

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université Saad Dehlab – Blida**  
**Faculté de Technologie**



**Département de Génie des Procédés**

En vue de l'obtention du diplôme de  
**MASTER**  
En Génie des Procédés  
**Option :**  
Génie de l'Environnement

**Thème**

**Contribution à l'étude du comportement de l'adsorption  
du phosphate sur l'hydrogel sphérique de alpha chitosane**

**Réalisé par :**

KERBOUCHE Narimane  
SEKKAOUI Fatima Zohra

**Encadré par**

Dr H. LARIBI –Hassiba  
Dr BOULEHBEL Ilyes

**Promotion 2018-2019**

# Remerciements

**Nos remerciements s'adressent d'abord à ALLAH le tout puissant et pour les chances qui nous sont offertes pour réaliser ce travail.**

**Les travaux de ce mémoire ont été réalisés dans le laboratoire de biochimie et microbiologie, Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie de l' Université Saad Dehlab-Blida.**

**Nous tenons à adresser notre profonde gratitude et nos sincères remerciements au professeur LARIBI qui a bien voulu nous encadrer ; pour tout le temps qu'elle nous a consacré, pour ses précieux conseils, ses remarques pertinentes, sa grande générosité dans le partage de ses connaissances qui nous ont permis de mener ce travail à son terme dans de bonnes conditions. Nous voudrions présenter nos chaleureux remerciements à Mr BOULEHBEL doctorant qui nous a accompagné pendant ces mois de mémoire de fin d'étude et Mr BOUTOUMI pour son aide et ses conseils et Mme Hamitouche pour son aide.**

**Nos remerciements vont également aux membres du jury pour avoir accepté d'examiner ce travail et de l'enrichir par leurs propositions.**

**Un grand merci et aussi adressé à l'ensemble du personnel technique des laboratoires et plus particulièrement Mme Nawel , Mme Nesrine et Mme Rachida, M; Zoubir , M; Taher, M; Rachid, M; Nabil et M; Mourad .**

**Nous dirigeons aussi nos sincères reconnaissances à La station d'épuration des eaux usées de la wilaya de Blida, son directeur ainsi que les laboratins M; Lotfi , Mme Mounya et Mme Fatima pour tous leurs efforts conjugués pour leurs aidé à mener à bien cette tâche.**

**Je remercie tous mes enseignants et collègues du département de génie des procédés qui**

**m'ont aidée afin que mes travaux de recherche soient réalisés.**

**Nous tenons à remercier toutes les personnes qui nous ont apporté aide et conseil pendant tout notre travail.**

# Dédicaces

*Merci Allah (mon dieu) de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve.*

*A mes très chers parents, Pour tout l'amour dont vous m'avez entouré, pour tout ce que vous avez fait pour moi. Je ferai de mon mieux pour rester un sujet de fierté à vos yeux avec l'espoir de ne jamais vous décevoir. Que ce modeste travail, soit l'exaucement de vos vœux tant formulés et de Vos prières quotidiennes. Celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée Pour mon bonheur et ma réussite, à ma chère mère .A mon père, école De mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes mes années D'études et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger .Que dieu les garde et les protèges.*

*A la mémoire de mes grands-parents ;*

*A la mémoire de mes grand-mère ;*

*A mes chère sœurs.*

*A mes chers frères.*

*A tous les membres de ma famille.*

*A tous mes très chers amis, Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.*

*Et enfin à ma collègue de ce travail qui m'as Supportée et soutenue Fatima Zohra et Aux personnes qui m'ont toujours aidés et encouragés, qui étaient Toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnaient durant mon Chemin d'études.*

*A tous merci.*

# DEDICACES

*Je dédie ce travail:*

*A tout ma famille : ma très cher mère qui m'a toujours encouragé, et à mon cher  
papa*

*A mes frères Halim ; Mohamed et Anoiare*

*A ma sœur Loubna*

*A mon binôme Narimane et toute sa famille*

*A mes très chère soumia et amina*

*A mes camarades de la promotion, ainsi que tous ceux qui me connaissent. En  
fin à tous ceux que j'aime et tous ceux qui ont une place particulière dans mon  
cœur*

*Fatima zohra*

### ملخص

تلقي تطبيق المواد المستندة إلى الكيتوزان كمادة ماصة في معالجة مياه الصرف الصحي اهتماما كبيرا في السنوات الأخيرة. الهدف من هذا العمل هو تجميع حبات تعتمد على الكيتوزان لامتصاص الفوسفات.

المحاليل المعالجة عبارة عن محاليل اصطناعية للفوسفات في الماء المقطر.

في هذا العمل ، تم تحقيق خطوتين: أولاً إعداد حبات الكيتوزان. تتميز هذه الخزرات بواسطة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء ، والمسح الإلكتروني المجهر DRX.

تم تحديد الكتلة المولية للكيتوزان من خلال طريقة اللزوجة ، والتي تقدر بـ 69 كيلو دالتون ، كذلك تم حساب درجة نزع النسيج للكيتوزان بنسبة 93%.

ثم تم تنفيذ عملية الامتزاز في الوضع الدفعي في درجة حرارة الغرفة. توضح دراسة آثار بعض معاملات التشغيل (وقت التلامس ، الرقم الهيدروجيني ، الكتلة الممتصة (الكيتوزان) ، التركيز الأولي ودرجة الحرارة) التي تؤثر على عملية الامتزاز أن خرز الكيتوزان فعال.

مدة التوازن في الماء المقطر 60 دقيقة. يتم تحسين الكمية مع زيادة الجرعة الممتصة (من 0.7 إلى 7 جم / لتر) ويتبع امتزاز الفوسفات قانونين لانجموير وفريوندليتش. تتأثر العملية بمعالجة الأس الهيدروجيني. في المحاليل التركيبية للمياه المقطرة ، تقل الغلة مع زيادة محتوى الفوسفات الأولي (من 1 إلى 200 ملغم / لتر).

أظهرت الدراسة الحركية أن امتزاز الفوسفات على خرز الكيتوزان موصوف جيداً من خلال نموذج الرتبة الثانية المزيفة.

تشير القيم المتوسطة للطاقة الحرة إلى أن الامتزاز كان ذا طبيعة فيزيائية ، وأظهرت قيم المحتوى الحراري طبيعية عفوية وطاردة للحرارة من رد الفعل ، وتؤكد القيمة السلبية للإنتروبيا أن اضطراب النظام يتناقص خلال العملية.

**الكلمات المفتاحية:** الفوسفات ، حبات الكيتوزان ، الامتزاز ، النمذجة ، الحركية ، الديناميكية الحرارية.

### Résumé

L'application des matériaux à base de chitosane en tant qu'adsorbants dans le traitement des eaux usées a suscité une attention considérable ces dernières années. Le but de ce travail est de synthétiser des billes à base de chitosane pour l'adsorption des phosphates. Les solutions traitées sont des solutions synthétiques de phosphate en eau distillée. Dans ce travail deux étapes ont été réalisées : D'abord la préparation des billes chitosane. Ces billes ont été caractérisées par la spectroscopie IR, DRX et par la microscopie électronique à balayage (MEB). La masse molaire du chitosane a été déterminés par la méthode viscosimétrique , qui est estimés 69 kDa , ainsi le degré de désacétylation du chitosane a été calculé est de 93% .

Ensuite le processus d'adsorption a été réalisé en mode batch à la température ambiante. L'étude des effets de quelques paramètres opératoires (temps de contact, pH, la masse de l'adsorbant (chitosane) , la concentration initiale et la température) qui affectent le processus d'adsorption montrent que les billes de chitosane sont efficaces. Le temps d'équilibre en eau distillée est 60 minutes. Les rendements sont améliorés avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant (0,7 à 7 g/l).L'adsorption de phosphate suit les deux lois de Langmuir et de Freundlich. Le procédé est influencé par le pH de traitement. En solutions synthétiques d'eau distillée, les rendements diminuent avec l'augmentation de la teneur initiale en phosphate (1 à 200 mg/l). L'étude cinétique a montré que l'adsorption du phosphate sur les billes de chitosane est bien décrite par le modèle de pseudo-second ordre. Les valeurs moyennes d'énergie libre indiquent que l'adsorption était de nature physique, les valeurs d'enthalpie ont démontré la nature spontanée et exothermique de la réaction et la valeur négative de l'entropie confirme que le désordre du système diminue durant le processus.

**Mots clés :** Phosphate, Billes de chitosane, Adsorption, Modélisation, Cinétique , Thermodynamique.

### summary

The application of chitosan-based materials as adsorbents in the treatment of wastewater has received considerable attention in recent years. The aim of this work is to synthesize chitosan-based beads for adsorption of phosphates. The solutions treated are synthetic solutions of phosphate in distilled water.

In this work two steps have been realized: First the preparation of the chitosan beads. These beads have been characterized by IR spectroscopy, DRX and scanning electron microscopy (SEM). The molar mass of chitosan was determined by the viscometric method, which is estimated at 69 kDa, so the degree of deacetylation of chitosan was calculated to be 93%.

Then the adsorption process was performed in batch mode at room temperature. The study of the effects of some operating parameters (contact time, pH, adsorbent mass (chitosan), initial concentration and temperature) that affect the adsorption process show that chitosan beads are effective. The equilibrium time in distilled water is 60 minutes. Yields are improved with the increase of the adsorbent dose (0.7 to 7 g / l). Phosphate adsorption follows the two laws of Langmuir and Freundlich. The process is influenced by the treatment pH. In synthetic solutions of distilled water, the yields decrease with the increase of the initial phosphate content (1 to 200 mg / l). The kinetic study showed that phosphate adsorption on chitosan beads is well described by the pseudo-second order model. The mean free energy values indicate that the adsorption was of a physical nature, the enthalpy values demonstrated the spontaneous and exothermic nature of the reaction and the negative value of the entropy confirms that the disorder of the system decreases during the process. .

**Key words:** Phosphate, Chitosan beads, Adsorption, Modeling, Kinetics, Thermodynamics.

# TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS

DÉDICACES

RÉSUMÉ

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABRÉVIATIONS

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

## **Chapitre I Revue bibliographique**

|  |   |
|--|---|
| Introduction générale.....   | 1 |
| <b>I.1. le phosphore</b> .....   | 3 |
| I.1.1. Généralités sur le phosphore .....                              | 3 |
| I.1.1.1. Historique .....  | 3 |
| I.1.1.2. Définition.....   | 4 |
| I.1.1.3. chimie du Phosphore.....                                      | 4 |
| I.1.2. Le phosphore dans les effluents.....                            | 5 |
| I.1.2.1. Origine des phosphates des eaux usées .....                   | 5 |
| I.1.2.1.1. Phosphates provenant du métabolisme humain .....            | 5 |
| I.1.2.1.2. Phosphates issus des produits lessiviels.....               | 6 |
| I.1.2.1.3. Rejets industriels .....                                    | 6 |
| I.1.2.1.4. Rejets agro-pastoraux (élevages et surfaces cultivées)..... | 6 |
| I.1.2.2. Formes de phosphores dans les eaux usées.....                 | 6 |
| I.1.2.2.1. Phosphore minéral .....                                     | 6 |
| I.1.2.2.2. Phosphore organique .....                                   | 7 |
| I.1.2.3. Phosphore biodisponible (ou assimilable) .....                | 7 |
| I.1.2.4. Teneur en phosphore des effluents.....                        | 7 |
| I.1.3. Phosphate et eutrophisation.....                                | 8 |



|   |           |
|---|-----------|
| I.1.3.1. Eutrophisation ou dystrophisation.....                                   | 8         |
| I.1.3.1.1. Définition .....   | 8         |
| I.1.3.1.2. Phases de l'eutrophisation.....  | 9         |
| I.1.3.2. Impact de l'eutrophisation sur les plans d'eau .....                     | 9         |
| I.1.3.3. Impact de l'eutrophisation sur l'homme et ses activités .....            | 10        |
| I.1.3.4. Autres impacts des phosphates sur l'environnement.....                   | 11        |
| I.1.4. Limites et réglementations des rejets en phosphate .....                   | 11        |
| I.1.5. Techniques de déphosphatation des eaux.....                                | 11        |
| I.1.5.1. Déphosphatation biologique .....   | 11        |
| I.1.5.1.1. Anabolisme des bactéries.....  | 12        |
| I.1.5.1.2. Accumulation par la biomasse .....                                     | 15        |
| I.1.5.2. La déphosphatation physico-chimique.....                                 | 16        |
| I.1.5.2.1. Principe.....  | 16        |
| I.1.5.2.1.1. Précipitation de phosphates d'aluminium.....                         | 16        |
| I.1.5.2.1.2. Précipitation de phosphates de fer .....                             | 17        |
| I.1.5.2.1.3. Précipitation de phosphates de calcium .....                         | 17        |
| I.1.5.2.2.1. Décantation .....  | 18        |
| I.1.5.2.2.2. Flottation .....   | 18        |
| I.1.5.2.2.3. Filtration.....  | 18        |
| I.1.6. Avantages et inconvénients des procédés d'élimination des phosphores ..... | 19        |
| <b>I.2. L'adsorption.....</b>   | <b>20</b> |
| I.2.1. Introduction .....   | 20        |
| I.2.2. Généralité sur l'adsorption .....  | 20        |
| I.2.3. Types d'adsorption .....   | 20        |
| I.2.3.1. Adsorption physique .....  | 20        |
| I.2.3.2. Adsorption chimique.....   | 21        |
| I.2.4. Description du mécanisme d'adsorption .....                                | 22        |
| I.2.5. Isotherme d'adsorption .....   | 23        |
| I.2.6 Classification des isothermes d'adsorption.....                             | 24        |
| I.2.7 Modèles d'isothermes .....  | 26        |
| I.2.7.1 Isotherme de Langmuir.....  | 26        |

|   |    |
|---|----|
| I.2.7.2 Isotherme de Freundlich .....                   | 27 |
| I.2.8. Cinétique d'adsorption.....                      | 27 |
| I.2.8.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre ..... | 28 |
| I.2.8.2 Modèle cinétique de pseudo-second ordre.....    | 28 |
| <b>I.3.1 Chitosane</b> .....                            | 29 |
| 3.1. Historique.....                                    | 29 |
| I.3.2. Définition.....                                  | 29 |
| I.3.3.Source de chitosane .....                         | 30 |
| I.3.4. Procédés d'obtention du chitosane .....          | 31 |
| I.3.5. Propriétés physico-chimiques du chitosane .....  | 31 |
| I.3.5.1. Degré de désacétylation (DD) .....             | 31 |
| I.3.5.2.Masse molaire .....                             | 32 |
| I.3.5. 3. Cristallinité.....                            | 32 |
| I.3.5.4. Solubilité.....                                | 33 |
| I.3.5.5. Polyélectrolyte en milieu acide.....           | 33 |
| I.3.5.6. Viscosité .....                                | 33 |
| I.3.5.7. Autres propriétés physico-chimiques .....      | 34 |
| I.3.6. Propriétés biologiques.....                      | 35 |
| I.3.7. Applications générales du chitosane .....        | 35 |
| I.3.8. Gels de chitosane .....                          | 36 |
| I.3.9. Préparation des microsphères de chitosane.....   | 36 |
| I.3.10. Avantages et inconvénients.....                 | 36 |

## Chapitre II : Mise en œuvre expérimentale

|   |    |
|---|----|
| II.1. Réactifs chimiques .....  | 38 |
| II.1.2. Le matériel et l'appareillage .....   | 39 |
| II.1.3. Adsorbant .....   | 39 |
| II.1.4. Adsorbat .....  | 39 |
| II.2. Préparations des adsorbants .....   | 40 |
| II.2.1. Préparation de la chitine.....  | 40 |
| II.2.a. Prétraitement .....   | 40 |
| II.2.1.1. Déminéralisation .....  | 40 |
| II.2.1.2. Déprotéinisation .....  | 40 |
| II.2.1.3. Blanchiment .....   | 41 |
| II.2.2. Préparation du chitosane par désacétylation de la chitine .....   | 41 |
| II.3. Préparation des billes de chitosane .....   | 41 |
| II.4. Techniques de caractérisation de chitosane et de bille de chitosane .....                                 | 42 |
| II.4.1. Détermination de la masse du chitosane par la méthode viscosimétrique .....                             | 42 |
| II.4.2. Détermination du degré de désacétylation (DD) du chitosane.....   | 46 |
| II.4.2.1. Détermination du degré de désacétylation du chitosane par la spectrométrie infra<br>rouge (FTIR)..... | 46 |
| II.4.3. Diffraction des rayons X (DRX).....   | 47 |
| II.4.4. La microscopie électronique à balayage (MEB).....   | 47 |
| II.4.5. Calcul de la surface spécifique (Ss) .....  | 48 |
| II.4.6. Distribution granulométrique et mesures du potentiel .....  | 49 |

|  |    |
|--|----|
| II.4.7. Détermination de point de charge nulle .....   | 50 |
| II.5. Préparation des solutions.....   | 50 |
| II.5.1. Préparation de la solution standard de phosphate .....   | 50 |
| II.5.2. Solution de Phosphate .....  | 51 |
| II.5. 3.Préparation de la solution de réactif vanado-molybdique .....                                      | 51 |
| II.5. 3.1.Formation du complexe phospho-vanado-molybdique .....  | 52 |
| II.5.3.2.Mesures .....   | 52 |
| II.6. Protocole de réalisation des expériences d'adsorption.....   | 52 |
| II.7. Méthode d'Analyse .....  | 53 |
| II.7.1. Spectrophotométrie UV-Visible.....   | 53 |
| <br><b>Chapitre III Résultats et discussion</b>  |    |
| III.1.Caractérisation de chitosane et de billes de chitosane .....   | 54 |
| III.1.1. Détermination de la masse du chitosane par viscosimétrie.....                                     | 54 |
| III.1.2.Détermination du degré de désacétylation du chitosane par spectrométrie infra<br>rouge(FTIR) ..... | 55 |
| III.1.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) .....  | 58 |
| III.1.4. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB) .....                                | 58 |
| III.1.4.1. La morphologie d'adsorbant avant la fixation du phosphate .....                                 | 58 |
| III.1.4.2.La morphologie entre le chitosane bille et le chitosane en poudre .....                          | 60 |
| III.1.5.Détermination de la surface spécifique Ss à partir de la valeur au bleu.....                       | 60 |
| III.1.6.Caractéristique physique de chitosane et de bille de chitosane .....                               | 60 |
| III.1.6.1. Mesure du potentiel Zeta .....  | 60 |
| III.1.6.2. Détermination de point de charge nulle .....  | 62 |

|   |           |
|---|-----------|
| III.2. Influence des paramètres opératoire sur l'adsorption ..... | 63        |
| III.2.1. Effet du temps de contact .....                          | 63        |
| III.2.1.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption .....         | 63        |
| III.2.1.1.a. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre .....       | 64        |
| III.2.1.1.b. Modèle cinétique du pseudo-second ordre .....        | 64        |
| III.2.2. Effet du pH .....  | 66        |
| III.2.3. Effet de la masse de l'adsorbant .....                   | 67        |
| III.2.4. Effet de la concentration initiale en phosphate .....    | 68        |
| III.2.4.1. Modélisation des isothermes d'adsorption.....          | 69        |
| III.2.4.1.a. Modèle de Langmuir.....                              | 69        |
| III.2.4.1.b. Modèle de Freundlich.....                            | 69        |
| III.2.5. Effet de la température.....                             | 71        |
| III.2.6. Etude thermodynamique.....                               | 72        |
| <b>CONCLUSION</b> .....   | <b>74</b> |

## **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## LISTE DES FIGURES

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure I.1</b> : Structures des différentes formes de phosphores, blancs, noirs et rouges.....  | 4  |
| <b>Figure I.2</b> : Quelques usages des composés phosphorés.....   | 5  |
| <b>Figure I.3</b> : phénomène d'eutrophisation d'un lac .....  | 8  |
| <b>Figure I.4</b> : Mécanismes biochimiques au sein d'une bactérie déphosphatante et évolution simplifiée des concentrations en ions P, polyphosphates, acides gras volatils et polyhydroxybutyrate entre phase anaérobie et phase aérobie ..... | 14 |
| <b>Figure I.5</b> : Exportation par quelques plantes utilisées pour l'abattement des phosphates des eaux .....   | 15 |
| <b>Figure I.6</b> :Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux .....  | 23 |
| <b>Figure I.7</b> :classification des isothermes d'adsorption .....  | 24 |
| <b>Figure I.8</b> : Structure chimique du chitosane.....   | 28 |
| <b>Figure I.9</b> : Arrangement des chaînes du polymère dans les trois formes de la chitine.....   | 30 |
| <b>Figure I.10</b> : structures de chitine et de chitosane.....  | 31 |
| <b>Figure II.1</b> : carapaces de crabes broyées .....   | 40 |
| <b>Figure II .2</b> : la chitine.....  | 41 |
| <b>Figure II.3</b> : gel du chitosane.....   | 42 |
| <b>Figure II.4</b> :billes de chitosane humides et séchées.....  | 42 |
| <b>Figure II.5</b> : Appareillage infrarouge à transformée de fourrier .....   | 46 |
| <b>Figure II.6</b> : Microscope électronique balayage.....   | 48 |
| <b>Figure II.7</b> : Courbe d'étalonnage du phosphate à 425 nm .....   | 51 |
| <b>Figure III.1</b> : Viscosité réduite du chitosane en fonction de concentration .....  | 55 |
| <b>Figure III.2</b> : Spectre infra-rouge de chitosane.....  | 56 |
| <b>Figure III.3</b> : Courbe DRX du chitosane .....  | 58 |
| <b>Figure III.4</b> : Micrographie MEB de chitosane bille (a), chitosane en poudre (b) .....   | 59 |
| <b>Figure III.5</b> : Mesure du potentiel zêta du chitosane .....  | 61 |
| <b>Figure III.6</b> : Evolution de la charge de surface de billes de chitosane en fonction du pH.....  | 62 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure III.7 :</b> Evolution de quantité adsorbée du phosphate en fonction du temps de contact. ( $[\text{PO}_4^{3-}] = 30\text{mg.l}^{-1}$ , $V=1000\text{ml}$ , $m= 3,34\text{g}$ , $\text{pH}=6.5$ )..... | 63 |
| <b>Figure III.8 :</b> Représentation des données cinétiques selon le modèle de pseudo-premier ordre.....  | 64 |
| <b>Figure III.9 :</b> Représentation des données cinétiques selon le modèle de pseudo second-ordre .....  | 65 |
| <b>Figure III.10 :</b> Effet du pH sur l'élimination du phosphate par les billes de chitosane. ( $[\text{PO}_4^{3-}]=30\text{mg.l}^{-1}$ , $V=1000\text{ml}$ , $m= 1\text{g}$ , temps de traitement= 1h) .....  | 66 |
| <b>Figure III.11 :</b> Influence de la masse d'adsorbant sur la rétention du phosphate. ( $[\text{PO}_4^{3-}] = 30\text{mg.l}^{-1}$ , $V=1000\text{ml}$ , $\text{pH}= 6.5$ , $t= 60\text{ min}$ ) .....         | 67 |
| <b>Figure III.12 :</b> Influence de l'adsorption du phosphate en fonction de sa concentration initiale. ( $V=1000\text{ml}$ , $m=1\text{g}$ , $t= 1\text{h}$ , $\text{pH}= 6.5$ ) .....                         | 68 |
| <b>Figure III.13 :</b> Isotherme d'adsorption du phosphate selon le modèle de Langmuir .....  | 69 |
| <b>Figure III.14 :</b> Isotherme d'adsorption du phosphate selon le modèle de Freundlich .....  | 70 |
| <b>Figure III.15 :</b> Effet du température sur l'élimination de phosphate par les billes de chitosane ( $[\text{PO}_4^{3-}]=30\text{mg.l}^{-1}$ , $V=1000\text{ml}$ , $m= 1\text{g}$ , $t= 1\text{h}$ ) .....  | 71 |
| <b>Figure III.16 :</b> Variation de $\log\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$ en fonction de $1/T$ .....   | 72 |

## LISTE DES TABLEUX

|   |    |
|---|----|
| <b>Tableau I.1:</b> Avantages et inconvénients des procédés d'élimination du phosphore<br>(G. Martin, 1985) .....                                     | 19 |
| <b>Tableau I.2 :</b> Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique .....  | 22 |
| <b>Tableau I.3 :</b> Différentes applications du chitosane .....  | 35 |
| <b>Tableau I.4 :</b> Avantages et inconvénients de quelques matériaux utilisés pour le traitement<br>des eaux .....                                   | 37 |
| <b>Tableau II.1.</b> Réactifs chimiques utilisés .....  | 38 |
| <b>Tableau II.2.</b> Caractéristiques et structure chimique du phosphate.....   | 39 |
| <b>Tableau II.3:</b> Valeur de 'a' correspondant aux différentes conformations du polymère.....   | 44 |
| <b>Tableau II.4:</b> Les différents solvants et constantes reliées à l'équation de Mark-<br>Houwink.....  | 45 |
| <b>Tableau III.1.</b> Bandes d'adsorption en Infrarouge du chitosane.....   | 57 |
| <b>Tableau III.2:</b> résultats de la caractérisation zétamétrique.....   | 61 |
| <b>Tableau III.3 :</b> Constantes cinétiques d'adsorption relatives aux deux modèles du pseudo<br>premier et pseudo- second ordre.....                | 65 |
| <b>Tableau III.4 :</b> Constantes relatives aux modèles de Langmuir et Freundlich pour<br>l'adsorption du phosphate sur les billes de chitosane ..... | 70 |
| <b>Tableau III.5:</b> Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de température étudié<br>.....   | 73 |



# Liste des abréviations

**Abs** : Absorbance

**C** : Concentration (g/dl).

**Ce**: Concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption

**DDA** : Degré de désacétylation

**DRX**: la diffraction de rayon X

**Eq** : Equation

**IR** : Infra- rouge

**MEB** : Le microscope électronique à balayage

**N** : Nombre d'Avogadro ( $6,023 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$ ).

**n**: Ordre de réflexion.

**pH**: Potentiel Hydrogène.

**pH<sub>pzc</sub>** : Le point de charge nulle

**Qe**: capacité d'adsorption ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

**R<sup>2</sup>**: Coefficient de corrélation.

**T** : Température

**t** : temps

**UV** : Ultra-Violet

**[PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>]** : Concentration du Phosphate

**λ**: Longueur d'onde des rayons X.

**η**: Viscosité intrinsèque (poiseuille).

**ΔH°** : Enthalpie (kJ/mol),

**ΔS°**: Entropie en (J/mol. K),

**ΔG°** : Energie libre

# *Introduction*

### **Introduction :**

Le développement des activités anthropiques sur les bassins versant a engendré au fil des ans, une détérioration de la qualité des ressources en eau. En effet, la forte croissance urbaine associée à l'évolution des activités industrielles et agricoles ont augmenté les besoins en eau, entraînant une production de plus en plus importante d'eaux usées. Ces eaux, très souvent rejetées dans la nature sans traitement adéquat, favorisent une introduction massive de matières organiques et d'éléments nutritifs (azote, phosphore) dans les eaux de surface et perturbent les équilibres naturels des écosystèmes aquatiques. [1]. Les phosphates font partie des anions assimilables par le corps de l'être humain [2]. Quelque soit leur origine (domestique, industrielle ou agricole), leur présence dans les eaux à fortes concentration (teneurs supérieures à 0,2mg/l) favorise le développement massive d'algues, lesquelles conduisent à l'eutrophisation des lacs et des cours d'eau [2,3].

A doses élevées, les sels de phosphate peuvent inhiber l'utilisation des sels de calcium et engendre des nausées, diarrhées, hémorragies gastro-intestinales et hépatiques [3].

Diverses méthodes de séparation des phosphates des solutions aqueuses existent [4,5,6]. Les procédés physico-chimiques utilisés sont basés sur des phénomènes de précipitation par utilisation de sels de calcium, de fer ou d'aluminium ou sur des phénomènes d'adsorption. La déphosphatation peut également être réalisée par des procédés biologiques.

Plusieurs techniques ont été employées pour la déphosphatation, parmi ces procédés le processus d'adsorption qui présente de nombreux avantages, en particulier sa viabilité économique par l'utilisation simple et efficace de supports poreux naturels ou synthétiques. Néanmoins, l'efficacité du processus d'adsorption dépend de nombreux paramètres en particulier des matériaux préparés et utilisés comme adsorbants (porosité et composition de la surface). Ainsi, nous rappelons que l'utilisation du charbon «actif» dans les processus d'adsorption est particulièrement prometteuse vu sa forte capacité d'adsorption liée essentiellement à sa grande surface spécifique plutôt qu'à ses interactions de surface avec les éléments en contact. Néanmoins, ce support reste très onéreux ce qui pèse lourdement sur le coût de l'opération du traitement des eaux usées, ceci a motivé un nombre important de chercheurs à orienter leurs travaux vers la recherche de nouveaux adsorbants [7].

Ces derniers dérivent de plusieurs sources naturelles telles que les produits chitineux et leurs dérivés, en particulier le chitosane qui se révèle le plus attractif économiquement. Ses propriétés intrinsèques, son abondance, sa biodégradabilité constituent des atouts majeurs pour son utilisation pour une dépollution respectueuse de l'environnement [8].

L'objectif de cette étude est d'éliminer des phosphates présents dans des solutions aqueuses synthétiques simulant des eaux usées par adsorption sur de nouveaux matériaux élaborés à partir de Chitosane.

L'objectifs spécifiques est la préparation d'un adsorbant à base des carapaces des crabes pour l'adsorption des ions phosphates en utilisant des solutions aqueuses synthétiques contenant des anions phosphates et l'étude de l'équilibre et de la cinétique d'adsorption en mode discontinu.

Le présent manuscrit est composé de trois chapitres :

Le premier incluant trois parties, est consacré à la synthèse bibliographique et regroupe des notions de base sur le phosphate, l'adsorption et le chitosane.

Le second chapitre est consacré à la mise en œuvre expérimentale.

Quant au troisième chapitre, est destiné à l'exploitation des résultats obtenus et à leurs interprétations. On termine par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude avec présentation de quelques perspectives.

***Chapitre I :***  
***Revue bibliographique***

## I.1.1. Généralités sur le phosphore

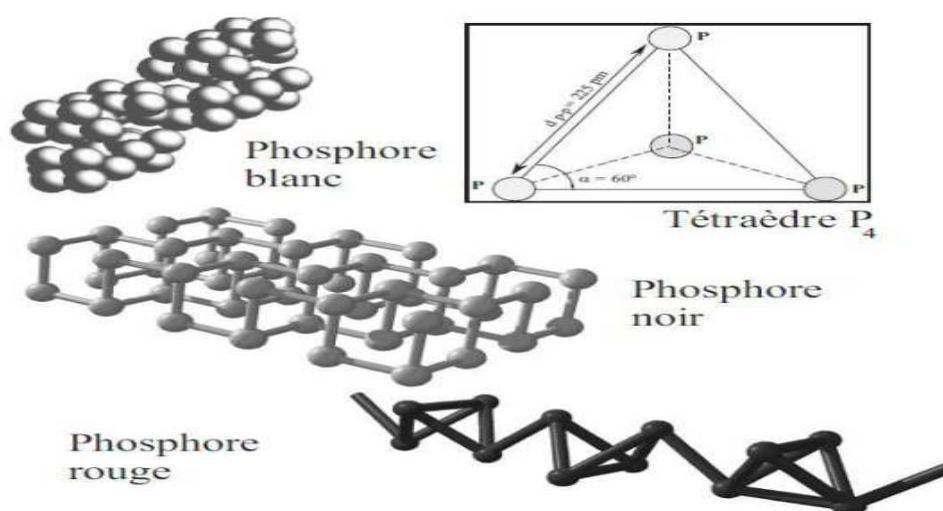
### I.1.1.1. Historique

Le phosphore fut découvert par l'alchimiste allemand Hennig Brand en 1669. Il a isolé par réduction puis concentration d'urine. La forme de phosphate qui fut isolée était le phosphate blanc dont la surface cristalline s'oxyde lentement en présence de vapeur produisant une chimiluminescence d'où le nom de « *aerialnoticula* » donné par Robert Boyle (1627-1691). Le nom « Phosphore » vient du grec "phôs" qui veut dire "lumière " et de "pheros" qui signifie "porteur" donc "porteur de lumière".

Le phosphore est un élément chimique non métallique abondant dans la nature. Il est le onzième constituant de la croûte terrestre (0,12%) [9] où il se combine à d'autres éléments pour former un grand nombre de minéraux. Il fait parti des cinq éléments nutritifs essentiels (carbone, hydrogène, oxygène, azote et phosphore) à la croissance des végétaux. Le phosphore est caractérisé par trois formes allotropiques (**Figure I.1**). Le phosphore blanc est constitué de tétraèdres P<sub>4</sub>. Le phosphore rouge est constitué de chaînes de tétraèdres polymérisés, son activité est inférieure à celle du phosphore blanc et non-toxique, il est utilisé par l'industrie.

Le phosphore noir existe sous deux formes : cristalline ou amorphe, sa forme cristalline orthorhombique .La forme la plus stable que l'on retrouve dans l'environnement est le phosphate.

Ce phosphate est extrait des gisements miniers. La majorité des gisements phosphatés (5,7. 10<sup>9</sup>Tonnes) renferment des phosphorites qui sont des roches phosphatées constituées de fluoro apatite. Ils sont principalement exploités aux Etats-Unis d'Amérique (Floride, Caroline...), en Russie, en Afrique du Nord (Maroc avec ¾ des réserves mondiales, et la première entrée de devise du pays, (1000 ans de réserve) et en Océanie [1].



**Figure I.1** : Structures des différentes formes de phosphores, blancs, noirs et rouges

### I.1.1.2. Définition

Le phosphore, est un élément présent dans toutes les cellules vivantes. Il a un rôle essentiel dans les structures complexes qui transmettent et traduisent le patrimoine génétique comme l'ADN et l'ARN mais aussi dans le transport énergétique au sein de la cellule. Pour les plantes, il est impliqué dans la photosynthèse et c'est l'un des composants essentiel de la paroi des cellules végétales [10].

### I.1.1.3. chimie du Phosphore

Le phosphore est un corps simple de symbole **P** et de numéro atomique 15 ; légèrement ambré, très inflammable, lumineux dans l'obscurité et de configuration électronique (état fondamental)  $[\text{Ne}] 3s^23p^3$ . La possibilité de modification de la structure électronique fondamentale  $[\text{Ne}] 3s^23p^3$  vers l'état excité  $[\text{Ne}] 3s^13p^33d^1$  explique les nombreux degrés d'oxydation possibles de l'élément (-III ; -II ; 0 ; I ; III ; V). Cet état de fait permet de synthétiser de nombreuses classes de composés dont les oxacides de phosphore.

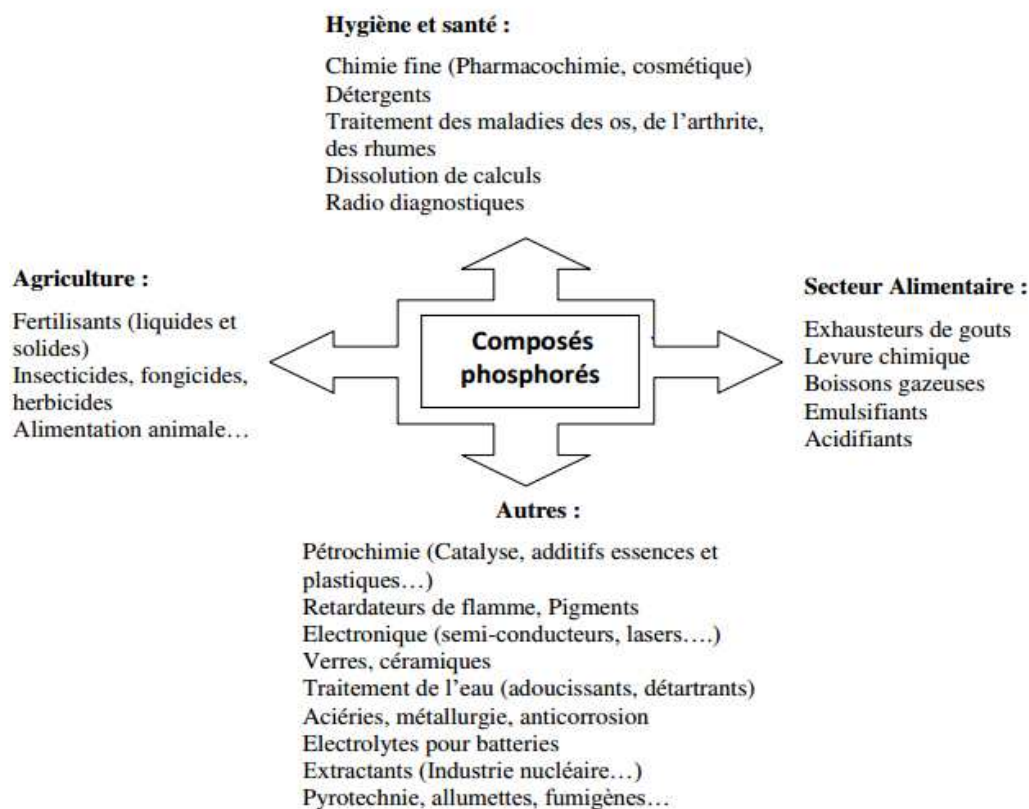
Tous les atomes de phosphore des oxacides ont une coordinence quatre et possèdent au moins une double liaison  $\text{P}=\text{O}$ . Le groupement largement connu  $\text{PO}_4^{3-}$  est appelé groupement phosphate.

## I.1.2. Le phosphore dans les effluents

### I.1.2.1. Origine des phosphates des eaux usées

Les composés phosphorés sont utilisés dans divers domaines (**Figure I.2**). Suivant les différents usages, les origines des phosphates des eaux usées sont classées en quatre groupes [11] à savoir:

- les phosphates provenant du métabolisme humain ;
- les phosphates issus des produits lessiviels ;
- les rejets industriels (usines et fabriques) ;
- les rejets agricoles (élevages et surface cultivables).



**Figure I.2:** Quelques usages des composés phosphorés

#### 1.2.1.1. Phosphates provenant du métabolisme humain

Un homme excrète entre 1 et 2 g de P par jour. Selon [12], il s'agit de l'apport principal en phosphore dans les cours d'eau.



## **I.1.2.1.2. Phosphates issus des produits lessiviels**

Les produits lessiviels constituent la principale source de phosphore dans les effluents domestiques. Ils constituent plus de la moitié des phosphates déversés soit 50 à 70 % [13, 14].

## **I.1.2.1.3. Rejets industriels**

les effluents d'industries agro-alimentaires, d'abattoirs, de laverie industrielle, d'industries de traitement de surface et d'industries chimiques spécialisées. Ils véhiculent une quantité de composés phosphorés à peu près équivalente à celle des eaux usées domestiques, pour des régions relativement urbanisées [15].

## **I.1.2.1.4. Rejets agro-pastoraux (élevages et surfaces cultivées)**

Le lessivage des sols agricoles constitue la principale source diffuse des phosphates. Cependant, elle reste minoritaire dans la pollution des plans d'eau en phosphate tant qu'ils reçoivent des apports raisonnables [16].

## **I.1.2.2. Formes de phosphore dans les eaux usées**

Le phosphore dans les eaux usées est constitué de phosphore minéral ou inorganique et de phosphore organique [14]. La somme de ces deux formes constitue le phosphore total.

### **I.1.2.2.1. Phosphore minéral**

Cette forme de phosphore est incluse dans des minéraux comme les apatites, les composés d'oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium, ainsi que les phosphates tricalciques associés à un calcaire actif (très peu solubles dans les milieux calcaires). Le phosphore minéral représente 30 à 98 % du phosphore total [17] et est subdivisé en trois classes : les particules de minéraux phosphatés, les précipités de surface et les formes occluses.

Toutes ces formes se retrouvent soit dans les sédiments soit dans les boues de stations d'épuration.

## **I.1.2.2.2. Phosphore organique**

Le phosphore organique correspond à la fraction que l'on retrouve dans la matière organique fraîche et l'humus. La proportion de phosphate organique varie de 25 à 30 % du phosphore total.

Il est constitué par les mono et diesters phosphatés ,phospho-lipides, esters, polynucléotides, ATP,ADP, les phosphates de sodium et de potassium sont solubles dans l'eau, les phosphates monocalciques et les phosphates de magnésium le sont également, mais dans une moindre mesure. Les autres phosphates sont insolubles [18].

## **I.1.2.3. Phosphore biodisponible (ou assimilable)**

La biodisponibilité est un concept relatif à la possibilité pour le phosphore d'être absorbé par un organisme vivant. Elle est estimée en conditions standards par des tests biologiques ou des méthodes physico-chimiques [9]. Le phosphore dissous constitué d'ions phosphoriques ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), est considéré comme totalement biodisponible. En ce qui concerne les plantes, est défini comme biodisponible, le phosphore présent dans le système sol-solution ,capable d'atteindre la solution sous forme d'ions phosphates à un rythme compatible avec la vitesse d'absorption végétale, en période de pleine croissance [19]. Les phosphates assimilables par les végétaux sont fournis grâce aux transferts provenant d'autres formes de phosphore. Ces transferts sont régis par des équilibres propres aux réactions d'échanges ioniques ou de dissolution précipitation,adsorption (physiques ou chimique). Le phosphore biodisponible est particulièrement présent dans les boues biologiques sans traitement particulier et les boues chaulées [20].

## **I.1.2.4. Teneur en phosphore des effluents**

La pollution phosphorée est généralement représentée par le phosphore total (PT) composé de phosphore organique et d'orthophosphate ( $\text{P-PO}_4^{3-}$ ). De façon générale, la concentration en phosphore total des eaux usées domestiques varie entre 7 et 25 mg./ L [21]. Celle du phosphore organique a voisine 3 mg/L. Les concentrations en phosphore minéral ou inorganique dépassent parfois 10 mg/L [22,23,24] estiment respectivement à environ 5, 3 et 1 mg/L la concentration des orthophosphates, des triphosphates et des pyrophosphates.

## **I.1.3. Phosphate et eutrophisation**

La photosynthèse représente un processus au cours duquel le dioxyde de carbone et l'eau sont transformés en matière organique grâce à l'énergie de la lumière et en présence d'azote et de phosphate principalement et de quelques autres éléments en traces. Le rôle des phosphates dans la photosynthèse est fondamental, il ne saurait se dérouler sans leur participation dans les réactions biochimiques. Pour ce processus, sont définis comme éléments limitants, ceux dont une concentration trop faible dans le milieu empêche le phénomène de se produire. Dans le cas de la lutte contre l'eutrophisation des eaux continentales, qui conduit au développement excessif d'algues, le phosphore est le seul facteur limitant sur lequel il est possible d'agir efficacement [25].

### **I.1.3.1. Eutrophisation ou dystrophisation**

#### **I.1.3.1.1. Définition**

L'eutrophisation, selon [26,27] est « l'enrichissement des eaux en matières nutritives (azote et phosphore). Elle entraîne une série de changements symptomatiques tels que l'accroissement de la production d'algues et de macrophytes, et la dégradation de la qualité des eaux qui les rendent impropres aux divers usages ». L'eutrophisation naturelle s'étend sur de longues périodes géologiques, mais se trouve fortement accélérée sous l'influence anthropique, ce qui pousse certains auteurs à distinguer le processus d'évolution dû à l'homme en l'appelant dystrophisation. La ( **Figure I.3**) présente un phénomène d'eutrophisation d'un lac.



**Figure I.3:** phénomène d'eutrophisation d'un lac

## **I.1.3.1.2. Phases de l'eutrophisation**

Les plans d'eau constituent des milieux où se développe une chaîne de vie aquatique très complexe, qui comprend des multitudes d'organismes dépendant de l'équilibre de l'écosystème. Dans un écosystème anthropisé les différentes phases de l'eutrophisation peuvent se résumer en quatre étapes selon [28].

- Au premier stade, le lac exposé à une pollution croissante accumule dans ses eaux d'importantes quantités de sels minéraux nutritifs (azote, phosphates) drainées par des effluents d'origine diverses (eaux usées urbaines, eaux de ruissellement venant des surfaces agricoles, des stations d'élevages, des industries).
- Au deuxième stade, on assiste à une prolifération du phytoplancton en réponse à l'enrichissement des eaux en sels nutritifs en particulier phosphatés. A cette phase, l'augmentation de la biomasse se traduit par un accroissement de la turbidité. Les eaux se chargent d'une quantité considérable d'algues microscopiques et filamenteuses qui leur confèrent une couleur verdâtre.
- Au troisième stade, la mort de cette masse considérable d'algues va provoquer la consommation rapide de l'oxygène contenu dans les couches profondes. Celles-ci subiront d'abord une dégradation aérobie qui sera l'œuvre de nombreuses saprophytes.
- Au dernier stade, les vases et les eaux qui les surmontent, devenues réductrices, décomplexent les phosphates contenus dans l'ensemble matières organiques-phosphates-fer. La solubilisation des phosphates minéraux qui s'étaient accumulés dans les sédiments, va provoquer de nouvelles "explosions" de la flore algale, avec une nouvelle surcharge en matières organiques. L'ultime stade de la dystrophisation peut donc conduire à la disparition d'un plan d'eau .

Le rythme de développement des différentes phases dépend de l'environnement du lac à savoir l'occupation des bassins versants, les flux et nature des polluants, la luminosité, l'hydrologie et l'hydrodynamique, la morphométrie, etc.

## **I.1.3.2. Impact de l'eutrophisation sur les plans d'eau**

Le développement excessif de macrophytes ou d'espèces phytoplanctoniques dans les milieux eutrophes conduit à une réduction de la transparence, ce qui limite l'activité photosynthétique des plantes inférieures et entraîne alors l'hypoxie ou l'anoxie (manques d'oxygène dissous) [29].

L'ensemble de ces modifications écologiques provoque aussi une prolifération des cyanobactéries qui libèrent des toxines nocives pour les mammifères. L'ultime stade de la dystrophisation est marqué par l'apparition de fermentations anaérobies après déplétion totale de l'oxygène dissous dans les couches profondes [28]. Cette perte progressive de l'oxygène rend le milieu anoxique. On assiste alors à la réduction des nitrates en nitrites, puis à celle des sulfates en sulfures ( $H_2S$ ), toxiques et sources de mauvaises odeurs (dégagement d'hydrogène sulfuré et d'ammoniac) [30].

### **I.1.3.3. Impact de l'eutrophisation sur l'homme et ses activités**

L'eutrophisation des plans d'eau peut avoir des effets néfastes sur la santé humaine, l'environnement et les activités économiques des riverains. Au plan sanitaire, le développement de cyanobactéries s'accompagne de production de cyanotoxines qui peuvent agir sur le foie (hépatotoxines), sur les cellules nerveuses (neurotoxines) et sur les cellules de la peau (dermatotoxine). La présence de ces bactéries limite les activités aquatiques à cause des risques d'ingestion. Par ailleurs, le développement excessif des algues microscopiques filamenteuses et des macrophytes constitue un problème sanitaire préoccupant dans les zones tropicales, en favorisant le développement des anophèles, moustiques femelles responsables de la malaria [29,31]. Au niveau économique, il faut noter que la présence des algues microscopiques et la masse importante des cyanobactéries élèvent les coûts de potabilisation des eaux [27] en raison de la détérioration des filtres (taux élevé de colmatage des filtres) et d'une sur consommation de réactifs (avec une demande élevée en chlore). De plus, les toxines présentes dans les eaux brutes ou libérées lors du traitement de potabilisation ne sont pas éliminées par les traitements physico-chimiques conventionnels (coagulation, floculation, décantation et filtration). Il faut donc recourir à d'autres techniques de traitement, comme l'ozonation et la chloration. Par ailleurs, l'anoxie du milieu entraîne la libération du fer et du manganèse retenus dans les sédiments, augmentant la concentration de ces éléments dans la colonne d'eau, ce qui peut également entraver le processus de potabilisation de ces eaux par l'altération de leur qualité organoleptique [32]. La production de sulfure et de nitrite (toxiques) inhibe le développement de certains producteurs primaires (plantes) et des poissons à grande sensibilité. Ceci peut provoquer un déséquilibre de la chaîne trophique (production / consommation) du plan d'eau et entraîner d'importantes conséquences écologiques avec la

disparition des nombreuses espèces de poissons [33] et les déclinés de la pêche et de la pisciculture.

### **I.1.3.4. Autres impacts des phosphates sur l'environnement**

L'eutrophisation est l'un des effets néfastes les plus connus lié à un apport excessif de phosphate dans l'environnement, cependant, d'autres effets, moins relatés, agissent à long terme et peuvent être aussi préjudiciable à la santé des êtres vivants. Il s'agit de l'influence des phosphates sur l'acidité des sols et de l'augmentation de la mobilité des éléments traces [34]. Selon [35], les apports massifs de phosphate contribuent à l'abaissement du point de charge nulle du sol. Ils induisent donc des risques d'acidification du sol puisque l'état de stabilité physico-chimique du sol est atteint pour un pH égal au Point de Charge Nulle (PCN) [34]. Par ailleurs, l'application de phosphate sur certains sols influence la concentration en éléments anioniques en traces, potentiellement toxiques notamment l'arséniate [36]. En effet, plusieurs auteurs s'accordent sur la similarité des mécanismes d'adsorption des anions orthophosphate et arséniate ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) sur les minéraux du sol [37,38], une teneur en phosphate élevée entraîne une compétition entre ces deux ions dans le sol [39].

### **I.1.4. Limites et réglementations des rejets en phosphate**

Les rejets de phosphore, à l'origine d'importants problèmes de proliférations algales aux effets indirects sur la santé humaine et sur l'environnement, sont soumis à divers textes de loi. En France, l'arrêté du 2 février 1998 fixe la concentration moyenne mensuelle maximale dans les eaux rejetées dans le milieu naturel à  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  de phosphore lorsque le flux journalier maximal autorisé est égal ou supérieur à  $15 \text{ kg.j}^{-1}$ . La Directive n° 98/15/CE du 27 février 1998 de la Commission Européenne limite selon l'importance des rejets à 1 ou  $2 \text{ mg.L}^{-1}$  la teneur en phosphore dans les eaux rejetées dans les zones sensibles à l'eutrophisation.

### **I.1.5. Techniques de déphosphatation des eaux**

#### **I.1.5.1. Déphosphatation biologique**

L'abattement biologique des phosphates peut se faire soit de façon classique en mettant en jeu l'élimination biologique du phosphore liée à l'anabolisme des bactéries (1 à 2 % en masse de P par MVS), ou soit en se fondant sur l'accumulation des phosphates par la biomasse au delà des besoins métaboliques de croissance.

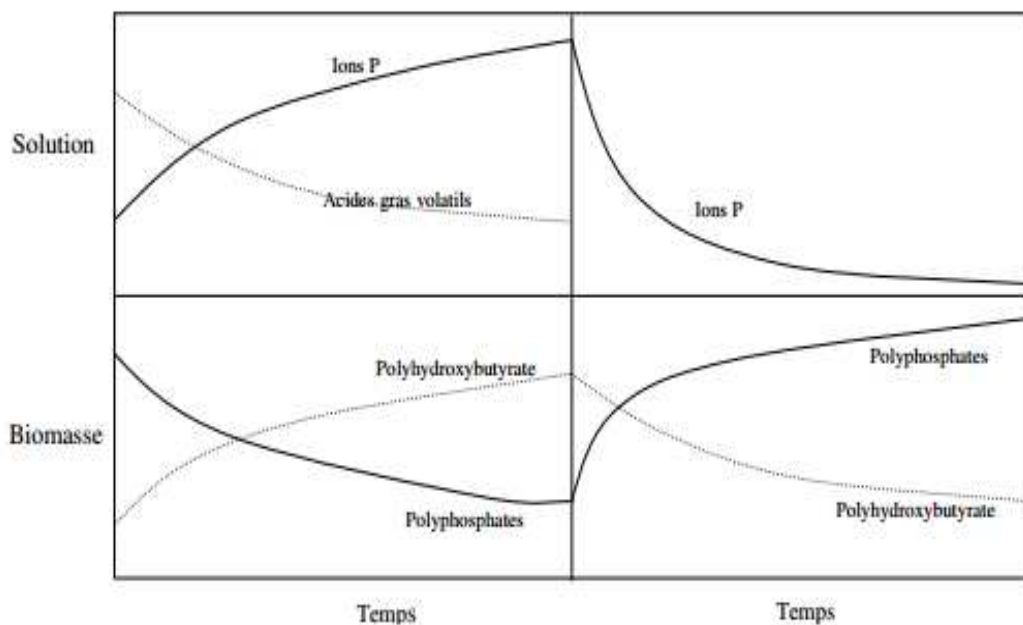
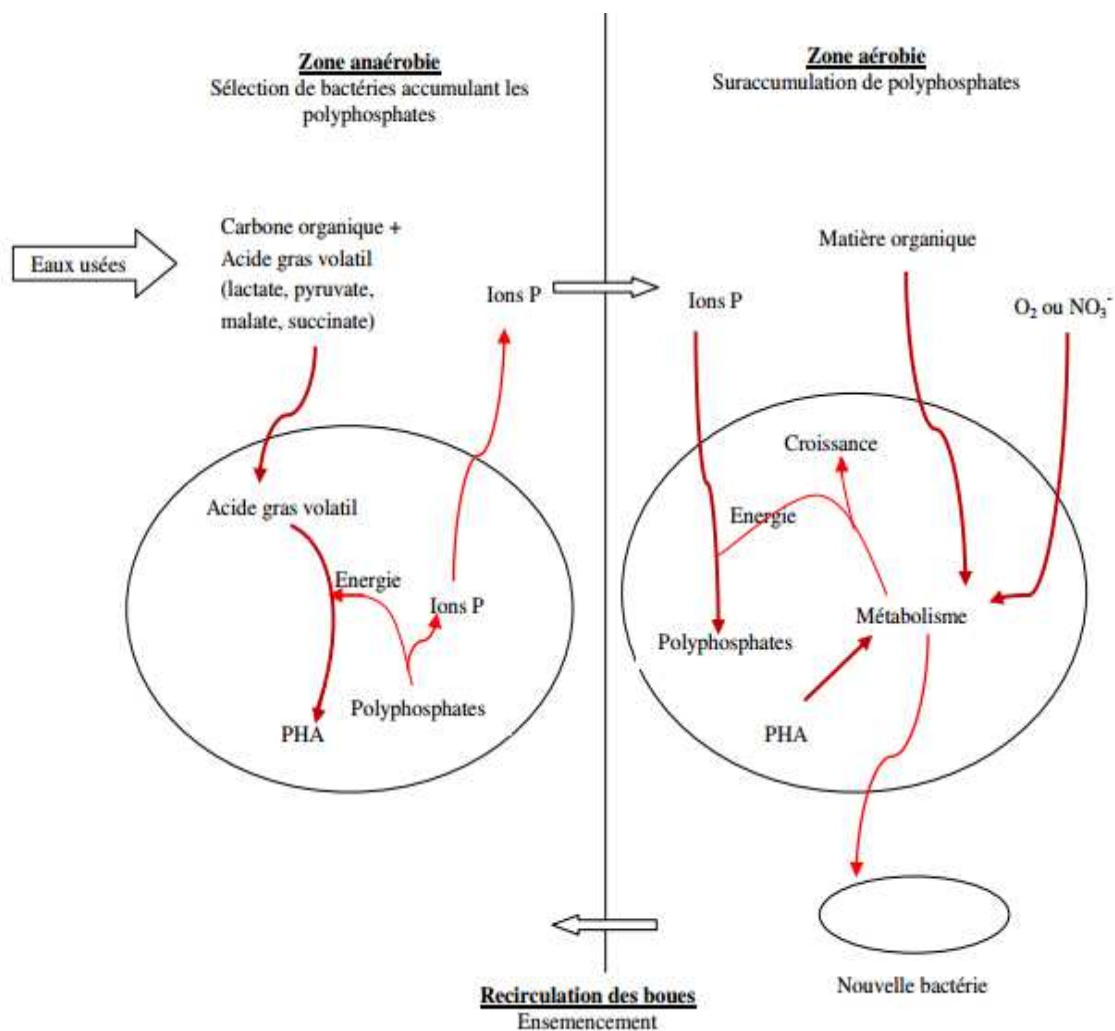
### I.1.5.1.1. Anabolisme des bactéries

Cette méthode repose sur le transfert du phosphore de la phase liquide (eau brute) vers la phase solide (boues activées) par stockage intracellulaire [40,41]. Cette accumulation est réalisée par des bactéries déphosphatantes du genre *Acinetobacter* [42], *Cytophaga-flexibacter*-Bacteroïdes [43]. Dans le procédé d'élimination biologique du phosphore par boue activée, la biomasse est exposée à une alternance de conditions anaérobies et aérobies. Les bactéries déphosphatantes sont des bactéries aérobies strictes, tirant l'énergie seulement à partir de l'oxygène, ou bien des bactéries aérobies facultatives, tirant l'énergie en priorité de l'oxygène, puis des nitrates en absence d'oxygène [44,45]. En conditions anaérobies, l'absence d'accepteur final d'électron tel que l'oxygène, ou encore le nitrite ou le nitrate, provoque un stress des bactéries, ces bactéries stockent de manière intracellulaire des polyhydroxy-alcanoates à partir des acides gras volatils (notamment les métabolites de fermentation des bactéries anaérobies dont la molécule type est l'acide acétique). Parallèlement, elles dégradent leurs réserves de polyphosphates intracellulaires et libèrent des orthophosphates. En phase aérobie, donc dans des conditions favorables, ces mêmes bactéries se retrouvent nanties d'une réserve de substrat qui leur évite d'entrer en compétition sévère avec les autres bactéries aérobies qui se disputent les substrats carbonés restants. Elles dégradent donc leurs réserves carbonées et stockent davantage de polyphosphates qu'elles n'en ont besoin. En effet, après avoir connu une période de stress, elles auront tendance à augmenter leurs réserves d'énergie de manière à pouvoir faire face à une nouvelle période défavorable. La partie biologique du phénomène s'explique donc par l'accumulation en phase aérobie de polyphosphates intracellulaires dont le développement est favorisé par l'alternance de phases anaérobie et aérobie. Ces biopolymères (polyphosphates, poly- $\beta$ -alcanoates et glycogènes) sont utilisés par les bactéries pour leurs différents métabolismes (reproduction, nutrition et respiration). La **figure I.4** présente le mécanisme d'action simplifié de ces bactéries selon [46,20].

L'action des dites bactéries est maximale à pH  $6,8 \pm 0,7$  [47]. Selon [48] environ 30 à 50% de la charge polluante phosphatée est éliminée par les traitements biologiques classiques, soit des concentrations en sortie comprises entre 1,5 et 5 mg/L de phosphore total.

Cette technique présente de nombreuses limites. En effet, ce type de traitement ne permet généralement pas de respecter les directives fixées et très souvent un ajout de sels de fer, aluminium ou calcium est souvent réalisé pour atteindre un seuil d'abattement compatible avec les normes de rejets [1]. De plus, cette technique nécessite un suivi continu des différentes phases (aérobie et anaérobie) et nécessite une main d'œuvre très qualifiée ce qui induit des coûts de fonctionnement élevés. La très grande sensibilité des bactéries et la variation de la nature des eaux usées augmente les taux d'échec [49,50].



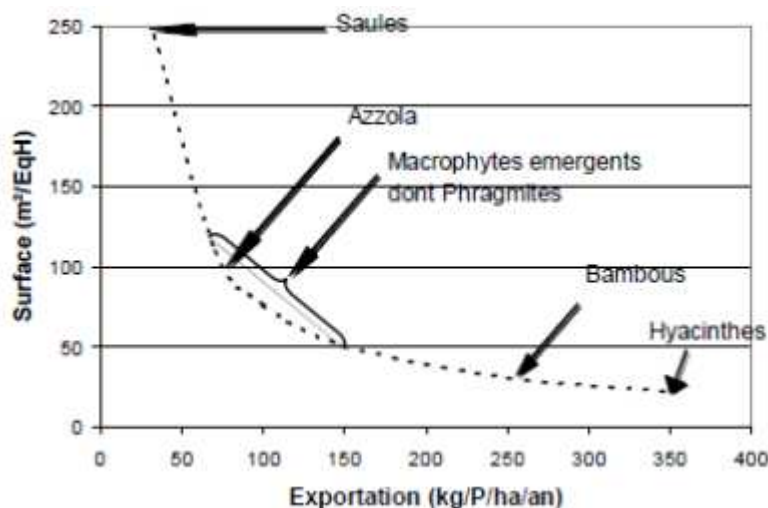


**Figure I.4:** Mécanismes biochimiques au sein d'une bactérie déphosphatante et évolution simplifiée des concentrations en ions P, polyphosphates, acides gras volatils et polyhydroxybutyrate entre phase anaérobie et phase aérobie [46].

### I.1.5.1.2. Accumulation par la biomasse

Les phosphates jouent un rôle très important chez les végétaux, ils contrôlent les échanges d'énergie, favorisent la croissance et la reproduction. L'adsorption du phosphate se fait sous forme d'ions phosphate (formes biodisponibles) par le système racinaire des plantes. Le prélèvement des phosphates dépend des besoins de la plantes, de l'offre en phosphates, de la surface développée par les racines et poils racinaires. Les concentrations de phosphore dans les tissus végétaux varient entre 0,1 et 0,5 % [51,52,53,54]. Les paramètres hydrodynamiques, la température et le temps de séjour hydraulique (HRT) des eaux sont des paramètres importants dans ce type de système [55].

Les freins à l'utilisation de cette technique sont que, d'une part, elle nécessite de très grandes surfaces et, d'autre, part elle est tributaire du cycle de production des plantes. En effet les besoins en phosphates des plantes ne sont pas uniformes toute l'année, les taux d'abattement importants n'interviennent donc qu'à une période donnée de la croissance des plantes.



**Figure I.5 :** Exportation par quelques plantes utilisées pour l'abattement des phosphates des eaux d'après [56].

### I.1.5.2. La déphosphatation physico-chimique

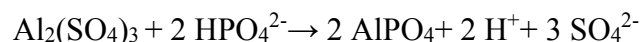
#### I.1.5.2.1. Principe

Le traitement du phosphore par voie physicochimique consiste à « piéger » le phosphore dissous sous forme particulaire. Ce changement de phase a lieu au contact de cations (ions calcium, magnésium ou ferriques) apportés soit par les eaux usées (précipitation naturelle), soit par ajout de réactifs à base d'aluminium, de fer ou de calcium (précipitation forcée) [57].

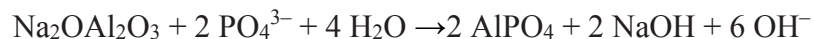
La séparation du phosphore particulaire de l'eau a ensuite lieu lors de la décantation (solution la plus courante), soit avec des équipements spécifiques comme la flottation ou la filtration [58].

##### I.1.5.2.1.1. Précipitation de phosphates d'aluminium

En présence d'Al, le PH optimum pour la précipitation des phosphates se situe entre 6 et 6,5 [24]. Selon [1], plus le ratio molaire Al/P est élevé, plus le rendement est meilleur. Pour un abattement de la pollution phosphatée en dessous du seuil réglementaire de 2 mgP.L<sup>-1</sup>, un ratio Fe ou Al/P compris entre 1.5 et 2 est cependant nécessaire [59]. Le sel d'aluminium le plus employé industriellement est le sulfate qui en précipitant les ions HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> donne la réaction suivante :

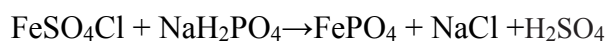


Cependant, certaines stations de traitement devant faire face à des effluents acides utilisent l'aluminate de sodium (Na<sub>2</sub>Al(OH)<sub>4</sub>), la réaction de précipitation des phosphates s'écrit comme suit :

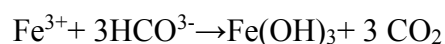
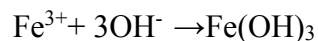


### I.1.5.2.1.2. Précipitation de phosphates de fer

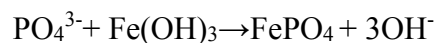
La précipitation des sels de fer avec les phosphates des eaux reste un exercice complexe du fait du double degré d'oxydation possible des ions de fer, de l'interférence possible du système des équilibres carboniques et de l'adsorption possible sur les hydroxydes. Le pH optimal pour ces réactions est compris entre 5 et 6 [24]. Les sels généralement utilisés sont le chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3$ ) et le chlorosulfate ferrique ( $\text{FeClSO}_4$ ). Les réactions chimiques conduisant à la formation de strengite ( $\text{FePO}_4$ ) suivant les réactions suivantes :



Par ailleurs, les ions ferriques ajoutés précipitent en parallèle avec les ions hydroxydes et les ions carbonates de l'eau pour former des précipités d'hydroxydes de fer.



L'hydroxyde de fer produit peut réagir de nouveau avec les orthophosphates selon la réaction ci dessous. L'effet de cette réaction est l'augmentation de l'alcalinité des eaux et la réduction des orthophosphates.



Des ratios molaires Fe/P compris entre 1 à 7,5 ont été décrits comme optimum [1]. La quantité de fer nécessaire à précipiter le phosphore est supérieure à la quantité d'aluminium [60].

### I.1.5.2.1.3. Précipitation de phosphates de calcium

Parmi les formes les plus connues de précipités de phosphates de calcium, l'hydroxyapatite est la forme la plus présente dans les effluents de type surnageant de digesteur anaérobie du fait de sa composition. La chaux  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  utilisée pour l'abattement des phosphates produit des précipités à partir de pH 6 suivant la réaction suivante :



## **I.1.5.2.2.1.Décantation**

La décantation est une opération dont le principe repose sur la séparation sous l'action de la force de gravité, des matières en suspension dans l'eau, et dont la densité est supérieure à celle de cette dernière [61].

## **I.1.5.2.2.2. Flottation**

La flottation est un procédé de séparation de solides fondé sur leurs différences de propriétés superficielles dans une solution aqueuse et en présence de bulles d'air. Ce procédé peut être appliqué à la séparation solide liquide (flottation de précipité) et à l'extraction d'ions en solution (flottation ionique). Cette méthode, initialement utilisée pour la valorisations des minerais, a été par la suite, appliqué au traitement des eaux usées pour l'enlèvement des particules fines, de certains ions et des microorganismes [62,63,64]. Pour l'abattement des phosphates, plusieurs collecteurs ont été testés, notamment le lanthane III et l'Armac-C contenant des amines [65]. Ces réactifs chimiques augmentent l'affinité des phosphates en solution pour les bulles d'air, permettant leur extraction.

Le pH favorable à l'enlèvement des phosphates pour des collecteurs à base d'amines serait situé entre 10 et 12. [65]. La réaction est rapide (2 min) avec des rendements pouvant atteindre 100% [65]. Cette technique peut aussi venir en complément des techniques biologiques. Il s'agira dans ce cas de favoriser l'accumulation des phosphates par des algues microscopiques et ensuite de procéder à l'enlèvement de ces algues par flottaison [66].

## **I.1.5.2.2.3.Filtration**

La filtration est généralement une opération de séparation solide-liquide utilisée lors d'un traitement de finition pour parfaire la clarification de l'eau réalisée préalablement par décantation ou flottation. Elle consiste à séparer les matières en suspension du liquide par passage à travers une membrane ou un lit de matériaux granulaires qui retient les impuretés et laisse passer le liquide seul (filtrat) [61].

**I.1.6. Avantages et inconvénients des procédés d'élimination des phosphores**

De manière plus explicite, et plus claire, le tableau suivant illustre les avantages et les inconvénients des traitements étudiés [67].

**Tableau I.1:** Avantages et inconvénients des procédés d'élimination du phosphore [68].

|                                   | Voie biologique                 | Voie physico-chimique                           |
|-----------------------------------|---------------------------------|---|
| Elimination de phosphore          | Rendement instable<br>50% - 70% | Potentiellement très poussé                     |
| Equipement nécessaire             | Bassins                         | Système d'injection et de stockage des réactifs |
| Cout de fonctionnement            | Faible                          | Plus élevé                                      |
| Production supplémentaire de bous | Négligeable                     | 20% environ                                     |
| Qualité de la boue                | Inchangée                       | Meilleure décantabilité                         |

## **I.2. L'adsorption**

### **I.2.1. Introduction**

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant sur l'adsorption.

### **I.2.2. Généralité sur l'adsorption :**

L'adsorption est un procédé de traitement bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Ce dernier acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) [69].

### **I.2.3. Types d'adsorption :**

Il existe deux types d'adsorption qui diffèrent complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature :

#### **I.2.3.1. Adsorption physique :**

L'adsorption physique ou physisorption est le type d'adsorption le plus courant, la plupart des procédés d'adsorption séparatives étant basés sur la physisorption. L'adsorption physique est un phénomène réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) et résulte de l'attraction entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les substances adsorbées. Ces forces attractives sont de nature physique comprenant les forces dites de Van

Der Waals et correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 2 à 10 Kcal/ mol. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température. Elle est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion et non spécifique, donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant, alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat. Ce processus d'adsorption se produit sans modification de la structure moléculaire.

### **I.2.3.2. Adsorption chimique :**

L'adsorption chimique ou la chimisorption, irréversible, lente et très spécifique, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche, seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide par une liaison chimique forte de type covalente, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'énergie d'adsorption est plus forte que dans le cas de l'adsorption physique comprise entre 40 et 200 KJ/mol. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes [70]. Le tableau I.2 résume les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

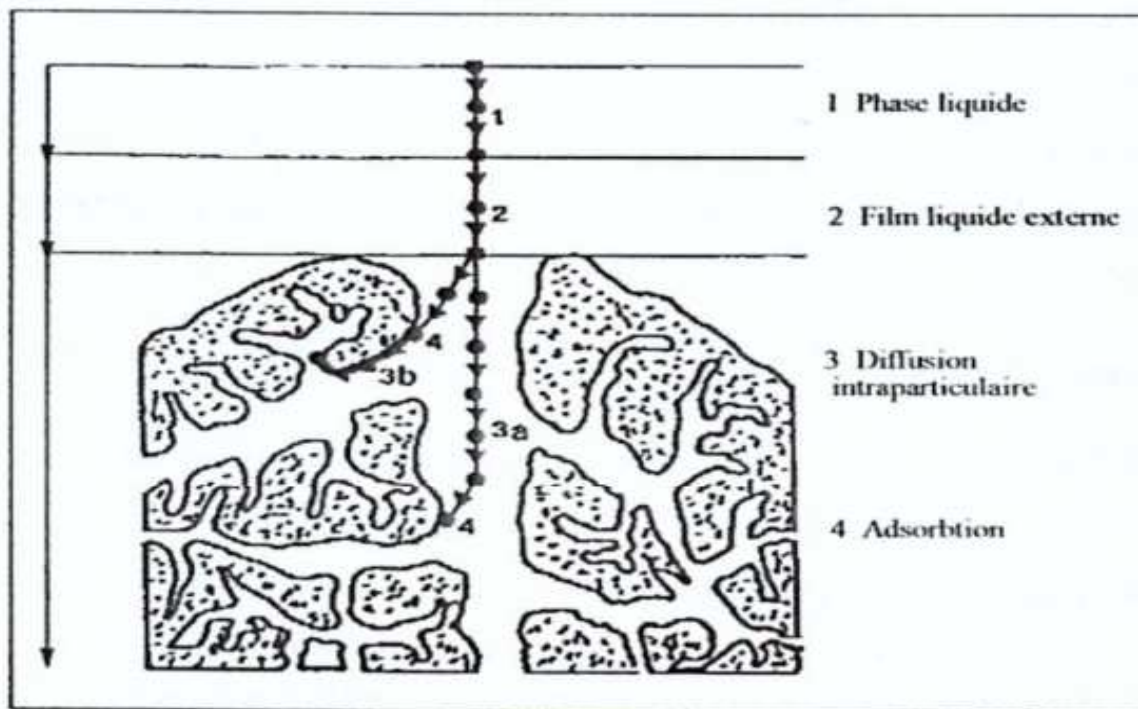


**Tableau I.2.** Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

| Propriétés                  | Adsorption physique   | Adsorption chimique                                       |
|-----------------------------|---|---|
| Types de liaison            | Liaison de Vander Der Waals   | Liaison chimique  |
| Température de processus    | Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat | Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat |
| Individualité des molécules | Destruction de l'individualité des molécules                            | L'individualité des molécules est conservée               |
| Désorption                  | Facile  | Difficile   |
| Cinétique                   | Rapide, indépendante de la température                                  | Très lente  |
| Chaleur d'adsorption        | Inférieure à 10 Kcal/mol  | Supérieur à 10 Kcal/mol                                   |
| Energie de liaison          | 0 et 40 KJ/mol  | >40 KJ/mol  |
| Etat de surface             | Adsorption en plusieurs couches possible                                | Adsorption en monocouche                                  |

#### I.2.4. Description du mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La **figure I.6** représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.



**Figure I.6 :** Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux [71].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1) Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [71].

### **I.2.5. Isotherme d'adsorption :**

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant, à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. L'isotherme d'adsorption permet d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non, etc. Une courbe isotherme d'adsorption est définie par le tracé de la concentration du polluant

dans la phase solide (en mg/g d'adsorbant) à l'équilibre en fonction de la concentration du polluant à l'équilibre (en mg/l) dans la solution [69].

La quantité de soluté adsorbée est donnée par la relation suivante :

$$Qt = \frac{C_0 - C_t}{m} \cdot V \quad (\text{Eq.I.1})$$

Avec :

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

$C_0$ : concentration initiale en adsorbant ( $\text{mg l}^{-1}$ )

$C_e$ : concentrations à l'équilibre ( $\text{mg.l}^{-1}$ )

$V$  : volume de la solution contenant l'adsorbant (l)

$m$  : masse de l'adsorbant (g)

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (\text{Eq.I.2})$$

Avec :

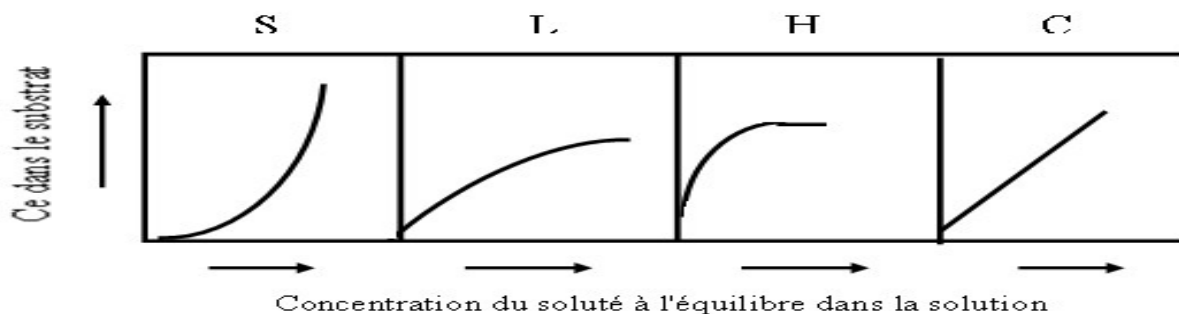
$R$  : le rendement d'adsorption (%)

$C_0$ : concentration initiale en adsorbant ( $\text{mg l}^{-1}$ )

$C_e$ : concentrations à l'équilibre ( $\text{mg.l}^{-1}$ )

### I.2.6 Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure I.7 illustre la forme de chaque type d'isothermes. Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [72]:



**Figure I.7:**classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [72].

- Le solvant s'adsorber les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.

Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

**Classe S :** (Sigmoide) Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Cette classe correspond à une orientation verticale de la molécule d'adsorbat par rapport à la surface de l'adsorbant, la classe S témoigne d'une compétition entre le soluté et le solvant ou d'autres molécules en présence à la surface des sites d'adsorption.

**Classe L :** (Langmuir) sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, donc il y a une forte affinité adsorbat/adsorbant, le soluté peut s'adsorber verticalement ou horizontalement à la surface de l'adsorbant. Cette classe est spécifique d'un processus de chimisorption dont l'isotherme peut être modélisée par le modèle de Langmuir.

**Classe H :** (Haute affinité) C'est le cas extrême d'isotherme type L, La partie initiale de l'isotherme est presque verticale. Elle indique une très grande affinité entre l'adsorbat et adsorbant. Elle résulte d'une chimisorption, et dans certains cas d'échange d'ions.

**Classe C :** (partition constante) Elle est sous forme d'une ligne droite, l'adsorption est proportionnelle à la concentration, il s'agit d'un processus de physisorption [73].

## I.2.7 Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

### I.2.7.1 Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques. A une température constante, la quantité adsorbée  $Q$  est liée à la capacité maximale d'adsorption  $Q_m$ , à la concentration à l'équilibre  $C_e$  du soluté et à la constante d'affinité  $K$  par l'équation:

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{K C_e}{1 + K C_e} \quad (\text{Eq.I.3})$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation [72]:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K + Q_m} * \frac{1}{C_e} \quad (\text{Eq.I.4})$$

En portant  $1/Q$  en fonction de  $1/C_e$  on obtient une droite de pente  $1/KQ_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/Q_m$ , cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation  $Q_m$  et  $K$ .

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer la simplicité et le fait que les paramètres  $Q_m$  et  $K$  qu'il permet d'évaluer, ont un sens physique. La valeur de  $K$  est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide la valeur de  $Q_m$  exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche mono moléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle [74]:

L'équivalence de tous les sites d'adsorption et la non-dépendance de l'énergie d'adsorption avec le taux de couverture de la surface. Ceci se traduit par l'absence des interactions entre des espèces adsorbées et adjacents sur la surface.

### I.2.7.2 Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toute fois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [75].

$$Q = K_f C_e^{1/n_f} \quad (\text{Eq.I.5})$$

Q: Quantité adsorbée par gramme du solide.

$C_e$ : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption.

$K_f$  et  $1/n_f$  : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné. La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [72]:

Elle se présente sous la forme:

$$\ln Q = \ln K_f + \frac{1}{n_f \ln C_e} \quad (\text{Eq.I.6})$$

En traçant  $\ln Q$  en fonction de  $\ln C_e$ , on obtient une droite de pente  $1/n_f$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_f$

### I.2.8. Cinétique d'adsorption :

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée  $Q$  à l'instant  $t$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $Q_e$ . Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption où les plus courants sont comme suit [76].

**I.2.8.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre :**

Le modèle cinétique du premier ordre se traduit par l'équation de Lagergren de formule suivante :

$$dQ/dt = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{Eq7})$$

L'intégration de l'équation (Eq7) donne [69] :

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_e - (K_1/2.303)t$$

Avec :

$K_1$  : constante de vitesse du premier degré ( $\text{min}^{-1}$ )

$t$  : temps de contact (min)

$Q_e$ : capacité d'adsorption du matériau à la saturation en monocouche

$Q_t$ : quantité adsorbée (mg/g unité de masse du solvant) à l'instant  $t$ .

**I.2.8.2 Modèle cinétique de pseudo-second ordre :**

Le modèle cinétique du deuxième ordre peut être exprimé par l'équation suivante :

$$dQ/dt = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{Eq8})$$

L'intégration de l'équation (Eq8) donne :

$$t/Q_t = 1/(K_2 Q_e^2) + t/Q_e$$

Avec :

$K_2$  : constante de vitesse apparente du second degré ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ),

$Q_e$ : capacité d'adsorption du matériau à la saturation ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

$Q_t$ : quantité adsorbée par le matériau à l'instant  $t$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

Le tracé de  $t/Q_t$  en fonction du temps  $t$  permet de déterminer la constante de vitesse apparente et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation  $Q_e$  [69].

### I.3. Le chitosane

#### I.3.1. Historique :

La chitine a été découverte en 1811 par le français Henri Braconnot, qui a isolé une substance fibreuse d'un certain type de champignon. Une décennie plus tard, en 1823, la même substance a été trouvée dans certains insectes (coléoptère) et a été ensuite nommée chitine (provient du mot grec "kitos" qui signifie l'enveloppe). En 1859, le Pr. 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. C'est en 1894 que cette substance a été nommée chitosane par Hoppe-Seyler.

Entre 1930 et 1940, ces biopolymères (la chitine et le chitosane) ont suscité beaucoup d'intérêt dans le monde oriental, principalement pour l'application dans le domaine médical et la purification de l'eau. Et depuis 1970, La production industrielle et l'utilisation de ces deux biopolymères sont en constante augmentation puisque qu'ils se trouvent abondamment dans la nature et sont des ressources renouvelables.

Actuellement, la production de la chitine et du chitosane à partir des carapaces de crabes et de crevettes, est économiquement rentable [77].

#### I.3.2. Définition :

Le chitosane est un polysaccharide de structure linéaire, c'est un biopolymère cationique de glucosamine partiellement acétylé.

Le terme chitosane, loin de répondre à une seule et unique structure chimique bien définie, s'adresse à toute une famille de copolymères linéaires à arrangement aléatoire d'unités Nacétyle-D-glucosamine et de D-glucosamine en proportions variables, et liées entre elles par des liaisons  $\beta$  (1-4) qui confèrent au chitosane de bonnes caractéristiques filmogènes [78].

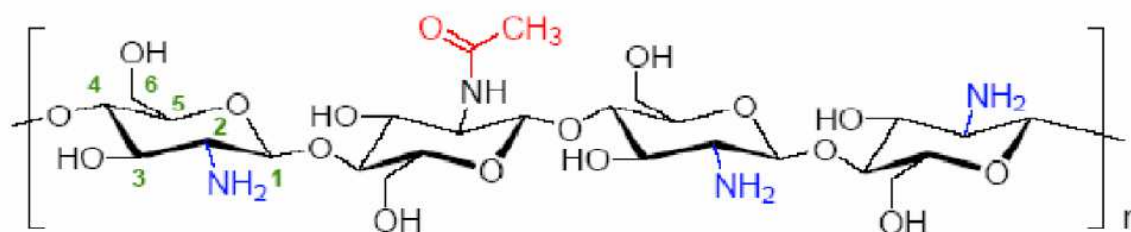


Figure I.8: Structure chimique du chitosane [79].

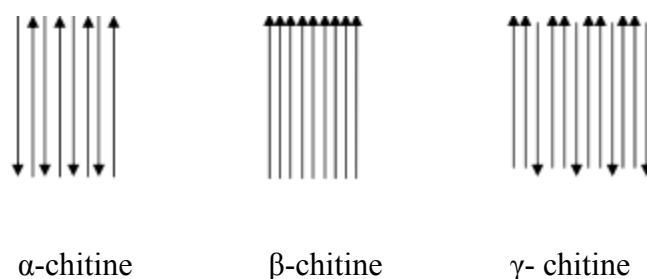


### I.3.3.Source de chitosane :

Le chitosane est obtenu généralement à partir de la chitine qui se trouve dans de nombreuses sources naturelles. En effet, la chitine est le deuxième biopolymère le plus abondant dans la nature après la cellulose. Elle englobe plusieurs polysaccharides composés d'unités de N-acétyl-D-glucosamine (GlcNAc) liées en  $\beta$  (1-4).

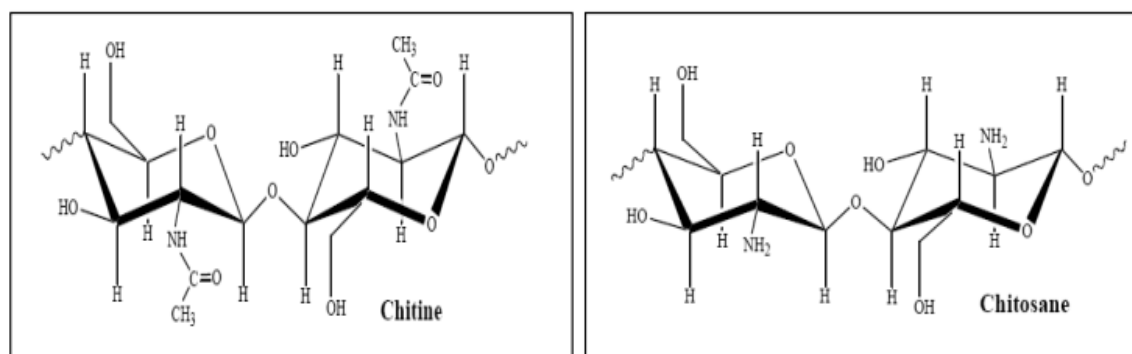
La chitine est présente dans la plupart des familles des espèces vivantes et constitue le polymère de structure des cuticules de tous les arthropodes, l'endosquelette de tous les céphalopodes, et les carapaces de crustacés [80].

La chitine est fortement cristalline possédant des chaînes bien ordonnées et selon la source d'extraction elle se trouve sous trois formes  $\alpha$ -,  $\beta$ - et  $\gamma$ -chitine.  $\alpha$ -chitine est extraite des carapaces des crevettes, des crabes. La  $\beta$ -chitine se trouve dans les colonnes vertébrales des céphalopodes tels que les calmars et les seiches [81]. Les analyses de la forme polymorphique  $\gamma$  de la chitine ont révélé que celle-ci rejoint la famille  $\alpha$  (alpha). Et ces différentes formes liées à la chitine peuvent être distinguées les unes des autres par différentes techniques d'analyses à savoir la spectroscopie IR, la DRX et l'RMN en phase liquide. Ces formes diffèrent dans leurs arrangements de chaînes dans les régions cristallines comme c'est présenté sur la **Figure I.9**.



**Figure I.9:** Arrangement des chaînes du polymère dans les trois formes de la chitine [82].

Les structures de la chitine et du chitosane diffèrent uniquement au niveau des groupements en position C-2 :acétamide pour la chitine et amine pour le chitosane (**figure I.10**).



**Figure I.10:** structures de chitine et de chitosane

### I.3.4. Procédés d'obtention du chitosane:

La production typique du chitosane provenant des crevettes et des crabes, est composée généralement de quatre étapes de base : la déminéralisation, la déprotéinisation, la décoloration et la désacétylation.

Une fois que les carapaces sont lavées, imputées de leurs pattes puis séchées et broyées, la masse obtenue pourra être utilisée comme suit :

- Déminéralisation** : C'est une étape qui consiste à éliminer la matière minérale liée à la chitine. Elle se fait par hydrolyse acide.
- Déprotéinisation** : C'est une étape qui consiste à éliminer les protéines liée à la chitine. Elle se fait par hydrolyse basique.
- Décoloration (ou blanchiment)** : C'est une étape qui vise à éliminer les pigments qui sont liés à la chitine.
- Désacétylation** : La désacétylation signifie l'hydrolyse des groupements acétyles présents dans la chitine pour avoir des groupes amines. D'habitude, la chitine est partiellement désacétylée par N désacétylation alcalines en utilisant des processus industriels pour produire différents polymères [83].

### I.3.5. Propriétés physico-chimiques du chitosane:

#### I.3.5.1. Degré de Déacétylation (DD) :

Le degré de déacétylation (DD) est l'une des propriétés les plus importantes du chitosane. Il influe sur les propriétés des chaînes macromoléculaires des polymères et leur comportement en solution comme la solubilité du chitosane, la flexibilité des chaînes macromoléculaires, la

conformation du polymère et par conséquent la viscosité des solutions [84].

Les degrés d'acétylation (DA) et de désacétylation (DD) sont calculés respectivement selon les équations suivantes :

$$DA(\%) = \frac{\text{Nombre de moles de motifs GlcNAc}}{\text{Nombre total de moles de motifs}} \quad (\text{Eq.I.9})$$

Le degré de désacétylation (DD) est simplement lié au DA par la relation :

$$DD = 1 - DA.$$

### **I.3.5.2.Masse molaire :**

La masse molaire du chitosane est une caractéristique importante du chitosane influençant les propriétés rhéologiques des solutions et donc leurs conditions de mise en œuvre. Elle est généralement déterminée par de nombreuses méthodes telles que, la diffusion de la lumière, la chromatographie d'exclusion stérique (CES) et par détermination de la viscosité. Cette dernière est par ailleurs, la plus utilisée. Elle consiste en effet, à calculer la masse molaire moyenne viscométrique (Mv) à partir de la relation liant les valeurs de la viscosité intrinsèque mesurées à la masse molaire, selon une méthode simple et rapide permettant de déterminer le poids moléculaire en utilisant la formule de Marc-Houwink et Sakurada [85].

$$[\eta] = K.M^a$$

[ $\eta$ ] : la viscosité intrinsèque.

M : le poids moléculaire moyen du polymère.

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

### **I.3.5. 3. Cristallinité :**

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

Le chitosane est généralement une substance semi-cristalline.

Il cristallise dans le système orthorhombique et deux types de produits sont connus : le chitosane I (faible DD, sous forme de sel) est plus désordonné que le chitosane II (fort DD, forme amine libre) [84].

### **I.3.5.4. Solubilité :**

En général, la solubilité du chitosane dépend de la valeur de DD, de la force ionique, du pH, de la nature de l'acide utilisé et de la distribution des groupes acétyles le long de la chaîne macromoléculaire. Il est soluble dans les acides dilués grâce à la protonation de ses fonctions amines. Plus le milieu est acide, plus les groupements amines sont protonés, et cela favorise donc la solubilité de chitosane. Ce dernier est, en effet, insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines concentrées ou diluées. Il est également insoluble dans les solvants purs et les acides concentrés, en raison de l'impossibilité d'hydrater le matériau. L'acide le plus utilisé pour préparer une solution de chitosane est l'acide acétique dilué (0,1-1 %) [84].

### **I.3.5.5. Polyélectrolyte en milieu acide :**

Le chitosane est l'un des rares polyélectrolytes naturels cationiques et il est une base faible présentant un PKa voisin de 6,3. Il se dissout en milieu acide par protonation des fonctions amine présentes sur la macromolécule. En dessous de ce PKa, les groupements amines sont protonés et font du chitosane un polyélectrolyte cationique, soluble dans l'eau acidifiée. Au-dessus du pKa, les groupements amines sont déprotonés et le chitosane est insoluble dans l'eau. Le pKa du chitosane dépend du degré de neutralisation des groupes  $\text{NH}_3^+$  et du DD. En général, la valeur du PKa augmente quand le DD diminue [84].

### **I.3.5.6. Viscosité :**

La viscosité du chitosane dépend du degré de désacétylation de ce polymère. Plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amines libres, le chitosane est donc plus soluble et par conséquent sa viscosité est plus importante. La viscosité dépend également : de la concentration du polymère (elle augmente avec la concentration), de la température (elle chute lorsque la température augmente), du poids moléculaire (la viscosité intrinsèque augmente en fonction du poids moléculaire) et enfin du pH (plus il est bas plus la viscosité est élevée). Ce paramètre est déterminé par viscosimètre [86].

### I.3.5.7. Autres propriétés physico-chimiques:

Le chitosane est un matériau versatile qui prend des formes physiques modifiables. C'est un matériau très stable en phase solide (sèche) et il a une conservation quasi-infinie en solution [86]. Il possède un degré élevé de réactivité chimique dû à ses groupes amines primaires libres qui lui confère une forte densité de charges positives (transformation de  $\text{NH}_2$  en  $\text{NH}_3^+$  en milieu acide). De plus la présence de la fonction amine permet de réaliser des réactions chimiques spécifiques telles que la N-alkylation ou la N-carboxylation. Une autre propriété intéressante du chitosane concerne son aptitude à interagir avec d'autres substances chimiques (ions, molécules, macromolécules). Ce comportement est essentiellement attribué :

- aux propriétés hydrophiles des chaînes macromoléculaires dues à la présence de nombreux groupes hydroxyles des unités glucoses ;
- à la présence de groupes fonctionnels (hydroxyle, acétamide et amine) et à leur grande réactivité ;
- à la structure flexible des chaînes de polymères (qui est dépend du pH et de la température).

Le chitosane possède ainsi des propriétés de rétention d'eau, de chélation d'ions, de complexation et d'adsorption.

Le chitosane est un agent de floculation dans le traitement des eaux polluées grâce à son association sélective avec les espèces anioniques, il peut aussi former des complexes polyanion-polycation menant à la préparation de membranes [86]. Comme la plupart des polysaccharides, le chitosane, en raison de la liaison glycosidique  $\beta$  (1-4) est un polymère semi-rigide et augmente fortement la viscosité de la solution.

La possibilité de formation de ponts hydrogène inter-chaînes augmente encore ses performances et la nature des liaisons glycosidiques confère au chitosane d'excellentes propriétés filmogènes [84].

### I.3.6. Propriétés biologiques :

Le chitosane est biodégradable et biocompatible. Il ne présente aucun compartiment antigénique, mais possède un caractère antithrombogénique et hémostatique. Il montre des propriétés cicatrisantes remarquables. En plus de ces propriétés inhibitrices sur la croissance de nombreux parasites et infections, il présente des propriétés immunologiques antitumorales, antibactériennes et antifongiques [86].

### I.3.7. Applications générales du chitosane:

Compte tenu de sa structure chimique, et en mettant à profit ses diverses propriétés spécifiques, le chitosane trouve des applications importantes dans plusieurs domaines (agriculture, santé, environnement,...). Dans le tableau 3.1 sont consignées quelques propriétés du chitosane, selon les différents domaines d'application.

**Tableau I.3** Différentes applications du chitosane [87].

| Domaine d'exploitation | Applications   |
|------------------------|--|
| Potentiel biomédical   | Structure chirurgicales<br>Implants dentaires<br>Peaux artificielles                                   |
| Agriculture            | Stimule la croissance des plantes<br>Enrobage (protection)<br>Libération de fertilisants et nutriments |
| Traitement des eaux    | Polymère écologique<br>Pouvoir séquestrant (métaux lourds, colorants...)<br>Diminution de turbidité    |
| Alimentaire            | Agent de conservation<br>Antimicrobien<br>Enrobage protecteur (fruits)                                 |
| Cosmétique             | Crèmes<br>Traitement de l'acné<br>Produits hydratants  |
| Biopharmaceutique      | Anticoagulants<br>Bactériostatiques<br>Immunostimulants  |

### **I.3.8. Gels de chitosane:**

Le phénomène de gélification d'un polymère est la conséquence de l'association intermoléculaire des chaînes de polymères. L'hydrogel est un type particulier de gel constitué d'un réseau tridimensionnel de polymères hydrophiles dans lequel le solvant de gonflement est l'eau. Sa principale caractéristique est sa capacité à gonfler en présence d'eau et à se contracter lorsque celle-ci s'évapore. Suivant la nature des interactions mises en œuvre dans le réseau, on distingue les hydrogels « chimiques » et les hydrogels « physiques ». Le gel « chimique » est dû à la formation des liaisons covalentes qui peuvent être obtenues par réticulation des polymères. Alors que dans le cas d'un gel « physique », les chaînes sont liées par des liaisons ioniques, hydrogène, et/ou des interactions dipolaires [88]. Le chitosane a la capacité de former des hydrogels, il est très réactif grâce à ses nombreux groupements amine et hydroxyle.

### **I.3.9. Préparation des microsphères de chitosane :**

La préparation des microsphères poreuses de chitosane se réalise en deux étapes : dans un premier temps par son solubilisation dans une solution acidifiée. En effet, cette étape conduit à la transformation des groupements amine en fonction ammoniums solubles en milieu aqueux. La deuxième étape qui consiste en l'introduction de cette solution dans un bain basique conduit à la déprotonation instantanée des groupements ammoniums en fonction amines conduisant ainsi à l'insolubilité du polymère, provoquant à l'enchevêtrement des fibres du polymère dans les trois dimensions et à la formation de microsphères poreuses. Ces microsphères d'hydrogels sont en général composées de 2% de matière organique et de 98% de solvant, en l'occurrence l'eau [89].

### **I.3.10. Avantages et inconvénients :**

Comparés aux adsorbants conventionnels, tels que les charbons actifs et les résines synthétiques échangeuses d'ions utilisés pour l'élimination de polluants des solutions, le chitosane offre plusieurs avantages et présentent quelques inconvénients qui sont énumérés dans le **Tableau I.4** .

**Tableau I.4** Avantages et inconvénients de quelques matériaux utilisés pour le traitement des eaux [78].

| Adsorbant                    | Avantages  | Inconvénients   |
|------------------------------|--|---|
| Charbon actif                | <ul style="list-style-type: none"> <li>- l'adsorbant le plus efficace ;</li> <li>- très poreux ;</li> <li>- surface spécifique élevée ;</li> <li>- capacité et taux d'adsorption élevés ;</li> <li>- effluent traité de haute qualité</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- coûteux ;</li> <li>- performance dépend du type de carbone utilisé ;</li> <li>- exige des agents complexant pour améliorer sa performance d'adsorption ;</li> <li>- non sélectif ;</li> <li>- problèmes avec les substances hydrophiles</li> </ul> |
| Résine échangeuse d'ion      | <ul style="list-style-type: none"> <li>- bonne superficie ;</li> <li>- adsorbant efficace</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- coûteux ;</li> <li>- performance dépend du type de la résine utilisée ;</li> <li>- dépend du pH ;</li> <li>- exige une modification pour augmenter l'absorption de l'eau</li> </ul>  |
| Matériau à base de chitosane | <ul style="list-style-type: none"> <li>- polymère naturel peu coûteux ;</li> <li>- capacités exceptionnelles pour les liaisons métalliques et les colorants ;</li> <li>- rendement et sélectivité élevés en détoxification des solutions très diluées ou concentrées ;</li> <li>- excellentes propriétés de diffusion</li> <li>- effluent traité de haute qualité</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- capacité de sorption dépend de l'origine du polysaccharide et du degré de désacétylation ;</li> <li>- dépend du pH ;</li> <li>- exige de la modification chimique pour améliorer sa capacité d'adsorption</li> </ul>                               |



*Chapitre II : Mise en œuvre  
expérimentale*

*Matériels et méthodes*

## Introduction :

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'aborder les différents aspects pratiques de notre étude. Dans un premier temps, nous présentons les réactifs chimiques, puis nous décrirons la procédure permettant d'extraire de la chitine en chitosane ensuite préparation des billes de chitosane, et la caractérisation physicochimique de ce dernier et du chitosane synthétisé, telles que la détermination de son poids moléculaire par viscosimétrie, son degré de désacétylation et son point de charge nulle. Techniques de caractérisation par la technique de diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge IRTF, et l'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) de chitosane synthétisé et de billes de chitosane. Après nous avons préparé la solution du phosphate. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la description de la méthode d'analyse utilisée dans cette étude.

### II.1. Réactifs chimiques :

Les expériences menées dans le cadre de cette étude ont nécessité les réactifs cités dans le tableau II.1.

**Tableau II.1.** Réactifs chimiques utilisés.

| Réactifs                         | Formule                  |
|----------------------------------|--------------------------|
| Acide acétique, pureté 99%       | $C_2H_4O_2$              |
| Acide nitrique, pureté 52.5%     | $HNO_3$                  |
| Acide chlorhydrique pureté 37%   | $HCl$                    |
| Peroxyde d'hydrogène, pureté 30% | $H_2O_2$                 |
| Hydroxyde de sodium, pureté 99%  | $NaOH$                   |
| Dihydrogénophosphate             | $KH_2PO_4$               |
| Vanadate d'ammounium             | $NH_4VO_3$               |
| Molybdate d'ammounium            | $(NH_4)_6MoO_{24}.4H_2O$ |
| Acetone                          | $C_3H_6O$                |

**II.1.2. Le matériel et l'appareillage :**

Le matériel utilisé dans ce travail est :

- Un tamis de 75 $\mu$ m.
- Un pH mètre dont l'utilité est nécessaire du fait que le caractère acido-basique est un facteur déterminant dans la fixation des colorants sur le dépolluant.
- Un agitateur qui permet l'homogénéisation des solutions.
- Une pompe péristaltique

**II.1.3. Adsorbant :**

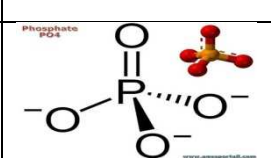
Au cours de ce travail, nous avons utilisé les billes de chitosane comme adsorbant, qui est un polysaccharide non toxique, biocompatible et biodégradable. Si nous que nous avons fait l'extraction.

**II.1.4. Adsorbat :**

Le choix du phosphate comme molécule adsorbat est motivé, d'une part par son caractère nocif pour l'environnement et d'autre part, par sa stabilité en solution aqueuse ainsi que la facilité de son dosage dans l'eau par spectroscopie UV-visible.

Le tableau II.2 rassemble quelques caractéristiques physico-chimiques du phosphate.

**Tableau II.2.** Caractéristiques et structure chimique du phosphate

| Nom       | Structure moléculaire   | Formule chimique              | Numéro atomique | Pureté                   | Masse molaire g /mol |
|-----------|---|-------------------------------|-----------------|--------------------------|----------------------|
| Phosphate |  | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 79              | O : 67,39%<br>P : 32,61% | 94,9714              |

## II.2.Préparations des adsorbants

### II.2.1. Préparation de la chitine

L'extraction de la chitine à partir des carapaces de crabes rouges se déroule en trois étapes : une déminéralisation, une déprotéinisation et un blanchiment.

Avant toutes les étapes de traitement nous avons fait un prétraitement.

#### II.2.a.Prétraitement

On commence le prétraitement par le lavage des carapaces de crabes avec une eau portée à une température  $T=100^{\circ}\text{C}$ , pendant une durée de 30 minutes après on jette l'eau de lavage afin d'éliminer les débris, ensuite les carapaces sont séchées dans une étuve à  $40^{\circ}\text{C}$ . Après séchage. Le produit obtenu est ensuite broyé à l'aide d'un broyeur.

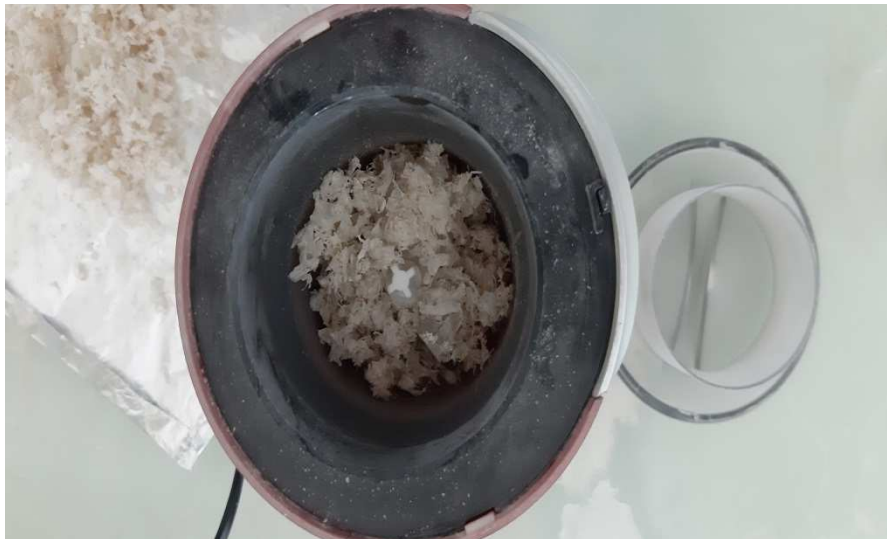


Figure II .1 : carapaces de crabes broyées

#### II.2.1.1. Déminéralisation

Dans le but d'obtenir la chitine brute, nous avons mélangé le produit broyé issu du prétraitement à une solution d'acide chlorhydrique HCl 2,5% dans un rapport 1: 10 (poids du solide : volume du solvant) c'est-à-dire 1 g de carapaces en poudre pour 10 ml de HCL et l'ensemble est soumis à une agitation pendant 2 heures à  $20^{\circ}\text{C}$  afin d'éliminer les sels minéraux. La solution est ensuite filtrée et lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée (jusqu'à PH est devenu neutre) pour éliminer les composants acides, et séché à l'air libre.

#### II.2.1.2.Déprotéinisation

La chitine brute obtenue précédemment est trempée dans une solution d'hydroxyde de sodium NaOH 1% en masse dans un rapport 1:10 (poids du solide : volume du solvant) à une

température  $T=65\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pendant une heure pour dissoudre les protéines. Le mélange est ensuite filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les composants de NaOH restants, ensuite le substrat est séché à l'air libre, ainsi nous obtenons une chitine déprotéinée.

### II.2.1.3. Blanchiment

La chitine obtenue doit être décolorée après les traitements acide et alcalin. Le blanchiment est réalisé par acétone à  $30^{\circ}\text{C}$  pendant 2 heures (1/10). Ce traitement peut éliminer des traces de pigments résiduels, comme les caroténoïdes. Le mélange est ensuite filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et séché à l'air libre.

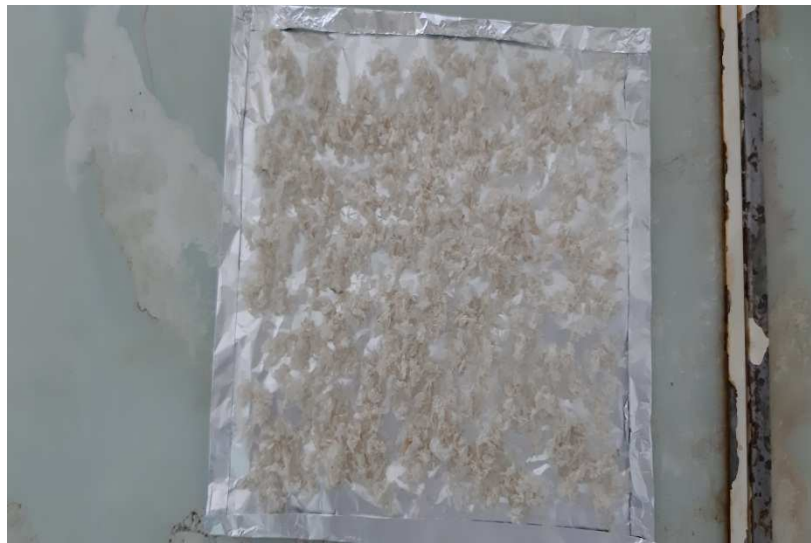


Figure II .2 : la chitine

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

La chitine obtenue est mise en contact avec une solution d'hydroxyde de sodium NaOH 40% en masse à une température  $T=90^{\circ}\text{C}$ , pendant 4 heures dans un rapport 1/50 pour enlever certains ou tous les groupements acétyle de la chitine. Le produit obtenu est ensuite filtré et lavé plusieurs fois avec l'eau distillé et séché à l'air libre et ainsi nous obtenons le chitosane.

### II.3. Préparation des billes de chitosane :

Pour préparer le mélange chitosane bille nous avons dissous 3 g de chitosane poudre dans 100 ml d'une solution d'acide acétique de 1% (v/v) et laisser reposer pendant une heure. Le mélange est ensuite versé goutte à goutte par une pompe péristaltique dans 500 ml d'une solution de NaOH (1M) sous agitation moyenne et continue, les billes ainsi obtenues sont laissées reposer dans la solution toute la nuit. Ensuite les billes sont filtrées et lavées avec

l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à ce que le pH de l'eau de lavage soit neutre, les billes sont séchées à l'air libre.



Figure II.3 : gel du chitosane



Figure II.4: billes de chitosane humides et séchées

## II.4. Techniques de caractérisation de chitosane et de bille de chitosane :

### II.4.1. Détermination de la masse du chitosane par la méthode viscosimétrique :

La première caractérisation du chitosane synthétisé est la détermination de son poids moléculaire par mesure de sa masse viscosimétrique. En effet, on a déterminé la viscosité intrinsèque du polymère après plusieurs mesures de la viscosité spécifique. Sachant que la viscosité d'un polymère en solution varie en fonction de sa concentration, et elle peut être déterminée, par la mesure du temps d'écoulement de la solution de polymère de concentration  $C$  dans un tube capillaire de type Ubbelohde. D'après la loi de poiseuille, le temps d'écoulement  $t$  d'une solution dans un tube capillaire est directement proportionnel à sa viscosité  $\eta$  selon l'équation suivante :

$$t = \frac{8 \cdot l \cdot v \cdot \eta}{\pi \cdot \Delta P \cdot R^4} \quad (\text{Eq.II.1})$$

Avec :

$l$  : longueur du capillaire Ubbelohde (mm ou cm)

$R$  : rayon du capillaire Ubbelohde (mm)

$v$  : volume de la solution (ml)

$\Delta p$  : différence de pression hydrostatique entre les extrémités du capillaire  
 $\eta$  : viscosité intrinsèque

On définit par  $t_0$  et  $\eta_0$  respectivement le temps d'écoulement et la viscosité absolue du solvant.

On définit la viscosité relative ( $\eta_r$ ) comme le rapport entre la viscosité de la solution du polymère et celle du solvant.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (\text{Eq.II.2})$$

La viscosité spécifique ( $\eta_{sp}$ ) est reliée à la viscosité relative par l'équation ci-dessous:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 \quad (\text{Eq.II.3})$$

Le rapport viscosité spécifique/concentration d'une solution polymérique définit la viscosité réduite :

$$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot C} \quad (\text{Eq.II.4})$$

Dans la limite des dilutions infinies (concentration tend vers zéro), on qualifie la viscosité réduite par l'indice limite de viscosité ou bien viscosité intrinsèque, notée  $[\eta]$ .

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{red} \quad \text{quand } C \longrightarrow 0$$

La concentration étant exprimée en g/dl, la viscosité intrinsèque  $[\eta]$  est exprimée en dl/g. Le tracé des valeurs  $\eta_{red}$  en fonction de  $C$  permet de déterminer la viscosité intrinsèque  $[\eta]$ , qui coïncide avec l'ordonnée à l'origine.

Staudinger est le premier à avoir postulé, que la viscosité intrinsèque devrait être proportionnelle à la masse molaire. L'expérience a établi que la viscosité  $[\eta]$  dépend étroitement de la masse moléculaire du polymère. La relation proposée par Mark et confirmée expérimentalement par Houwink est :

$$\eta = KM^a \quad (\text{Eq.II.5})$$

Où :

K : est la constante caractéristique d'un couple polymère-solvant à une température donnée.

a : est une constante caractéristique de la taille et de la forme de la macromolécule ( $0.5 < a < 2$ ).

Les valeurs de la constante (a) donne des informations sur la conformation d'un polymère dans un solvant donné.

**Tableau II.3:** Valeur de 'a' correspondant aux différentes conformations du polymère

| Valeur de a          | 0      | 0.5                  | 0.8                | 0.8-2        | 2               |
|----------------------|--------|----------------------|--------------------|--------------|-----------------|
| Type de conformation | Sphère | Pelotes statistiques | Chaîne en solution | Vermiculaire | Bâtonnet rigide |

Selon plusieurs auteurs, le chitosane est parfaitement soluble dans des acides dilués tel que l'acide acétique, l'acide formique, l'acide lactique, l'acide citrique et l'acide chlorhydrique.

Et pour déterminer sa masse viscosimétrique, les constantes reliées à l'équation de Mark-Houwink décrivant le système polymère-solvant-température, sont regroupées dans le tableau suivant :



**Tableau II.4:** Les différents solvants et constantes reliées à l'équation de Mark-Houwink

| Solvant  | K (ml/g)                                   | a   | Température                | Type de viscosimètre | Références |
|--|--|---|----------------------------|----------------------|------------|
| Acide acétique à 5% /KCl à 0,1 M                 | $1,38 \cdot 10^{-4}$                       | 0,85  | $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ | Ostwald              | [90]       |
| Acide acétique à 0,1M /NaCl à 0,2 M              | $1,81 \cdot 10^{-3}$                       | 0,93  | $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ | Ubbelohde            | [91]       |
| Acide acétique à 0,2M /acétate de sodium à 0,1M  | $1,64 \cdot 10^{-30}$<br>*DD <sup>14</sup> | $-1,02 \cdot 10^{-2}$<br>*DD <sup>+1,82</sup> | $30 \pm 0,5^\circ\text{C}$ | Ubbelohde            | [92]       |
| Acide acétique à 0,5M / acétate de sodium à 0,2M | $3,5 \cdot 10^{-4}$                        | 0,76  | $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ | Ostwald              | [93]       |
| Acide acétique à 5% /KCl à 0,1 M                 | $8,93 \cdot 10^{-4}$                       | 0,71  | $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ | Ostwald              | [90]       |
| Acide acétique à 0,5M / acétate de sodium à 0,2M | $3,2 \cdot 10^{-4}$                        | 0,76  | $25^\circ\text{C}$         | Ubbelohde            | [94]       |

Nous avons choisi d'utiliser comme solvant l'acide acétique à 0,1M. Les concentrations des solutions du chitosane préparées varient de 1mg/ml à 5mg/ml. La sensibilité de cette méthode requière une homogénéité parfaite de la solution (les chaînes du chitosane doivent occuper le maximum de volume pour permettre une bonne élution). A cet effet, la dissolution est menée pendant une semaine. Puis on a filtré en utilisant un papier filtre de porosité 1  $\mu\text{m}$ . Les mesures de viscosités relatives sont déterminées dans un tube capillaire de type Ubbelohde, avec des constantes caractéristiques du couple (polymère-solvant):  $K=1,81 \cdot 10^{-3}$  ml/g et  $a= 0.93$  à une température de  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

## II.4.2. Détermination du degré de désacétylation (DD) du chitosane

La méthode choisie pour la détermination du degré de désacétylation est la spectrométrie infrarouge (FTIR).

### II.4.2.1. Détermination du degré de désacétylation du chitosane par la spectrométrie infra rouge (FTIR)

La spectrométrie IR est la technique la plus répandue pour la détermination du DD. Cette analyse permet d'obtenir les empreintes spectrales vibrationnelles des groupements constituant une molécule.

Il est possible par cette méthode de déterminer le degré de désacétylation par la formule suivante qui est proposée par [95]

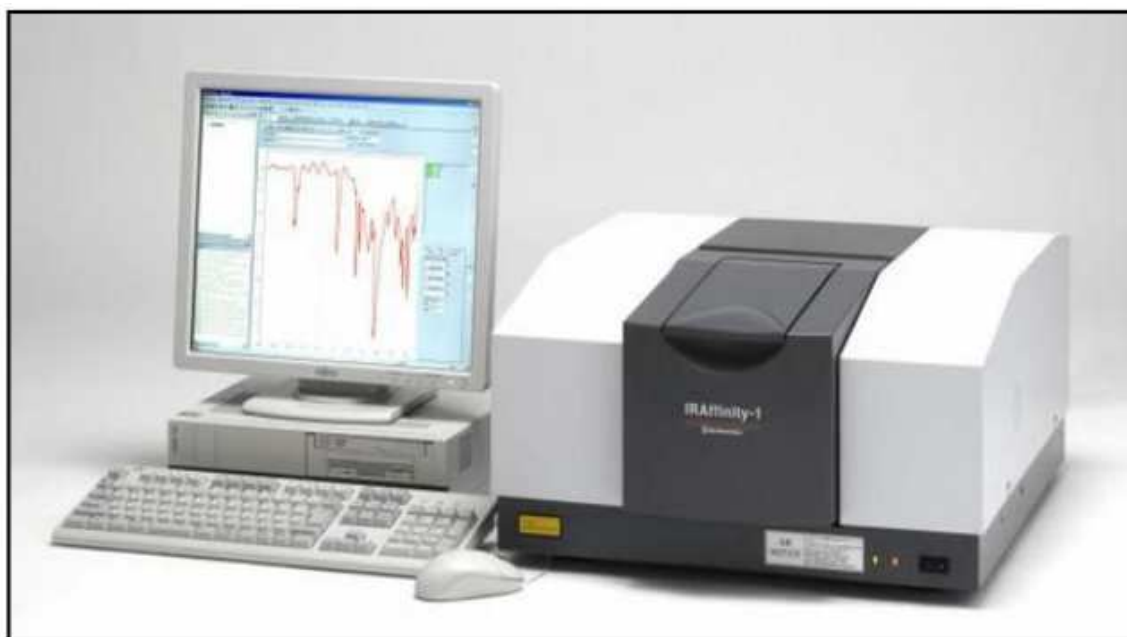
$$DD\% = 87.8 - \left[ 3 \left( \frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \right] \quad (\text{Eq.II.6})$$

Où :

$A_{1655}$  = absorbance de la bande 'amide I' de l'amide secondaire.

$A_{3450}$  = absorbance de l'hydroxyle du groupement  $\text{CH}_2\text{OH}$ .

87.8 = Coefficient de correction de la ligne de base.



**Figure II.5:** Appareillage infrarouge à transformée de fourrier

### II.4.3. Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique permet de déterminer les distances inter-réticulaires des différents plans de diffraction et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X.

Sont diffractés de manière distincte, par les éléments du réseau caractérisé par un empilement bien défini de ce dernier, l'irradiation de la matière par rayons X permet de connaître sa nature cristallographique. L'angle ( $2\theta$ ) de diffraction dépend de l'énergie du rayonnement incident, de son orientation par rapport à la surface balayée par le faisceau, ainsi que de la distribution spatiale des atomes (structure cristalline). Le spectre de diffraction constitue une empreinte caractéristique des structures cristallines analysées. Les mesures sont effectuées avec un appareil, constitué par un tube émetteur de rayons X qui irradie un échantillon, lequel diffracte une partie d'un rayonnement émis vers un système de détection. Les spectres de diffraction peuvent être obtenus par différentes méthodes à rayon RX, soit directement à partir d'un fragment solide ou un cristal de taille plus ou moins importante (méthode) de Weissenberg, cristal tournant), ou sur de petites quantités de poudre finement broyée ( $50\mu\text{m}$ ) par diffractomètre de poudre selon deux montages : Bragg-Brentano ou Debye-Scherrer.

L'émission des rayons X est effectuée sur un appareil de type PANalytical *PW1050* en utilisant la raie  $K\alpha$  du Cuivre de longueur d'onde de  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ , à la température ambiante pour une gamme de  $2\theta$  comprise entre 0 et  $70^\circ$ . Le pas est de  $0,02^\circ$  avec un temps de mesure de 2s/pas.

### II.4.4. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des images de surface des matériaux solides à l'échelle micro- et nanométrique. Dans le domaine des matériaux hybrides à base de chitosane, cette technique peut nous renseigner sur l'état de dispersion, la taille des nanoparticules ou encore la distribution des charges dans une matrice. Pour effectuer l'analyse par MEB, les échantillons sont préalablement métallisés par une couche très fine d'Or en utilisant une machine de métallisation sous vide (pour assurer la conductivité de la surface à observer).

Le MEB JEOL JSM 6300 est réglé sur 10 KV lors des manipulations (Figure II.6).



Figure II.6 : Microscope électronique à balayage

#### II.4.5. Calcul de la surface spécifique (S<sub>s</sub>) :

Il consiste à déterminer la capacité d'adsorption ionique d'un chitosane en mesurant la quantité de colorant de bleu de méthylène nécessaire pour recouvrir la surface totale, externe et interne, de toutes les particules de chitosane présentes dans la solution à étudier par une monocouche de bleu de méthylène. On appelle cette quantité, la valeur au bleu, notée VB et exprimée en grammes de bleu par grammes de chitosane, tel que montre l'équation suivante :

$$VB = \frac{V_{BM}}{M} \quad (\text{ml.g}^{-1}) \quad (\text{Eq.II.7})$$

Où :

$V_{BM}$  : est la quantité de bleu de méthylène adsorbé (mL) et M : masse de chitosane (g)

Ce principe d'essai fonctionne sur la base des réactions chimiques déclenchées par les phénomènes d'échange ioniques, ayant lieu entre les cations de chitosane facilement et les cations de bleu de méthylène libérés par le bleu de méthylène pendant sa décomposition dans l'eau.

Sur la base de ce principe, plusieurs méthodes d'essais ont été développées. En général, la méthode conventionnelle, aussi appelée « test de la tâche » ou « méthode du papier filtre » est la méthode la plus ancienne et la plus utilisée. Le test de la tâche a été utilisé pour déterminer la surface spécifique depuis 1957 [96.97].

Il faut signaler que la surface spécifique ( $S_s$ ) peut être calculée à partir de l'équation précédente [98], grâce à la quantité de bleu de méthylène adsorbée. À l'aide d'un facteur de conversion (FC) et des valeurs au bleu (VB), on peut obtenir les surfaces spécifiques des différents échantillons.

$$S_s = VB * FC \quad (\text{Eq.II.8})$$

$$S_s = \left[ \frac{V_{BM}}{M} \right] \left[ m_{BM} \frac{A_v}{373.91} A_{BM} \right] \quad \left( \frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right) \quad (\text{Eq.II.9})$$

Où :

VB; est la valeur au bleu du chitosane exprimée en fonction de :  $V_{BM}$ , quantité de bleu de méthylène adsorbé (mL); M est la masse sèche de chitosane (g). FC, est un facteur de conversion exprimé en fonction de :  $m_{BM}$ , teneur en bleu de la solution de bleu de méthylène (g/mL);  $A_v$ , nombre d'Avogadro ( $6.02 \times 10^{23}$  mol);  $A_{BM}$ , aire couverte par une molécule de bleu de méthylène ( $130 \text{ \AA}^2$ ) et le poids moléculaire du bleu de méthylène (373.91).

#### II.4.6. Distribution granulométrique et mesures du potentiel

La granulométrie moyenne des particules de chitosane a été obtenue par diffusion de la lumière au laser analyseur granulométrique par diffraction (Malvern Mastersizer, modèle 2000; Malvern, Worcestershire, Royaume-Uni). La mesure a été effectuée dans de l'eau distillée dans une plage allant de entre 0,02 et 2000  $\mu\text{m}$ . Pour les mesures du potentiel  $\zeta$ , 5ml de gel de chitosane ont été ajoutés à 25 ml d'eau distillée. Le pH de la suspension a été ajusté à 11 en ajoutant 0,1 M NaOH et acidifié par addition de solutions 0,1 M HCl. Le pH a été mesuré en utilisant un PH-mètre FE20K (Mettler Toledo, Suisse). La suspension a ensuite été autorisée à régler au pH désiré pendant 1 minute, et le surnageant contenant les microsphères plus petites a été utilisé pour calculer le potentiel à l'aide d'un analyseur de potentiel zêta.

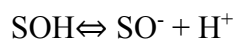
### II.4.7. Détermination de point de charge nulle :

Les propriétés acido-basiques ont été déterminées par titrage potentiométrique selon le protocole de Kummert et Stumm [99]. Le titrage est réalisé à l'aide d'acide HCL (0,1 M) et d'hydroxyde de sodium NaOH (0,1 M).

La solution à titrer (50 mL d'eau distillée contenant 0.3g de bille de chitosane) est dosé ensuite par HCL ou NaOH. Le suivi du pH a été effectué à l'aide d'un pH-mètre (Hanna HI pH-211).

Les constantes d'acidité de surface ont été déterminées selon le modèle de complexations de surface. Ce modèle, basé sur la théorie de la double couche de Gouy et Chapman, montre que la charge électrostatique de surface du solide résulte de réactions acido-basiques de surface.

Ces réactions sont décrites uniquement par l'équation de conservation de masse basée sur les réactions des groupements hydroxyles de surface, déterminées par analogie avec les composés amphotères [100, 101] :



Le point de charge nulle est défini comme étant le pH de la suspension aqueuse dans laquelle le solide existe avec un potentiel électrique neutre.

## II.5. Préparation des solutions :

### II.5.1. Préparation de la solution standard de phosphate:

Toutes les concentrations des solutions de phosphate sont exprimées sous la forme de phosphore en [mg/L] dans cette étude. Pour la solution standard de phosphate, la concentration de phosphate(mg/L) = [ ( X/136,09 ) \* 30,97 ] \* 1 000 / V

où X: le poids du sel de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (g)

et V: le volume de la solution (L)

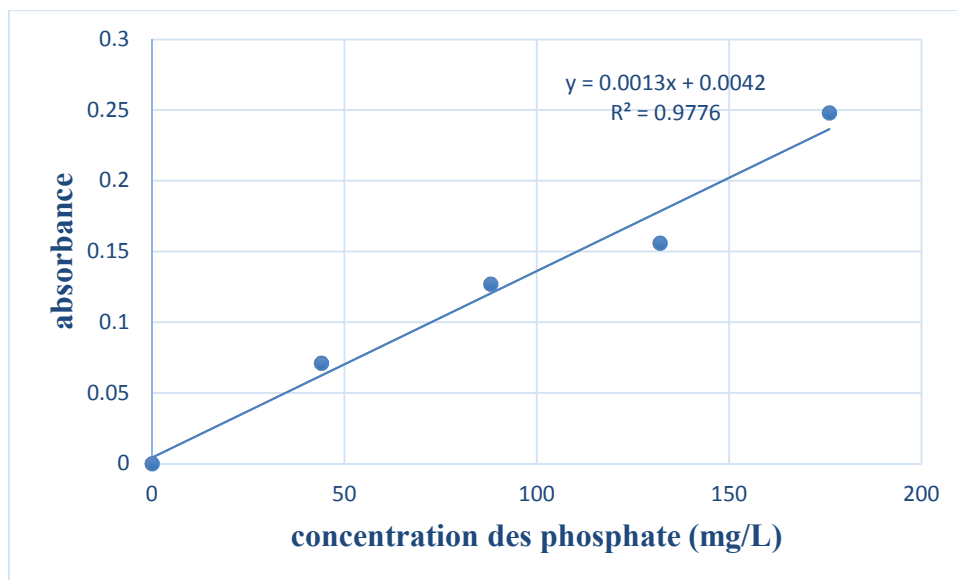
### II.5.2. Solution de Phosphate :

Une solution mère de concentration 1000 mg/l a été préparée en dissolvant 4,394g de dihydrogénophosphate dans 1000 ml d'eau distillée. Le mélange est agité à température ambiante.

Les solutions standards de phosphate de 30 mg/L ou d'autres concentrations peuvent être diluées à partir de la solution mère.

Une série d'étalons de concentrations fixées dans le domaine d'application de la loi de

Beer Lambert est ensuite préparée afin d'établir la courbe d'étalonnage (figure II.7)



**Figure II.7.** Courbe d'étalonnage du phosphate (méthode de vanado-phospho molybdique) à 425nm.

### II.5. 3.Préparation de la solution de réactif vanado-molybdique

Dans un bêcher de 500 mL, introduire dans l'ordre, les volumes étant mesurés à l'éprouvette graduée

- 100 mL d'acide nitrique 50%
- 100 mL de solution de vanadate d'ammonium à 2,5 g.L<sup>-1</sup>
- 100 mL de solution de molybdate d'ammonium à 50 g.L<sup>-1</sup>

Homogénéiser le mélange obtenu.

Ce réactif est à préparer au moment de l'emploi.

### II.5. 3.1. Formation du complexe phospho-vanado-molybdique

Dans une série de fioles de 250mL, introduire une prise d'essai E = 5,00 mL de la solution de phosphate (S), puis on ajoute 20mL d'acide chlorhydrique au demi (dans chaque fiole) après on complète par l'eau distillée jusqu'à trait de jauge. Soit (S') la solution ainsi obtenue.

Dans une autre série de fioles jaugées de 50 mL, on introduit dans chaque fiole une prise d'essai E' = 5,00 mL de la solution (S'), après on ajoute dans chaque fiole 15mL de réactif vanado molybdique (volume mesuré à la burette), ensuite on ajoute une quantité suffisante d'eau distillée pour ajuster au trait de jauge. Il se développe une coloration jaune.

A la fin laisser reposer la série de fioles 15 minutes avant de faire les mesures.

### II.5.3.2. Mesures

On passe la série de fioles au spectrophotomètre réglé sur la longueur d'onde  $\lambda = 425$  nm. Pour chaque solution, on mesure l'absorbance (ou densité optique) en réglant le zéro optique sur le blanc réactifs (solution ne contenant pas de phosphate), En déduire la concentration massique en ions phosphate  $[\text{PO}_4^{3-}]$  (mg.L<sup>-1</sup>) de la solution (S).

## II.6. Protocole de réalisation des expériences d'adsorption :

Les expériences d'adsorption ont été réalisées en mode batch discontinu. Une solution mère contenant 1000 mg l<sup>-1</sup> de phosphate a d'abord été préparée. La solution a ensuite été diluée pour obtenir des solutions standardisées de concentrations appropriées. L'adsorption a ensuite été effectuée dans des Falcon de 100 ml contenant 25 ml de solution de phosphate, qui ont été agités à l'aide d'un agitateur orbital à 120 tr / min. Les conditions suivantes ont été étudiées: temps de contact de 0 à 250 minutes, concentration initiale en anions entre 1 et 200 mg l<sup>-1</sup>, la masse d'adsorbant de 0,7 à 7 g l<sup>-1</sup>, pH entre 6,5 et 8,5 et plage de température de 293 à 323 K. Le pH initial des solutions a été ajusté en ajoutant une solution 0,1 M de HCl ou de NaOH selon les besoins. La capacité d'adsorption à l'équilibre ( $q_e$ , mg.g<sup>-1</sup>) est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$Q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \cdot V \quad (\text{Eq.II.9})$$

Avec :

$Q_t$ : Quantité du métal fixé par unité de masse de l'adsorbant à un temps t (mg/g)

$C_0$ : Concentration initiale du métal (mg /L)

$C_t$ : Concentrations du métal à un temps t (mg/L) V: volume de l'adsorbant(L)

m : masse de l'adsorbant(g)



Des prélèvements à des intervalles de temps bien définis sont effectués. Les échantillons récupérés sont alors, analysés par un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde 425 nm correspond au maximum d'absorbance du phosphate.

Le passage de l'absorbance à la concentration de la solution analysée est réalisé à l'aide de la courbe d'étalonnage (figure II.7).

L'effet des paramètres opératoires tels que le temps de contact, le pH, la quantité d'adsorbant et la concentration initiale la température a été étudié.

## II.7. Méthode d'Analyse :

La méthode d'analyse adoptée au cours de ce travail est la spectrophotométrie UV-visible

### II.7.1. Spectrophotométrie UV-Visible :

Le principe de la méthode de spectroscopie d'absorption se base sur l'excitation des atomes sous l'effet d'un faisceau lumineux qui traverse la solution à étudier dans une cuve. Il est traversé sous épaisseur constante par une radiation lumineuse monochromatique d'intensité  $I$  et de la longueur d'onde bien définie. L'intensité transmise  $I$  de la radiation émergente, qui est l'intensité du faisceau à la sortie, décroît par rapport à l'intensité du faisceau lumineux  $I_0$  d'entrée ce qui nous explique l'effet de l'absorption régie par la loi de Beer Lambert [102].

Cette loi permet de définir deux grandeurs Transmittance  $T$  (exprimée en %):

$$T = I/I_0 \quad (\text{Eq. II.10})$$

Absorbance  $A$ :

$$A = \text{Log } I_0 / I = \varepsilon.l.C \quad (\text{Eq. II.11})$$

Avec :

$I_0$  : intensité du faisceau incident,

$I$  : intensité du faisceau émergent de la solution,

$\varepsilon$  : coefficient d'extinction molaire (L /mole.cm),

$l$  : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm),

$C$  : concentration de la solution à analyser.

Dans cette étude, les analyses sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre de type thermo-scientifique EVOLUTION 220 pilote par un ordinateur. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées. La détermination des concentrations résiduelles est déduite à l'aide de la courbe d'étalonnage

***Chapitre III :***  
***Résultats et discussion***

### Introduction:

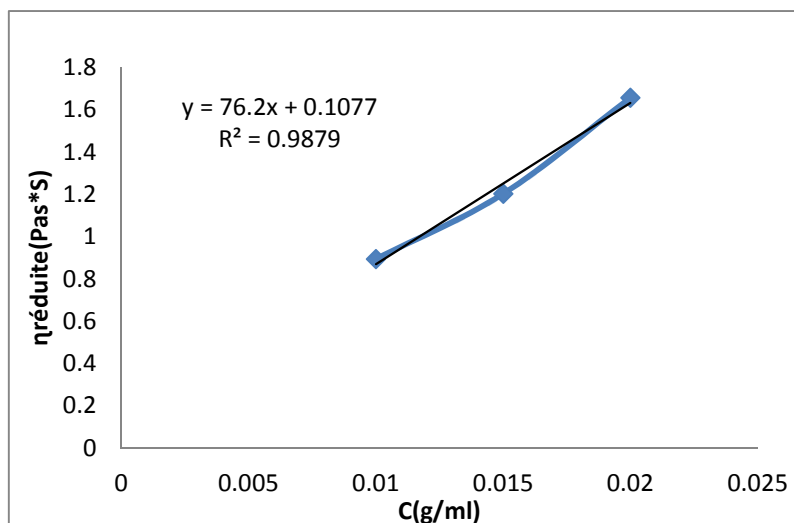
Dans ce chapitre sont exposés les résultats obtenus au cours de notre étude ainsi que leurs discussions. Dans un premier temps, nous présentons les résultats de caractérisation de chitosane et de billes de chitosane, après nous présentons les résultats relatifs à l'étude des effets de quelques paramètres physico-chimiques (temps de contact, pH, la concentration initiale, la masse de l'adsorbant et la température) sur l'adsorption du phosphate sur les billes de chitosane. La modélisation de l'isotherme d'adsorption ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption sera ensuite effectuée ainsi la thermodynamique.

### III.1.Caractérisation de chitosane et de billes de chitosane :

#### III.1.1. Détermination de la masse du chitosane par viscosimétrie

La masse moléculaire du chitosane synthétisé a été déterminée par l'analyse viscosimétrique dans un tube capillaire type Ubbelohde avec les constantes caractéristiques  $K=1,81 \cdot 10^{-3} \text{ml/g}$  et  $a=0,93$  dans un mélange aqueux d'acide acétique à 0,1M à une température constante de 25°C.

La valeur de la constante caractéristique de la conformation du polymère, dans un solvant donné, laisse suggérer que le polymère se trouve sous forme de chaîne plus ou moins ramifiée en solution. Ce qui a rendu sa dissolution plus difficile, étant donné qu'elle a été obtenue seulement après un temps de séjour dans la solution correspondant à 7 jours (une semaine). La courbe de la viscosité réduite en fonction de C permet de déterminer la viscosité intrinsèque  $[\eta]$ , qui coïncide avec leur intersection sur l'axe des ordonnées (ordonné à l'origine), selon la représentation sur la figure suivante:



**Figure III.1 :** Viscosité réduite du chitosane en fonction de concentration.

A partir des tracés ci-dessus des valeurs ( $\eta_{réduite}$ ) en fonction de C, nous avons déduits les valeurs de la viscosité intrinsèque  $[\eta]$  de chitosane par extrapolation, qui coïncident avec l'ordonnée à l'origine. L'application de la loi de Mark-Houwink, présentée dans l'équation II.5 nous avons déterminé leur masse moléculaire moyenne :  $M_v = 69$  KDa.

### III.1.2. Détermination du degré de désacétylation du chitosane par spectrométrie infra rouge (FTIR) :

Les valeurs des absorbances des bandes les plus caractéristiques, celle de la fonction amide (bande amide I) par rapport à celle de la fonction OH (alcool), sont utilisées pour la détermination du degré de désacétylation DD, puisqu'elles sont proportionnelles aux concentrations respectives des espèces considérées (loi de Beer-Lambert). La détermination du DD ou DA ( $DD = 1 - DA$ ) a été décrite par plusieurs auteurs. Elle est fondée sur la comparaison entre l'absorbance d'une bande qui est proportionnelle à la désacétylation (bande amide I mesurée à  $1655\text{cm}^{-1}$ ,  $A_{1655}$ ) et à l'absorbance de la seconde bande qui est indépendante de la désacétylation et qui reste constante, du fait que ce groupement fonctionnel (OH) ne subit pas de modification chimique lors de la formation du chitosane [103]. Pour notre étude, les bandes en question et caractéristiques des deux fonctions, sont légèrement décalées de  $3\text{cm}^{-1}$  et  $4\text{cm}^{-1}$ . Ces écarts négligeables sont dus aux conditions expérimentales de préparation des échantillons, et probablement même aux différences des poids moléculaires entre ceux des chitosanes étudiés et le poids moléculaire du

chitosane de référence. En utilisant l'équation II.6 donnée par(95), le DD calculé est de 93%

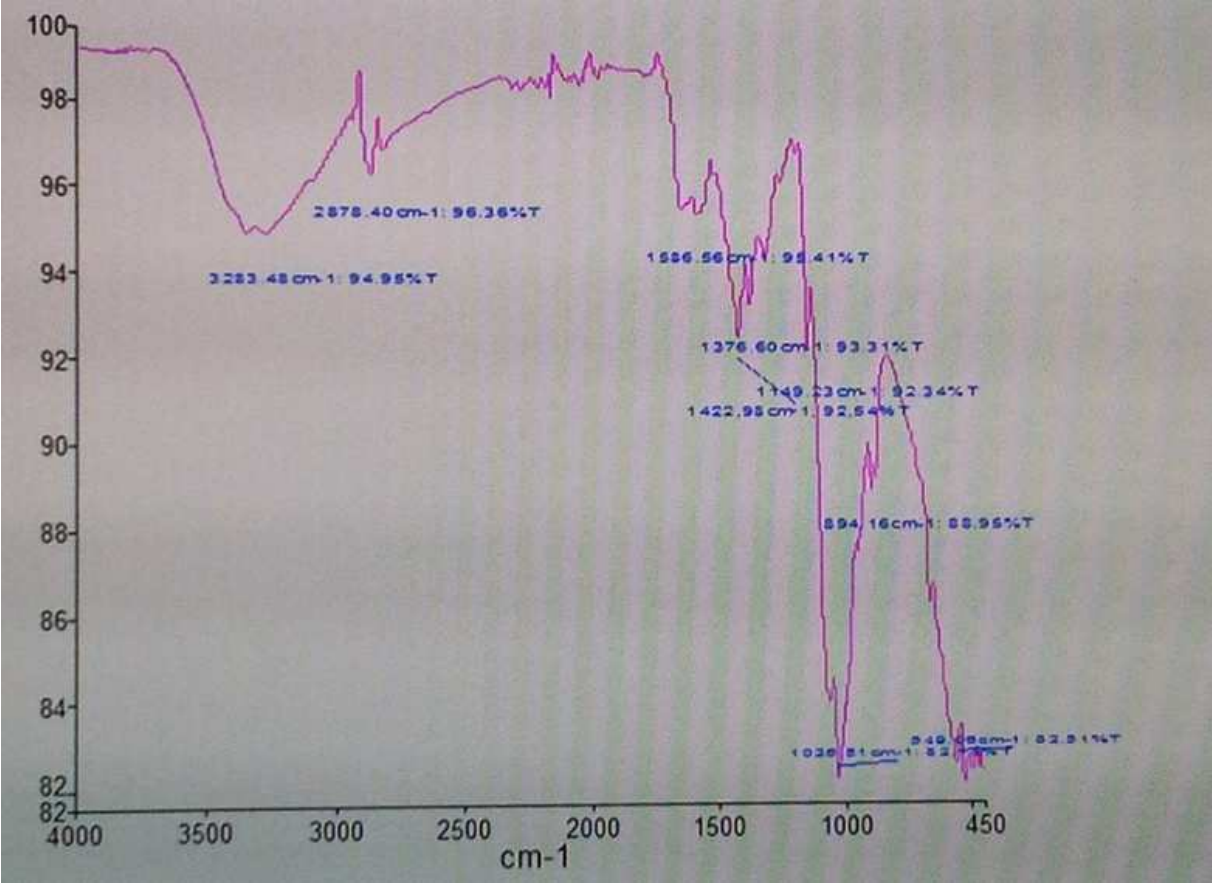


Figure III.2: Spectre infra-rouge de chitosane.

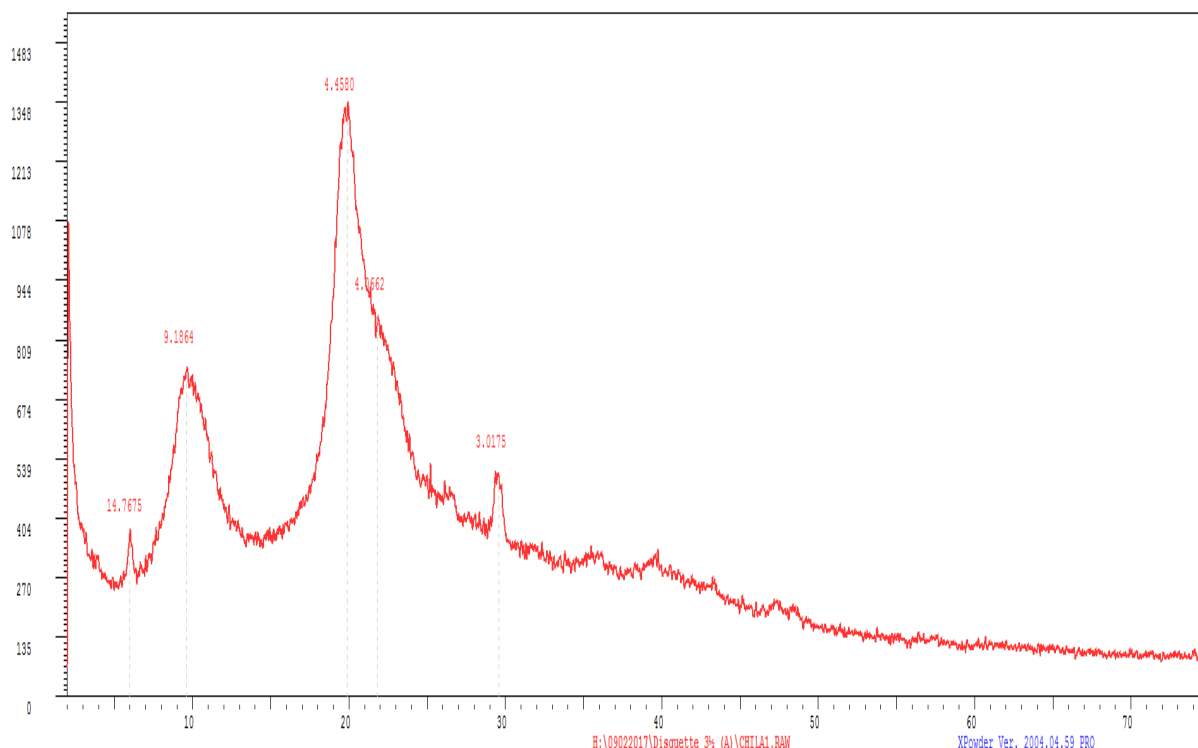
Les principales bandes d'absorption des différents supports étudiés sont rassemblées dans le tableau suivant :

**Tableau III.1.**Bandes d'adsorption en Infrarouge du chitosane.

| <b>Bande d'absorption (cm<sup>-1</sup>)</b> | <b>Attribution de la bande et du groupement fonctionnel correspondant</b> |
|---|---|
| 3283  | groupements hydroxyle OH<br>[motif (N-H)]                                 |
| 2878  | Vibrations d'élongation des groupements CH <sub>2</sub> ,                 |
| 1586  | N-H du groupements amide II   |
| 1422  | Déformation des liaisons -OH et -CH                                       |
| 1020  | Vibrations de valence de la liaison C-O dans les groupements CO-H.        |
| 1015-745<br>à centre 940 et 825             | Vibrations squelettiques d'anneau de la chitine                           |

### III.1.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

L'analyse des diffractogrammes des rayons X de chitosane synthétisé est présenté sur les figures ci-dessous révèlent l'existence de phases cristallines par la présence des pics caractéristiques.



**Figure III.3.** Courbe DRX du chitosane

Le chitosane présente une structure cristalline orthorhombique.

Nous observons sur les diffractogrammes du chitosane apparition de pics de cristallinité aux positions (à  $2\theta = 6^\circ, 9.8^\circ, 20^\circ, 22^\circ, \text{ et } 29.5^\circ$ ) avec des intensités relativement plus importantes pour le chitosane, ce qui caractérise un polymère plus ou moins cristallisé (semi-cristallin).

La cristallinité du matériau affecte sa capacité d'hydratation, l'accessibilité de l'eau qui contrôle à son tour l'accessibilité des solutés aux sites réactionnels internes. Piron et Domard [104] ont étudiés les propriétés d'adsorption des ions uranyles sur différentes formes de chitosane, ils observent que les capacités de sorption sont directement reliées à l'indice de cristallinité.

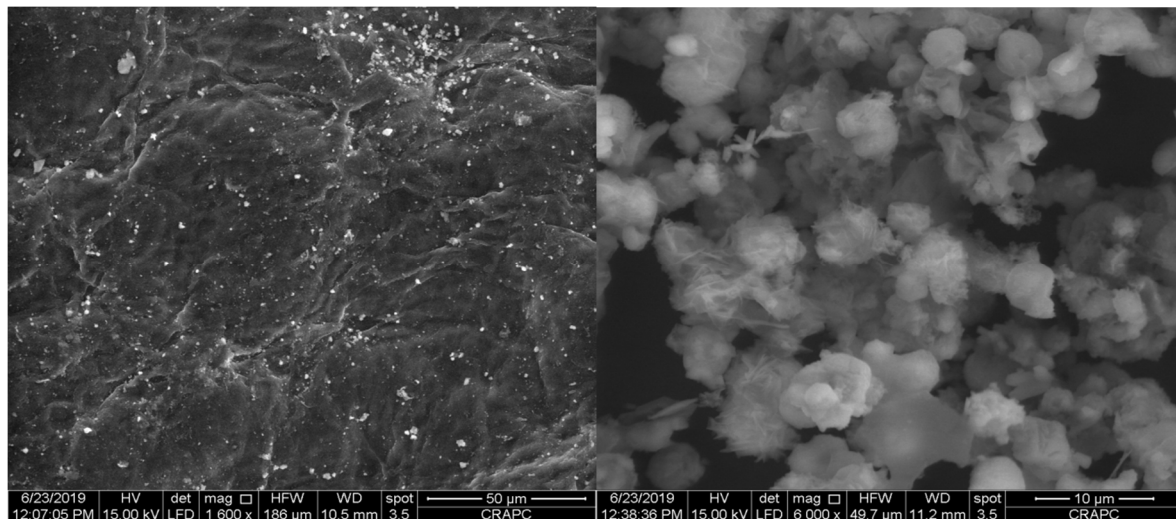
La cristallinité contrôle les cinétiques d'adsorption des ions d'uranyle sur des poudres de chitosane sont d'autant plus rapide que leur cristallinité est faible. Ceci explique par une meilleure accessibilité aux sites d'adsorption dans les zones amorphes. Les régions cristallines ne participent pas ou peu aux phénomènes d'adsorption.

#### III.1.4. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)

Les échantillons de chitosane et de billes de chitosane ont été analysés par microscopie électronique à balayage MEB, cette méthode de caractérisation va nous permettre de regarder la morphologie de la surface d'adsorbant préparé. L'adsorbant préparé est : les billes de chitosane.

##### III.1.4.1. La morphologie d'adsorbant avant la fixation du phosphate :

La morphologie de billes de chitosane montre la présence de trous sur la surface spécifique qui correspondent aux pores présents sur les billes de chitosane. Ceci permet de déduire que les billes de chitosane sont poreuses.



(a)

(b)

**Figure III.4** : micrographie MEB de chitosane bille (a), chitosane en poudre (b)



### III.1.4.2. La morphologie entre le chitosane bille et le chitosane en poudre :

Les photographies (a) et (b) représentent la morphologie du chitosane bille et de chitosane en poudre respectivement. Nous remarquons que la photographie du chitosane bille présente une surface spécifique plus grande qui correspond au billes et l'existence des pores sur cette dernière, par contre la morphologie de chitosane en poudre présente des pores irréguliers, désordonnés sans aucune forme particulière sur toute la surface.

### III.1.5. Détermination de la surface spécifique $S_s$ à partir de la valeur du bleu méthylène :

Il a également été exposé qu'à l'aide des valeurs au bleu et d'un facteur de conversion (voir équation II.9) il est possible de calculer les surfaces spécifiques.

D'après nos résultats, nous avons constaté que  $V_b$  est égal à 8 ml donc la surface spécifique totale calculé est de **168 m<sup>2</sup> /g**.

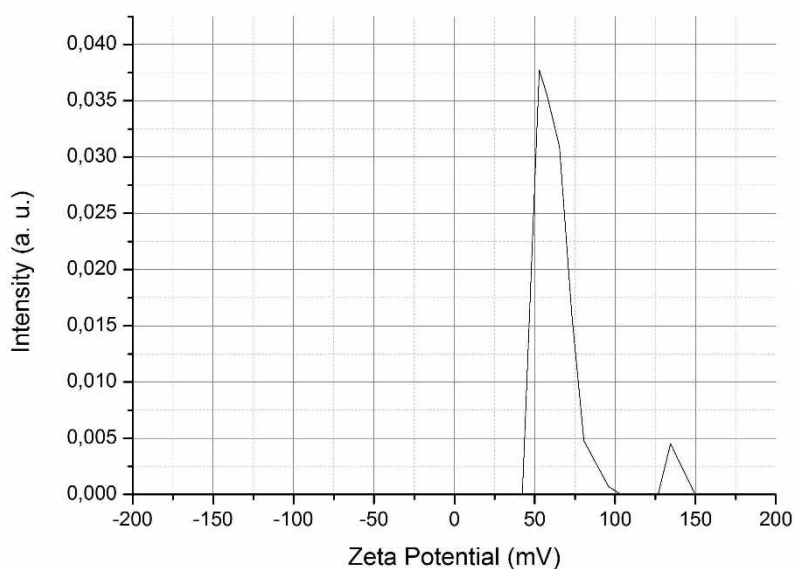
La mise en solution du chitosane et son conditionnement sous forme de gel contribuent à réduire la cristallinité du biopolymère et à panser sa structure poreuse. Ainsi [105] a montré que la surface du chitosane en poudre ne dépasse pas quelques m<sup>2</sup>/g par contre les billes de gel de chitosane permettent d'atteindre des surfaces spécifiques de 100 – 300 m<sup>2</sup>/g.

### III.1.6. Caractéristique physique de chitosane et de bille de chitosane :

#### III.1.6.1. Mesure du potentiel Zeta :

Les mesures du potentiel Zeta ont été analysées pour comprendre l'effet de charge superficielle des particules de Chitosane.

La taille moyenne des particules de chitosane a été mesurée à 245  $\mu\text{m}$ . La **figure III.5** illustre la distribution en taille des particules de chitosane donne un pic représentatif du potentiel zêta de chitosane obtenu à partir de l'analyse zétamétrique de ce polymère.



**Figure III.5 :** Mesure du potentiel zêta du Chitosane

Les résultats de caractérisation zétamétrique sont donnés sur le tableau suivant :

**Tableau III.2:** résultats de la caractérisation zétamétrique

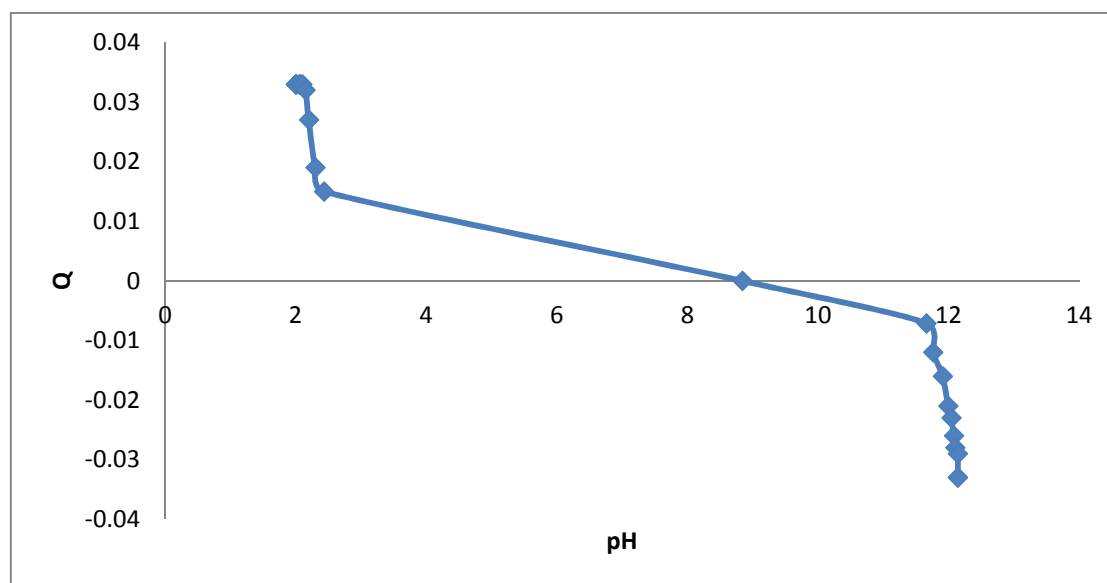
| Pic N°  | Potentiel Zeta | Mobilité électro-phorétique |
|---------|----------------|-----------------------------|
| 1       | 52.8           | 0.037746                    |
| 2       | 53.4           | 0.016625                    |
| 3       | 53.8           | 0.053249                    |
| Moyenne | 53.3           |                             |

D’après cette étude, la mesure du potentiel zêta nous a permis de confirmer le caractère cationique du Chitosane et la valeur de son potentiel qui est de : 53.3 mv.

### III.1.6.2. Détermination de point de charge nulle :

Le principe de cette méthode consiste, dans un premier temps, à tracer la courbe  $Q_s = f(\text{pH})$  puis à déterminer le point d'intersection entre cette courbe et l'axe des abscisses où la quantité  $Q_s$  ( $\text{mol.g}^{-1}$ ) est nulle ( $Q_s = 0$ ).

La courbe  $Q_s = f(\text{pH})$  de chitosane étudiée est présentée dans la **figure III.6**.



**Figure III.6:** Evolution de la charge de surface de billes de chitosane en fonction du pH

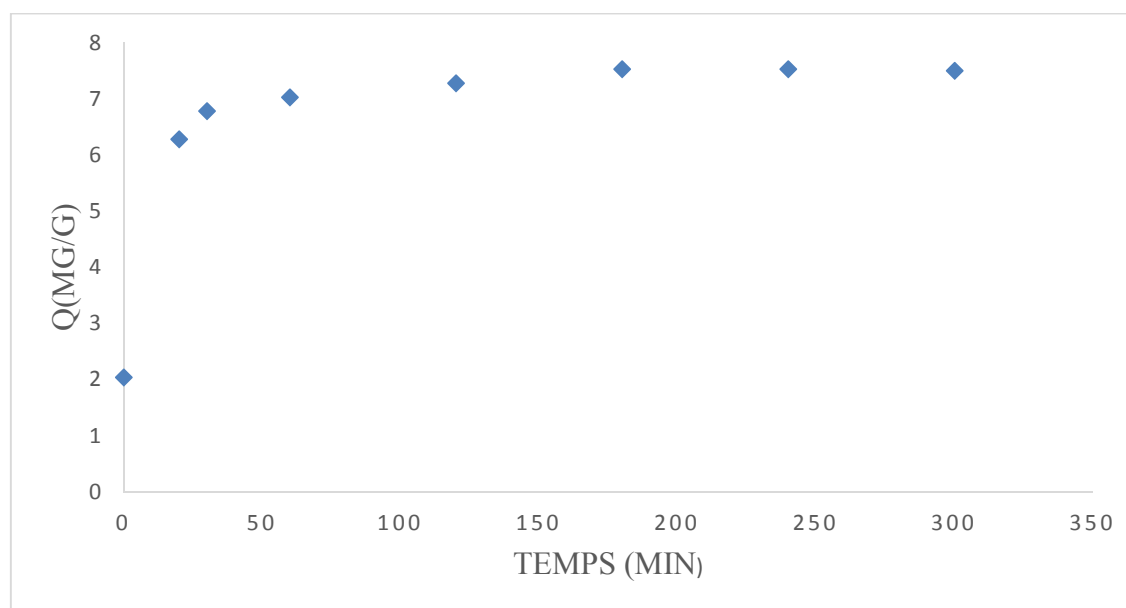
La **figure III.6** montre les charges de surfaces des billes de chitosane en fonction du pH de la solution. Le point de charge zéro était à propos du pH 8.84, qui se situe dans la plage de pKa de 8 à 11 pour les groupes amino présents dans le chitosane structure chimique [106]. Les billes de chitosane avaient un potentiel positif dans la plage de pH de 2,5 à 8,5. Comme le phosphate a une charge négative de point de vue de l'interaction électrostatique, l'adsorption du phosphate sur les billes de chitosane est possible dans cette gamme de pH. Le potentiel  $\zeta$  positif des groupes amino dans les billes de chitosane devrait attirer les charges négatives des ions phosphates. De plus, la formation de gel permet la présence d'une forme active du groupe amine, qui est particulièrement réactif et capable de retenir les anions [107].

## III.2. Influence des paramètres opératoire sur l'adsorption:

### III.2.1. Effet du temps de contact :

Les résultats obtenus montrent que la quantité d'adsorption des ions de phosphate augmente en fonction du temps de contact jusqu'à atteindre un palier de saturation. Ce phénomène peut être expliqué par la diffusion moléculaire des ions vers les sites d'adsorption jusqu'à atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés et révèlent un comportement semblable vis-à-vis des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  (**Figure III.7**).

Nous pouvons considérer selon les résultats obtenus que la rétention des ions de  $\text{PO}_4^{3-}$  consiste en deux étapes distinctes. L'adsorption est tout d'abord rapide, ensuite elle devient stable au bout de 60 minutes où le régime permanent est atteint.



**Figure III.7 :** Evolution de quantité adsorbée du phosphate en fonction du temps de contact. ( $[\text{PO}_4^{3-}] = 30\text{mg.l}^{-1}$ ,  $V=1000\text{ml}$ ,  $m= 3,34\text{g}$ ,  $\text{pH}=6.5$ )

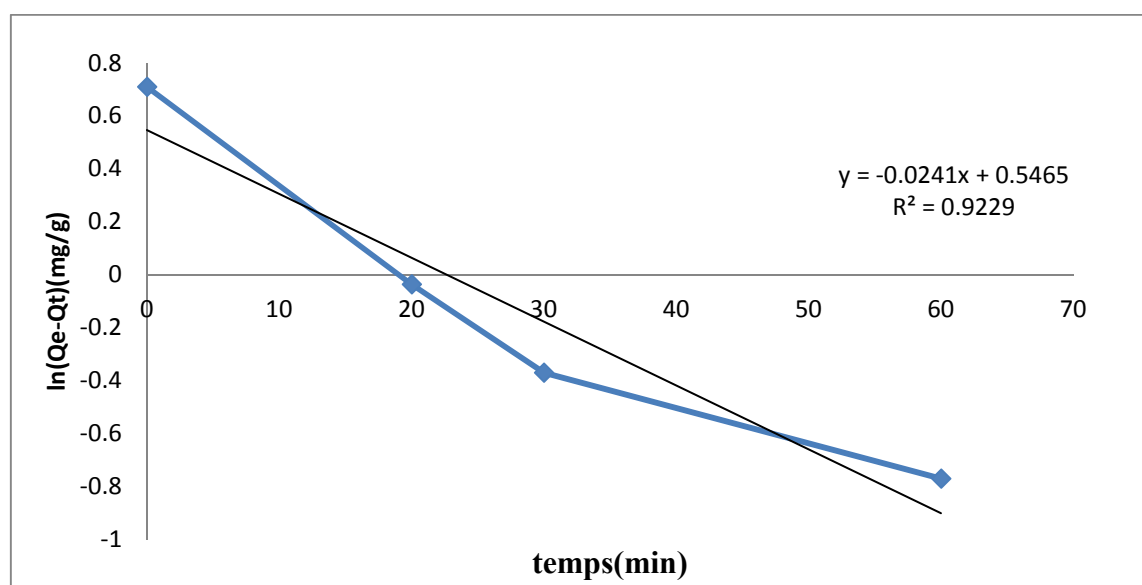
#### III.2.1.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption :

Afin de déterminer le modèle cinétique de la rétention du phosphate sur les billes de chitosane, deux modèles cinétiques ont été choisis, d'une part pour leur simplicité et d'autre part pour leur application dans le domaine de l'adsorption des composés organiques sur les

différents solides naturels et synthétiques : le pseudo-premier-ordre et le pseudo-second-ordre.

### III.2.1.1.a. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre :

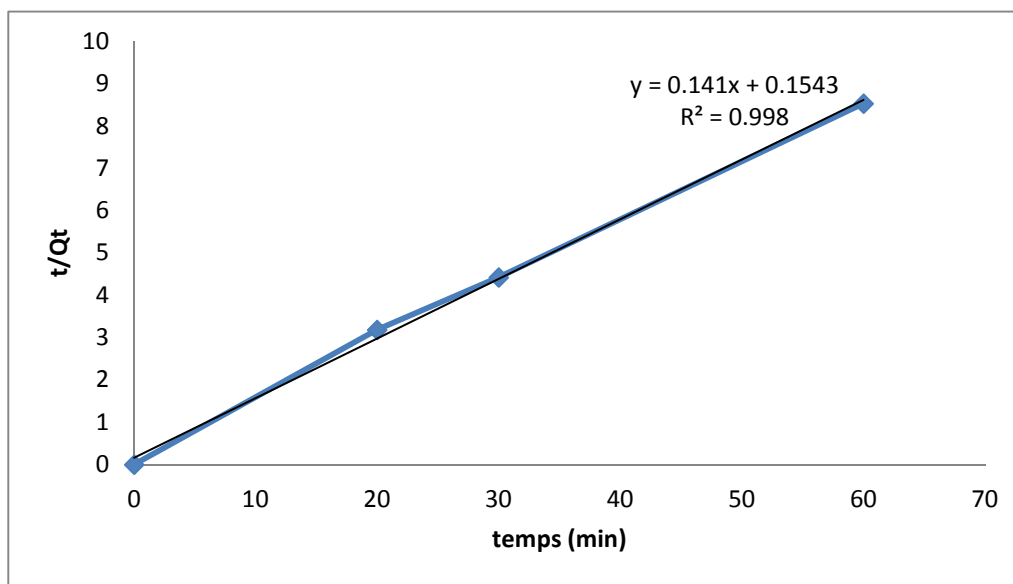
La validité de l'équation de Lagergren est d'abord testée en traçant  $\ln(Q_e - Q_t)$  en fonction de  $t$ . Les résultats obtenus en appliquant ce modèle cinétique sont représentés sur la **figure III.8**



**Figure III.8.** Représentation des données cinétiques selon le modèle de pseudo-premier-ordre.

### III.2.1.1.b. Modèle cinétique du pseudo-second ordre :

Les données d'adsorption ont aussi été analysées selon le modèle du pseudo-second ordre. Le tracé de  $t/Q_t$  en fonction du temps (**Figure III.9**) donne une droite de pente  $1/Q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/K_2Q_{2m}$ . Les valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente  $K_2$  et la capacité d'adsorption à l'équilibre  $Q_m$ .



**Figure III.9.** Représentation des données cinétiques selon le modèle de pseudo second-ordre.

Les paramètres des deux modèles cinétiques déterminés graphiquement à partir des lois appliquées sont rassemblés dans le **tableau III.3**.

**Tableau III.3.** Constantes cinétiques d’adsorption relatives aux deux modèles du pseudo premier et pseudo- second ordre.

| Modèle cinétique     | Paramètres   | R <sup>2</sup> |
|----------------------|--|----------------|
| Pseudo-premier ordre | Q <sub>e</sub> = 1.73 mg.g <sup>-1</sup><br>K <sub>1</sub> = 0.041 min <sup>-1</sup>                     | 0.9229         |
| Pseudo-second ordre  | Q <sub>e</sub> = 7.09 mg.g <sup>-1</sup><br>K <sub>2</sub> = 0.128 mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> | 0.998          |

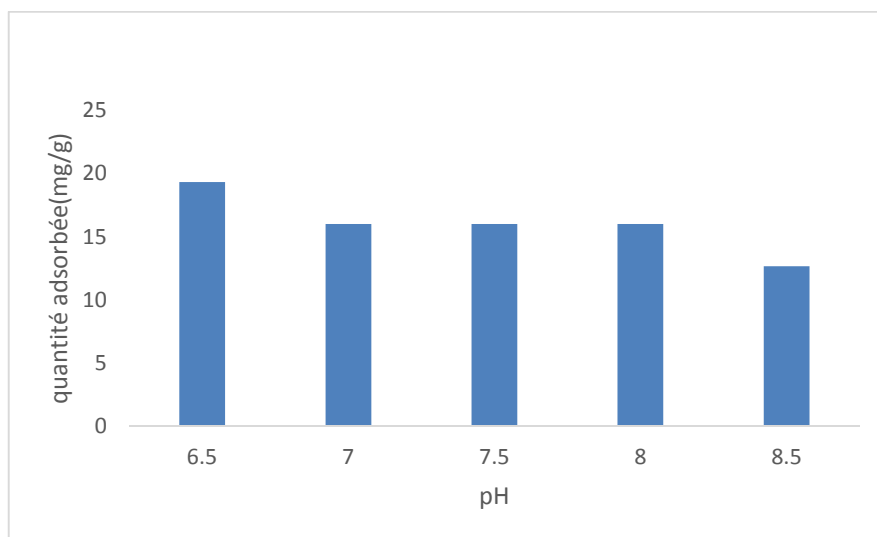
A partir de ces résultats on constate que le coefficient de corrélation empirique R<sup>2</sup> du modèle de pseudo-premier ordre est faible, par conséquent ce modèle n’est pas applicable dans ce cas. Par contre pour le modèle du pseudo-second ordre, on a un coefficient de corrélation élevé (proche de l’unité) ce qui nous amène à conclure que ce modèle décrit bien la totalité de nos résultats et que la cinétique d’adsorption de phosphate est représentée par le modèle de pseudo-second ordre.

### III.2.2. Effet du pH :

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant et la structure de l'adsorbat.

L'influence du pH a été évalué selon les normes relatives aux effluents pour les stations d'épuration, qui se comprises généralement entre 6,5 et 8,5.

L'effet du pH sur l'adsorption des molécules de phosphate sur les billes de chitosane est présenté sur la **figure III.10**. Une légère diminution de la capacité d'adsorption est observée entre pH 6,5 et 7,5, tandis qu'une diminution plus importante est observée entre 7,5 et 8,5. Une tendance similaire a été obtenue pour l'adsorption de nitrate sur des microsphères de chitosane dans une étude précédente [108]. Cette diminution de la capacité d'adsorption du phosphate peut être attribuée à l'augmentation de la répulsion entre les groupes  $\text{PO}_4^{3-}$  et  $\text{OH}^-$  présents sur les sites d'adsorption des billes de chitosane. Lorsque la solution est plus acide, la surface des billes de chitosane devient plus positivement chargée en groupes amines protonées, ce qui est vérifié par les résultats du potentiel zêta. Par conséquent, on s'attend à une augmentation de la capacité d'adsorption à des pH inférieurs.



**Figure III.10:** Effet du pH sur l'élimination du phosphate par les billes de chitosane. ( $[\text{PO}_4^{3-}] = 30 \text{ mg.l}^{-1}$ ,  $V = 1000 \text{ ml}$ ,  $m = 1 \text{ g}$ , temps de traitement = 1h)

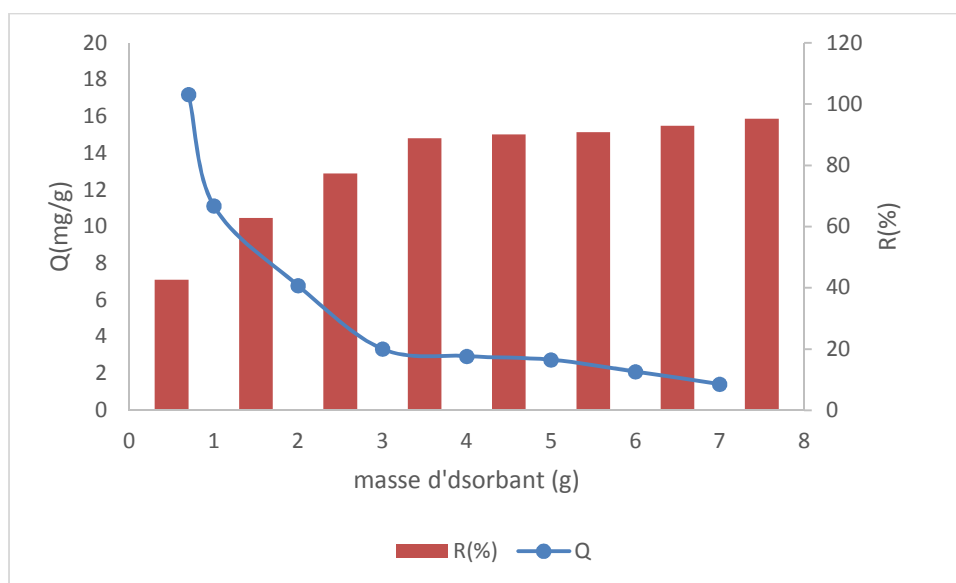
### III.2.3. Effet de la masse de l'adsorbant :

Nous remarquons d'après la **figure III.11** que pour une concentration initiale constante des ions de phosphate et pour un temps d'équilibre égal à 60 minutes l'élimination de phosphate est améliorée en augmentant la masse des billes de chitosane.

En effet le taux de fixation de l'élément étudié passe d'environ 42,6% pour une masse de 0,7g à un taux d'environ 95,26% pour une masse de 3g.

En effet la capacité d'adsorption augmente avec la masse de l'adsorbant.

L'augmentation est due à l'accroissement de la surface de sorption et à la disponibilité d'un nombre important de sites actifs sur l'adsorbant [109]. Donc l'augmentation de la masse de l'adsorbant signifie une surface d'adsorption en plus pour les ions de phosphate.



**Figure III.11 :** Influence de la masse d'adsorbant sur la rétention du phosphate.

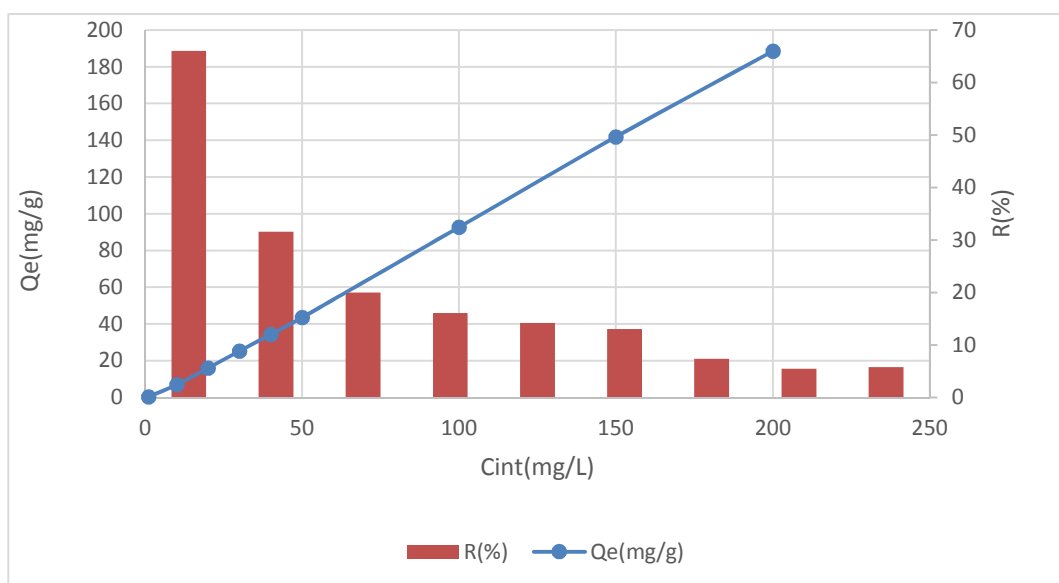
( $[\text{PO}_4^{3-}] = 30\text{mg.l}^{-1}$ ,  $V=1000\text{ml}$ ,  $\text{pH}= 6,5$ ,  $t= 60 \text{ min}$ )



### III.2.4. Effet de la concentration initiale en phosphate :

Selon les résultats présentés sur la **figure III.12**, nous pouvons constater que le rendement d'élimination de phosphate diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de phosphate. Ce qui mène à supposer que les sites d'adsorption sur les billes de chitosane deviennent saturés en faisant augmenter la concentration initiale de phosphate. Ce résultat a été également constaté par [110] pour l'élimination de phosphate de solution aqueuse d'eau distillée (pH initial =3, [phosphate]<sub>0</sub> = 2 à 10 mg/l) par utilisation d'un charbon actif saturé à l'oxyde de fer.

En plus ces résultats montrent bien l'effet favorable de l'augmentation de la concentration sur la quantité adsorbée du phosphate. Ceci peut être expliqué par le fait qu'une augmentation de la concentration induit l'élévation de la force d'entraînement du gradient de concentration donc l'augmentation de la diffusion des molécules de phosphate en solution à la surface de l'adsorbant ce qui favorise leur rétention [111].



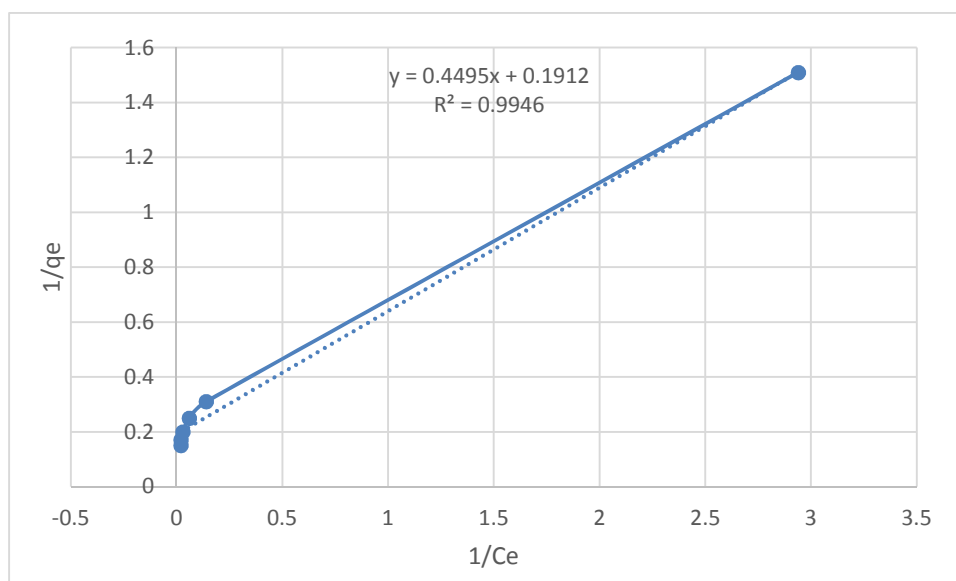
**Figure III.12 :** Influence de l'adsorption du phosphate en fonction de sa concentration initiale. (V=1000ml, m=1g, t=1h, pH=6.5)

### III.2.4.1. Modélisation des isothermes d'adsorption :

Dans cette étude deux modèles d'isotherme d'adsorption sont testés pour les données expérimentales de l'élimination de phosphate par les billes de chitosane à pH 6.5 et à une température ambiante. L'isotherme de Langmuir suppose la formation d'une monocouche de l'adsorbant au-dessus d'une surface homogène d'adsorbant où toutes les molécules ont la même énergie d'activation. Tandis que l'isotherme de Freundlich suppose que la surface est hétérogène avec une distribution non uniforme de la chaleur de l'adsorption au-dessus de la surface et où une adsorption multicouche peut avoir lieu.

#### III.2.4.1.a. Modèle de Langmuir :

En traçant  $1/Q_e$  en fonction de  $1/C_e$  on obtient une droite de pente et d'ordonnée à l'origine  $1/K_L Q_m$  et  $1/Q_m$  respectivement (**figure III.13**). Les valeurs caractéristiques de ce modèle sont rassemblées dans le **tableau III.13**.



**Figure III.13.** Isotherme d'adsorption du phosphate selon le modèle de Langmuir.

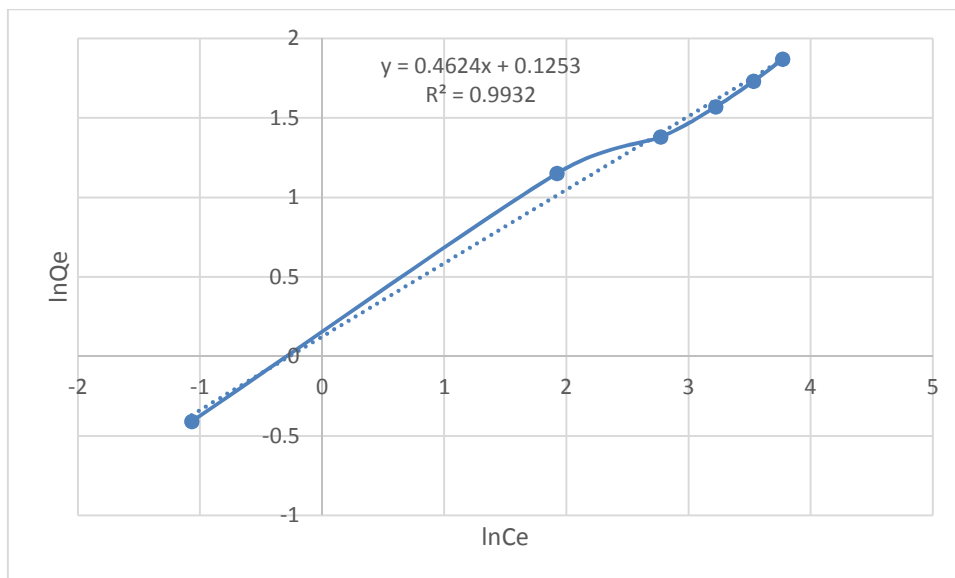
#### III.2.4.1.b. Modèle de Freundlich:

Les résultats obtenus sont exprimés selon l'expression linéaire du modèle de Freundlich sont présentés sur la **figure III.14**.

Le tracé de  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  permet la détermination de  $1/n$  et  $K_F$  à partir de la pente

et l'ordonnée à l'origine respectivement.

Les constantes calculées à partir de ce modèle sont résumées dans le **tableau III.4**.



**Figure III.14.** Isotherme d'adsorption du phosphate selon le modèle de Freundlich.

**Tableau III.4.** Constantes relatives aux modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du phosphate sur les billes de chitosane.

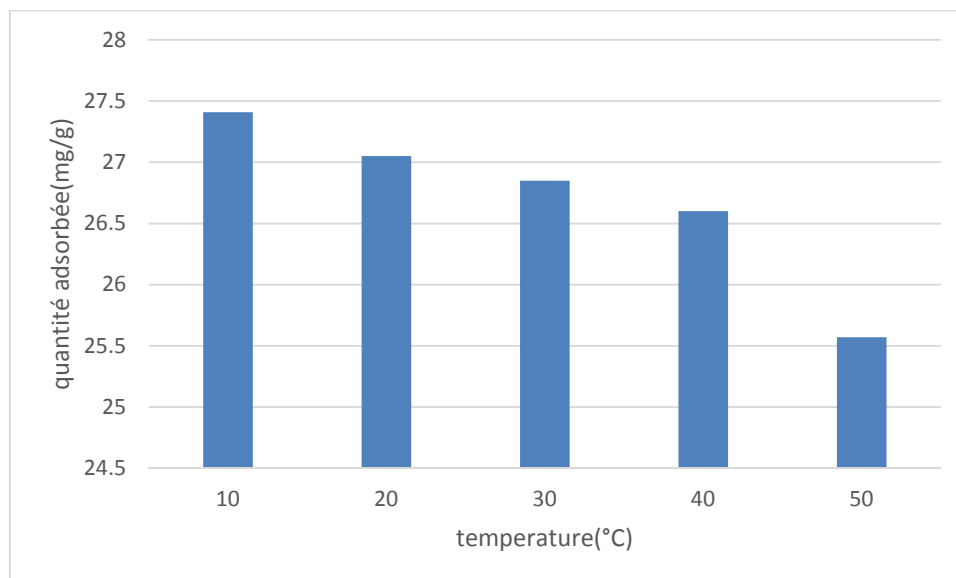
| Paramètres de Langmuir  | Paramètres de Freundlich   |
|---|--|
| $K_L = 0.425 \text{ L/mg}$<br>$Q_m = 5.23 \text{ mg/g}$<br>$R^2 = 0.9946$ | $K_F = 1.13 \text{ L/mg}$<br>$Q_m = 2.67 \text{ mg/g}$<br>$R^2 = 0.9932$<br>$1/n = 0.46$ |

Comme le montrent les résultats présentés précédemment (**Figure III.13** et **III.14**) et en se basant sur le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) des droites obtenues par ces modèles, nous pouvons conclure que le processus d'adsorption de phosphate par les billes de chitosane, est bien décrit par les deux modèles de Langmuir et de Freundlich d'une façon satisfaisante. Ce qui a été trouvé également par les différentes études réalisées sur charbon actif [112, 110, 113, 114].

### III.2.5. Effet de la température

D'après la **figure III.15** on déduit que dans la gamme de température testée, le phénomène d'adsorption des phosphates par les billes du chitosane est peu sensible à la température.

Les résultats indiquent que l'adsorption s'est améliorée par diminution de la quantité adsorbée du phosphate (**Figure III.15**). Cela signifie que la température a favorisé l'énergie cinétique des ions de phosphate et par conséquent leur diffusion vers la surface des billes de chitosane. [115].



**Figure III.15 :** Effet de température sur l'élimination du phosphate par les billes de chitosane. ( $[\text{PO}_4^{3-}] = 30 \text{ mg.l}^{-1}$ ,  $V = 1000 \text{ ml}$ ,  $m = 1 \text{ g}$ ,  $t = 1 \text{ h}$ )

### III.2.6. Etude thermodynamique

Cette étude permet de déterminer les grandeurs thermodynamiques telles que la variation de ; l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ), de l'énergie libre ( $\Delta G^\circ$ ) et de l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ), pour l'adsorption du phosphate par les billes de chitosane.

Pour calculer ces paramètres thermodynamiques on utilise les équations suivantes [116] :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\log\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} + \frac{-\Delta H^\circ}{2.303RT}$$

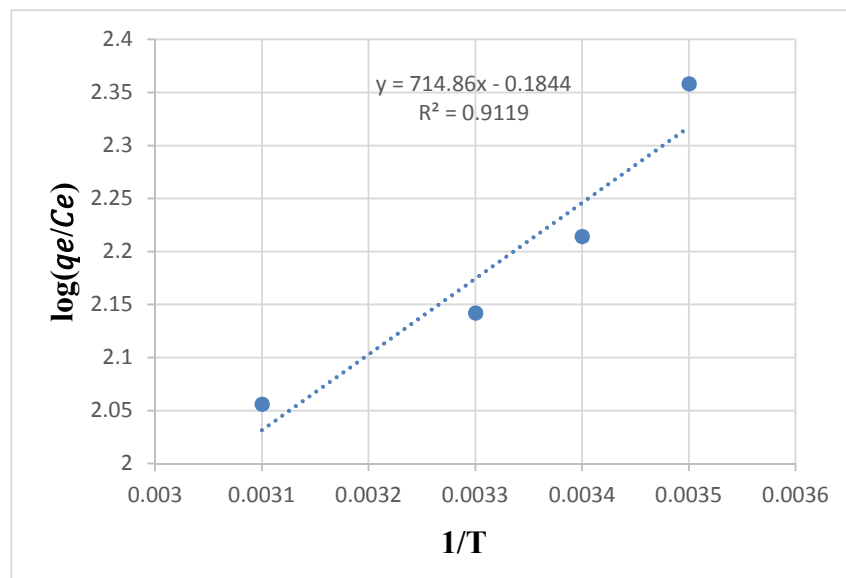
Où :

$\Delta H^\circ$  : l'enthalpie (kJ/mol),  $\Delta S^\circ$ : l'entropie en (J/mol. K), T: la température en kelvin

R : la constante des gaz parfaits (R= 8.314 J/ mol K),  $q_e$  : la quantité adsorbée (mg/g) et

$C_e$  : la concentration à l'équilibre (mg/l).

A partir du graphe  $\log(q_e/C_e)=f(1/T)$ , on trouve une droite de pente  $\Delta H^\circ /2.303R$  et d'ordonnée à l'origine  $\Delta S^\circ/2.303R$ .



**Figure III.16** : Variation de  $\log\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$  en fonction de  $1/T$

Les résultats des paramètres thermodynamiques obtenus sont regroupés dans le **tableau III.5**. D'après ces résultats, on observe que l'énergie libre est négative dans tous les cas. Ceci indique que l'adsorption du phosphate par les billes de chitosane est spontanée [117, 118] quel que soit la température, le processus d'adsorption du phosphate est physisorbé puisque les valeurs de  $\Delta G^\circ$  sont inférieures à 20 KJ/mol [119, 120].

L'enthalpie libre est négative, ce qui implique que le processus de l'adsorption est exothermique ainsi,  $\Delta S^\circ$  est négative, cela veut dire que les ions du phosphates restent moins désordonnés sur l'interface solide/solution au cours de processus d'adsorption [116, 121].

**Tableau III.5:** Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de température étudié.

| T (°K) | $\Delta G^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta H^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta S^\circ$ (J/K) |
|--------|---------------------------|---------------------------|------------------------|
| 283    | -14.67                    | -13.68                    | -3.52                  |
| 293    | -14.71                    |                           |                        |
| 303    | -14.74                    |                           |                        |
| 313    | -14.78                    |                           |                        |
| 323    | -14.81                    |                           |                        |

# *Conclusion*

### **Conclusion :**

Au cours de ce travail nous avons élaboré des billes à base de chitosane extrait chimiquement à partir des carapaces de crabes, en vue de leur utilisation comme adsorbant pour l'élimination du phosphate.

Les carapaces de crabes rouges ont servis de source pour la synthèse du chitosane après une succession de plusieurs étapes : la déminéralisation, la déprotéinisation suivit d'un blanchiment par un mélange un agent oxydant le peroxyde d'hydrogène. Ce traitement a conduit à l'extraction de la chitine, laquelle est transformée par voie chimique en chitosane, après une réaction de désacétylation par une solution d'hydroxyde de sodium concentrée à 50%.

La masse molaire du chitosane a été déterminé par la méthode viscosimétrique qui est estimé à 69 kDa, ainsi le degré de désacétylation du chitosane a été calculé est de 93%. Les caractérisations de chitosane et de billes de chitosane par IRTF, MEB et DRX ont abouti à un ensemble de résultats, qui ont montré que le chitosane et les billes de chitosane présentent des structures chimiques, et des morphologies à dominance fibreuse et distinctes.

Nous avons exploré une méthode de gélification pour l'obtention des billes de chitosane. Ce processus a permis d'avoir des billes d'une taille moyenne de 2.14 mm. L'évaluation du potentiel-  $\zeta$  de billes de chitosane révèle un point de charge nulle de 8.84, qui est caractéristique d'une surface ayant des groupements amines, grandement présents dans le chitosane. D'ailleurs, cette affirmation permet de confirmer la possibilité d'adsorber des ions négativement chargés à la surface des billes de chitosane pour des eaux usées dont le pH est inférieur à 8.84.

Par la suite, nous avons étudié l'influence de divers paramètres liés au milieu réactionnel dont le temps de contact, le pH de la solution, la concentration initiale en phosphate, la quantité en adsorbant et la température pour éclaircir le mode de fixation qui ont permis d'arriver aux conclusions suivantes. L'adsorption du phosphate par les billes de chitosane est influencée par le pH initial de la solution. Ainsi lorsque le pH est basique, la compétition entre les anions et l'ion phosphate réduit les performances d'adsorption des billes de chitosane, alors qu'une diminution dans sa valeur jusqu'à 7,5 améliore considérablement la capacité d'adsorption du phosphate. Deuxièmement, l'adsorption du phosphore est plus efficace dans les solutions diluées démontrant l'aptitude pour une application en eaux usées municipales. Le pourcentage d'adsorption augmente avec la quantité en adsorbant étant donné l'augmentation du nombre de sites spécifiques d'adsorption pour une concentration donnée en phosphore.

Le traitement des valeurs expérimentales par les différents modèles cinétiques a donné un coefficient de corrélation significatif pour le modèle de second ordre, ce qui signifie que l'adsorption est régie par le modèle de second ordre, avec un temps d'équilibre d'adsorptions de 60 minutes.



A partir des valeurs expérimentales de la concentration à l'équilibre et de la quantité adsorbée, nous avons pu calculer les différents paramètres des modèles mathématiques (Langmuir et Freundlich) appliqués aux isothermes d'adsorption sur les billes de chitosane.

Les résultats obtenus à l'équilibre d'adsorption montrent que cet équilibre est décrit convenablement par les modèles de Freundlich et de Langmuir, ainsi que la valeur négative de l'enthalpie confirme que le mécanisme d'adsorption est principalement de la physisorption. La valeur d'enthalpie négative trouvée confirme le mécanisme naturellement spontané et exothermique de l'adsorption, ce qui démontre que le phénomène est favorisé lorsque l'eau se refroidit. La valeur négative de l'entropie confirme que le désordre du système diminue durant le processus, favorisant ainsi le phénomène d'adsorption à l'interface.

Il serait intéressant de poursuivre l'étude concernant l'adsorption du phosphate par :

- .Etudier l'influence d'autres paramètres sur le processus d'adsorption (vitesse d'agitation).
- .Utiliser des billes de chitosane humide.
- .Tester d'autres polluants (organiques et inorganiques).
- .Préparer des billes composites ; des billes de chitosane modifiée ; des billes de beta chitosane.
- . Réaliser des essais d'adsorption supplémentaires sur des effluents résiduaux industriels variés à l'échelle laboratoire.
- . Utiliser des solutions réelles.
- .Régénérer les billes de chitosane.

*Références  
bibliographiques*

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] **Deronzier G., Choubert J. M. (2004)** Traitement de phosphore dans des petites stations d'épuration à boue activée. Comparaisons techniques et économiques des voies de traitement biologique et physico-chimique, Edition CEMAGREF, Document technique FNDAE n°29,

[2] **RODIER J. (1984)**. L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer, 7ème édition . Ed. Dunod, Paris.

[3] **POTELON J. L., ZYSMAN K. (1998)**. Le guide des analyses de l'eau potable, Edition, La Lettre du Cadre Territorial, Voiron, France.

[4] **ROQUES H. (1990)**. Fondements théoriques du traitement chimique des eaux, Vol I, Ed Technique et documentation- Lavoisier, France.

[5] **GLS. (2003)**. L'élimination du phosphore présent dans les eaux résiduaires urbaines, Memotec n°23.

[6] **CEMAGREF. (2004)**. Traitement du phosphore dans les petites stations d'épuration à boues activées, Document technique FNDAE n ° 29, France.

[7] **BOUAMRANE H., (2014)**. Etude des processus d'adsorption et de photodégradation des polluants organiques supportés sur les composites TiO<sub>2</sub>-Apatite, thèse de doctorat de l'université MOHAMMED V – Agdal, Rabat –Maroc,.

[8] **KEDDOU M., (2008)**. Elaboration et caractérisation de membranes polymères à base de chitosane, mémoire de magister de l'université de Boumerdes,.

[9] **Beaudin I. (2006)** La mobilité du phosphore. Centre de Référence en Agriculture et Agroalimentaire du Québec (C.R.A.A.Q.),

[10] **F. Béline, M.L. Daumer, F. Guiziu, (2004)**. Biological aerobic treatment of piggery wastewater in France: nutrients removal efficiency and separation performances, Transactions of the ASAE, 47 (3), 857–864.

[11] **Stricker A. E., Héduit A. (2010)** Phosphore des eaux usées : état des lieux et perspectives.

CEMAGREF et ONEMA, document techniques

- [12]Dernat M., Elmerich P., Pouillot M. (1994) Vers une optimisation de la déphosphatation physico-chimique. *L'eau, l'industrie, les nuisances*, 182
- [13]Banas D., Lata J-C. (2006) Les phosphates. *in*le livre blanc des polluants de l'habitat. C. Zeilas,.
- [14]Rodier J., Bazin C., Broutin J. P., Chambon P., Champsaur H., Rodi L. (1996) L'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer v 8e édition, Dunod, Paris,
- [15]Salghi R. (2007) Différentes filières de traitement des eaux. Université IBN ZOHR. ENSA,.
- [16]Bowman R. A., Savory D. J., (1992) Phosphorus distribution in calcareous soil profiles of the Central Plains. *SoilSci. Soc. Am. J.*
- [17]Sommelier L., Morel J. L., Morel C., Wiart J. (1996) La valeur phosphatée des boues résiduaires des stations d'épuration urbaines. *Collection ADEME « valorisation agricole des boues de stations dépuratation »*..
- [18]Fardeau J. C., Conesa A. P. (1994) Le phosphore. In : Pédologie. Tome 2 : constituants et propriétés du sol. 2e édition / M. Bonneau et B. Souchier. Edditions Paris: Masson.
- [19]Fardeau J. C. (1993) Available soil phosphate: its representation by a functional multiple compartment model. *Agronomie* 13 : 317 – 331.
- [20]Guivarch A. (2001) Valeur fertilisante à court terme du phosphore des boues de stations d'épuration urbaines. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, France 306 pp + annexes.
- [21]Tchobanoglous G., Burton F. L., Stensel H. D. (2003). Wastewater engineering, treatment and reuse; Inc., 4th ed/Rev.
- [22]Champoux A., Toutant C. (1988). Eléments d'hydrologie. Les éditions le Griphon d'argile.
- [23]Legros A., Vilain N. (2004) L'élimination du phosphore présent dans les eaux residuaires urbain. *L'eau, l'industrie, les nuisances*, 274:.

[24]Jenkins D., Ferguson J. F., Menar A. B. (1971) Chemical processes for phosphorus removal. *Wat. Res.*,

[25]Bourdon C., Choubert J. M., Comeau Y., Héduit A. (2004) Toward the Use of the BAP Test to Predict the Performance of Enhanced Biological Phosphorus Removal in Municipal WWTP, Ottawa, 29 October, University of Ottawa and Carleton University, 77 p

[26] OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economiques) (1982) Eutrophisation des eaux. Méthodes de surveillance, d'évaluation et de lutte, Organisation de Coopération et de Développement Economiques, Paris, 164 p.

[27]Ryding S. O., Rast W. (1994). Le contrôle de l'eutrophisation des lacs et des réservoirs. Edition Masson.

[28]Ramade F. (1981) Eléments d'écologie : écologie appliquée. 4ème édition, Paris, Ed. Mc Graw Hill,.

[29]Hill P. M., Coetzee J. A. (2008) Integrated control of water hyacinth in Africa. *EPPO Bulletin* 38.

[30]Gross A., Shmueli O., Weil A., Ronen Z. (2005) Environmental impacts associated with

greywater reuse for irrigation in small (isolated) communities. *Water Eng. Liq. Irrigat.*, 39:.

[31]Ogutu-Ohwayo R., Hecky R. E., Cohen S. A., Kauf L. (1997) Human Impacts on the African Great Lakes. *Environm.Biol.of Fishes* 50 :.

[32]Bouloud A., Foutlane A., Bouchich L. (2001) Eutrophisation des retenues des barrages et production d'eau potable. *Revue HTE*

[33]CCME (Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement) (2004) Recommandations

canadiennes pour la protection de la vie aquatique : le phosphore : cadre canadien d'orientation pour la gestion des réseaux hydrographiques. *Winnipeg*,

[34]Dubus L. (1997) La rétention du phosphore dans les sols, principes d'étude, modélisation,

mécanismes et compartiments du sol impliqués. ORSTOM, documents scientifiques et techniques.

- [35]Melamed R., Jurinak J. J., Dudley L. M. (1994) Anion exclusion-pore water velocity interaction affecting transport of bromide through an Oxisol. *SoilSci. Soc. Am. J.*
- [36]Peryea F. J., Kammereck R. (1997) Phosphate enhanced movement of arsenic out of lead arsenate-contaminated topsoil and through uncontaminated subsoil. *Wat. Air Soil Pollut.,.*
- [37]Roy W. R., Hassett J. J., Griffin R. A. (1986) Competitive interactions of phosphate and molybdate on arsenate adsorption. *Soil Sci.* 142 :.
- [38]Sposito G. (1984) The surface chemistry of soils, tome 1. Oxford University Press, New York..
- [39]Peryea F. J. (1991) Phosphate-induced release of arsenic from soils contaminated with lead arsenate. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 55 : 1301 – 1306.
- [40]Wagner M. A. R., Lemmer H., Manz W., Schleifer K. H. (1994) Probing activated sludge with fluorescently labeled rRNA targeted oligonucleotides. *Wat. Sci. Technol.,.*
- [41]Sidat M., Kasan H. C., Bux F. (1999) Laboratory-scale investigation of biological phosphate removal from municipal wastewater. *Water SA.*
- [42]Fuhs G. W., Chen M. (1975) Microbiological basis of phosphate removal in the activated sludge process for the treatment of water. *Microbiol. Ecol.,*
- [43]Bond P. L., Keller J., Blackall L. L. (1998) Characterisation of enhanced biological phosphorus removal activated sludges with dissimilar phosphorus removal performances. *Wat. Sci. Technol., .:*
- [44]Comeau Y. (1990) La déphosphatation biologique, métabolisme microbien. *Sciences et Techniques de l'eau*, 23 (1) :.
- [45]Comeau Y. (1997) Procédés et conception de filières de déphosphatation biologique. Journées internationales d'étude des eaux μ la déphosphatation des eaux usées, Liège, Palais des congrès, 22-23 mai 1997, CEBEDOC éditeur.

- [46]Van Loosdrecht M. C. M., Hooijmans C. M., Brdjanovic D., Heijnen J. J. (1997) Biological phosphate removal processes. *Appl.Microb.Biotech*
- [47]Liu W. T., Mino T., Mastsuo T., Nakamura K. (1996) Biological phosphorusremoval processes effet of pH on aerobicsubstratemetabolism. *Wat. Sci. Technol.*, 34 :.
- [48]Yildiz E. (2004) Phosphate removal from water by fly ash using cross flowmicrofiltration.*Sep. Purif. Technol*
- [49]Fulkase T., Shibata M., Miyaji Y. (1985) Factors affecting biological removal of phosphorus. *Wat. Sci. Technol.*, 17.
- [50]Yeoman S., Stephenson T., Lester J. N., Perry R. (1988) The removal of phosphorus during wastewater treatment: a review. *Environ. Pollut.*,
- [51]Castillon P., Massé J. (2005) Richesse du sol : une notion relative. Dans « Fertilisation P-K:raisonner pour agir », ARVALIS Institutdu Végétal,.
- [52]Fardeau J. C. (2005) Dynamique du phosphore et du potassium dans le système sol-plante.  
Dans « Fertilisation P-K : raisonner pour agir », ARVALIS Institut du Végétal,.
- [53]Johnson P.A.; Vaidyanathan L., (1993) Foliar phosphate applications to potatoes. *Journal Of The Science Of Food & Agriculture*. 63 (1).
- [54]Morel J. L. et Fardeau J. C. (1990) Pouvoir fixateur des sols vis-à-vis du phosphore : conséquence sur la fertilisation phosphatée. *Perspectives Agricoles*, 147.
- [55]Barca C. (2012) Steel slag filters to upgrade phosphorus removal in small wastewater treatment plants. Thèse de doctorat en génie des procédés de l'Ecole des Mines de Nantes
- [56]Molle P. (2009) Traitement de l'azote et du phosphore par filtres plantés de roseaux. Journée technique quels choix d'assainissement collectif en zone rurales, βγ Septembre, Le Man,France
- [57]D.L. Russel, (2006). Practical wastewater treatment, John Wiley & Sons, Inc., Publication, Lilburn, Georgia,.

- [58] **M. Garzon Zuniga, A. Gonzalez Martinez, (1996).** Biological phosphate and nitrogen removal in a biofilm sequencing batch reactor, *Water Sci. Tech.*, 34 (1-2),
- [59] **Delgenès J. P., Bernet N., Dabert P., Moletta R. (1999)** Phosphorus removal from wastewaters. *Proceedings of Biotechnology in Environmental Protection Biodepol'99 – Rennes / France*, 26–27 octobre 1999, .
- [60] **Jardin N., Pöpel H. J. (1996)** Behaviour of waste activated sludge from enhanced biological phosphorus removal during sludge treatment. *Water Environ. Res.* 68 (6): 965 –973.
- [61] **Boeglin J.C. (1997).** *Techniques de l'ingénieur*, J 3940, Paris.
- [62] **Puget F. P., Melo M. V., Massarani G. (2000)** Wastewater treatment by flotation. *Br. J. chem. Eng.*,.
- [63] **Rubio J., Souza M.L., Smith R.W. (2002)** Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Eng.*, 15.
- [64] **Rubio J., Carissimi E., Rosa J.J. (2007)** Flotation in water and wastewater treatment and reuse: recent trends in Brazil. *Int. J. Environ. Pollut.*, 30 (2) :.
- [65] **Anastassakis G. N., Karageorgiou K., Paschalis M. (2004)** Removal of phosphate species solution by flotation. Proceedings of the “Rewas’04μ Global Symposium on Recycling, Waste treatment and Clean Technology” Madrid (Spain), September.
- [66] **Yan Y., Jameson G. J. (2004)** Application of the Jameson Cell technology for algae and phosphorus removal from maturation ponds. *Int. J. Miner. Process.*,.
- [67] **S. Muryanto<sup>1</sup>, and A.P. Bayuseno, (2012).** Wastewater treatment for a sustainable future: Overview of phosphorus recovery Document Transcript, Office of Research and Department of Chemical Engineering, INDONESIA, Centre for Waste Management and Mechanical Engineering, Applied Mechanics and Materials Vols,
- [68] **G. Martin, (1985).** *L'épuration et le traitement des effluents (eau et air)*, Ed TEC et DOC



[69]**BOUZID S., (2015).** Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums, Thèse de doctorat de l'université Mohamed Boudiaf d'Oran,

[70]**DERAFA G.,(2014).** Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, mémoire de magister de l'université Ferhat Abbas- Setif ,

[71]**Madani Med A., (2014).** Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), mémoire de master de l'université Mohamed Khaider – Biskra,

[72]**W.Stumm,J.J.Morgan, (1981).**Aquatic chemistry,Ed.2, WileyinterscienceJ.,Wiley&sons

[73]**KAIDARI A.,( 2016).** Etude de l'effet de substitution du métal divalent sur les propriétés des Hydroxydes Doubles Lamellaires, mémoire de magister de l'université d'Oran,.

[74]**P.C.Himenz, (1986)** in:principales of colloid and surfacechemistry, Ed, Marcel Dekker,NewYork

[75]**R.Calvet.Terce, J.C.Ann. (1980)**Agron31.

[76]**KHALFAOUI A., (2012)** Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels : Application aux peaux d'orange et de banane, thèse de doctorat de l'université Mentouri de Constantine,

[77]**BENALI A. (2013),** Préparation des composites argile-chitosane, application à la rétention des colorants, mémoire de master en chimie de l'université de Tlemcen.

[78]**KEDDOU M. (2008),** Elaboration et caractérisation de membranes polymères à base de chitosane, mémoire de magister de l'université de Boumerdes,.

[79]**NugrahaEdhiSuyamata, (2006).** Développement de films biodégradable à base de chitosane Etude de mélange chitosane /PLA ?de la comptabilisation. Thèse de doctorat ,Université de Reims, .

[80]**S. Dumitriu, (2001).** Polymeric biomaterials, revised and expanded, CRC Press,.

**[81]Mekahlia S, (2007).**Le complexe chitosane-cuivre (ii) : synthèse, caractérisation et étude de l'effet de sa structure sur son activité antibactérienne. Mémoire de magister. Université de Saad Dahlab de Blida.

**[82]Aslak E.( 2007),** Characterisation of chitin and a study of its acid-catalysed hydrolysis. Thesis for the degree of philosophiae doctor.Norwegian university of science and technology..

**[83]I. Aranaz, M. Mengíbar, R. Harris, B. Miralles, N. Acosta, L. Calderón, Á. Sánchez, Á. Heras, (2014)** .Role of physicochemical properties of chitin and chitosan on their functionality, Curr. Chem. Biol. 8

**[84]ALJAWISH A., (2013).** Fonctionnalisation enzymatique du chitosane par des composés phénoliques : évaluation des propriétés biologiques et physico-chimiques de ces nouveaux biopolymères, thèse de doctorat de l'université de Lorraine,

**[85]A. Tolaimate, J. Desbrieres, M. Rhazi, A. Alagui, (2003)** Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties, Polymer (Guildf). 44

**[86]ARAREM F.,( 2010).** Synthèse et caractérisation de biopolymères. Application au piégeage de colorants, mémoire de magister de l'université d'Oran.

**[87]FERHAT M. (2012),** Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculant minéral et biologique, mémoire de magister de l'université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou,.

**[88]OBEID L.( 2014),** Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux, thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie,.

**[89]M. Francis, S.U.N. Lian-Ming, (2003).** Adsorption Aspects théoriques,

**[90]Entsar S. Abdou, Khaled S.A. Nagy and Maher Z. Elsabee.( 2008)**Extraction and characterization of chitin and chitosan from local sources. Bioresource Technology99,

**[91]Galed G, Miralles B, Panos I, Santiago A and ngeles Heras A.( 2005).** N-Deacetylation and de polymerization reactions of chitin/chitosan: Influence of the source of chitin.Carbohydrate Polymers 62,

- [92] Avadi M.R, Sadeghi A.M.M, Tahzibi A, Bayati Kh, Pouladzadeh M, Zohuriaan-Mehr M.J and Rafiee-Tehrani M. (2004), Diethylmethyl chitosan as an antimicrobial agent: Synthesis, characterization and antibacterial effects. *European Polymer Journal* 40,
- [93] Harish Prashanth K. V, Kittur F. S and Tharanathan R. N. (2002) Solid state structure of chitosan prepared under different N-deacetylating conditions. *Carbohydrate Polymers* 50,
- [94] Burke A, Yilmaz E and Hasirci (2000) N-Evaluation of chitosan as a potential medical Iron (III) ion absorbent. *Turk J Med Sci* 30,
- [95] Fernandez C.M, Heinamaki J, Rasanen M, Maunu S.L, Karjalainen M, Nieto Acosta O.M, Iraizoz Colarte A and Yliruusi J.(2004) Solid-state characterization of chitosans derived from lobster chitin. *Carbohydrate Polymers* 58,
- [96] Johnson, CE. Jr. 1957. Méthylène blue adsorption and surface area measurements. Paper presented at the 131st National Meeting of the American Chemical Society,.
- [97] Worrall, W. 1958. Adsorption of basic dyestuffs by clays. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 57: Santamarina, J.C, Klein, Y.H, Prencke, E. 2002. Spécific Surface: Détermination and Relevance. *Canadian Geotechnical Journal*, 39:
- [98] Santamarina, J.C, Klein, Y.H, Prencke, E. 2002. Spécific Surface: Détermination and Relevance. *Canadian Geotechnical Journal*, 39: 233-241.
- [99] Kummert, R. and Stumm, W. (1980), "The surface complexation of organic acids on hydrous  $\gamma$ -alumina", *J. Colloid Interface Sci*, V. 75,
- [100] Stumm, W. et Sulzberger, B. (1992), "The Cycling of Iron in Neutral Environments: considerations based on laboratory studies of heterogeneous Redox processes", *Geochim. Cosmochim. Acta*, V. 56,
- [101] Kraepiel, A.M.L., Keller, K. and Morel, F.M.M. (1998), "On the acid-base chemistry of permanently charged minerals", *Environ. Sci. Technol*, V. 32,
- [102] Roberts (G.A.F), (1992) – Chitin chemistry. Mac-Millan Press London,.
- [103] Mekahlia S, (2007) Le complexe chitosane-cuivre (ii) : synthèse, caractérisation et étude de l'effet de sa structure sur son activité antibactérienne. Mémoire de magister. Université de Saad Dahlab de Blida..

- [104]Piron E and Domard A. 1998. Interaction between chitosan and uranyl ion. Int. J.Biol Macromol, Vol 22, N°1,
- [105]Milot C.( 1998)Thèse de Doctorat. Université de Montpellier.. France
- [106]Volesky, B. (2007) Biosorption and me. Water Res. 41, ..
- [107]Jaafari, K.,Elmaleh, S., Coma, J. et Benkhouja, K. (2001) Equilibrium and kinetics of nitrate removal by protonated cross-linked chitosan. Water SA, 27,
- [108]Chatterjee, S., et Woo, S. H. (2009) The removal of nitrate from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads. Journal of Hazardous Materials,
- [109]Z.Boubreka, A.Khenifi, F.Sekrane, N.Bettahar, Z.Derriche, , (2008). « adsorption of directred 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide », Chemical Engineering ,
- [110]ZHONG-LIANG S, FU-MEIL.L., SHU-HUA Y.(2011). Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using activated carbon loaded withFe(III) oxide, NEW CARBON MATERIALS, Volume 26, Issue 4,
- [111]Albadarin, A. B., Mangwandi, C., Al-Muhtaseb, A. H., Walker, G. M., Allen, S. J., etAhmad, M. N. M. (2012) Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent.Chemical Engineering Journal,
- [112]KUMAR P., SUDHA. S., CHAND. S., SRIVASTAVA V. C.(2010). Phosphate removal from aqueous solution using Coir-Pith activated carbon. Separation Science and Technology, 45: 1463–1470
- [113] QI ZHOU, XINZE WANG, JIANYONG LIU , LING ZHANG . (2012).Phosphorus removal from wastewater using nano-particulates of hydrated
- [114]ZHANG L., QI ZHOU, LIUA J., NING CHANG, WANA L., CHEN J. (2012). Phosphate adsorption on lanthanum hydroxide-doped activated carbon fiber. Chemical Engineering Journal
- [115]J. Omlin, L. Chesaux, (2010). Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Mémoire de Master 2, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne. Suisse.

**[116]F. Colak, N. Atar, A. Olgun. (2009)** Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, Chem. Eng. J. 150

**[117]Lei Yu, Yong-ming Luo. (2014)** The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. J. Environ. Chem. Eng. 2

**[118]A.K. Kushwaha, N. Gupta, M.C. Chattopadhyaya. (2011)** Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. Journal of Saudi Chemical Society

**[119]R. Ahmad, R. Kumar. (2010)** Adsorption of Congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon. Appl. Surf. Sci. Ferric oxide doped activated carbon fiber prepared by Sol-Gel method. Chemical Engineering Journal

**[120]Z. Y. Zhang, I. M. O'Hara, G.A. Kent, W. O. S. Doherty. (2013)** Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. Ind. Crops Prod.

**[121]N. Nasuha, B.H. Hameed. (2011)** Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea. Chem. Eng. J. .cccchiosane