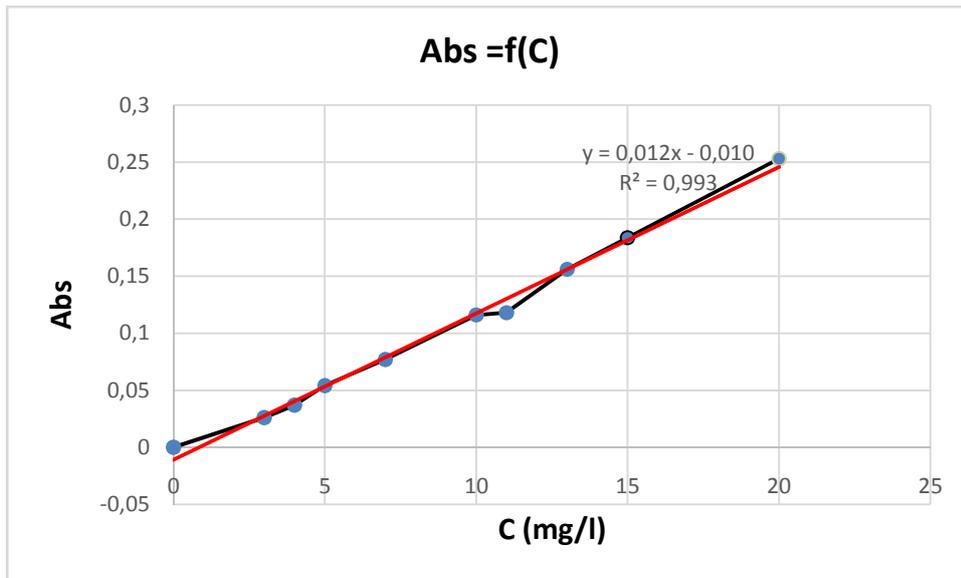
C(mg/l)	3	4	5	7	10	11	13	15	20
Abs	0,026	0,037	0,054	0,077	0,116	0,118	0,156	0,184	0,253

L'absorbance, notée Abs, est une grandeur qui caractérise la capacité d'une solution à absorber la lumière d'une certaine longueur d'onde, elle est sans unité et se mesure avec un spectrophotomètre.

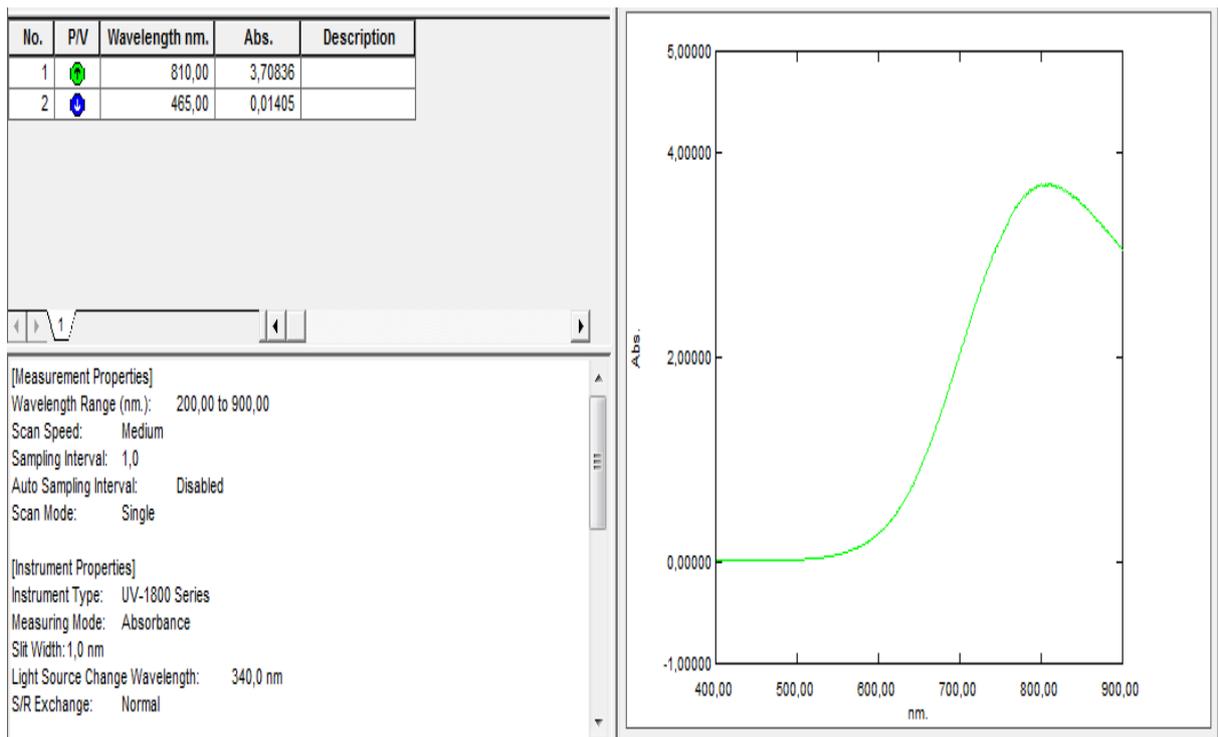
Pour des solutions suffisamment diluées en l'espèce chimique qui absorbe à la longueur d'onde choisie, la courbe d'étalonnage  $A = f(c)$  est une droite passant par l'origine.

L'absorbance est en effet proportionnelle à la concentration, c'est la loi de Beer-Lambert avec A sans unité, c en mg.

## Annexe



**Figure V.1** .La curbe d'étalonnage de sulfate de cuivre (CuSO<sub>4</sub>)

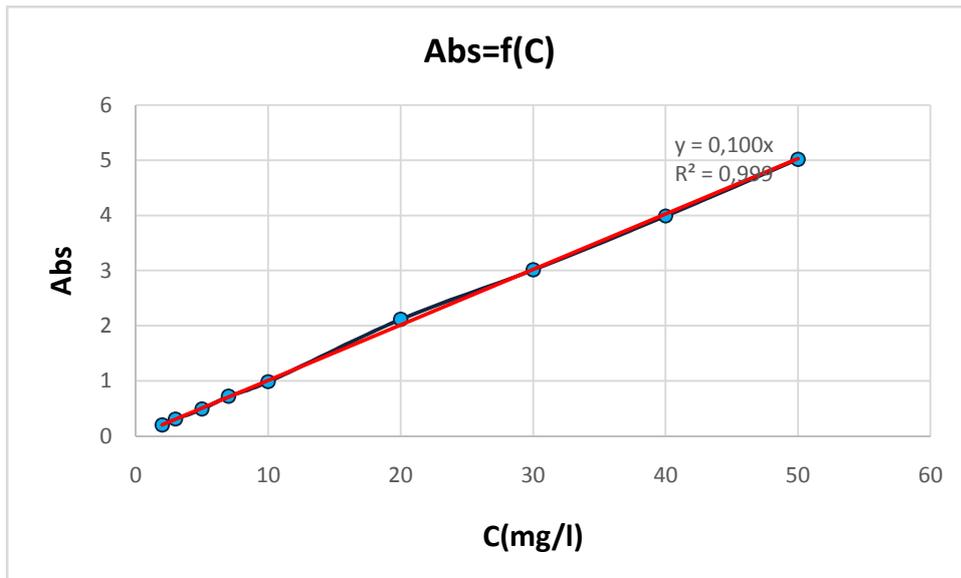


**Figure V.2.** analyse de cuivre avec l'UV-Visible  $\lambda_{\max}$  : 810

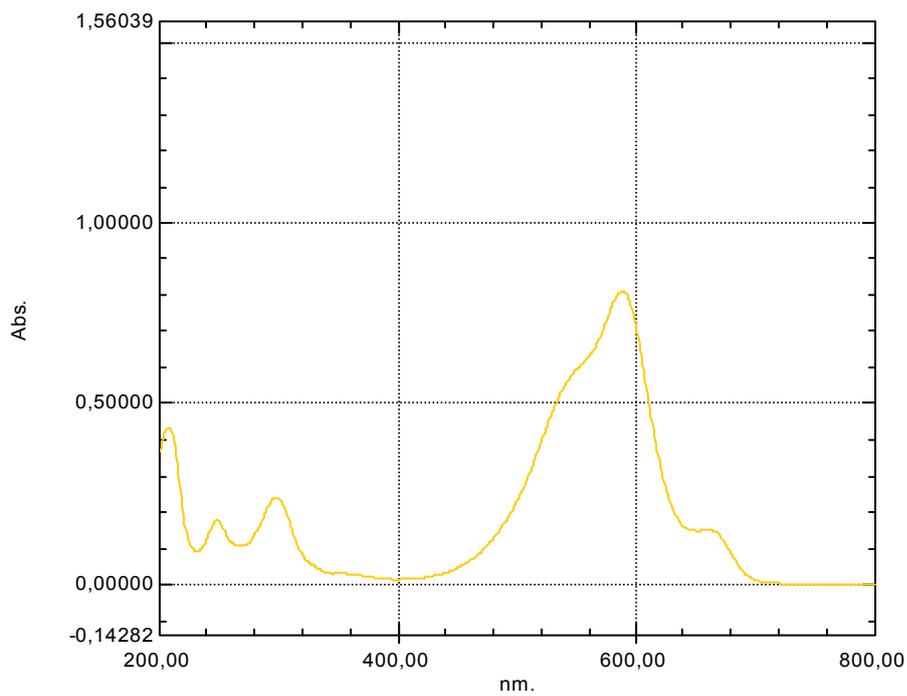
### V.4. Détermination de la concentration de Méthylène bleu (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S) $\lambda_{\max}$ pratique : 558 nm, théorique 664nm

C(mg/l)	0	1	2	3	5	7	10	20	30	40	50
Abs	0	0,121	0,199	0,307	0,489	0,721	0,985	2,117	3,013	3,990	5,018

## Annexe



**Figure V.3** .La curbe d'etalonage de Méthylène bleu (  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ )



**Figure V.4**. Analyse de Méthylène bleu (  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ) avec l'UV-Visible

## Annexe

### V.5. Détermination de la concentration vert brillant

( $C_{27}H_{37}N_2O_4S$ )  $\lambda_{max}$  pratique : 558 nm, théorique 664nm

C(mg/l)	0	1	2	3	5	7	10	20	30	40	50
Abs	0	0,035	0,072	0,106	0,175	0,251	0,345	0,671	1,153	1,392	1,675

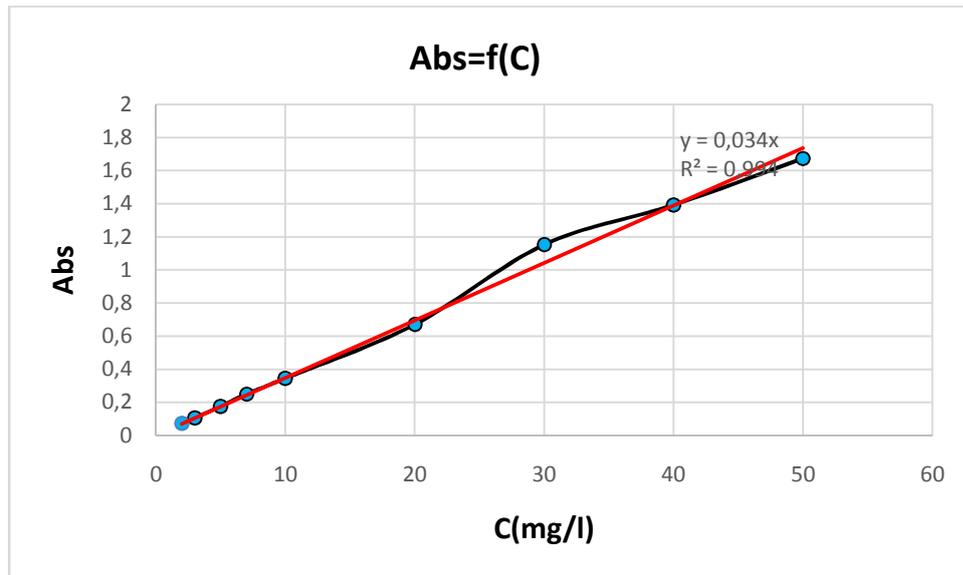


Figure V.5 .La courbe d'étalonnage de vert brillant ( $C_{27}H_{37}N_2O_4S$ )

$C_{27}H_{37}N_2O_4S$

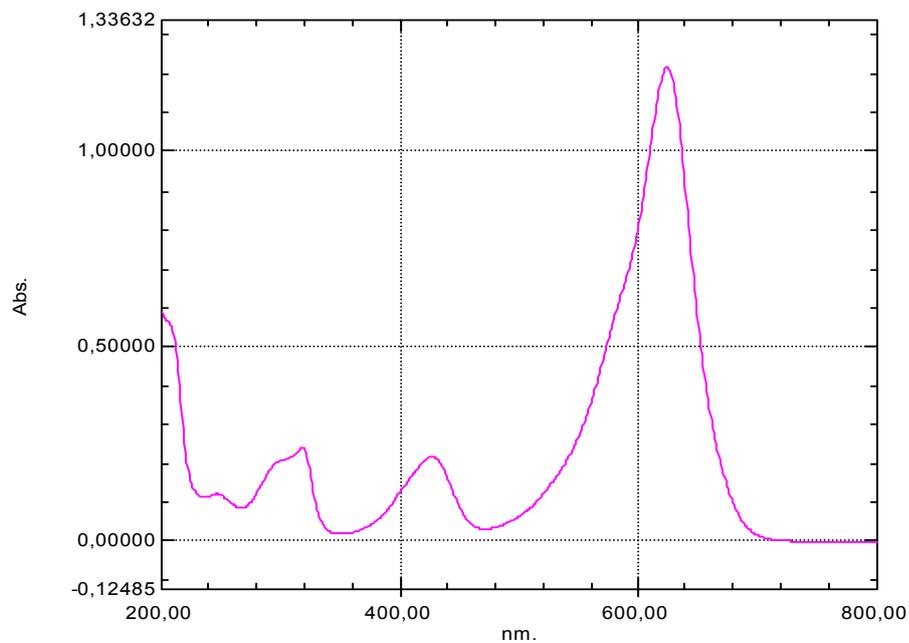


Figure V.6. Analyse de vert brillant ( $C_{27}H_{37}N_2O_4S$ ) avec l'UV-Visible

## Annexe

---

### V.6. Les résultats de titrage potentiométrique

Tableau V .1 : Les résultats de titrage potentiométrique du chitosane commercial

Volume (ml)	p H
0	3,17
0,25	3,17
0,50	3,17
0,75	3,17
1	3,17
1,25	3,17
1,50	3,17
1,75	3,17
2	3,17
2,25	3,17
2,50	3,17
2,75	3,17
3	3,17
3,35	3,17
3,50	3,17
3,75	3,17
4	3,18
4,25	3,18
4,50	3,18
4,75	3,18
5	3,18
5,25	3,18
5,50	3,18
5,75	3,18
6	3,18
6,25	3,18
6,50	3,19
6,75	3,18
7	3,19
7,25	3,19
7,50	3,19
7,75	3,20
8	3,20
8,25	3,20
8,50	3,32
8,75	3,40
9	3,5
9,25	3,60
9,50	3,78
9,75	3,92
10	4,11
10,25	4,27
10,50	4,32

## Annexe

---

<b>10,75</b>	4,41
<b>11</b>	4,53
<b>11,25</b>	4,80
<b>11,50</b>	5,05
<b>11,75</b>	5,38
<b>12</b>	5,5
<b>12,25</b>	5,60
<b>12,50</b>	5,69
<b>12,75</b>	5,85
<b>13</b>	6,1
<b>13,25</b>	6,17
<b>13,50</b>	6,29
<b>13,75</b>	6,41
<b>14</b>	6,5
<b>14,25</b>	6,5
<b>14,50</b>	6,5
<b>14,75</b>	6,5
<b>15</b>	6,5
<b>15,25</b>	6,5
<b>15,50</b>	6,5
<b>15,75</b>	6,5
<b>16</b>	6,5
<b>16,25</b>	6,51
<b>16,50</b>	6,51
<b>16,75</b>	6,51
<b>17</b>	6,51
<b>17,25</b>	6,51
<b>17,50</b>	6,62
<b>17,75</b>	6,65
<b>18</b>	6,68
<b>18,25</b>	6,70
<b>18,50</b>	6,77
<b>18,75</b>	6,81
<b>19</b>	6,85
<b>19,25</b>	6,90
<b>19,50</b>	6,95
<b>19,75</b>	6,99
<b>20</b>	7,05
<b>20,25</b>	7,08
<b>20,50</b>	7,10
<b>20,75</b>	7,15
<b>21</b>	7,20
<b>21,25</b>	7,15
<b>21,50</b>	7,32
<b>21,75</b>	7,40
<b>22</b>	7,52
<b>22,25</b>	7,84
<b>22,50</b>	8,06

## Annexe

22,75	8,23
23	8,43
23,25	8,6
23,50	8,76
23,75	8,91
24	9,12
24,25	9,25
24,50	9,50
24,75	9,81
25	10,03
25,25	10,16
25,50	10,24
25,75	10,32
26	10,43
26,25	10,45
26,50	10,46
26,75	10,48
27	10,54
27,25	10,55
27,50	10,55
27,75	10,56
28	10,57
28,25	10,57
28,50	10,57
28,75	10,57
29	10,57
29,25	10,57
29,50	10,57
29,75	10,57
30	10,57

**Tableau V .2 :** Les résultats de titrage potentiométrique du chitosane extrait

Volume (ml)	p H
0	2 ,23
0,25	2 ,23
0,50	2 ,23
0,75	2 ,23
1	2,23
1,25	2 ,23
1,50	2,23
1,75	2,23
2	2,23
2,25	2,23
2,50	2,23
2,75	2,24

## Annexe

---

<b>3</b>	2,24
<b>3,35</b>	2,24
<b>3,50</b>	2,24
<b>3,75</b>	2,24
<b>4</b>	2,25
<b>4,25</b>	2,25
<b>4,50</b>	2,25
<b>4,75</b>	2,25
<b>5</b>	2,25
<b>5,25</b>	2,43
<b>5,50</b>	2,52
<b>5,75</b>	2,61
<b>6</b>	2,67
<b>6,25</b>	2,90
<b>6,50</b>	2,97
<b>6,75</b>	3,08
<b>7</b>	3,23
<b>7,25</b>	3,32
<b>7,50</b>	3,39
<b>7,75</b>	3,44
<b>8</b>	3,50
<b>8,25</b>	3,57
<b>8,50</b>	3,65
<b>8,75</b>	3,71
<b>9</b>	3,75
<b>9,25</b>	3,81
<b>9,50</b>	3,93
<b>9,75</b>	4,09
<b>10</b>	4,21
<b>10,25</b>	4,27
<b>10,50</b>	4,31
<b>10,75</b>	4,35
<b>11</b>	4,37
<b>11,25</b>	4,43
<b>11,50</b>	4,51
<b>11,75</b>	4,59
<b>12</b>	4,65
<b>12,25</b>	4,67
<b>12,50</b>	4,69
<b>12,75</b>	4,71
<b>13</b>	4,75
<b>13,25</b>	4,81
<b>13,50</b>	4,87
<b>13,75</b>	4,92
<b>14</b>	5
<b>14,25</b>	5,04
<b>14,50</b>	5,07
<b>14,75</b>	5,11

## Annexe

---

15	5,13
15,25	5,14
15,50	5,18
15,75	5,21
16	5,25
16,25	5,31
16,50	5,36
16,75	5,39
17	5,43
17,25	5,46
17,50	5,48
17,75	5,51
18	5,53
18,25	5,61
18,50	5,68
18,75	5,71
19	5,75
19,25	5,76
19,50	5,78
19,75	5,79
20	5,80
20,25	5,81
20,50	5,81
20,75	5,82
21	5,82
21,25	5,82
21,50	5,83
21,75	5,84
22	5,85
22,25	5,86
22,50	5,86
22,75	5,87
23	5,87
23,25	5,88
23,50	5,88
23,75	5,89
24	5,89
24,25	5,90
24,50	5,90
24,75	5,90
25	5,90
25,25	5,92
25,50	5,93
25,75	5,94
26	5,95
26,25	5,96
26,50	5,96
26,75	5,96

## Annexe

---

<b>27</b>	5,97
<b>27,25</b>	5,97
<b>27,50</b>	5,98
<b>27,75</b>	5,98
<b>28</b>	5,99
<b>28,25</b>	6,00
<b>28,50</b>	6,00
<b>28,75</b>	6,01
<b>29</b>	6,02
<b>29,25</b>	6,02
<b>29,50</b>	6,02
<b>29,75</b>	6,02
<b>30</b>	6,06
<b>30,25</b>	6,13
<b>30,50</b>	6,18
<b>30,75</b>	6,23
<b>31</b>	6,26
<b>31,25</b>	6,31
<b>31,50</b>	6,35
<b>31,75</b>	6,41
<b>32</b>	6,48
<b>32,25</b>	6,54
<b>32,50</b>	6,61
<b>32,75</b>	6,67
<b>33</b>	6,70
<b>33,25</b>	6,74
<b>33,50</b>	6,80
<b>33,75</b>	6,83
<b>34</b>	6,86
<b>34,25</b>	6,88
<b>34,50</b>	6,90
<b>34,75</b>	6,91
<b>35</b>	7,05
<b>35,25</b>	7,25
<b>35,50</b>	7,50
<b>35,75</b>	7,79
<b>36</b>	7,93
<b>36,25</b>	8,01
<b>36,50</b>	8,12
<b>36,75</b>	8,21
<b>37</b>	8,5
<b>37,25</b>	8,68
<b>37,50</b>	8,71
<b>37,75</b>	8,81
<b>38</b>	9,00
<b>38,25</b>	9,18
<b>38,50</b>	9,32
<b>38,75</b>	9,50

## Annexe

39	9,63
39,25	9,72
39,50	9,81
39,75	9,91
40	10
40,25	10,25
40,50	10,42
40,75	10,50
41	10,51
41,25	10,52
41,50	10,52
41,75	10,53
42	10,53
42,25	10,53
42,50	10,53
42,75	10,54
43	10,54
43,25	10,54
43,50	10,54
43,75	10,54
44	10,55
44,25	10,55
44,50	10,55
44,75	10,55
45	10,55

### V.7. Les résultats obtenus d'après la coagulation du cuivre « CuSO<sub>4</sub> »

**Tableau V.3.** Effet de la concentration du chitosane Commercial

Concechito(mg/l)	pH	Cond (μs)	Abs	%R
1	4,91	0,88	0,081	49,13
2	4,96	0,69	0,073	48,27
3	4,98	0,67	0,067	47,41
5	5,02	0,51	0,063	42,24
7	5,1	0,5	0,061	37,06
10	5,12	0,5	0,059	30,17

**Tableau V.4.** Effet de la concentration du chitosane extrait

Concechito(mg/l)	pH	Cond (μs)	Abs	%R
1	4,85	0,89	0,086	48,27
2	4,88	0,8	0,08	46,55
3	4,89	0,76	0,071	41,37
5	4,93	0,72	0,068	36,79
7	4,93	0,7	0,062	31,03

## Annexe

10	4,9	0,7	0,06	25,86
----	-----	-----	------	-------

**Tableau V.5.** Effet pH de métal avec le chitosane commercial

pH initial	pH final	Cond( $\mu$ s)	Abs	%R
2	3,5	1,9	0,085	26,72
3	3,7	0,9	0,078	32,75
4	4,4	0,8	0,07	39,65
5	5,25	0,6	0,056	50,72
6	6,25	0,6	0,054	53,44
7	6,8	0,5	0,053	54,31
8	6,8	0,3	0,052	55,17

**Tableau V.6.** Effet pH de métal avec le chitosane extrait

pH initial	pH final	Cond( $\mu$ s)	Abs	%R
2	3,2	1,5	0,095	18,1
3	3,4	1,1	0,093	19,82
4	4,2	0,9	0,08	29,31
5	5,08	0,8	0,076	36
6	6,2	0,8	0,063	46,55
7	6,3	0,6	0,058	50
8	6,5	0,6	0,054	53,44

**Tableau V.7.** Effet de pH de la solution polymère avec le chitosane Commercial

pH initial	pH final	Cond( $\mu$ s)	abs	%R
2	4,01	0,73	0,07	39,65
3	5	0,7	0,053	54,31
4	5,45	0,69	0,058	50
5	6	0,67	0,069	42,58
6	6,02	0,6	0,07	39,65
7	6,45	0,6	0,075	35,34
8	6,48	0,59	0,078	32,75

**Tableau V.8.** Effet de pH de la solution polymère avec le chitosane extrait

pHinitial	pHfinal	Cond( $\mu$ s)	abs	%R
2	3,9	0,71	0,079	31,89
3	4,2	0,69	0,06	48,27
4	5,02	0,65	0,07	39,65
5	5,7	0,6	0,074	36,2

## Annexe

6	5,9	0,59	0,076	34,48
7	6,15	0,55	0,079	31,89
8	6,3	0,48	0,08	31,03

**Tableau V.9** Effet du temps d'agitation avec le chitosane commercial

Temps (min)	pH	Cond( $\mu$ s)	abs	%R
10	4,5	0,75	0,068	41,37
20	5	0,7	0,053	54,31
30	5,1	0,64	0,049	57,75
40	5,38	0,62	0,046	60,34
50	5,87	0,6	0,046	60,34
60	5,87	0,6	0,046	60,34
70	5,87	0,6	0,046	60,34
90	5,87	0,6	0,046	60,34
120	5,9	0,61	0,048	58,62

**Tableau V.9.** Effet du temps d'agitation avec le chitosane extrait

Temps (min)	pH	Cond ( $\mu$ s)	Abs	%R
10	4,2	0,73	0,07	39,56
20	4,2	0,69	0,06	48,27
30	4,5	0,62	0,054	53,44
40	4,7	0,6	0,053	54,31
50	4,9	0,58	0,52	55,17
60	5,1	0,56	0,52	55,17
70	5,1	0,56	0,5	56,89
90	5,1	0,56	0,5	56,89
120	5,15	0,5	0,5	56,98

**Tableau V.10.** Effet de la concentration du métal avec le chitosane commercial (5mg/l)

Temps (min)	PH	Cond( $\mu$ s)	abs	%R
10	5,05	0,58	0,029	46,29
20	5,15	0,40	0,023	57,40
30	5,24	0,32	0,021	61,11
40	5,43	0,3	0,02	62,96
50	5,45	0,28	0,019	64,81
60	5,6	0,2	0,019	64,81
70	5,63	0,16	0,018	66,66
90	6,71	0,1	0,17	68,51
120	6,74	0,1	0,17	68,51

## Annexe

**Tableau V.11.** Effet de la concentration du métal avec le chitosane extrait (5mg/l)

Temps (min)	pH	Cond (µs)	abs	%R
10	4,80	0,70	0,035	40,18
20	4,88	0,70	0,03	49,44
30	4,96	0,63	0,027	55
40	5,05	0,50	0,027	55
50	5,14	0,44	0,025	56,70
60	5,30	0,42	0,023	57,40
70	5,38	0,38	0,023	57,40
90	5,43	0,35	0,023	57,40
120	5,43	0,28	0,022	59,25

**Tableau V.12.** Effet de la concentration du métal avec le chitosane commercial (15mg/l)

Temps (min)	pH	Cond(µs)	abs	%R
10	3	1,5	0,13	29,34
20	3,12	1,42	0,12	34,78
30	3,23	1,30	0,117	36,41
40	3,31	1,25	0,115	37,5
50	3,43	1,12	0,113	38,58
60	3,60	1,03	0,113	38,58
70	3,75	0,91	0,113	38,58
90	3,80	0,86	0,113	38,58
120	3,98	0,82	0,113	38,58

**Tableau V.13.** Effet de la concentration du métal avec le chitosane extrait (15mg/l)

Temps (mn)	pH	Cond(µs)	abs	%R
10	2,92	1,87	0,140	23,91
20	3,03	1,81	0,137	25,54
30	3,1	1,76	0,137	25,54
40	3,12	1,65	0,132	28,26
50	3,18	1,50	0,130	29,34
60	3,28	1,53	0,129	29,89
70	3,32	1,45	0,129	29,89
90	3,45	1,30	0,128	29,91
120	3,59	1,05	0,128	29,91

## Annexe

**Tableau V.14.** Effet de la concentration du métal avec le chitosane commercial (20mg/l)

Temps (min)	pH	Cond( $\mu$ s)	abs	%R
10	2,16	2,4	0,219	13,43
20	2,21	2,36	0,211	16,60
30	2,28	2,21	0,209	17,39
40	2,30	2,1	0,208	17,78
50	2,35	1,98	0,208	17,78
60	2,39	1,80	0,208	17,78
70	2,41	1,73	0,207	18,18
90	2,45	1,60	0,206	18,57
120	2,58	1,56	0,206	18,57

**Tableau V.15.** Effet de la concentration du métal avec le chitosane extrait (20mg/l)

Temps (min)	pH	Cond( $\mu$ s)	abs	%R
10	2,34	2,1	0,212	16,20
20	2,45	2,05	0,198	21,73
30	2,50	1,98	0,196	22,52
40	2,54	1,68	0,196	22,52
50	2,61	1,62	0,196	22,52
60	2,67	1,54	0,196	22,52
70	2,73	1,41	0,196	22,52
90	2,81	1,43	0,195	22,92
120	2,91	1,32	0,195	22,92

### V.8. Les résultats obtenus d'après la coagulation du vert brillant

( $C_{27}H_{37}N_2O_4S$ )

**Tableau V.16.** Effet de la concentration du chitosane Commercial

pH initial 5,19

Conductimètre initial 5,5 $\mu$ s

C colorant 10mg /l

## Annexe

C chitosane (mg/l)	pH	Cond (μs)	Abs	% R
10	4,17	0	0,307	10,01
7	4,06	0,05	0,315	8,69
5	4,07	0,04	0,317	8,11
3	4,10	0,02	0,319	7,53
2	4,12	0,01	0,322	6,66
1	4,12	0,01	0,326	5,50

**Tableau V.17.** Effet de la concentration du chitosane extrait

C chitosane (mg/l)	pH	Cond (μs)	Abs	% R
10	4,17	0,09	0,315	8,69
7	4,22	0,07	0,323	6,37
5	4,25	0,07	0,323	5,79
3	4,30	0,03	0,329	4,63
2	4,31	0,01	0,331	4,05
1	4,34	0,01	0,334	3,18

**Tableau V.18.** Effet de la concentration de colorant avec le chitosane commercial

C colorant (mg/l)	pH	Cond (μs)	Abs	% R
50	4,40	0,29	1,582	5,55
40	4,05	0,25	1,287	7,54
30	4,07	0,20	1,060	8,86
20	4,11	0,19	0,610	9,09
10	4,27	0,09	0,307	10,01
7	4,21	0,07	0,217	13,54
5	4,23	0,05	0,147	16
3	4,26	0,01	0,086	18,86
2	4,26	0,01	0,056	22,22
1	4,26	0,01	0,024	31,42

**Tableau V.19.** Effet de la concentration de colorant avec le chitosane extrait

C colorant (mg/l)	pH	Cond (μs)	Abs	% R
50	4,02	0,25	1,601	4,41
40	4,07	0,21	1,299	6,68
30	4,09	0,19	1,075	8,51
20	4,14	0,15	0,613	8,64
10	4,17	0,09	0,315	8,69
7	4,25	0,09	0,225	10,35
5	4,27	0,01	0,148	15,42
3	4,31	0,01	0,089	16,03
2	4,33	0,01	0,059	18,05
1	4,36	0,01	0,026	25,71

## Annexe

**Tableau V.20.** Effet de pH du colorant avec le chitosane commercial

Le pH de colorant	pH final	Cond ( $\mu$ s)	Abs	R%
1	2,73	0,43	0,030	14,28
2	2,90	0,23	0,029	17,14
3	3,05	0,14	0,027	22,85
4	4,01	0,09	0,024	31,42
5	4,25	0,01	0,024	31,42
6	4,40	0,01	0,023	34,28
7	5,45	0	0,030	14,28
8	6,17	0	0,033	5,71
9	6,83	0	0,032	8,57
10	7,82	0	0,032	8,57
12	8,12	0	0,031	11,42

**Tableau V.21.** Effet de pH du colorant avec le chitosane extrait

Le pH de colorant	pH final	Cond ( $\mu$ s)	Abs	R%
1	2,94	0,32	0,031	11,42
2	3,02	0,19	0,030	14,28
3	3,37	0,10	0,029	17,14
4	3,90	0,07	0,026	25,71
5	4,35	0,01	0,025	28,57
6	4,87	0,01	0,024	31,42
7	5,63	0	0,029	17,14
8	6,35	0	0,033	5,71
9	6,90	0	0,033	5,71
10	7,90	0	0,033	5,71
12	8,37	0	0,0312	8,57

**Tableau V.22.** Effet de temps avec le chitosane commercial (1mg/l)

Temps (min)	pH final	Cond ( $\mu$ s)	Abs	R%
10	2,32	0,02	0,030	14,28
20	4,90	0,01	0,023	34,28
30	5,12	0	0,018	48,57
40	5,35	0	0,017	51,42
50	5,41	0	0,017	51,42
60	5,48	0	0,018	48,57
70	5,48	0	0,017	51,42
80	5,48	0	0,017	51,42
90	5,48	0	0,017	51,42
100	5,46	0	0,019	45,71

## Annexe

<b>110</b>	5,46	0	0,018	48,57
<b>120</b>	5,46	0	0,018	48,57

**Tableau V.23.** Effet de temps avec le chitosane extrait (1mg/l)

Temps (min)	pH final	Cond ( $\mu$ s)	Abs	R%
<b>100</b>	3,07	0,03	0,033	5,71
<b>20</b>	4,87	0,01	0,024	31,42
<b>30</b>	5,30	0	0,021	40
<b>40</b>	5,52	0	0,019	45,71
<b>50</b>	5,53	0	0,018	48,57
<b>60</b>	5,54	0	0,018	48,57
<b>70</b>	5,54	0	0,018	48,57
<b>80</b>	5,54	0	0,018	48,57
<b>90</b>	5,54	0	0,018	48,57
<b>100</b>	5,54	0	0,018	48,57
<b>110</b>	5,54	0	0,018	48,57
<b>120</b>	5,54	0	0,018	48,57

**Tableau V.24.** Effet de temps avec le chitosane commercial (10mg/l)

Temps (min)	pH final	Cond ( $\mu$ s)	Abs	R%
<b>10</b>	2,15	0,05	0,332	3,76
<b>20</b>	4,38	0,02	0,237	31,30
<b>30</b>	5,01	0,01	0,221	35,94
<b>40</b>	5,20	0	0,219	36,52
<b>50</b>	5,30	0	0,215	37,68
<b>60</b>	5,32	0	0,214	37,97
<b>70</b>	5,35	0	0,214	37,97
<b>80</b>	5,40	0	0,214	37,97
<b>90</b>	5,40	0	0,214	37,97
<b>100</b>	5,40	0	0,214	37,97
<b>110</b>	5,40	0	0,214	37,97
<b>120</b>	5,40	0	0,214	37,97

**Tableau V.25.** Effet de temps avec le chitosane extrait (10mg/l)

Temps (min)	pH final	Cond ( $\mu$ s)	Abs	R%
<b>10</b>	2,90	0,04	0,337	2,31
<b>20</b>	4,72	0,02	0,245	28,98
<b>30</b>	5,23	0,01	0,225	34,78
<b>40</b>	5,45	0	0,220	36,23
<b>50</b>	5,47	0	0,217	37,10
<b>60</b>	5,50	0	0,212	37,68
<b>70</b>	5,50	0	0,212	37,68
<b>80</b>	5,51	0	0,212	37,68
<b>90</b>	5,51	0	0,212	37,68

## Annexe

100	5,51	0	0,210	39,13
110	5,51	0	0,210	39,13
120	5,51	0	0,210	39,13

**Tableau V.26.** Effet de temps avec le chitosane commercial (20mg/l)

Temps (min)	Ph final	Cond ( $\mu$ s)	Abs	R%
10	2,13	0,012	0,649	3,27
20	4,30	0,07	0,527	21,46
30	4,90	0,05	0,463	30,99
40	5,05	0,02	0,460	31,44
50	5,13	0	0,458	31,74
60	5,19	0	0,455	32,19
70	5,27	0	0,452	32,63
80	5,32	0	0,452	32,63
90	5,37	0	0,452	32,63
100	5,37	0	0,452	32,63
110	5,37	0	0,452	32,63
120	5,37	0	0,452	32,63

**Tableau V.27.** Effet de temps avec le chitosane extrait (20mg/l)

Temps (min)	pH final	Cond ( $\mu$ s)	Abs	R%
10	2,71	0,09	0,656	2,23
20	4,60	0,05	0,531	20,86
30	5,12	0,03	0,469	30,10
40	5,30	0,01	0,462	31,14
50	5,37	0	0,460	31,44
60	5,40	0	0,457	31,89
70	5,43	0	0,455	31,19
80	5,45	0	0,455	31,19
90	5,45	0	0,455	31,19
100	5,45	0	0,455	31,19
110	5,47	0	0,455	31,19
120	5,47	0	0,455	31,19

**Tableau V.28.** Effet de temps avec le chitosane commercial (30mg/l)

Temps (min)	Ph final	Cond ( $\mu$ s)	Abs	R%
10	2,10	0,15	1,125	2,42
20	4,21	0,09	0,975	15,43
30	4,77	0,05	0,912	20,90
40	4,98	0,02	0,909	21,16
50	5,02	0,01	0,902	21,76
60	5,09	0	0,900	21,94
70	5,24	0	0,900	21,94

## Annexe

80	5,26	0	0,900	21,94
90	5,27	0	0,900	21,94
100	5,27	0	0,900	21,94
110	5,27	0	0,900	21,94
120	5,27	0	0,900	21,94

**Tableau V.29.** Effet de temps avec le chitosane extrait (30mg/l)

Temps (min)	pH final	Cond ( $\mu$ s)	Abs	R%
10	2,50	0,15	1,128	2,16
20	4,67	0,07	0,978	15,17
30	5,05	0,05	0,915	20,64
40	5,17	0,02	0,912	20,90
50	5,21	0,01	0,910	21,07
60	5,29	0	0,910	21,07
70	5,30	0	0,910	21,07
80	5,32	0	0,910	21,07
90	5,37	0	0,910	21,07
100	5,37	0	0,910	21,07
110	5,37	0	0,910	21,07
120	5,37	0	0,910	21,07

**Tableau V.30.** Effet de temps avec le chitosane commercial (40mg/l)

Temps (min)	pH final	Cond ( $\mu$ s)	Abs	R%
10	2,07	0,19	1,362	2,01
20	4,13	0,12	1,245	10,56
30	4,62	0,10	1,171	15,87
40	4,85	0,06	1,167	16,16
50	4,92	0,05	1,165	16,30
60	5,01	0,01	1,162	16,52
70	5,12	0	1,158	16,81
80	5,17	0	1,158	16,81
90	5,21	0	1,158	16,81
100	5,22	0	1,158	16,81
110	5,22	0	1,158	16,81
120	5,22	0	1,158	16,81

**Tableau V.31.** Effet de temps avec le chitosane extrait (40mg/l)

Temps (min)	pH final	Cond ( $\mu$ s)	Abs	R%
10	2,37	0,17	1,365	1,93
20	4,28	0,12	1,250	10,20
30	5,01	0,10	1,177	15,44
40	5,07	0,05	1,175	15,58
50	5,12	0,02	1,171	15,87

## Annexe

60	5,20	0,01	1,168	16,09
70	5,22	0	1,165	16,30
80	5,27	0	1,165	16,30
90	5,30	0	1,165	16,30
100	5,31	0	1,165	16,30
110	5,32	0	1,165	16,30
120	5,33	0	1,165	16,30

**Tableau V.32.** Effet de temps avec le chitosane commercial (50mg/l)

Temps (min)	pH final	Cond ( $\mu$ s)	Abs	R%
10	2,00	0,27	1,657	1,07
20	4,02	0,20	1,583	5,49
30	4,47	0,13	1,493	10,86
40	4,68	0,07	1,490	11,04
50	5,73	0,03	1,483	11,46
60	5,92	0,01	1,483	11,46
70	5,02	0	1,483	11,46
80	5,07	0	1,483	11,46
90	5,12	0	1,483	11,46
100	5,17	0	1,483	11,46
110	5,19	0	1,483	11,46
120	5,19	0	1,483	11,46

**Tableau V.33.** Effet de temps avec le chitosane extrait (50mg/l)

Temps (min)	pH final	Cond ( $\mu$ s)	Abs	R%
10	2,12	0,25	1,665	0,59
20	4,12	0,20	1,590	5,07
30	4,93	0,13	1,501	10,38
40	4,97	0,09	1,500	10,44
50	5,03	0,05	1,497	10,62
60	5,12	0,03	1,495	10,74
70	5,17	0,01	1,495	10,74
80	5,17	0	1,495	10,74
90	5,22	0	1,495	10,74
100	5,25	0	1,495	10,74
110	5,25	0	1,495	10,74
120	5,25	0	1,495	10,74

### V.9. Les résultats obtenus d'après la coagulation du Méthylène bleu ( $C_{16}H_{18}ClN_3S$ )

**Tableau V.34.** Effet de la concentration du chitosane Commercial

pH initial 5,83

## Annexe

Conductimètre initial 0,9 $\mu$ S

C chitosane (mg/l)	pH	Cond ( $\mu$ S)	Abs	% R
10	4,12	0,24	0,884	10,25
7	4,32	0,03	0,903	9,32
5	4,33	0,03	0,912	8,41
3	4,37	0,02	0,920	7,59
2	4,42	0,02	0,922	7,39
1	4,42	0,02	0,929	6,69

**Tableau V.35.** Effet de la concentration du chitosane extrait

C chitosane (mg/l)	pH	Cond ( $\mu$ S)	Abs	% R
10	4,30	0,19	0,885	10,15
7	4,40	0,04	0,899	8,73
5	4,42	0,03	0,907	7,91
3	4,47	0,02	0,914	7,10
2	4,50	0,02	0,918	6,80
1	4,57	0,02	0,923	5,29

**Tableau V.36.** Effet de la concentration de colorant avec le chitosane commercial

C colorant (mg/l)	pH	Cond ( $\mu$ S)	Abs	% R
50	4,00	0,41	4,761	5,12
40	4,05	0,35	3,732	6,46
30	4,05	0,28	2,801	7,03
20	4,10	0,25	1,925	9,07
10	4,12	0,24	0,884	10,25
7	4,15	0,2	0,619	15,08
5	4,15	0,1	0,402	17,79
3	4,17	0,09	0,249	18,89
2	4,20	0,09	0,151	24,12
1	4,20	0,09	0,086	28,92

**Tableau V.37.** Effet de la concentration de colorant avec le chitosane extrait

C colorant (mg/l)	pH	Cond ( $\mu$ S)	Abs	% R
50	4,12	0,37	4,876	3,01
40	4,15	0,32	3,391	4,98
30	4,25	0,3	2,832	6,00
20	4,27	0,22	1,946	8,07
10	4,30	0,19	0,885	10,15
7	4,32	0,12	0,627	13,03

## Annexe

5	4,33	0,07	0,415	15,13
3	4,35	0,02	0,254	17,26
2	4,35	0,01	0,159	20,10
1	4,35	0,01	0,009	25,61

**Tableau V.38.** Effet de pH du colorant avec le chitosane commercial

Le pH de colorant	pH final	Cond ( $\mu$ s)	Abs	R%
1	2,90	1,32	0,109	9,91
2	3,05	1,21	0,093	23,71
3	3,17	1,01	0,079	34,71
4	3,50	0,72	0,075	38,01
5	4,12	0,02	0,080	33,88
6	4,52	0,01	0,085	29,75
7	5,90	0	0,089	26,44
8	6,30	0	0,107	11,57
9	6,90	0	0,113	6,61
10	7,53	0	0,113	6,61
12	8,93	0	0,114	5,78

**Tableau V.39.** Effet de pH du colorant avec le chitosane extrait

Le pH de colorant	pH final	Cond ( $\mu$ s)	Abs	R%
1	3,01	1,20	0,113	6,61
2	3,09	1,15	0,095	21,48
3	3,35	0,91	0,083	31,40
4	3,65	0,71	0,081	33,05
5	4,20	0,01	0,086	28,95
6	4,59	0	0,088	27,27
7	6,12	0	0,092	23,96
8	6,50	0	0,110	9,09
9	7,05	0	0,115	4,95
10	7,75	0	0,114	5,78
12	8,13	0	0,115	4,95

**Tableau V.40.** Effet de temps avec le chitosane commercial (1mg/l)

Temps (min)	pH final	Cond ( $\mu$ s)	Abs	R%
100	2,7	1,25	0,108	10,74
20	3,5	0,72	0,075	38,01
30	5,16	0,05	0,061	49,58
40	5,22	0,01	0,059	51,23
50	5,35	0	0,059	51,23
60	5,40	0	0,060	50,41

## Annexe

70	5,40	0	0,059	51,23
80	5,40	0	0,059	51,23
90	5,40	0	0,059	51,23
100	5,40	0	0,059	51,23
110	5,40	0	0,059	51,23
120	5,40	0	0,059	51,23

**Tableau V.41.** Effet de temps avec le chitosane extrait (1mg/l)

Temps (min)	pH final	Cond ( $\mu$ s)	Abs	R%
100	2,91	0,96	0,112	7,43
20	3,65	0,72	0,081	33,05
30	5,72	0,02	0,076	37,19
40	5,72	0,01	0,074	38,84
50	5,73	0,01	0,073	39,66
60	5,72	0	0,073	39,66
70	5,71	0	0,073	39,66
80	5,73	0	0,072	40,49
90	5,73	0	0,073	39,66
100	5,73	0	0,073	39,66
110	5,73	0	0,073	39,66
120	5,73	0	0,073	39,66

**Tableau V.42.** Effet de temps avec le chitosane commercial (10mg/l)

Temps (min)	Ph final	Cond ( $\mu$ s)	Abs	R%
100	2,52	1,31	0,928	5,78
20	3,42	1,01	0,765	22,33
30	5,02	0,22	0,673	31,67
40	5,12	0,11	0,670	31,97
50	5,17	0,05	0,668	32,18
60	5,25	0,03	0,665	32,48
70	5,27	0,01	0,660	32,99
80	5,29	0	0,660	32,99
90	5,30	0	0,660	32,99
100	5,30	0	0,660	32,99
110	5,30	0	0,660	32,99
120	5,30	0	0,660	32,99

**Tableau V.43.** Effet de temps avec le chitosane extrait (10mg/l)

Temps (min)	pH final	Cond ( $\mu$ s)	Abs	R%
100	2,80	1,05	0,932	5,38
20	3,52	0,80	0,772	21,62
30	5,57	0,15	0,681	30,86
40	5,60	0,12	0,680	30,96
50	5,62	0,05	0,675	30,47
60	5,67	0,02	0,673	30,67

## Annexe

70	5,67	0	0,672	31,77
80	5,67	0	0,670	31,97
90	5,70	0	0,670	31,97
100	5,70	0	0,670	31,97
110	5,70	0	0,670	31,97
120	5,70	0	0,670	31,97

**Tableau V.44.** Effet de temps avec le chitosane commercial (20mg/l)

Temps (min)	Ph final	Cond ( $\mu$ s)	Abs	R%
100	2,35	1,40	2,037	3,77
20	3,27	1,12	1,773	16,24
30	4,90	0,25	1,673	20,97
40	4,92	0,15	1,662	21,58
50	4,97	0,07	1,660	21,72
60	5,02	0,05	1,657	22,05
70	5,13	0,01	1,650	22,05
80	5,19	0	1,650	22,05
90	5,22	0	1,650	22,05
100	5,22	0	1,650	22,05
110	5,25	0	1,650	22,05
120	5,25	0	1,650	22,05

**Tableau V.45.** Effet de temps avec le chitosane extrait (20mg/l)

Temps (min)	Ph final	Cond ( $\mu$ s)	Abs	R%
100	2,65	1,37	2,050	3,16
20	3,43	1,20	1,783	15,82
30	4,52	0,22	1,690	20,17
40	5,20	0,17	1,683	20,50
50	5,27	0,10	1,677	20,64
60	5,30	0,05	1,675	20,78
70	5,42	0,01	1,672	21,02
80	5,43	0	1,672	21,02
90	5,43	0	1,672	21,02
100	5,43	0	1,672	21,02
110	5,43	0	1,672	21,02
120	5,43	0	1,672	21,02

**Tableau V.46.** Effet de temps avec le chitosane commercial (30mg/l)

Temps (min)	pH final	Cond ( $\mu$ s)	Abs	R%
100	2,30	1,53	2,941	2,35
20	3,22	1,42	1,697	10,48
30	4,82	0,24	2,576	14,50
40	4,91	0,17	2,572	14,63

## Annexe

50	4,97	0,09	2,568	14,76
60	5,05	0,05	2,563	14,93
70	5,12	0,03	2,560	15,03
80	5,17	0,01	2,553	15,23
90	5,21	0	2,553	15,23
100	5,21	0	2,553	15,23
110	5,21	0	2,553	15,23
120	5,21	0	2,553	15,23

**Tableau V.47.** Effet de temps avec le chitosane extrait (30mg/l)

Temps (min)	Ph final	Cond ( $\mu$ s)	Abs	R%
100	2,52	1,42	2,949	2,12
20	3,40	1,30	1,711	10,02
30	5,17	0,23	2,589	14,07
40	5,20	0,17	2,585	14,17
50	5,20	0,09	2,583	14,27
60	5,22	0,05	2,578	14,43
70	5,30	0,03	2,575	14,53
80	5,35	0,01	2,575	14,53
90	5,37	0	2,575	14,53
100	5,39	0	2,575	14,53
110	5,39	0	2,575	14,53
120	5,40	0	2,575	14,53

**Tableau V.48.** Effet de temps avec le chitosane commercial (40mg/l)

Temps (min)	pH final	Cond ( $\mu$ s)	Abs	R%
10	2,26	1,72	3,942	2,01
20	3,05	1,45	3,613	9,39
30	4,70	0,42	3,602	9,72
40	4,72	0,27	3,591	10,00
50	4,81	0,12	3,682	10,22
60	4,82	0,07	3,579	10,30
70	4,96	0,03	3,579	10,30
80	5,02	0,02	3,579	10,30
90	5,12	0	3,579	10,30
100	5,12	0	3,579	10,30
110	5,17	0	3,579	10,30
120	5,17	0	3,579	10,30

**Tableau V.49.** Effet de temps avec le chitosane extrait (40mg/l)

Temps (min)	pH final	Cond ( $\mu$ s)	Abs	R%
100	2,47	1,70	3,949	1,01
20	3,22	1,40	3,701	7,24

## Annexe

30	5,05	0,25	3,627	9,09
40	5,12	0,22	3,622	9,22
50	5,15	0,10	3,620	9,27
60	5,19	0,07	3,617	9,34
70	5,22	0,03	3,615	9,39
80	5,27	0,02	3,612	9,47
90	5,30	0	3,612	9,47
100	5,35	0	3,612	9,47
110	5,37	0	3,612	9,47
120	5,37	0	3,612	9,47

**Tableau V.50.** Effet de temps avec le chitosane commercial (50mg/l)

Temps (min)	Ph final	Cond ( $\mu$ s)	Abs	R%
100	2,01	1,78	4,966	1,03
20	2,90	1,53	4,753	5,28
30	4,53	0,51	4,750	5,34
40	4,62	0,37	4,748	5,38
50	5,67	0,27	4,736	5,61
60	4,87	0,18	4,736	5,61
70	4,90	0,12	4,736	5,61
80	4,93	0,05	4,736	5,61
90	4,99	0,01	4,736	5,61
100	5,05	0	4,736	5,61
110	5,07	0	4,736	5,61
120	5,07	0	4,736	5,61

**Tableau V.51.** Effet de temps avec le chitosane extrait (50mg/l)

Temps (min)	pH final	Cond ( $\mu$ s)	Abs	R%
100	2,15	1,72	4,969	0,97
20	3,02	1,45	4,762	5,10
30	4,90	0,42	4,751	5,32
40	4,95	0,30	4,748	5,38
50	5,01	0,29	4,742	5,50
60	5,07	0,15	4,742	5,50
70	5,14	0,10	4,742	5,50
80	5,19	0,07	4,742	5,50
90	5,22	0,05	4,742	5,50
100	5,24	0,02	4,742	5,50
110	5,25	0,01	4,742	5,50
120	5,25	0	4,742	5,50