

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEM

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement

MEMOIRE

En vue de l'obtention du

DIPLOME DE MAGISTER

Spécialité : Chimie

Option : Chimie Inorganique et Environnement

Thème

**LA DECONTAMINATION DES EAUX USEES
SUR UN SUPPORT NATUREL**

Présenté par :

Mr BENSAHA Sofiane

Soutenu le 15 / 12 / 2010 , devant le jury composé de :

Président :	Mr Tewfik Bouchaour	Professeur à l'Université de Tlemcen
Examineur :	Mme Malika Mokhtari	Professeur à l'Université de Tlemcen
Examineur :	Mr Kamel Benmansour	Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen
Rapporteur:	Mme Sofia Kara Slimane	Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (CIE) de l'Université de Tlemcen, sous la direction de Mme Mokhtari Malika, Professeur à l'Université de Tlemcen.

Il est donc pour moi un grand honneur de faire hommage à feu professeur Yacouta Nour Aicha.

Je tiens à remercier vivement Mme Kara Slimane Sofia, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen, qui m'a proposé ce sujet de recherche si passionnant et intéressant, et à qui je témoigne ma profonde reconnaissance pour le suivi constant et les conseils dont j'ai pu bénéficier au cours de ce travail.

Je remercie Mr Bouchaour Tewfik, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent également au Professeur Mokhtari Malika et Mr Benmansour Kamel, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour avoir accepté de l'examiner.

Je remercie le docteur Benguella Belkacem, pour son aide, ses conseils et ses encouragements.

Les analyses des métaux lourds par spectrophotométrie d'absorption atomique ont été faites au niveau de l'usine d'Alzinc à Ghazaouet. MERCI pour les responsables de l'usine.

Je remercie mon ami Aouad Mohamed, pour son aide à recueillir les carapaces de crevettes dans le port de Ghazaouet.

Enfin, je tiens également à remercier tous les camarades du laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement pour la bonne humeur et les bons moments passés ensemble et je suis spécialement reconnaissant envers ma famille qui a toujours été présente.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à mes parents qui m'ont soutenu avec leurs encouragements et qui m'ont mené à cet aboutissement, en hommage affectueux.

A mes chers sœurs et mon frère : Amel et sa petite famille, Fatima et Mohamed.

A toute ma famille.

A tous mes amis : Fethi, Omar, Hamed, Ibrahim, Bouazza, Mouad, Mourad et mon cousin Nabil.

SOMMAIRE

LISTE DES TABLEAUX	6
LISTE DES FIGURES.....	7
INTRODUCTION GENERALE	11
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
I. Les métaux lourds	15
I.1 Définition... ..	15
I.2 Propriétés physico-chimiques des métaux lourds	16
I.3 Importances physiologiques des métaux	17
I.4 Toxicité des métaux lourds	18
I.5 Situation de Tlemcen vis-à-vis de la pollution des eaux par des métaux lourds	19
I.6 Les normes en vigueur	19
I.7 Propriétés du zinc.....	20
I.8 Propriétés du cadmium	22
I.9 Propriétés du cuivre	22
II. Procédés de dépollution des eaux métallifères	24
II.1 Introduction	24
II.2 Procédés de transfert liquide-solide.....	24
II.2.1 La précipitation.....	24
II.2.2 Echange d'ions	25
II.2.3 Adsorption	25
II.2.4 Electrolyse	25
II.3 Procédés de transfert membranaire.....	25
II.3.1 Osmose inverse.....	25
II.3.2 Electrodialyse	25
II.4 Procédés biologiques	26
II.5 Conclusion	26
III. Généralités Sur la biosorption	26
III.1 Définition	26
III.2 Les biosorbants et leurs structures des parois	26
III.3 Nature des interactions	29
IV. La chitine et le chitosane.....	30

IV.1 Historique.....	30
IV.2 La chitine.....	31
IV.3 Le chitosane	34
IV.4 Propriétés physico-chimiques de la chitine et du chitosane.....	38
IV.5 Les applications de la chitine et du chitosane	41
 CHAPITRE II : PREPARATIONS DES BIOSORBANTS ET METHODES DE CARACTERISAIONS	
I. Produits utilisés.....	44
II. Préparations des biosorbants	44
II.1 Préparation de la chitine	44
II.2 Préparation du chitosane par désacétylation de la chitine	45
II.3 Préparation le biosorbant chitosane-bentonite.....	46
III. Modes opératoires	47
III.1 Mode opératoire utilisé pour l'étude de la cinétique de biosorption.....	47
III.2 Mode opératoire utilisé pour l'étude de l'équilibre de biosorption.....	47
III.3 Mode opératoire de la titration potentiométrique.....	47
IV. Méthodes de caractérisations	48
IV.1 Spectrométrie d'absorption atomique	48
IV.2 Spectroscopie Infra-Rouge.....	50
IV.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)	51
 CHAPITRE III : CARACTERISTION PHYSICO-CHIMIQUE DES BIOSORBANTS	
I. Caractérisation physico-chimique des biosorbants.....	54
I.1 Analyse par spectroscopie Infra-Rouge	54
I.2 Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)	62
II. Détermination du degré d'acétylation	64
II.1 Principe.....	64
II.2 Expression des résultats.....	65
 CHAPITRE IV : BIOSORPTION DES METAUX PAR LES DIFFERENTS BIOSORBANTS	
I. Biosorption du zinc par la chitine préparée	67
I.1 Etude cinétique.....	67
I.2 Equilibre de biosorption du zinc	78

I.3 Cinétiques de biosorption du zinc, cadmium et cuivre par la chitine préparée	83
II. Cinétiques de biosorption du zinc, cadmium et cuivre par le chitosane préparé.....	85
III. Cinétique de biosorption du cuivre par le chitosane commercial	87
IV. Effet de la concentration initiale en ion Cu (II) pour les différents biosorbants	88
IV.1 Isotherme de biosorption.....	88
IV.2 Modélisation d'isotherme de biosorption du cuivre	89
V. Conclusion.....	93
VI. Application sur l'eau usée de Ghazaouet.....	93
VI.1 Cinétiques de biosorption du zinc, cadmium et cuivre dans l'eau usée par la chitine préparée	93
VI.2 Cinétiques de biosorption du zinc, cadmium et cuivre dans l'eau usée par le chitosane préparée	94
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	97
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	100
ANNEXES.....	109

LISTE DES TABLEAUX

Tableaux du Chapitre I:

Tableau 1 : Classification périodique des éléments.....	15
Tableau 2 : Sites de fixation des métaux d'après Nieboer et Richardson.....	16
Tableau 3 : Les informations sur les sources de pollution et de toxicité de quelques métaux sur les êtres vivants.....	18
Tableau 4 : Normes de rejet d'effluent en Algérie	20
Tableau 5 : Normes de rejet d'effluents chargés en métaux lourds dans les pays de la CEE.....	20
Tableau 6 : Sources potentielles de chitine.....	32
Tableau 7 : Quelques applications de la chitine et du chitosane.....	42

Tableaux du Chapitre III:

Tableau 1 : Principales bandes des spectres Infra-Rouge de la chitine préparée et de la chitine commerciale.....	54
Tableau 2 : Principales bandes des spectres Infra-Rouge du chitosane préparé et du chitosane Commercial.....	55
Tableau 3 : Comparaison entre les bandes d'absorption de la chitine et du chitosane préparés.....	56

Tableaux du Chapitre IV:

Tableau 1 : Paramètres du modèle de Langmuir obtenus des essais de modélisation des isothermes de biosorption de zinc par la chitine.....	81
Tableau 2: Paramètres du modèle de Freundlich, obtenus des essais de modélisation des isothermes de biosorption de zinc par la chitine	82
Tableau 3: Paramètres physico-chimiques des trois métaux étudiés.....	84
Tableau 4 : Paramètres de Langmuir obtenus des essais de modélisation des isothermes de biosorption de cuivre par la chitine préparée, le chitosane préparé, le chitosane commercial, et le mélange chitosane-bentonite séparément.....	90
Tableau 5 : Paramètres de Freundlich obtenus des essais de modélisation des isothermes de biosorption de cuivre par la chitine préparée, chitosane préparé, chitosane commercial et le mélange chitosane-bentonite séparément.....	92

LISTE DES FIGURES

Figures du Chapitre I:

Figure 1 : Structure chimique de la chitine.....	30
Figure 2 : Structure chimique du chitosane.....	34
Figure 3 : Conversion de la chitine en chitosane par la désacétylation.....	35
Figure 4 : Chélation intermoléculaire forme 1, 2 et 3.....	35
Figure 5 : Les unités de répétitions structurales de la chitine et du chitosane.....	37

Figures du Chapitre II:

Figure 1 : Procédé de la fabrication de la chitine et du chitosane.....	46
Figure 2: Schéma du principe d'un spectrophotomètre d'adsorption atomique.....	49
Figure 3 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X	52

Figures du Chapitre III:

Figure 1 : Spectre Infra-Rouge de la chitine préparée.....	58
Figure 2 : Spectre Infra-Rouge de la chitine commercial.....	59
Figure 3 : Spectre Infra-Rouge du chitosane préparé.....	60
Figure 4 : Spectre Infra-Rouge du chitosane commercial.....	61
Figure 5 : Micrographie MEB de la chitine préparée (a), le chitosane préparé (b) et le mélange chitosane-bentonite (b).....	62
Figure 6 : Micrographie MEB de la chitine préparée après fixation du zinc (a), du cuivre (b) et du cadmium (c).....	63
Figure 7 : Micrographie MEB de la chitine préparée (a), chitosane préparé (b) et du mélange chitosane-bentonite (c) après fixation du cuivre.....	64

Figures du Chapitre IV:

Figure 1 : Cinétique de biosorption du zinc par la chitine : $C_0 = 100\text{mg/l}$, $m/v = 2\text{g/l}$, $T=25^\circ\text{C}$	68
Figure 2 : Evolution du pH de la solution au cours du temps.....	68
Figure 3 : Evolution du pH d'une eau distillée exempte d'ions métalliques en présence de la chitine : $m/v = 2\text{g/l}$, $T = 25^\circ\text{C}$	69
Figure 4 : Effet de la concentration initiale en Zn (II) sur la biosorption du zinc par la chitine : $m/v = 2\text{g/l}$, $T = 25^\circ\text{C}$	70

Figure 5 : Evolution du pH des solutions au cours du temps lors de l'étude de l'effet de la concentration initial en Zn (II) sur la biosorption du zinc par la chitine.....	71
Figure 6 : Effet de la masse de la chitine utilisée sur la biosorption du zinc par la chitine : $C_0 = 100 \text{ mg/l}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	72
Figure 7 : Evolution du pH des solutions au cours du temps lors de l'étude de l'effet de la masse de chitine utilisée sur la biosorption du zinc par la chitine.....	72
Figure 8 : Effet du pH initial de la solution sur la cinétique biosorption du zinc par la chitine : $C_0 = 100 \text{ mg/l}$, $m/v = 2\text{g/l}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	73
Figure 9: Evolution du pH des solutions au cours du temps lors de l'étude de l'effet du pH initial de solution la sur la biosorption du zinc par la chitine.....	74
Figure 10: Effet de la température sur la cinétique de biosorption du zinc par la chitine : $C_0 = 100 \text{ mg/l}$, $m/v=2\text{g/l}$	75
Figure 11 : Evolution du pH des solutions au cours du temps lors de l'étude de l'effet de la température sur la biosorption du zinc par la chitine.....	75
Figure 12: Effet de la nature de sel de zin sur la cinétique de biosorption du zinc par la chitine : $C_0 = 100 \text{ mg/l}$, $m/v = 2\text{g/l}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	76
Figure 13 : Evolution du pH des solutions au cours du temps lors de l'étude de l'effet de la nature du sel de zinc sur la biosorption du zinc par la chitine.....	76
Figure 14 : Effet de la vitesse d'agitation sur la cinétique de biosorption du zinc par la chitine : $C_0 = 100 \text{ mg/l}$, $m/v = 2\text{g/l}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	77
Figure 15 : Evolution du pH des solutions au cours du temps lors de l'étude de l'effet de la vitesse d'agitation sur la biosorption du zinc par la chitine.....	78
Figure 16 : Isotherme de biosorption du zinc par la chitine à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $m/v = 2\text{g/l}$	79
Figure 17 : Essai de modélisation de l'isotherme de biosorption du zinc par la chitine selon le modèle de Langmuir, $C_e/q_e = f(C_e)$	81
Figure 18 : Essai de modélisation de l'isotherme de biosorption du zinc par la chitine selon le modèle de Freundlich.....	82
Figure 19 : Cinétique de biosorption du zinc, cadmium et cuivre par la chitine préparée : $C_0 = 100 \text{ mg/l}$, $m/v = 2\text{g/l}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	83
Figure 20 : Evolution du pH des solutions du cadmium et le cuivre en contact de la chitine au cours du temps.....	85
Figure 21 : Cinétique de biosorption du zinc, cadmium et cuivre par le chitosane préparé : $C_0 = 100 \text{ mg/l}$, $m/v = 2\text{g/l}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	86

Figure 22 : Evolution du pH des solutions du zinc, cadmium et cuivre en contact de le chitosane préparé au cours du temps.....	86
Figure 23 : Cinétique de biosorption du cuivre par le chitosane commercial : $C_0 = 100$ mg/l, $m/v = 2$ g/l, $T = 25$ °C.....	87
Figure 24 : Evolution du pH de la solution du cuivre en contact de le chitosane commercial au cours du temps.....	88
Figure 25 : Isotherme de biosorption du cuivre par la chitine préparée, le chitosane préparé, le chitosane commercial, et le mélange chitosane-bentonite : $m/v = 2$ g/l, $T = 25$ °C.....	89
Figure 26 : Les essais de modélisation de l'isotherme de biosorption du cuivre par la chitine préparée, le chitosane préparé, le chitosane commercial, et le mélange chitosane-bentonite séparément, selon le modèle de Langmuir, $C_e/q_e = f(C_e)$	90
Figure 27 : Les essais de modélisation de l'isotherme de biosorption du cuivre par la chitine préparée, chitosane préparé, chitosane commercial et le mélange chitosane-bentonite, selon le modèle de Freundlich, $\ln q_e = f(\ln C_e)$	92
Figure 28 : Cinétiques de biosorption du zinc, cadmium et cuivre dans l'eau usée par la chitine préparée : $C_0 = 100$ mg/l du Zn, $C_0 = 2.12$ mg/l du Cd et $C_0 = 1.32$ mg/l du Cu.....	94
Figure 29 : Cinétiques de biosorption du zinc, cadmium et cuivre dans l'eau usée par le chitosane préparé : $C_0 = 100$ mg/l du Zn, $C_0 = 2.12$ mg/l du Cd et $C_0 = 1.32$ mg/l du Cu.....	95

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est indispensable à la vie sur terre, mais elle est également essentielle au développement industriel et agricole des sociétés humaines. Ce développement accéléré s'accompagne souvent d'une pollution de l'atmosphère et des eaux qui pose un réel problème pour l'environnement. La pollution de l'eau survient lorsque des matières sont déversées dans l'eau qui en dégrade la qualité, ce qui rend son utilisation dangereuse et perturbe le milieu aquatique en particulier la vie des poissons.

L'activité industrielle en matière d'extraction ou élaboration de métaux génère des effluents aqueux chargés en éléments métalliques toxiques à des concentrations variables, et rejetés quelquefois sans traitement dans le milieu récepteur. Ainsi, la pollution des eaux par les métaux lourds suscite actuellement une grande inquiétude quant à la qualité de l'eau et de l'environnement. Ce fait conduit à recourir à des critères plus adaptés pour la protection des populations exposées à une contamination par ces espèces métalliques, donc il est important de rechercher des moyens d'épuration sévères des eaux usées industrielles avant leur rejet dans le milieu naturel.

Le procédé de traitement des effluents vise à réduire leur charge polluante à un niveau jugé acceptable pour le milieu récepteur. En effet, les procédés mise en œuvre dans les installations conventionnelles sont généralement coûteux et consistent en des méthodes mécaniques, biologiques, ou physico-chimiques, tels que l'adsorption, précipitation, l'électrolyse, l'échange d'ions, coagulations ou les procédés d'oxydation.

Parmi ces méthodes, l'adsorption est l'un des procédés le plus utilisé dans le monde en vue de réduire la concentration des ions métalliques dans les eaux usées et les réseaux d'eau potable. L'adsorption est un procédé de transfère de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composé organique ou inorganique et une phase solide : l'adsorbant. La capacité d'adsorption de l'adsorbant dépend de la surface développée ou surface spécifique du matériau.

Les charbons actifs, principaux adsorbants utilisés en traitement des eaux, présentent de nombreux avantages, ils permettent l'élimination d'une large gamme de polluants dans différents types de colorants, mais aussi d'autre polluants organiques et inorganiques tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les détergents ...etc. Malgré leur excellent pouvoir adsorbant, leur utilisation est habituellement limitée à cause de leur coût élevé. Ainsi, au cours des récentes décennies, la recherche des matériaux adsorbants bon marché, ayant une efficacité comparable à celle des charbons actifs comme le gel de silice, les zéolithes, les

Introduction générale

algues, la chitine, le chitosane et les matériaux argileux (bentonite, Kaolinite...) [1], a constitué un important thème de recherche. Ces adsorbants naturels ont été étudiés avec succès pour l'élimination des polluants des cours d'eau, tels que les métaux lourds et les colorants réactifs.

Récemment, les recherches sont orientées vers l'utilisation des produits chitineux tel que la chitine et le chitosane, se sont des biopolymères les plus attractifs économiquement dans le traitement des eaux usées, grâce à leurs propriétés intrinsèques, leur abondance et leur faible coût. En plus, ils sont biodégradables et biorésorbables, deux propriétés primordiales à notre époque où la protection de l'environnement joue un rôle important.

Aussi, l'absorption avec les argiles étudiée par de nombreux chercheurs, peut constituer une alternative simple, sélective et économiquement acceptable pour le traitement physico-chimique conventionnel. L'utilisation des argiles comme adsorbants, présente un intérêt dans le traitement des eaux de rejets industriels. Ceci est justifié par l'importance de la surface développée par ce matériau, par la présence de charges négatives sur la surface, par la possibilité d'échange des cations et par une large disponibilité dans la nature.

Pour améliorer les possibilités de récupérations et élimination des polluants, peu de recherches ont porté sur l'utilisation combinée du chitosane et de la bentonite.

Les recherches ont révélé que la biosorption est un phénomène complexe où les espèces métalliques se déposent sur le biosorbant par adsorption au moyen de différents mécanismes de sorption. En effet, les ions métalliques peuvent se fixer à la biomasse par différents mécanismes physicochimiques, dépendant de la nature de la biomasse et des conditions environnementales. Ces mécanismes par lesquels les ions métalliques se fixent à la biomasse font intervenir le plus souvent des interactions électrostatiques, les forces de Van Der Waals, des liaisons covalentes, des réactions d'oxydoréduction, de la précipitation ou une combinaison de ces différents procédés. Les groupements de la biomasse chargés négativement tels que les groupements carboxyliques, hydroxyles et phosphoriques sont connus pour adsorber les cations métalliques [2].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination des ions métalliques par différents biosorbants tels que la chitine, le chitosane et le mélange chitosane-bentonite.

Ce mémoire est structuré en quatre Chapitres :

-Le premier chapitre est une synthèse bibliographique des métaux lourds, des différents procédés de dépollution, de biosorption et des biosorbants.

Introduction générale

-Le deuxième chapitre est divisé en trois parties, dans la première sont présentées :

- L'extraction de la chitine à partir des carapaces de crevettes.
- La désacétylation de la chitine pour former le chitosane.
- La préparation du mélange chitosane-bentonite.

dans la seconde partie sont décrits les modes opératoires de :

- La biosorption des métaux par le biosorbant en système fermé (BATCH).
- La titration potentiométrique.

et enfin la troisième partie consiste en la présentation des méthodes de caractérisations telles que la spectrométrie d'absorption atomique, la spectroscopie Infra-Rouge, la microscopie électronique à balayage (MEB).

-La troisième chapitre représente les résultats de la caractérisation physico-chimique des différents biosorbants

-Le quatrième chapitre est consacré à la présentation et à l'interprétation des résultats expérimentaux de la biosorption des métaux par les différents biosorbants

Chapitre I

SYNTHESE
BIBLIOGRAPHIQUE

I. Les métaux lourds

I.1 Définition

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, dotée d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie, l'orfèvrerie...[3]. On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, de densité supérieure à 5 g/cm³ et tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium (Z=11) [4].

Les métaux lourds montrés dans le tableau 1, sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles sous forme de traces. Il s'agit de tous les éléments de transition possédant une orbital d insaturée, y compris les lanthanides et les actinides (bloc d et f de la classification de Mendeleïev), à l'exception du scandium, du titane et de l'yttrium. On classe de même parmi les métaux lourds, les éléments intermédiaires les moins électronégatifs du bloc p, parmi lesquels figurent le plomb et l'étain [5].

Tableau 1 : Classification périodique des éléments [5]

Bloc S		<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #cccccc; margin-right: 5px;"></div> Métaux lourds de densité > 5 </div>										Bloc p					
H																	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Bloc f														
Lanthanides		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Transuraniens		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr		

Nieboer et Richardson [6] ont proposé une nouvelle classification des éléments, basée sur des propriétés de complexation. Ils distinguent trois classes d'éléments illustrées dans le tableau 2

- Classe A : regroupe des éléments qui ont une affinité pour des ligands contenant des atomes d'oxygène.
- Classe B : regroupe des éléments qui ont une affinité pour des ligands contenant des atomes d'azote et du soufre

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- Classe C (intermédiaire) : regroupe des éléments ayant une affinité à la fois pour l'oxygène, l'azote et le soufre.

Les métaux les plus souvent impliqués dans la pollution, appartiennent aux classe B et intermédiaire, comme Hg^{2+} , Ag^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} . Les métaux de la classe intermédiaire peuvent interagir avec tous les groupements fonctionnels [6].

L'intérêt de ce type de classification est qu'elle permet de prévoir les sites de fixation potentiels des métaux au sein du matériel biologique.

Tableau 2 : Sites de fixation des métaux d'après Nieboer et Richardson [6].

Groupement fonctionnels ayant de l'affinité pour les métaux de la classe A.	Groupement fonctionnels ayant de l'affinité pour les métaux de la classe B.
<p>Carboxyle $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}$</p>	<p>Thiol $-\text{SH}$</p>
<p>Carbonyle $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$ $\text{R}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$</p>	<p>Disulfure $-\text{S}-\text{S}$</p>
<p>Alcool $\text{R}-\underset{\text{OH}}{\overset{ }{\text{C}}}$</p>	<p>Thioether $-\text{S}-\text{R}$</p>
<p>Phosphate $\text{R}-\text{OPO}_3^{2-}$</p>	<p>Amine $-\text{NH}_2$</p>
<p>phosphodiester $\text{R}-\text{O}-\underset{\text{O}^-}{\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}}-\text{OR}$</p>	

I.2 Propriétés physico-chimiques des métaux lourds

Les métaux lourds possèdent les propriétés physiques générales des métaux (bonne conductivité thermique et électrique). Ils sont fortement électropositifs et donnent par perte d'électrons des cations métalliques de charge variable. Ces cations métalliques, qui présentent à la fois des densités de charge élevées et un caractère électrophile, peuvent former avec des ligands des liaisons ioniques, covalentes ou intermédiaires, et donnent naissance à des complexes plus ou moins stables [7].

I.3 Importances physiologiques des métaux

Certains éléments du tableau périodiques, sont nécessaires aux organismes vivants en faible quantité : **Zn, Cu, Mn, Ni, Fe, B, Co et Se** sont des oligo-éléments nécessaires à la nutrition des plantes. Ils interviennent également dans les réactions métaboliques, ou dans des réactions biochimiques telles que l'oxydoréduction ou l'hydrolyse [7]. Les oligo-éléments sont généralement présents dans l'eau et aliments. Leur absence peut entraîner des carences. Ce pendant, l'augmentation de la concentration de ces éléments est nocif pour les organismes vivants. D'autres éléments comme le cadmium, le plomb, le mercure, etc... ne sont pas essentielles pour les organismes vivants et ne produisent que les effets toxiques [8].

I.4 Toxicité des métaux lourds

I.4.1 Généralités

La toxicité des métaux lourds est due essentiellement à :

- Leur non-dégradabilité.
- leur toxicité à faible concentration.
- Leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques [9].

La toxicité d'un élément métallique dans l'environnement dépend de la forme chimique sous laquelle il existe. On peut citer comme exemple, le cas du Mn^{VII} et de As^{III} qui sont plus toxiques que le Mn^{II} et As^V [10]. L'une des caractéristiques de la toxicité des métaux est leur pouvoir de former des ligands [11]. La disponibilité et la toxicité dépendent de la concentration des ions libres de l'élément, ainsi que de la concentration totale du métal ou de celle du complexe du métal [12].

I.4.2 Toxicité des métaux lourds sur les êtres vivants

Les polluants peuvent atteindre l'homme par passage à travers la peau, ingestion ou par inhalation. Le tableau 3 donne les informations sur les sources de pollution et de toxicité de quelques métaux sur les êtres vivants :

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau 3 : Les informations sur les sources de pollution et de toxicité de quelques métaux sur les êtres vivants

Métal	Emploi et sources de pollution	Effets sur les plantes	Effets sur l'homme et les animaux	Effets de leur absence	Réf
Cd	Traitement de surface. Traitement des minerais (Zn, Pb). Fabrication des pigments, batteries, etc Incinération des déchets, combustion des énergies fossiles.	Réduction de la photosynthèse et des activités enzymatiques, Chlorose, Nécrose.	Cancérogène, troubles rénaux, dysfonctionnement du poumon, maladie d'Itai Itai (fragilisation des os et problème rénaux), déficience en Protéines.	Non nécessaire pour les êtres vivants	[13]
Cr	Traitement de surface. Préservation du bois, pigments, tannerie. Production des alliages ou de ferro-chromium.	Inhibition de la croissance des plantes.	Adsorption par la peau provoque diarrhée saignement de l'estomac, trouble de poumon, du foie, crampe.	Certaines formes de diabète et de maladie cardiovasculaire.	[14]
Cu	Fabrication des fils et câbles électroniques, alliages. Pigments préservation du bois. Métallurgie de cuivre	Toxique pour les bactéries et pour les champignons, parfois affecte la croissance des plantes.	Toxique (> 0.1 ppm) pour les poissons effets aigus comme nausées. Vomissement.	Perturbation du métabolisme, de la synthèse des protéines, arrêt de la formation du cartilage non pigmentation	[15]
Pb	Batterie, pigments, plomberie, alliage, verre, céramique, émission dans l'air par combustion des additifs de l'essence.	Inhibition totale de la croissance des plantes entre 3 et 10 ppm dans le sol.	Effets sur le système nerveux et cardiovasculaire, fatigue, risque pour les enfants, Cancérogène.	Elément non. essentiel	[16]

1.5 Situation de Tlemcen vis-à-vis de la pollution des eaux par des métaux lourds

Des études récentes sur la contamination de la faune marine ont montré que le niveau de la contamination dans l'ouest algérien atteint un niveau inquiétant dans des échantillons d'échinodermes (oursins) et de mollusques (moules). Les teneurs en cadmium, cuivre, mercure et plomb n'ont pas dépassé les doses maximales admissibles (DMA), il n'en est pas de même pour les échantillons de poissons analysés ou les teneurs en Cd, Cu et Hg sont sensiblement égales voire dépassant les DMA [17].

D'après l'inspection de l'environnement de la wilaya de Tlemcen [18], les unités qui sont responsables de rejet des métaux lourds sont celles de production de bentonite et de terre décolorante (ENOF) de Maghnia. Les rejets sont concentrés en métaux et métaux lourds (AL : 252mg/l, Mg : 275mg/l, Zn : 9 mg/l, Fe : 87mg/l). L'usine d'électrolyse du zinc de Ghazaouet ou les déchets de lixiviation sont constitués des métaux lourds toxiques et évalués actuellement près de 30000 tonnes sont stockés à proximité de l'usine près du port. Même les analyses qui sont faites au niveau de la région de Ghazaouet par l'organisation Greenpeace le 09/09/1991, ont montré que le cadmium, le plomb, le mercure, le zinc, le cuivre se trouvent à des concentrations plus ou moins élevées et ont conclu que cette usine connaissait les problèmes de pollution marine et terrestre importante [19].

L'unité textile sonitex de la ville de Sebdoù dont le rejet de tanneries contamine notamment le barrage de Beni-Bahdel qui alimente les wilayas de Tlemcen, Ain Témouchent et Oran, en eau potable [17].

1.6 Les normes en vigueur

L'industrialisation des pays développés et en voie de développement a multiplié les unités de production, qui rejettent des déchets sous forme solides, liquides ou gazeux souvent nocifs à l'environnement. Cette fin de siècle a été marquée sur le plan politique par l'apparition de mouvements écologiques dans tous les pays industrialisés ; l'influence grandissante de ces mouvements a forcé les gouvernements à se préoccuper de l'environnement. Des lois et des décrets ont été votés concernant la protection de l'environnement, ainsi que l'établissement de normes concernant en particulier les concentrations en métaux lourds dans les effluents industriels.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Pour l'Algérie, le décret du 10 juillet 1993 [20] a fixé les valeurs limites maximales des paramètres de rejets des installations de déversement industrielles chargés en métaux comme suit :

Tableau 4 : Normes de rejet d'effluent en Algérie [20].

Métal	Al	Cd	Cr(III)	Cr(IV)	Fe	Mg	Hg	Ni	Pb	Cu	Zn
Conc (mg/l)	5	0.2	0.3	0.1	5	1	0.01	5	1	3	5

En 1985, la CEE a adopté un texte recommandant des concentrations maximales admissible dans les effluents des industries de traitement de surface, et applicables à la plupart des industries rejetant des métaux lourds (tableau 5). Cependant une importante variabilité existe encore entre les pays européens, présentés [9].

Tableau 5 : Normes de rejet d'effluents chargés en métaux lourds dans les pays de la CEE [9]

métal	Fe	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Al	Sn	Cr	Hg	Normes
Conc (mg/l)	5	2	5	5	0.2	1	5	2	3	0.05	CEE
	5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.5	5	2	0.5	0.05	France
	2	2	3	5	1	1	2	-	2	0.1	Belgique
	3	0.5	0.5	1	0.2	0.5	3	1	0.5	-	Allemagne
	1	1	2	2	1	1	10	-	2	0.1	Suisse

En conclusion, la pollution doit être traitée à sa source, si possible par des mesures préventives : prédire, prévenir, traiter, contrôler et développer sont des actions nécessaires à une lutte efficace contre la pollution, surtout qu'elles permettent parfois des gains sensibles de productivité.

I.7 Propriétés du zinc

I.7.1 Définition

Le zinc tire son nom du mot allemand " ZINK " qui lui a été donné par confusion avec l'étain " ZINN " [21]. Le zinc est un élément chimique métallique bleuâtre, de symbole Zn et de numéro atomique 30. C'est un élément de transition. Il est employé depuis l'antiquité sous la

forme d'alliage avec le cuivre et l'étain, mais il ne fut considéré comme un élément à part entière qu'en 1746, date à laquelle le chimiste allemand Andreas Sigismund Marggraf l'isola en chauffant de la calamine et du charbon.

I.7.2 Ressources naturelles

Le zinc est assez abondant dans la croûte terrestre. On ne le trouve pas à l'état libre dans la nature, mais sous forme d'oxyde de zinc (ZnO) dans la zincite, sous forme de silicate de zinc ($2\text{ZnO},\text{SiO}_2,\text{H}_2\text{O}$) dans l'hémimorphite, de carbonate de zinc (ZnCO_3) dans la smithsonite, d'oxyde mixte de zinc et de fer ($\text{Zn}(\text{FeO}_2)\text{O}_2$) dans la franklinite, et de sulfure de zinc (ZnS) dans la blende.

I.7.3 Propriétés

Le zinc pur est un métal cristallin, insoluble dans l'eau (chaude ou froide) et soluble dans l'alcool, les acides et les bases. Il est réducteur et amphotère (il a un comportement acide ou basique selon la nature du milieu dans lequel il se trouve). Il est extrêmement cassant aux températures ordinaires, mais devient malléable et ductile entre 100 °C et 150 °C, et peut être laminé en feuilles. Le zinc ne réagit pas à l'air sec ; il se corrode à l'air humide, lorsque le pH est compris entre 5 et 13, en se recouvrant d'un film de carbonate basique qui le protège d'une corrosion ultérieure (phénomène de passivation). Les halogènes réagissent peu avec le zinc à froid. En absence d'oxydant, le zinc est attaqué par les acides à une vitesse qui dépend de sa pureté. La masse atomique du zinc est de 65,38 ; il fond vers 420 °C, bout vers 907 °C; sa densité est égale à 7,14 [22].

I.7.4 Utilisations

Dès les premiers siècles, le zinc était utilisé dans les alliages en combinaisons avec le cuivre, tels que les bronzes et laitons transformés en statuettes, bijoux, outils, armes et ultérieurement en pièces de monnaies. Actuellement, on trouve du zinc dans le bâtiment, les industries automobiles et l'aéronautique [23].

I.7.5 Activité biologique

Nous savons aujourd'hui que toutes les formes de vie sur la terre ont évolué en présence de concentrations naturelles en zinc. En raison de sa disponibilité pour les organismes vivants (biodisponibilité) et de ses caractéristiques, le zinc a été utilisé par la nature pour jouer un rôle spécifique dans diverses réactions biologiques. Le zinc est par conséquent un élément essentiel pour toute forme de vie, depuis le plus petit micro-organisme jusqu'à l'être humain.

I.8 Propriétés du cadmium

I.8.1 Définition et propriétés

Le cadmium est un élément métallique de symbole Cd, blanc brillant, malléable et ductile, de numéro atomique 48. C'est un élément de transition appartenant au groupe 12 (ou IIB) de la classification périodique. Il fond à 321 °C, bout à 765 °C, à une densité de 8,64, et sa masse atomique est égale à 112,40.

Le cadmium a été découvert en 1817 par le pharmacien Friedrich Stromeyer, il constata que certains échantillons d'oxyde de zinc dissous dans un acide donnaient un précipité jaune avec l'oxygène sulfuré, il isola le métal de ce sulfure et lui donna le nom de cadmium [24].

I.8.2 Ressources naturelles

Le cadmium est un métal qui se trouve dans la nature sous formes de traces (1 à 250 µg/Kg), la concentration moyenne de croûte terrestre est de l'ordre de 0.18 ppm [25]. Ses niveaux dans les sols se rapprochent de 0.01-1.80 ppm et en moyenne de 0.06-0.40 ppm. Les concentrations en cadmium dans l'hydrosphère s'évaluent à 0.07-1.02 ppb, en moyenne entre 0.10-0.50 ppb dans les eaux douces [26]. Les principales sources de cadmium dans l'environnement résultent d'activités telles que l'extraction des métaux non ferreux : essentiellement le zinc, le cuivre, et le plomb auxquels le cadmium est très souvent associé sous formes de sulfure [27].

I.8.3 Utilisations

Il est utilisé dans l'industrie comme agent de vulcanisation dans l'industrie du caoutchouc et des pneumatiques, dans les traitements de surface (cadmiage), dans les accumulateurs (piles cadmium/nickel), comme stabilisant dans l'industrie des matières plastiques, notamment pour le PVC, dans divers synthèses chimiques (fongicides, engrais...) [23].

I.8.4 Activité biologiques

Le cadmium n'a aucune fonction biologique reconnue pour les cellules, il est extrêmement toxique même à faible concentration [28].

I.9 Propriétés du cuivre

I.9.1 Définition

Le cuivre est un élément chimique métallique de couleur rouge-brun, de symbole Cu et de numéro atomique 29.

C'est un élément de transition. Il est extrait surtout de différents minerais (oxyde, carbonate, sulfate), dont le plus employé est la pyrite cuivreuse S_2FeCu [21].

I.9.2 Ressources naturelles

Moyennement abondant dans la croûte terrestre, le cuivre est inégalement réparti à la surface du globe et la plupart des gisements sont situés dans l'hémisphère sud. On trouve du cuivre dans les laves basaltiques, le dépôt le plus important étant situé au Chili, dans les Andes, sous forme de porphyre de cuivre. Les principales sources de cuivre sont la chalcopirite et la bornite, sulfures doubles de cuivre et de fer. D'autres minéraux importants, la chalcosite et la covellite, sont des sulfures de cuivre que l'on trouve dans les États de l'Arizona et du Nevada, aux États-Unis, ainsi qu'en Cornouailles, en Angleterre. L'énargite, arséniate sulfureux de cuivre, est présente dans différentes parties des États-Unis. L'azurite, carbonate naturel de cuivre, existe en France et en Australie ; la malachite, autre carbonate naturel de cuivre, se trouve dans les monts Oural. Le cuivre existe également dans la tétraédrite, sulfure d'antimoine, de cuivre et d'autres métaux, ainsi que dans la chrysocolle, silicate hydraté de cuivre. À Cuba, on trouve l'oxyde de cuivre appelé cuprite.

I.9.3 Propriétés

Le cuivre pur est très malléable et ductile. C'est un excellent conducteur d'électricité. Le cuivre présente également une importante conductibilité calorifique. Il n'est attaqué que par les acides oxydants, tels que l'acide sulfurique à chaud et l'acide nitrique et présente donc une résistance convenable à la corrosion. La masse atomique du cuivre est égale à 63,546 ; il fond vers 1080 °C, bout vers 2565 °C et sa densité est de 8,9.

I.9.4 Utilisations

On utilise surtout le cuivre pour sa conductivité électrique, la plus importante de tous les métaux industriels. Ainsi, on l'emploie pour fabriquer des dispositifs électriques, tels que les câbles, les fils ou les appareillages électriques. Le cuivre étant en outre très ductile, on peut l'étirer en fils de diamètres variés. Du fait de sa grande conductibilité thermique, le cuivre sert à fabriquer des ustensiles de cuisine, des chaudières, des échangeurs de chaleur. On l'utilise également dans les toitures, les canalisations d'eau et de gaz en raison de sa résistance à la corrosion. Il a aussi été employé pendant longtemps pour recouvrir le dessous des navires en bois afin d'éviter leur encrassement.

I.9.5 Activité biologique

Chez les êtres vivants, le cuivre est répandu. Il joue un rôle catalytique important : 100 ml de sang humain contiennent 100 à 120 micro grammes de cuivre. Le corps entier d'un adulte renferme 100 à 150 mg de cuivre [21].

II. Procèdes de dépollution des eaux métallifères

II.1 Introduction

Cette section présente les procédés conventionnels, généralement employés pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques. Compte tenu que le choix d'une technique de dépollution nécessite une bonne connaissance de son efficacité et de son contexte d'utilisation, la présentation de ces méthodes de traitement des eaux visera à faire ressortir leurs avantages et leurs inconvénients.

Nous pouvons distinguer trois grands types de procédés de traitement : les procédés de transfert liquide-solide, les procédés de transfert membranaire et les procédés biologiques [29].

II.2 Procédés de transfert liquide-solide

Ils consistent à transformer les espèces métalliques solubles en espèces insolubles (précipitation, électrolyse) ou à les retenir sur une matrice solide (échange d'ion, adsorption) [29].

II.2.1 La précipitation

C'est l'une des techniques d'épuration la plus couramment utilisée. Elle représente, en effet, 90% des procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds dissous [30]. Le procédé le plus fréquent consiste à précipiter ces métaux sous forme d'hydroxydes à un PH de précipitation maximale par ajout de NaOH , CaCO_3 , Ca(OH)_2 et NaHCO_3 [31] Cette technique est limitée par la présence de complexants (cyanures, phosphates, ammoniacs, EDTA, ...) qui inhibent la précipitation et en plus elle devient inefficace quand la concentration en métal est comprise entre 1 et 100 mg/l [31].

II.2.2 Echange d'ions

Les systèmes échangeurs d'ions sont constitués de résines possédant un squelette obtenu par polymérisation, plus un groupement actif capable d'échanger des ions mobiles avec d'autres ions de même signe. L'échange ionique est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge continue dans une solution, exemple un métal (cation), sont éliminés par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ion) pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Cependant, ce traitement est limité par la présence d'impuretés dissoutes et de matière organique ainsi que par les alcalino-terreux qui entrent en compétition avec les métaux lourds [29,30].

II.2.3 Adsorption

Celle-ci est réalisée sur des matériaux naturels aussi bien synthétiques, dont les plus souvent utilisés sont les charbons actifs et les zéolithes. Cependant, ce traitement pose le problème de sa régénération ainsi que son prix élevé [31].

II.2.4 Electrolyse

C'est un procédé électrochimique qui permet de déposer le métal sur une cathode par réduction. Elle est appliquée à des effluents à fortes teneurs en métaux (gramme/litre). L'inconvénient de ce procédé est la présence des réactions parasites d'oxydo-réduction qui peuvent se produire et crée des surtensions au niveau des électrodes [29].

II.3 Procédés de transfert membranaire

II.3.1 Osmose inverse

Le principe consiste en un transfert de solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée au travers d'une paroi microporeuse sous l'action d'un gradient de pression [32]. C'est un procédé qui permet de purifier l'eau pour la production d'eau potable, d'eau pure pour chaudières et pour les industries agro-alimentaires [30].

II.3.2 Electrodialyse

Ce procédé permet le transfert des ions métalliques, sous l'effet d'un courant électrique (gradient de champ électrique), d'une solution à travers une membrane de dialyse [31], l'électrodialyse est utilisée pour la récupération du cuivre, du nickel et de l'argent dans les bains de traitement de surface [30].

II.4 Procédés biologiques

Ces procédés exploitent certains mécanismes de résistance développés par les micro-organismes (bactéries, algues, champignons et levures), qui sont capables de fixer et accumuler les métaux [29]. Ces micro-organismes appelés aussi biomasse, qui sont d'origine forestière, agricole, aquatique, déchets urbains et industriels, sont les plus sérieux pour le développement de bioprocédés d'épuration, dans de nombreux pays [33]. Parmi ceci, le processus de la biosorption, correspond à l'utilisation de matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption.

II.5 Conclusion

Les technologies conventionnelles d'élimination des métaux lourds dans les effluents industriels telles que : la précipitation, l'échange d'ion, l'électrolyse, l'adsorption..., ont atteint leurs limites dans beaucoup de cas surtout pour les faibles concentrations inférieures à 100 mg/l [34]. Le prix d'exploitation élevé, la complexité et la faible efficacité des procédés membranaires limitent leur utilisation dans l'élimination des métaux [30].

Grâce au progrès de la biotechnologie et devant le besoin d'une nouvelle technique plus performante, économiquement compétitive, les procédés biologiques par l'utilisation des matériaux physico-chimiques (méthodes traditionnelles) pur de faible concentration [35]. Ils peuvent également être utilisés pour épurer des effluents fortement pollués d'où la performance et la crédibilité de ces matériaux.

III. Généralités Sur la biosorption

III.1 Définition

Le terme général « Biosorption » a été utilisé pour décrire la propriété des matériaux d'origine naturelle, morts ou vivants, à retenir des ions métalliques lourds ainsi que des éléments radioactifs [36]. La Biosorption fait partie des procédés biologiques qui mettent en jeu l'affinité des micro-organismes (bactéries, algues, champignons et levures) appelés aussi biomasses ou biosorbants pour les ions métalliques pour une épuration efficace des effluents industriels, à un cout économiquement acceptable [29].

III.2 Les biosorbants et leurs structures des parois

III.2.1 Les bactéries

Les biomasses bactériennes sont générées en quantités relativement importantes comme sous

produits de l'industrie agro-alimentaire. Les bactéries sont classées en deux grandes catégories en fonction de leur comportement lors d'un protocole de coloration, dite coloration de Gram. On distingue ainsi les bactéries Gram+ et Gram-. Le résultat (+ ou -) de la coloration dépend de la nature et de l'agencement de polymère [29].

Les bactéries ont un rapport surface/volume élevé, ce qui est une caractéristique qui tend à augmenter leur capacité d'adsorption [37].

III.2.1.1 Bactérie Gram+

a. *Bacillus subtilis*

Elle possède une paroi cellulaire à caractère fortement ionique constituée d'un maillage de peptidoglycanes, emprisonné par une matrice amorphe d'acide téichoïque [5]. Les sites préférentiels de fixation des métaux sont les fonctions carboxyles et phosphates des peptidoglycanes et de l'acide téichoïque [29].

b. *Streptomyces rimosus*

Elle est constituée d'un polymère appelé peptidoglycane et d'acide téichoïque rencontré dans la nature et en particulier dans le sol. Le procédé d'extraction de l'oxytétracycline (bactériostatique), à partir d'un bouillon fermenté, s'accompagne de la formation d'un bon nombre de sous-produits ; la *Streptomyces rimosus* issue de la fermentation en constitue la majeure partie. Notons que le complexe d'antibiotique de Médéa en produit 4 à 5 tonnes par fermentation de 100 m³ de bouillon [30].

III.2.1.2 Bactérie Gram-

c. *E. Coli*

Présente une organisation plus complexe que celle des bactéries Gram positives. Elle présente deux membranes de nature lipidiques, membrane plasmique et membrane externe à base de protéines de phospholipides et de couche peptidoglycanes ; la partie hydrophile de la membrane externe semble être la cible privilégiée des cations métalliques [23].

d. *Zoogloea-ramigera*

Bactérie commune des boues activées des stations d'épuration, synthétise un polysaccharide (à base de galactose et glucose) extracellulaire anionique qui peut représenter jusqu'à 85% de la biomasse. Ce polymère possède un haut pouvoir adsorbant [38].

III.2.2 Les algues

Leur paroi est composée de fibres, emprisonnées dans une matrice amorphe. Les fibres sont constituées d'un polymère du glucose : la cellulose, la matrice est de composition variable suivant les espèces : acide alginique, galactose. Les principaux composants de cette structure sont riches en groupements carboxyle, hydroxyle, amine, phosphate et thiol [39].

III.2.3 Les champignons

L'architecture de la paroi est complexe car elle est composée de plusieurs couches mettant en jeu différents constituants tels que la chitine (polymère de N-acétyl glucosamine), chitosane forme déacétylée de chitine, d'autres glucides et de protéines permettant la rétention des cations métallique [40]. La richesse de ces composants en groupements fonctionnels (fonction carboxyle, amines) est l'un des atouts majeurs des champignons dans le domaine de la biosorption des métaux [41]. Parmi les champignons, on peut citer *Rhizopus arrhizus* qui contient 18% de protéines, 24% d'hexosamines (chitine et chitosane), 19% d'acide uronique, 13 % de sucre nature et 9% de phosphate [5].

III.2.4 La bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes ; ils sont constitués de smectites mélangées ou interstratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite et d'autres impuretés [42]. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite.

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie).

Les minéraux argileux qui font partie du groupe des phyllosilicates se composent de couches élémentaires organisées de manière caractéristique : tétraèdres (SiO) et octaèdres (Al/MgO-OH). Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques.

Les nombreux minéraux argileux et groupes de minéraux argileux se différencient d'abord par l'empilement et le décalage de leurs feuillets élémentaires, ainsi que par la substitution des atomes isomorphes dans le réseau cristallin.

III.2.5 Conclusion

Les parois des différents micro-organismes cités, possèdent de nombreux groupements fonctionnels ionisables ou nucléophiles pouvant fixer les cations métalliques par les fonctions suivantes : carboxyles, hydroxyles, phosphates, amines et amides.

III.3 Nature des interactions

Les mécanismes d'interaction entre les micro-organismes et les métaux sont complexes.

Nous pouvons distinguer trois types d'interactions en fonction des cellules microbiennes (mortes ou vivantes) [29].

-Accumulation à la surface des cellules : les interactions sont liées à des mécanismes physico-chimiques d'adsorption, d'échange d'ions de complexation ou de précipitation. Elles dépendent directement des propriétés chimiques et physiques de la paroi cellulaire.

-Accumulation intracellulaire : celle-ci est fonction du métabolisme et de la physiologie cellulaire. On peut observer une précipitation intracellulaire des métaux sous forme, par exemple, de phosphates ou une complexation avec des enzymes spécifique.

-Accumulation exocellulaire : elle est provoquée par des métabolites organiques ou minéraux excrétés par les micro-organismes, qui forment avec des ions métalliques des produits insolubles dans l'eau.

Si nous considérons la nature des interactions vis-à-vis de la nature des biosorbants, deux types d'interactions sont à distinguer [5].

-Une accumulation dépendante du métabolisme (biomasse vivantes) ou bioaccumulation.

-Une accumulation passive, indépendante du métabolisme et purement physico-chimique : on parle de biosorption.

Vu que notre biomasse (chitine et chitosane) étudiée dans notre travail, fait partie des biomasses mortes, on aura affaire seulement aux interactions indépendants du métabolisme.

Ces interactions indépendantes du métabolisme reposent essentiellement sur les propriétés physico-chimiques et la composition de la paroi microbienne sous le terme générique de biosorption. La fixation des métaux sur des cellules microbiennes se déroule suivants deux étapes [29] :

- La première est l'attraction des cations métalliques par les groupements fonctionnels (interactions électroniques).
- La deuxième est la fixation des métaux par adsorption, complexation ou échange d'ions sur les sites, ou précipitation.

La biosorption résulte donc d'un ensemble complexe de mécanismes d'échange d'ion, de complexation, de précipitation et d'adsorption.

-L'échange d'ion : nécessite des fonctions chimiques ionisables telles que : carboxyle, hydroxyle et phosphate, qui permettent la fixation des cations sur les sites anioniques de la surface [40].

-La complexation : implique la formation d'au moins deux liaisons de coordination entre un cation métallique électro-attracteur (acide de Lewis), et un ligand riche en électrons (base de Lewis). Dans la paroi cellulaire des micro-organismes, la présence de telles fonctions favorisent la formation de liaisons de coordination [5].

-La précipitation : résulte d'une accumulation de métaux sur des parois microbiennes sous forme d'hydroxyde ou de carbonate, ce mécanisme présente en effet deux phases, dans la première phase se produit la chélation (interaction électrostatique) entre les cations et les groupements fonctionnels, en deuxième étape, ces complexes servent ensuite de sites de nucléation pour le dépôt d'autres cations, il se forme alors un précipité d'hydroxyde ou de carbonate métallique [36].

-L'adsorption : met principalement en jeu des forces de van der Waals [40].

IV. La chitine et le chitosane

IV.1 Historique

En 1811, le professeur Henri Braconnot, directeur du jardin botanique à Nancy (France), a été le premier à isoler une substance fibreuse d'un certain type de champignon, qu'il a appelée fongine. De plus, il a observé que cette substance n'est pas soluble dans les solutions aqueuses d'acides. Cette découverte précède de trente ans l'isolement de la cellulose des plantes. Une décennie plus tard, en 1823, la même substance a été trouvée dans certains insectes (coléoptère) et a été ensuite nommée chitine par Odier (chitine provient du mot grec "kitos" qui signifie l'enveloppe).

Aujourd'hui, la chitine est obtenue principalement des sous-produits de pêche des crustacés qui en contiennent de 20-50% sur base sèche [43].

En 1859, le professeur C. Rouget a soumis la chitine à un traitement alcalin et a observé les différentes solubilités de la chitine. La substance, résultat du traitement alcalin, a pu être dissoute dans les acides. Cependant, seulement en 1894 cette substance a été nommée chitosane par Hoppe-Seyler [44].

Entre 1930 et 1940, ces biopolymères ont suscité beaucoup d'intérêt dans le monde oriental, principalement pour l'application dans le domaine médical et la purification de l'eau. Aujourd'hui, nous savons que la chitine et le chitosane se trouvent abondamment dans la nature et sont des ressources renouvelables, non toxique et surtout biodégradable [45]. La production annuelle de chitine dans la nature est estimée à 10^9 - 10^{10} tonnes et actuellement elle n'est pas très exploitée et commercialisée par rapport à la cellulose [46].

IV.2 La chitine

IV.2.1 Structure chimique de la chitine

La chitine est un polysaccharide linéaire formé d'unités de N-acétyle-D-glucosamine reliés entre eux par une liaison du type β -(1-4). D'une manière intéressante, la formule chimique de la cellulose est très proche de celle de la chitine, le groupe C(2) hydroxyle a été remplacé par les groupements d'acétamide. En fait, Roberts associe cette similarité entre la molécule de la chitine et celle de la cellulose à une fonction similaire de structure [47] (figure 1).

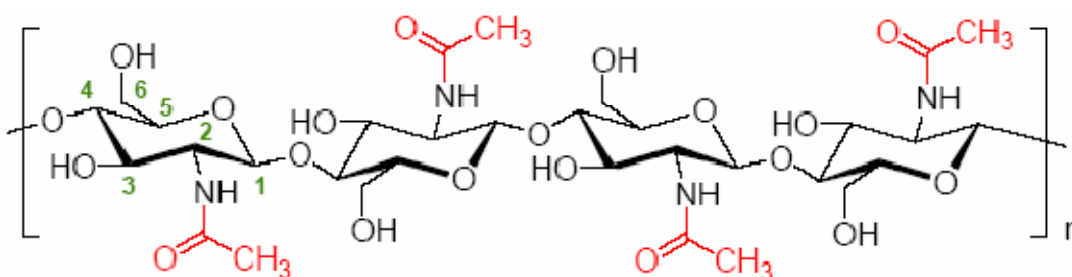


Figure 1 : Structure chimique de la chitine

IV.2.2 Source de la chitine

La chitine est le deuxième composant très abondant dans la nature après la cellulose, elle n'existe que sous la forme de complexe avec des protéines et des minéraux. Ce biopolymère est présente principalement dans l'exosquelette des arthropodes (crustacés), l'endosquelette des céphalopodes (calamars) et les cuticules des insectes.

La chitine se trouve dans la paroi de la plupart des champignons et de certaines algues chlorophycées, levures et bactéries [48]. En plus de son rôle dans le maintien de la rigidité de la cellule, elle contribue au contrôle de la pression osmotique.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Bien que les sources potentielles de chitine soient très nombreuses (tableau 6), elle est essentiellement produite aujourd'hui à partir des carapaces de crevettes. Pendant longtemps, ces déchets n'étaient pas récupérés et étaient simplement rejetés à la mer après décorticage. La production de chitine permet de valoriser les déchets de l'industrie agroalimentaire en évitant qu'ils soient rejetés à la mer, ce qui engendre des problèmes de pollution car les carcasses des arthropodes (crustacés, céphalopodes...) sont très résistantes à la biodégradation [49-50]. Les carapaces de crustacés contiennent environ 30-40% de protéine, 30-50% de carbonate de calcium, et 20-30% de chitine par rapport au poids sec [51].

Tableau 6 : Sources potentielles de la chitine [52]

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

IV.2.3 Préparation de la chitine

De nombreuses méthodes ont été développées afin de préparer la chitine à partir des exosquelettes. De manière générale, elles consistent à éliminer les éléments minéraux (déméralisation), les protéines (déprotéinisation) et la couleur (blanchiment).

IV.2.3.1 Déminéralisation

La déminéralisation est généralement réalisée par un traitement acide sous agitation pour solubiliser le carbonate de calcium et le chlorure de calcium. Les acides les plus fréquemment utilisés sont l'acide chlorhydrique et l'acide formique.

IV.2.3.2 Déprotéinisation

A l'état naturel, la chitine se présente en association avec les protéines (Chitinoprotéine). Les protéines sont éliminées par un traitement basique en utilisant, en général, des solutions à base de NaOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3 , KOH, K_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2SO_3 , CaSO_3 , ou Na_3PO_4 .

La solution d'hydroxyde de sodium est la plus souvent utilisée pour dissoudre les protéines.

IV.2.3.3 Blanchiment

Pour les applications industrielles, la chitine obtenue à partir des ressources crustacées doit être décolorée après les traitements acide et alcalin [53].

Le pigment dans les carapaces de crustacées forme un complexe avec la chitine. Il peut être enlevé par des réactifs tels que l'éthanol, l'éther, solution d'hypochlorite de sodium NaOCl, peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ...etc.

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

IV.2.4 Mécanismes d'adsorption de la chitine

Le mécanisme d'adsorption des polysaccharides est habituellement différent de ceux d'autres adsorbants conventionnels. Ces mécanismes sont généralement compliqués parce qu'ils impliquent la présence de différentes interactions [54] : L'échange ionique, la formation de complexe, la coordination / chélation, les interactions électrostatiques, les interactions acide – base, les liaisons d'hydrogène, les interactions hydrophobes, l'adsorption physique et la précipitation. En outre, l'éventail des structures chimiques, le pH, les concentrations des sels et la présence des ligands s'ajoutent souvent à la complication.

L'aptitude de la chitine à complexer les ions métalliques a été confirmée par plusieurs chercheurs. La chitine porte un groupement amide par unité de glucose et ainsi manifeste une capacité de fixation des métaux lourds beaucoup plus importante [55], le groupement amide a une paire d'électrons disponible pour la coordination et se comporte comme une base de LEWIS.

IV.2.5 Les différentes études réalisées sur la chitine dans le domaine de la biosorption des ions métalliques en solution

- Tsezos et coll [36], étudiant la biosorption de l'uranium et du thorium par *Rhizopus arrhizus*, ont montré que la chitine est le constituant le plus important de la paroi cellulaire responsable de la fixation de ces ions.
- Les études de fixation du cadmium et de plomb par la chitine réalisées par Gonzalez et coll [56].
- Eiden et coll [57], ont étudié la fixation du plomb et du chrome sur des échantillons de chitine.
- L'étude de fixation du cadmium sur la chitine réalisé par Bibliane [23], la capacité de fixation est de l'ordre 10.37 mg/g.
- L'étude de Wightman et coll [58], sur l'interaction de cadmium et le zinc sur la chitine : la fixation de l'ordre de 11 mg de Cd/g et 5.5 mg de Zn/g.
- L'étude de Maruca et coll [59], sur la fixation du chrome par la chitine, la capacité de fixation est de l'ordre 21 mg/g.

IV.3 Le chitosane

IV.3.1 Définition

Le chitosane est un polysaccharide de structure linéaire. C'est un biopolymère cationique de glucosamine partiellement acétylé [60]. 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 N-acétyle-D-glucosamine et de D-glucosamine en proportions variables [61], et liées entre elles par des liaisons β -(1-4) (figure 2) qui confèrent au chitosane de bonnes caractéristiques filmogènes [62]. Le terme chitosane est habituellement utilisé quand les polymères sont solubles dans une solution d'acide dilué [63].

Ce biopolymère, naturel et non toxique, est actuellement largement produit commercialement à partir des déchets des carapaces de crabes et des crevettes [64].

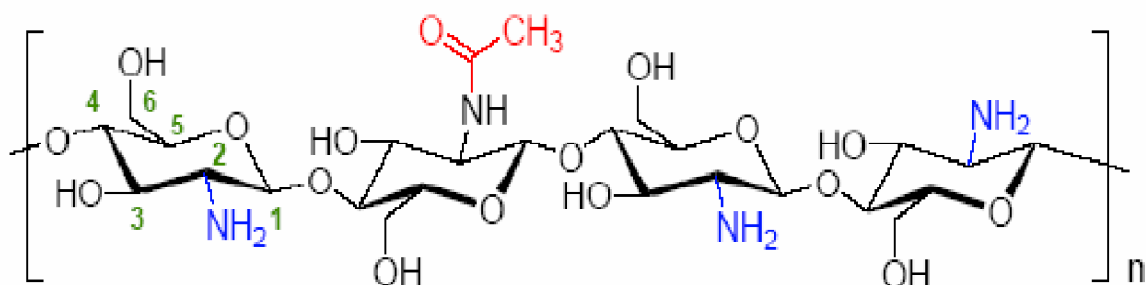


Figure 2 : Structure chimique du chitosane [65]

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

Contrairement à la chitine, le chitosane est peu répandu dans la nature. Il se trouve dans les parois d'une classe particulière de champignons, les zygomycètes et chez quelques insectes.

Le chitosane commercialisé provient essentiellement de la désacétylation alcaline de la chitine.

IV.3.2 Production de chitosane par désacétylation de la chitine

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.

La désacétylation est généralement effectuée par le traitement avec l'hydroxyde de sodium ou potassium concentré (figure 3). Il y a plusieurs facteurs essentiels qui affectent le rendement de désacétylation comme la température, la durée, la concentration d'alcalin, les traitements préalables pour l'obtention de la chitine, l'atmosphère (air ou azote), la quantité de chitine par rapport à la solution alcaline, densité de la chitine et la taille des particules. Compte tenu de ces paramètres, l'objectif idéal de désacétylation est de préparer un chitosane qui est non dégradé et parfaitement soluble dans l'acide dilué (acides acétique, lactique, citrique,...).

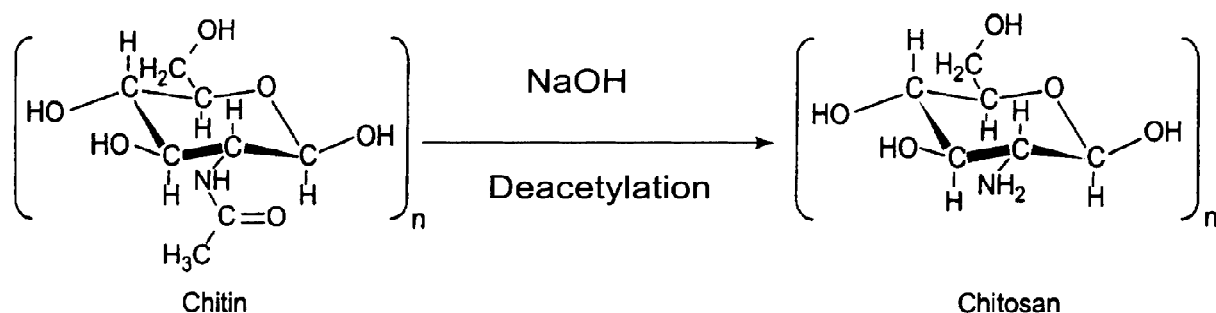


Figure 3 : Conversion de la chitine en chitosane par la désacétylation

IV.3.3 Mécanismes d'adsorption de chitosane

La complexation des métaux par le chitosane peut impliquer ainsi deux mécanismes différents : la chélation et l'échange ionique selon la composition de la solution, le type des ions métalliques et le pH. Ce dernier paramètre peut affecter la protonation de la macromolécule [66].

Le chitosane est caractérisé par son pourcentage élevé de l'azote, présent sous forme de groupes amines qui sont responsables de la fixation des ions métalliques par des mécanismes de chélation. Les groupes amines sont les groupes réactifs principaux pour les ions métalliques bien que les groupes hydroxyles, particulièrement en position C(3), peuvent contribuer à l'adsorption.

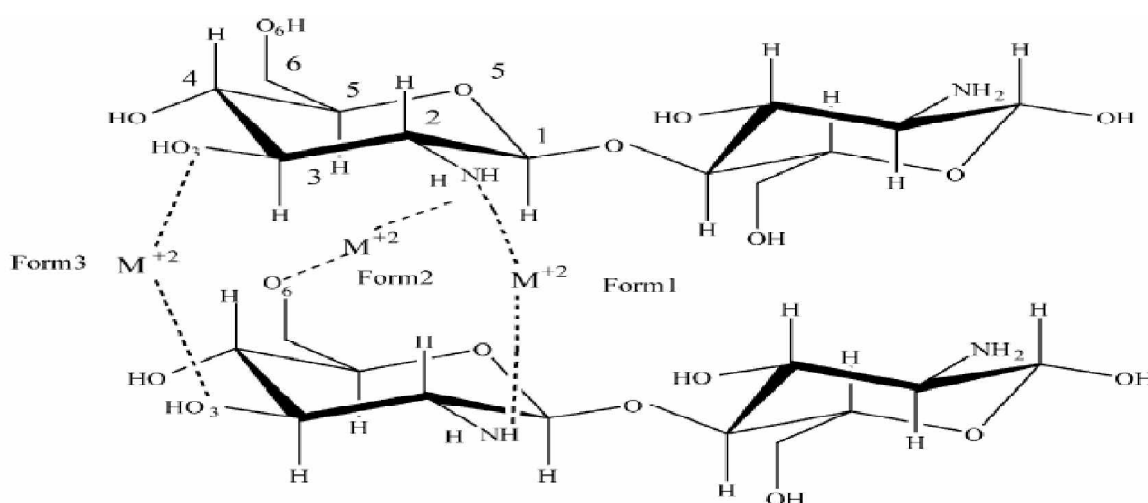


Figure 4 : Chélation intermoléculaire forme 1, 2 et 3

La Figure 4 montre l'adsorption de cation métallique M^{2+} sur le chitosane. Plusieurs situations pour la chélation intermoléculaire peuvent être considérées:

- Forme 1 : le métal est attaché à deux groupes NH_2 de deux chaînes différentes de chitosane.
- Forme 2 : le métal est attaché à un groupe NH_2 et à l'oxygène de carbone 6 (O 6) d'une autre chaîne de chitosane.
- Forme 3 : le métal est lié à deux atomes d'oxygène de carbone 3 (O 3).

La structure moléculaire du chitosane présente beaucoup de groupes amines (NH_2) et groupes hydroxyles (OH) sur sa chaîne moléculaire. Ces groupes contiennent des paires électroniques simples. Les groupes (NH_2 , OH) peuvent offrir ses paires d'électrons pour la trajectoire (d) vide des ions métalliques, et ainsi on aura un composé complexe stable (N-M-O) par chélation [67].

IV.3.4 Les différentes études réalisées sur la chitosane dans le domaine de la biosorption des ions métalliques en solution

- Yang et Zall [68], ont rapporté que les particules de chitosane ont la meilleure capacité de complexation parmi plusieurs autres produits naturels obtenus à partir de déchets des industries de pêche.
- Jansson-Charrier *et al.* [69], ont trouvé que le chitosane est un adsorbant efficace pour le vanadium (IV) et que le pH, la grandeur des particules du chitosane et la concentration initiale du métal jouent un rôle important dans la performance de l'adsorption.
- Le chitosane a été utilisé par Lasko et Hurst [70], pour enlever l'argent d'un effluent d'eau usée industrielle. Les résultats qu'ils ont obtenus montrent que la capacité d'enlèvement est de 42 mg Ag/g chitosane.
- L'adsorption dans un système individuel de Cu^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} , et l'adsorption compétitive dans un système binaire et ternaire sur le glutaraldehyde chitosane ont été étudiées par Juang et Shao [71]. Ils ont conclu que l'affinité du chitosane modifié est plus grande pour le cuivre que pour le zinc et le nickel.

IV.4 Propriétés physico-chimiques de la chitine et du chitosane

IV.4.1 Le Degré de Désacétylation (DD) ou le Degré d'Acétylation (DA)

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

Le degré d'acétylation présente le taux de groupe acétylé par rapport au groupe non acétylé (figure 5) [72].

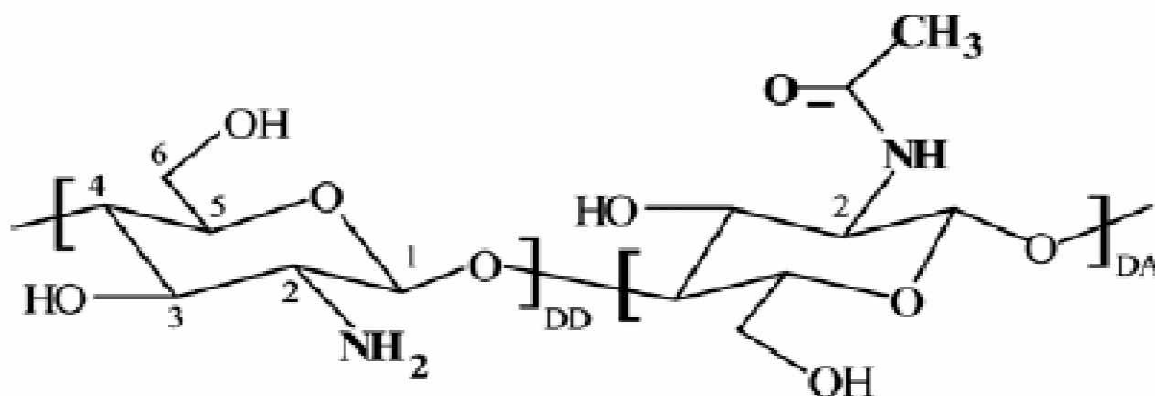


Figure 5 : Les unités de répétitions structurales de la chitine et du chitosane.

Le degré de désacétylation (DD) est l'un des propriétés les plus importantes du chitosane. Il influe, non seulement sur les caractéristiques chimiques et physiques, mais aussi sur la biodégradation et l'activité immunologique du chitosane [73].

De nombreuses méthodes sont proposées afin de déterminer le DA sur des échantillons solides : la spectroscopie IR [74], l'analyse élémentaire [75], la RMN solide [76] ou sur des échantillons en solution : dosage UV [77], titrage colloïdal [78], RMN liquide [79] et titration potentiométrique [80].

Cependant, la méthode la plus simple est celle de la spectroscopie IR proposée par Khan et al [81].

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

$$\text{DA}\% = (A_{1655} \text{ cm}^{-1} / A_{3450} \text{ cm}^{-1}) * 100/1,33$$

Où

$$DD\% = \% \text{NH}_2 = [1 - (A_{1655} / A_{3450}) * 1,33] * 100$$

- $A_{1655} \text{ cm}^{-1}$ est l'absorbance au nombre d'onde 1655 cm^{-1} (Amide I 1655 cm^{-1})
- $A_{3450} \text{ cm}^{-1}$ est l'absorbance au nombre d'onde 3450 cm^{-1} (Hydroxyle 3450 cm^{-1})
- Le facteur 1,33 représente le rapport (A_{1655} / A_{3450}) pour un chitosane entièrement N- acétylé.

IV.4.2 La masse molaire

La chitine est soluble dans très peu de solvants. Sa masse molaire initiale est de l'ordre de 800000 à 10^6 g.mol^{-1} et elle est généralement fortement acétylée. Les chitosanes obtenus industriellement ont une masse molaire de l'ordre de $200000 \text{ g.mol}^{-1}$ et un DA allant de 2 à 25%. Pour le chitosane, la masse molaire et la répartition des motifs N-acétylés le long de la chaîne sont dépendantes de la méthode de désacétylation utilisée. De plus, un enchaînement successif de plusieurs motifs N-acétylés confère au polymère un caractère plus hydrophobe, et donc des propriétés autoassociatives (propriétés épaississantes et gélifiantes) et modifie sa solubilité.

IV.4.3 La solubilité

La chitine n'est soluble que dans des solvants peu communs, ce qui limite son utilisation et sa valorisation. En effet, elle n'est soluble que dans le 2-hexafluoropropanol, et dans des mélanges tels que le diméthylacétamide/chlorure de lithium ou l'acide trichloroacétique / dichloroéthane [82].

Contrairement à la chitine qui est insoluble dans les solvants aqueux, le chitosane est soluble dans les acides faiblement dilués (comme l'acide acétique, lactique, citrique,...).

En raison de sa solubilisation en solution acide, le chitosane se comporte comme un polyélectrolyte cationique de forte densité de charge. Ses propriétés dépendent du pH du milieu. Le chitosane est solubilisé et il devient cationique quand le pH est inférieur au pKa intrinsèque de la fonction amine du chitosane soit 6,3 [83]. A un pH supérieur ($>6,5$), les groupements ne sont plus ionisés et le chitosane se précipite. Autour de pH 6, le nombre de fonctions amine libres devient suffisamment élevé pour induire une association des chaînes et la précipitation du polymère.

IV.4.4 La viscosité

La viscosité du chitosane dépend du degré d'acétylation de ce polymère. Plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amines libres, plus le chitosane est soluble et par voie de conséquence sa viscosité est plus importante [84]. La viscosité dépend également : de la concentration du polymère (elle augmente avec la concentration), de la température (elle chute lorsque la température augmente) [85], du poids moléculaire (la viscosité intrinsèque augmente en fonction de l'augmentation du poids moléculaire) [86] et enfin du pH (plus il est bas plus la viscosité est élevée).

Pour déterminer la viscosité, il existe différentes méthodes. La plus employée est « la viscosimétrie ». Elle nécessite la connaissance des paramètres K et a de la relation de Mark-Houwink [87].

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

$[\eta]$: 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.

IV.4.5 La structure cristalline de la chitine

A l'état naturel, la chitine présente une structure fibreuse rigide. Cette propriété induit une insolubilité dans la plupart des solvants. Ce polymère existe sous trois formes polymorphiques selon la source : la chitine α , la chitine β et la chitine δ , qui diffèrent quant à l'arrangement des chaînes dans les régions cristallines, et qui impliquent différents réseaux de liaisons d'hydrogène [88].

Différents arrangements des chaînes de la chitine sont possibles. Ces chaînes, sous forme d'hélice, sont toutes dirigées suivant le même axe et donnent lieu à trois allomorphes distincts :

- *La chitine α* : Les chaînes sont disposées de façon antiparallèles, ce qui donne naissance à de nombreux ponts hydrogène, ce qui explique la rigidité et la faible réactivité de la chitine α . L'analyse par spectroscopie de diffraction des rayons X de la chitine α met en évidence une structure cristalline de type orthorhombique.

- *La chitine β* : Les chaînes sont parallèles entre elles. Les ponts d'hydrogène sont inexistantes, ce qui confère à la chitine β des propriétés de solubilité et de caractère hydrophile avec l'eau. La chitine β est cristallisée dans une maille monoclinique.
- *La chitine δ* : Une structure parallèle et antiparallèle, qui est une combinaison de chitine α et β .

IV.4.6 La structure cristalline du chitosane

Le chitosane se cristallise dans le système orthorhombique. Samuels propose pour le chitosane deux types de cristallinité différents. Le type I du chitosane correspondant à un faible degré de désacétylation (60 %) (sels de chitosane) est plus désordonné que le type II. Celui-ci a un fort degré de désacétylation (90 %) (forme amine libre).

IV.5 Les applications de la chitine et du chitosane

De part leurs bonnes caractéristiques et propriétés biologiques uniques telles que : la biocompatibilité, la biodégradabilité, la non-toxicité, l'inertie physiologique et l'affinité remarquable aux protéines [89], la chitine et le chitosane ont des applications étendues et très diverses comme dans les industries d'alimentation, de textile et de produits de beauté, en plus des applications environnementales et biomédicales [90]. Le tableau 7 présente quelques applications de la chitine et du chitosane [91].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau 7 : Quelques applications de la chitine et du chitosane.

Domaines	Applications
Agriculture	Protection des plantes ; augmentation des rendements de récolte (réduction de la croissance des mycètes phytopathologique); enduit de graine et d'engrais; traitement du sol.
La technologie biomédicale	Activités biologiques (antifongique, antimicrobien, anti-infectieux) ; agent anti-tumoral ; effet hémostatique ; augmentation de la coagulation du sang ; favorisation de la croissance du tissu ; stimulation de la prolifération des cellules ; peau artificielle ; fils de suture/bandage, ophtalmologie ; lentilles de contact.
La biotechnologie	Immobilisation des cellules et des enzymes ; matériaux stimulants de cellules ; matrice pour l'affinité ou les membranes.
La chimie industrielle	Purification d'eau (chélation des métaux) ; technologie de l'eau (floculation, absorption) ; traitement des boues ; membranes d'osmose inverse, membranes de filtration ; séparation des gaz ; production de films d'emballage biodégradables ; la catalyse.
Cosmétique et toilette	Les laques pour les cheveux ; lotion ; crème pour le corps et les mains;shampooing ; crèmes hydratantes.
L'industrie alimentaire	Régime alimentaire et fibre diététique ; activité hypocholestérolémie (liaison cholestérol, acides gras et mono glycérides) ; la conservation des nourritures de la détérioration microbienne ; la bioconversion pour la production de produits alimentaires à valeur additionnée; rétablissement des déchets de la transformation des produits alimentaires ; clarification et désacidification des jus de fruit et des boissons ; agent émulsionnant; stabilisant de couleur ; additives alimentaires des animaux.
Pharmaceutique	Commandés de micro capsules (formant des gels et des capsules avec des polymères anioniques) ; transporteur des médicaments à libération contrôlée ; produits dermatologiques (traitement de l'acné).
Autres	Textile (propriétés anti- bactériennes) ; pulpe et papier (résistance au mouillage) ; oenologie (clarification, désacidification) ; dentisterie (implants dentaires) ; photographie (papier).

Chapitre II

***PEREPARTIONS DES
BIOSORBANTS ET
METHODES DE
CHARACTERISATIONS***

I. Produits utilisés

Pour la réalisation de la partie expérimentale de ce mémoire nous avons utilisés deux types de produits:

- Des matériaux naturels tels que la chitine, le chitosane issu des carapaces de crevettes provenant de la pêche de la ville de Ghazaouet, le chitosane commercial fournie par Sigma – Aldrich et la bentonite provenant du gisement de Maghnia (Tlemcen).
- Des sels tels que : le sulfate de zinc $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, le nitrate de cadmium $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ et le sulfate de cuivre $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.
- L'eau de rejet de l'usine AIZINC de Ghazaouet (Tlemcen).

L'eau distillée, utilisée pour la préparation des différentes solutions (Annexe I), a un pH compris entre 5,4 et 6.

II. Préparations des biosorbants

II.1 Préparation de la chitine

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

II.1.1 Prétraitement

On commence le prétraitement par le lavage des carapaces de crevettes (photo1) avec une eau portée à une température $T=100^\circ C$, pendant une durée de 30 minutes après on jette l'eau de lavage afin d'éliminer les débris, cette opération est répétée trois fois, ensuite les carapaces sont séchées dans une étuve. Après séchage, ces dernières (photo2) sont trempées dans un solvant organique qui est le méthanol pendant 1 heure [53], elles sont ensuite séchées à l'air libre à l'abri de la lumière pendant 1 heure jusqu'à une teneur en eau de 7 % (Humidimètre en France). Le produit obtenu est ensuite broyé à l'aide d'un broyeur modèle RMU 24100 Bergamo (ITALY) via Grumello 57 au laboratoire matériaux de construction département de Génie Civil-Tlemcen de manière à obtenir une poudre dont la taille est inférieure à 0.5mm.

II.1.2 Déminéralisation

Dans le but d'obtenir de la chitine brute, nous avons mélangé le produit broyé issu du prétraitement à une solution d'acide chlorhydrique HCl 1N dans un rapport 1: 15 (poids du solide : volume du solvant) c.à.d 1 g de carapaces en poudre pour 15 ml de HCL [53] et l'ensemble est soumis à une agitation pendant 45 minutes à la température ambiante afin

d'éliminer les sels minéraux. La solution est ensuite filtrée et lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les composants acides. Aux environs de $\text{pH}=8.54$, le substrat est lavé deux fois avec du méthanol [53], et séché à l'air libre. Le lavage au méthanol permet d'intensifier la blancheur du produit [92].

II.1.3 Déprotéinisation

La chitine brute obtenue précédemment est trempée dans une solution d'hydroxyde de sodium NaOH 10% en masse dans un rapport 1:10 (poids du solide : volume du solvant) [92] à une température $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, pendant 4 heures 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. Aux environs de $\text{pH}=8.68$, le substrat est lavé deux fois avec du méthanol [53] et séché à l'air libre, ainsi nous obtenons une chitine déprotéinée (photo3). L'opération de déprotéinisation est répétée deux fois.



Photo1: Les carapaces de crevettes avant lavage



Photo2: Les carapaces de crevettes après lavage



Photo3: La chitine déprotéinée

II.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 $T=110\text{ }^{\circ}\text{C}$, pendant 1 heure [92] dans un rapport 1:15 pour enlever certains ou tous les groupements acétyle de la chitine. Le produit obtenu est ensuite filtré et lavé plusieurs fois avec l'eau distillée. Aux environs de $\text{pH}=7.82$, le substrat est lavé deux fois avec du méthanol [53] et séché à l'air libre et ainsi nous obtenons le chitosane.

L'extraction de la chitine à partir des crustacés et la préparation du chitosane sont schématisées sur la figure 1.

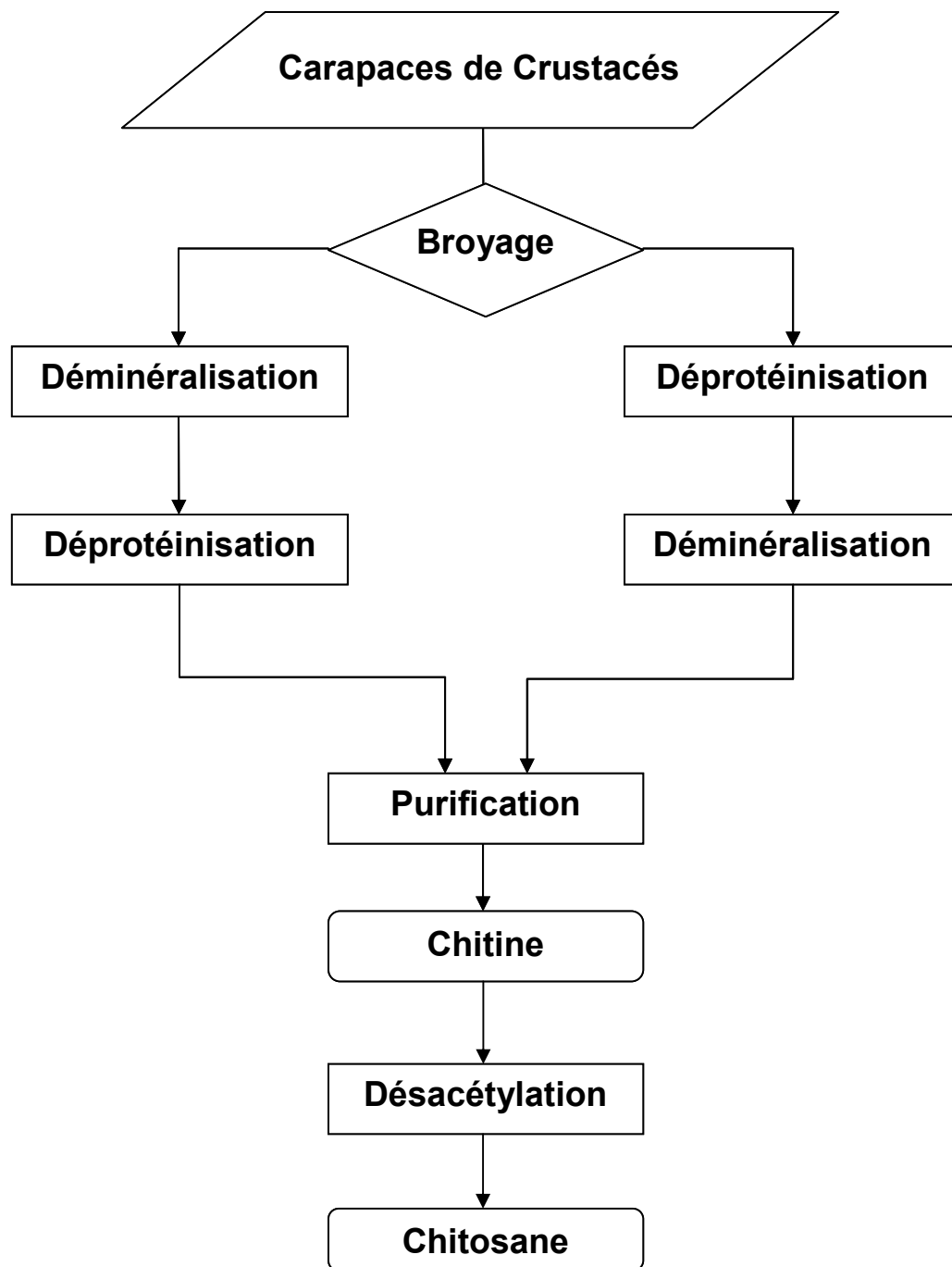


Figure 1 : Procédé de la fabrication de la chitine et du chitosane

II.3 Préparation le biosorbant chitosane-bentonite

La préparation du mélange chitosane-bentonite se déroule en plusieurs étapes:

- Préparation d'une solution de chitosane commercial, en mélangeant une certaine quantité de chitosane avec un volume suffisant d'une solution d'acide acétique à 2%.

- Préparation de la suspension de bentonite, en mélangeant une quantité précise de bentonite dans le rapport masse du chitosane : masse de bentonite = 1 :10 dans un volume suffisant d'eau distillée.
- La solution de chitosane et la suspension de la bentonite sont mélangées et soumis à une forte agitation pendant 1 heure. Le mélange subit ensuite un traitement thermique dans une étuve portée à 60°C pendant 24 heures.
- Le produit obtenu est lavé plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à la neutralisation de l'eau de lavage (pH=7.09), il est ensuite filtré et séché dans une étuve portée à 60°C pendant 48 heures, ainsi nous obtenons le biosorbant chitosane-bentonite.

III. Modes opératoires

III.1 Mode opératoire utilisé pour l'étude de la cinétique de biosorption

Pour déterminer les cinétiques de biosorption, nous mettons en contact dans un bécher la solution métallique avec le biosorbant dans un rapport masse de biosorbant/volume de solution = 2 (g/l) à une température $T=25^{\circ}\text{C}$. Un agitateur magnétique permet d'assurer un bon contact et une grande homogénéisation de la solution; la vitesse d'agitation est fixée (vitesse moyenne de l'agitateur). Le pH de la solution est suivi en continue à l'aide d'un pH-mètre d'instrument HANNA du laboratoire à microprocesseur conçu pour la mesure du pH et de la température. Des échantillons du surnageant, exempts de biosorbant, sont prélevés en discontinue à des intervalles de temps déterminés et analysés par un spectrophotomètre d'absorption atomique type AURORA AI 1200 dans l'usine de GHAZAOUET.

III.2 Mode opératoire utilisé pour l'étude de l'équilibre de biosorption

Les équilibres de biosorption sont effectués en répétant l'étude de la cinétique de biosorption décrite précédemment pour différentes concentrations en ions métalliques.

III.3 Mode opératoire de la titration potentiométrique

Dans un bécher, nous mettons 100 mg de chitosane auquel nous ajoutons 3 ml d'acide chlorhydrique HCl 0,3 M et 40 ml d'eau distillée. Le mélange est soumis à une agitation pendant 12 heures, le pH doit être maintenu inférieur à 3 (pH=2.16). La solution obtenue est ensuite neutralisée avec une solution d'hydroxyde de sodium NaOH 0,1M afin d'obtenir un pH de l'ordre de 4,5 correspondant à un $\text{pK}_a = -2$ de la fraction amines libres.

Nous continuons l'addition de NaOH pour obtenir un pH de 8,5 correspondant à $pK_a = +2$ de la fraction amines libres.

IV. Méthodes de caractérisations

Dans notre travail, nous avons utilisé les méthodes de caractérisations suivantes : spectrophotométrie d'absorption atomique, spectroscopie Infra-Rouge, microscopie électronique à balayage (MEB).

IV.1 Spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie par absorption permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques à l'état de traces (quelques mg/litre). L'analyse se base sur l'absorption de photons par des atomes à l'état fondamental.

IV.1.1 Principe

Le principe de l'absorption atomique est basé sur le fait que les états de l'atome sont définis par les niveaux d'énergie quantifiés dans lequel il se trouve. Tout corps chimique peut absorber les radiations qu'il émet lui même dans les conditions déterminées. Les atomes, à la température ordinaire, sont au niveau d'énergie fondamentale. Le passage à l'état existé se fait par un rapport d'énergie électromagnétique. Chaque atome ne peut absorber qu'un photon de fréquence caractéristique de l'atome (lui permettant de passer à un niveau d'énergie quantifié supérieur). L'absorption atomique consiste en la mesure de l'absorption des radiations photoniques spécifiques par des atomes en phase vapeur [93.94].

L'absorption est liée à la concentration de l'élément par la relation de Beer-Lambert :

$$A = \text{Log}(I_0/I) = \epsilon.L.C$$

A : l'absorbance.

I_0 : Intensité de la radiation incidente.

I : Intensité de la radiation après la traversée de la source thermique.

L : Longueur du chemin optique (cm).

C : Concentration de l'élément (mol.l^{-1}).

ε : Coefficient d'absorption molaire de la solution ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

IV.1.2 Appareillage

L'appareil de mesure comporte cinq constituants essentiels [5].

-Un générateur de photon : soit une lampe à cathode creuse qui fournit le spectre des raies de l'élément à doser dont on isole la raie de résonance.

-Une cellule d'absorption : elle est composée d'un nébuliseur et d'un bruleur, et produisant un gaz d'atomes libres. La température de la flamme (environ $2300^{\circ}C$), produite par un mélange air-acétylène, conditionne l'atomisation de l'élément.

-Un monochromateur : son rôle est de sélectionner la longueur d'onde caractéristique de l'élément.

-Un détecteur photomultiplicateur : il transforme en courant tous les photons reçus, alors que seuls les photons issus de la cathode creuse sont intéressants. On module le faisceau lumineux émis par la lampe à la sortie de celle-ci par un cache tournant.

-Un circuit électronique : il traite et affiche les données obtenues soit en absorption ou converties en concentration grâce à un étalonnage automatique de l'appareil.

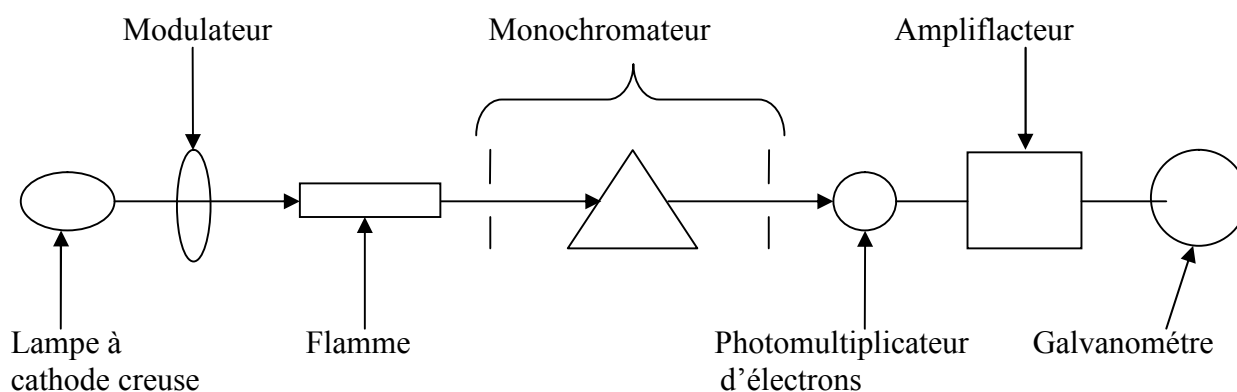


Figure 2: Schéma du principe d'un spectrophotomètre d'adsorption atomique [5].

IV.1.3 Protocole de dosage

Le protocole de dosage des métaux lourds par la méthode de la spectroscopie d'absorption atomique est effectué par plusieurs étapes :

- Choisir la lampe appropriée à l'élément à doser.
- Chauffer la lampe sélectionnée.

- Sélectionner la longueur d'onde du monochromateur.
- Régler le zéro du détecteur en absence de radiation.
- Etalonner l'appareil.
- Tracer la courbe d'étalonnage en portant l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration.
- Passer les échantillons à doser et déduire leur concentration en fonction de la courbe d'étalonnage.

IV.1.4 Avantages de la méthode

La spectroscopie d'absorption atomique présente les avantages suivants [95]:

- Méthode sélective et universelle.
- Dosage de faibles concentrations de l'ordre de quelques ppm.
- Grande sensibilité
- Faible quantité de l'échantillon.
- Bonne précision.
- Analyse rapide.

Dans le cas de nos échantillons, une dilution s'est avérée nécessaire pour effectuer le dosage des différents ions métalliques.

IV.2 Spectroscopie Infra-Rouge

Les techniques de spectroscopie Infra-Rouge sont utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de figurer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquences bien déterminées.

Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de l'une ou l'autre de leurs vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il y a alors absorption d'énergie.

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation). Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones :

-proche infrarouge : $\lambda = 0,8$ à $2,5$ mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm⁻¹).

-moyen infrarouge : $\lambda = 2,5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).

-lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une spectroscopie Infra-Rouge de type Matison Genes, au laboratoire de Chimie Organique, Substances Naturelles et Analyses -COSNA- sur des pastilles de bromure de potassium KBr contenant la chitine et le chitosane. Le spectre obtenu a été enregistré entre 4000 et 500 cm^{-1} .

IV.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

IV.3.1 Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste sur l'émission d'un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet des électrons et des photons. Ainsi, un faisceau d'électrons primaire frappe la surface de l'échantillon et les photons réémis sont remplacés par tout un spectre de particules ou par rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons des rayons X. Ces particules ou rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon. La qualité des images obtenues en microscopie électronique à balayage dépend grandement de la qualité de l'échantillon analysé. L'objectif des observations MEB réalisées dans le cadre de ce mémoire était de faire ressortir le contraste entre la nature et la structure poreuse du biosorbant avant et après la fixation des métaux lourds. Ainsi, Les photographies obtenues en microscopie électronique à balayage du type HITACHI TM 1000 avec des grossissements différents, ont été réalisées au laboratoire de Microscopie Electronique à Balayage, département de physique-Tlemcen (photo1).



Photo 1 : Microscopie électronique à balayage HITACHI.

IV.3.2 Appareillage

Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique, dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompe à vide.

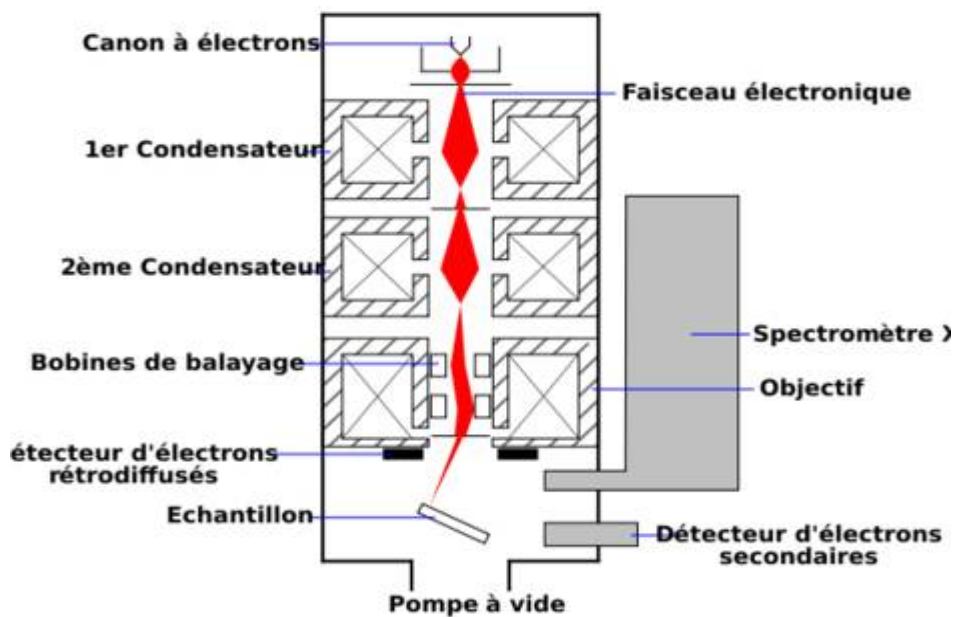


Figure 3 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X.

Chapitre III

***CARACTERISATION
PHYSICO-CHEMIQUE DES
BIOSORBANTS***

I. Caractérisation physico-chimique des biosorbants

I.1 Analyse par spectroscopie Infra-Rouge

I.1.1 Analyse de la chitine préparée

Le spectre obtenu par spectroscopie Infra-Rouge pour la chitine préparée (figure 1) est comparé à celui la chitine commerciale (figure 2).

Les bandes principales de ces deux spectres sont montrés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Principales bandes des spectres Infra-Rouge de la chitine préparée et de la chitine commerciale

Bandes d'absorption cm^{-1}		Attribution
Chitine préparée	Chitine commerciale	
3459	3450	Elongation de la liaison N-H et O-H
2918 et 2959	2940 et 2980	Vibrations d'élongation des liaisons C-H dans le groupement CH_2 ou CH_3
1377	1375	Vibration de déformation de la liaison C-H dans le groupement CH_3
1420 et 1480	1440 et 1480	Vibration de déformation de la liaison C-H dans le groupement CH_2
1653	1650	Vibration de valence de C=O (Amide I)
1558	1550	Vibration de déformation de la liaison N-H (Amide II)
1315	1320	Vibration de valence de la liaison C-N
1076 et 1157	1080 et 1160	Vibration de valence de la liaison C-O-C
1027	1030	Vibration de valence de la liaison C-OH

Chapitre III : *Caractérisation physico-chimique des biosorbants*

D'après le tableau 1, nous remarquons que les bandes d'absorption des deux spectres sont superposables.

I.1.2 Analyse du chitosane préparé

Le spectre obtenu du chitosane préparé (figure 3) est comparé au celui du chitosane commercial (figure 4).

Les bandes principales de ces spectres sont montrés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Principales bandes des spectres Infra-Rouge du chitosane préparé et du chitosane commercial.

Bandes d'absorption (cm ⁻¹)		Attribution
Chitosane préparé	Chitosane commercial	
3435	3480	Elongation de la liaison N-H et O-H
2889 et 2927	2890 et 2923	vibrations d'élongation des liaisons C-H dans le groupement CH ₂ ou CH ₃
1375	1381	Vibration de déformation de la liaison C-H dans le groupement CH ₃
1420 et 1480	1421 et 1470	Vibration de déformation de la liaison C-H dans le groupement CH ₂
1633	1637	Vibration de valence de C=O (amide I).
1556	1601	Vibration de déformation de la liaison N-H (amide II).
1314	1310	Vibration de valence de la liaison C-N
1074 et 1156	1091 et 1154	Vibration de valence de la liaison C-O-C
1025	1020	Vibration de valence de la liaison C-OH

Chapitre III : *Caractérisation physico-chimique des biosorbants*

D'après le tableau 2, nous remarquons que les bandes d'absorption des deux spectres sont superposables.

I.1.3 Etude comparative entre les spectres Infra-Rouge de la chitine et du chitosane préparés

Tableau 3 : Comparaison entre les bandes d'absorption de la chitine et du chitosane préparés

Bandes d'absorption cm^{-1}		Attribution
Chitine préparée	Chitosane préparé	
3459	3435	Elongation de la liaison N-H et O-H
2918 et 2959	2889 et 2927	Vibrations d'élongation des liaisons C-H dans le groupement CH_2 ou CH_3
1377	1375	Vibration de déformation de la liaison C-H dans le groupement CH_3
1420 et 1480	1420 et 1480	Vibration de déformation de la liaison C-H dans le groupement CH_2
1653	1633	Vibration de valence de C=O (Amide I)
1558	1556	Vibration de déformation de la liaison N-H (Amide II)
1315	1314	Vibration de valence de la liaison C-N
1076 et 1157	1074 et 1156	Vibration de valence de la liaison C-O-C
1027	1025	Vibration de valence de la liaison C-OH

D'après le tableau 3, nous remarquons une différence sur quelques bandes d'absorption :

-La bande principale qui se trouve à 3459 cm^{-1} qui correspond à l'élongation de la liaison N-H et O-H dans le spectre de la chitine se déplace à 3435 cm^{-1} dans le chitosane.

Chapitre III : *Caractérisation physico-chimique des biosorbants*

-Les bandes d'absorption à 2918 et 2959 cm^{-1} dues à la vibration d'étirement des liaisons C-H dans le groupement CH_2 ou CH_3 de la chitine, deviennent plus faibles dans le cas du chitosane 2889 et 2927 cm^{-1}

-La bande d'amide I qui apparaît à 1633 cm^{-1} pour le chitosane est plus faible que la chitine (1653 cm^{-1}) ceci explique que la désacétylation est toujours associée à un affaiblissement de la bande amide I qui apparaît généralement à 1655 cm^{-1} [96].

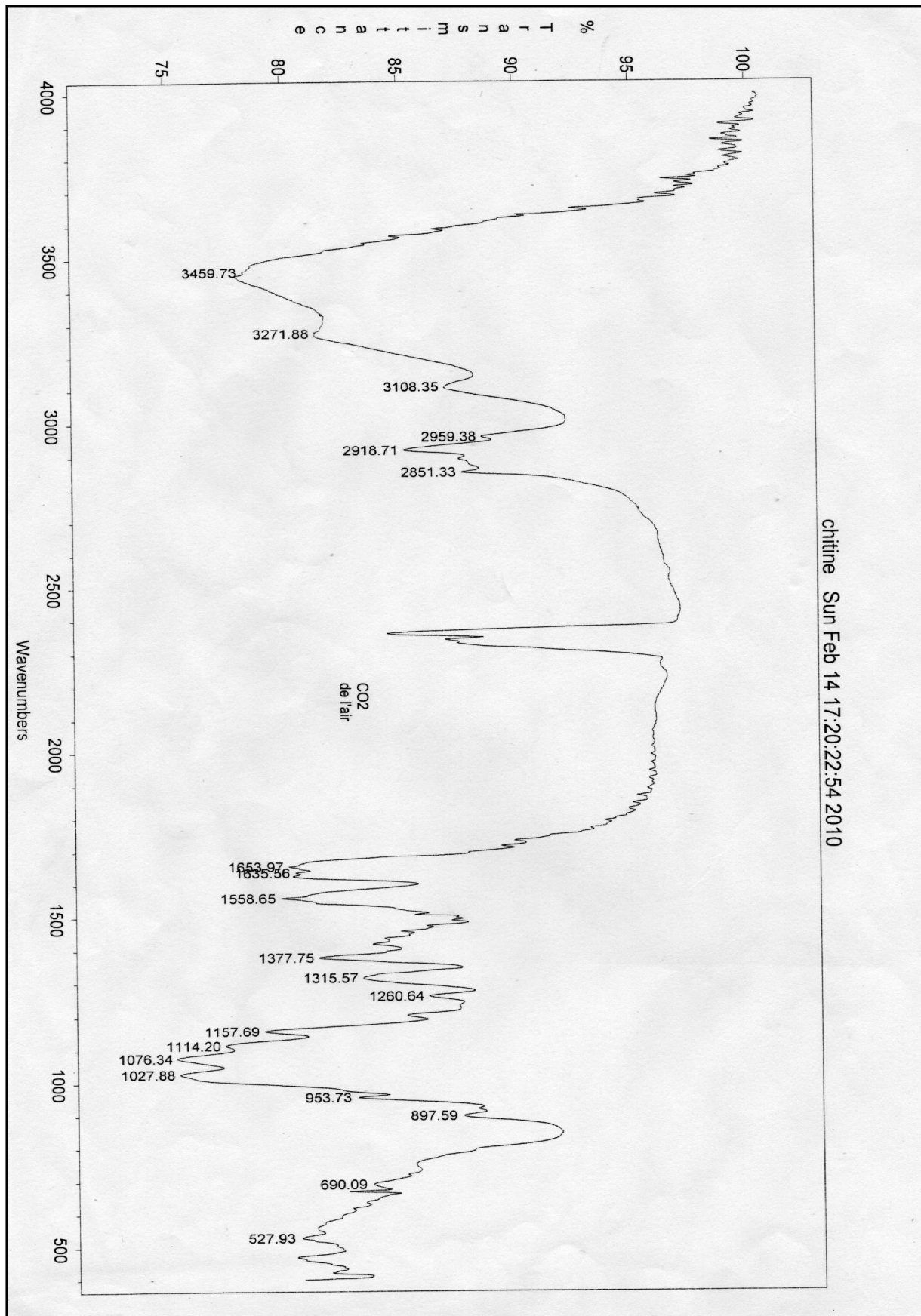


Figure 1 : Spectre Infra-Rouge de la chitine préparée.

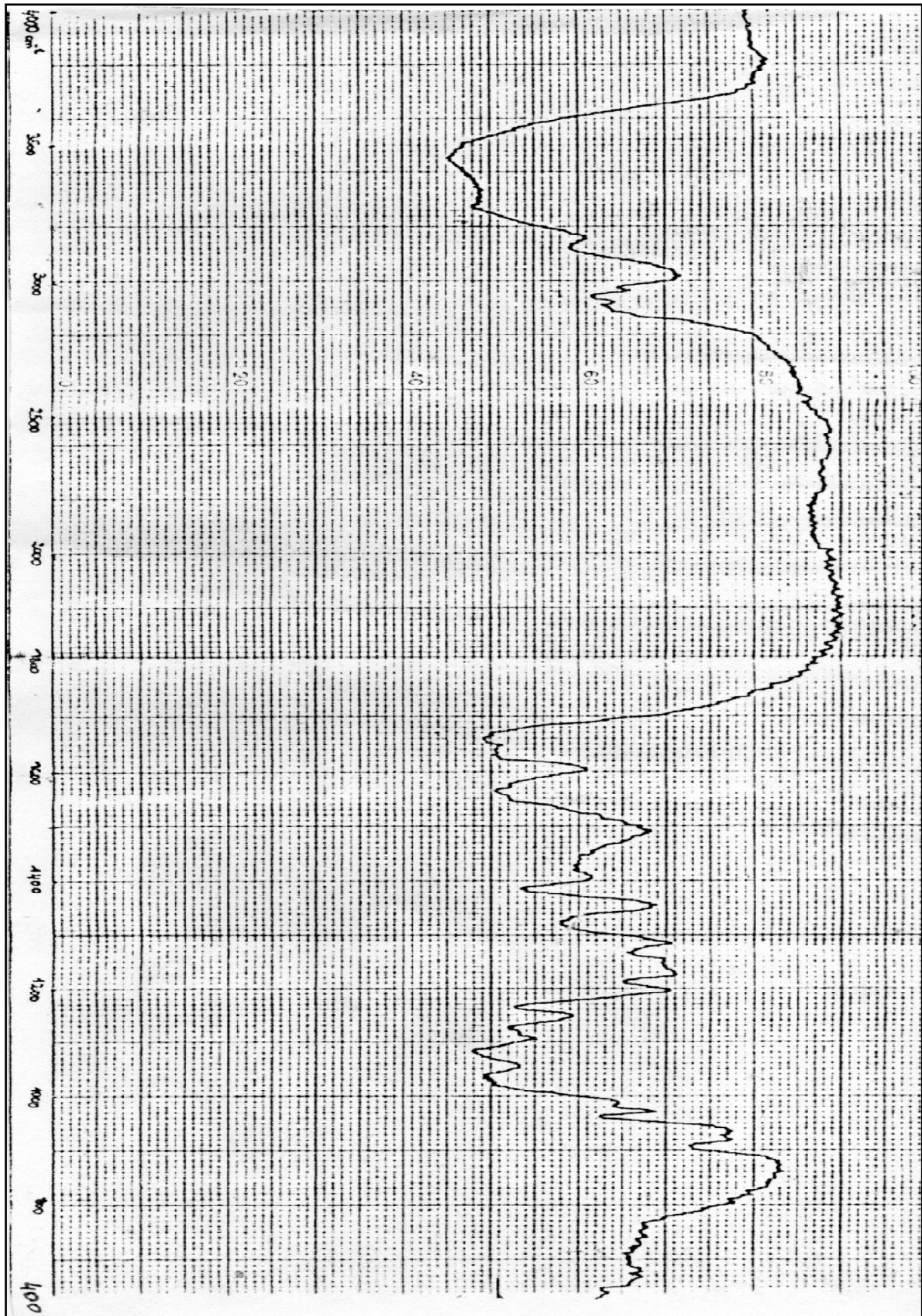


Figure 2 : Spectre Infra-Rouge de la chitine commercial.

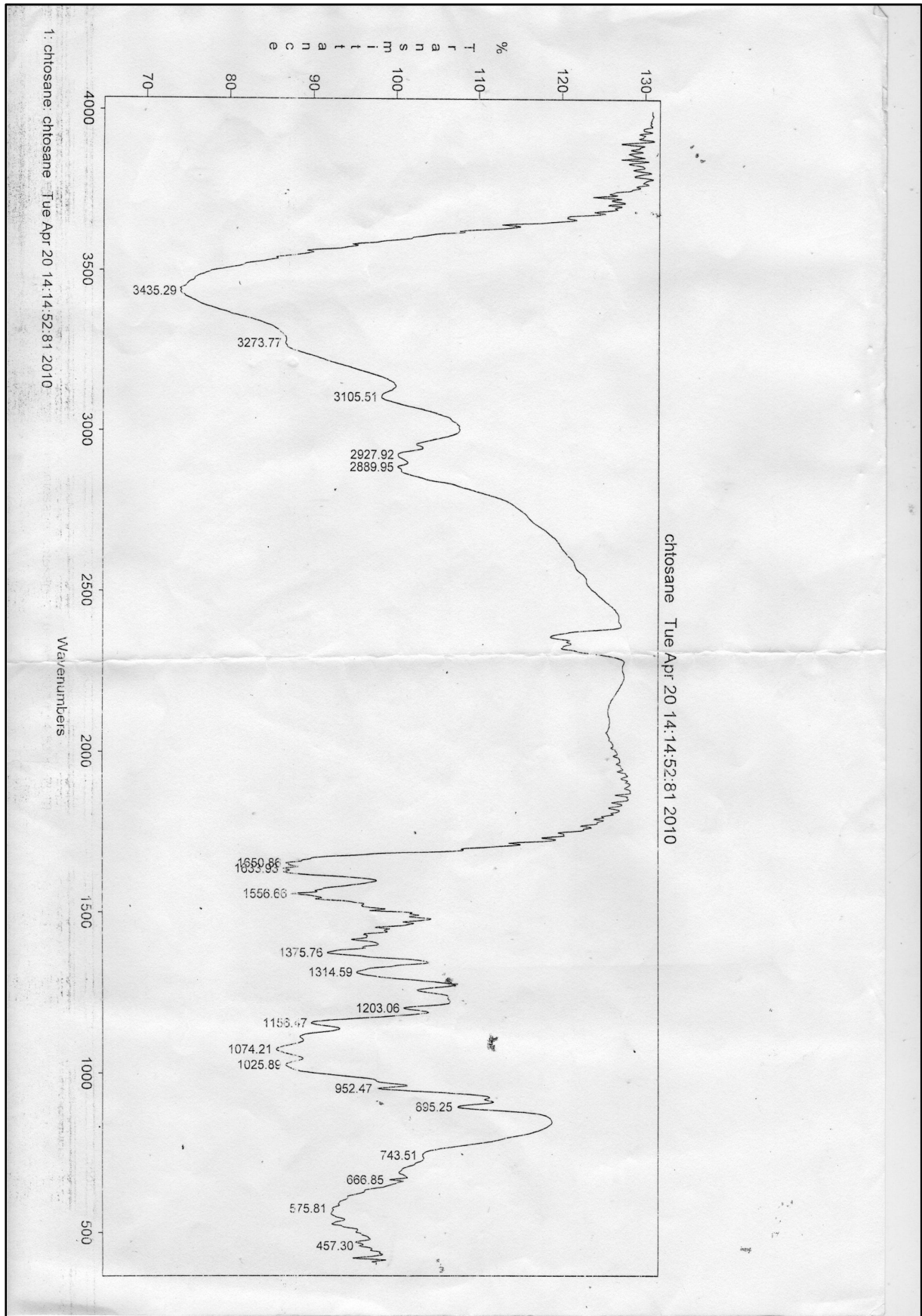


Figure 3 : Spectre Infra-Rouge du chitosane préparé.

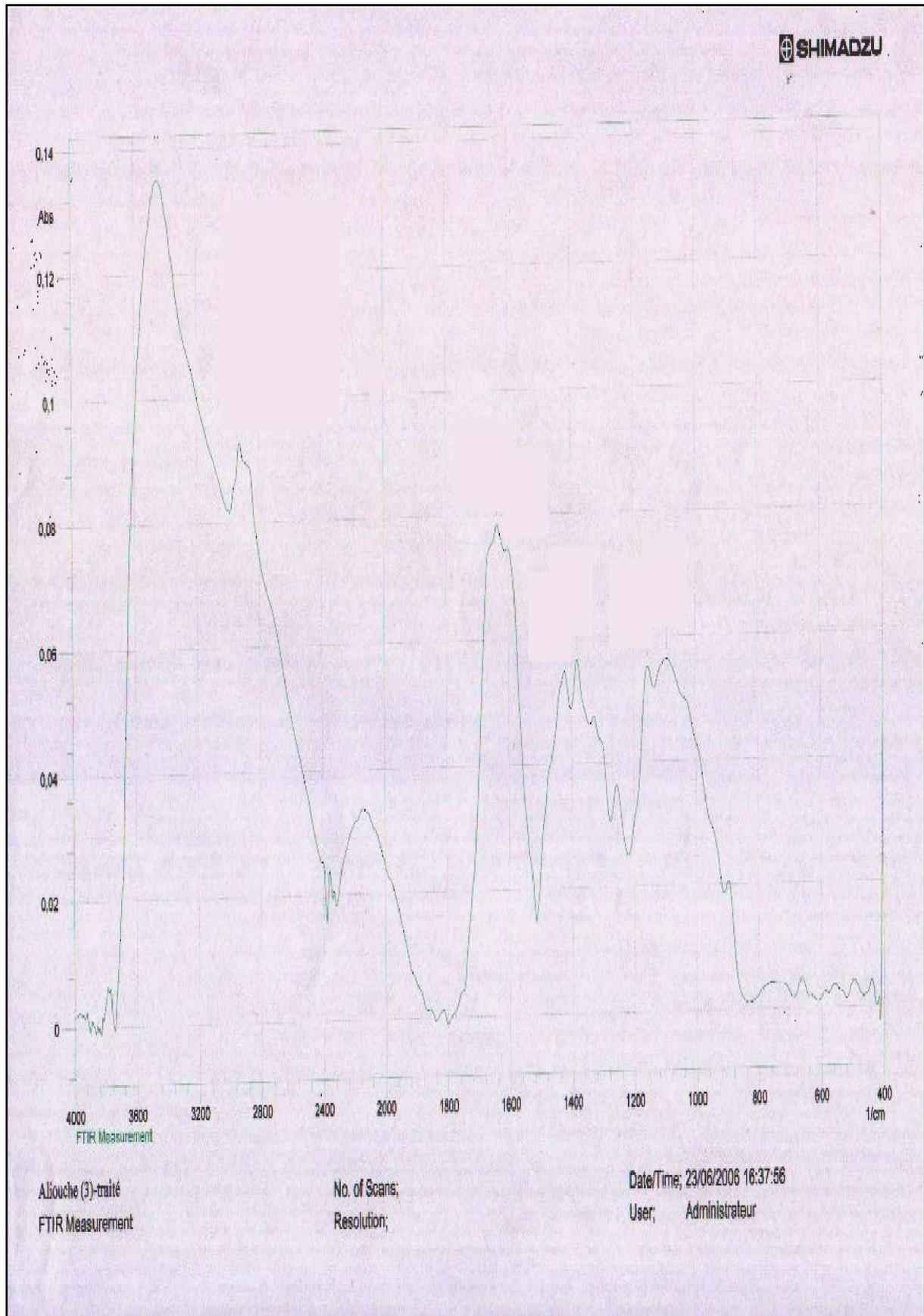


Figure 4 : Spectre Infra-Rouge du chitosane commercial.

I.2 Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Nos échantillons ont été analysés par microscopie électronique à balayage MEB, cette méthode de caractérisation va nous permettre de regarder la morphologie de la surface du biosorbant.

I.2.1 La morphologie des biosorbants avant fixation du métal

Les photographies (a) et (b) de la figure 5 représentent la morphologie de la chitine et du chitosane préparés, elles montrent la présence de « trous » sur la surface qui correspondent aux pores présents sur les deux matériaux. Nous remarquons que ceux présents sur la surface du chitosane sont plus nombreux et plus intense que ceux qui se trouvent sur la surface de la chitine, ceci permet de déduire que le chitosane est plus poreux que la chitine.

Sur la photographie (c) de la figure 5 qui représente la morphologie de la surface du mélange chitosane-bentonite, nous remarquons des plaquettes irrégulières, désordonnées sans aucune forme particulière. Ces plaquettes peuvent être éventuellement des particules argileuses présentes à la surface du mélange chitosane-bentonite. Cela suggère une forte tendance à l'agglomération de cette biosorbant.

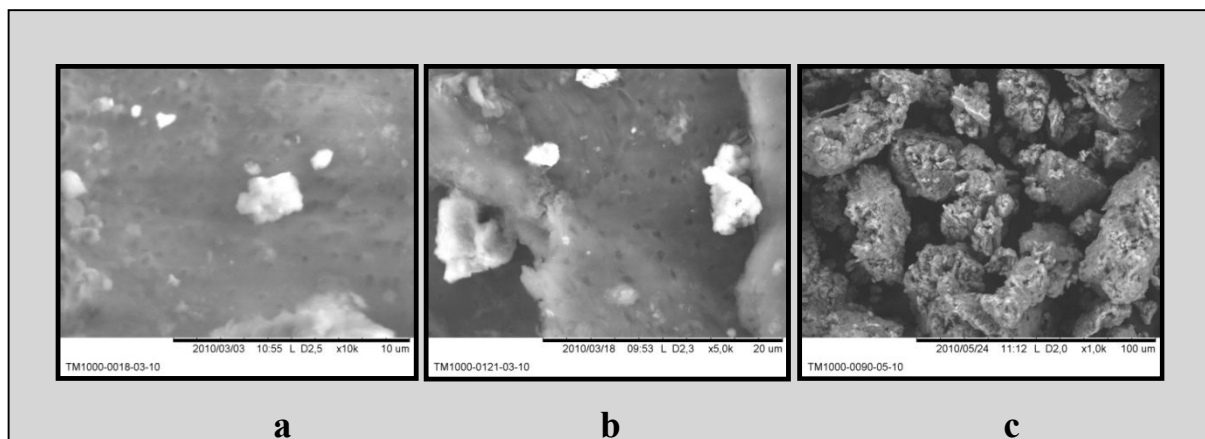


Figure 5 : Micrographie MEB de la chitine préparée (a), le chitosane préparé (b) et le mélange chitosane-bentonite (c).

I.2.2 La morphologie des biosorbants après fixation du métal

I.2.2.1 Fixation des différents métaux sur la chitine

Les photographies (a) et (b) de la figure 6 représentent la morphologie de la chitine après

fixation du zinc et du cuivre respectivement. Nous constatons que le nombre de taches blanches sont plus fréquentes dans le cas de la chitine-zinc que dans celui de la chitine-cuivre. Ceci veut dire que le cuivre s'est fixé sur la surface du biosorbant en plus grande quantité par rapport à celle du zinc.

La photographie (c) de la figure 6 qui représente la morphologie de la surface de la chitine-cadmium, montre la présence de nodules blancs dispersés de manière hétérogène sur la surface du biosorbant.

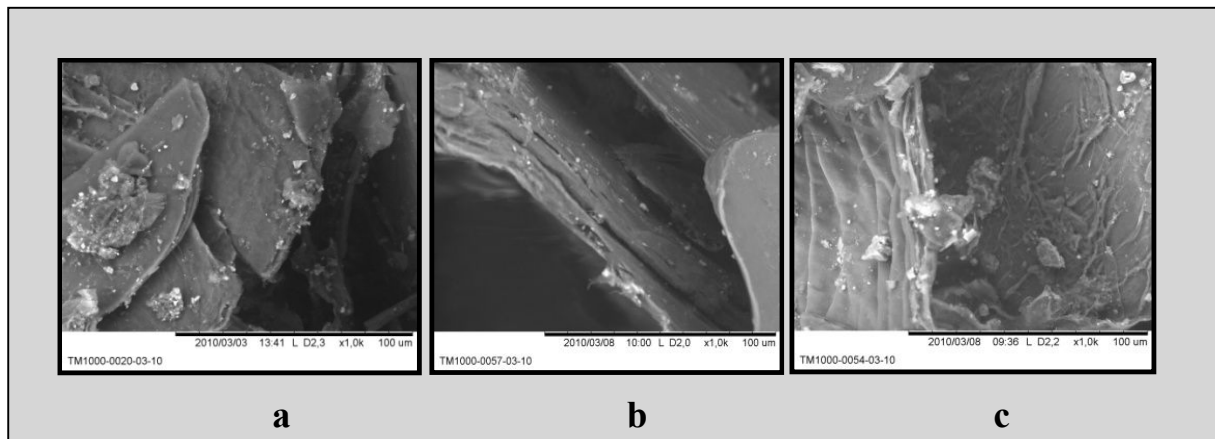


Figure 6 : Micrographie MEB de la chitine préparée après fixation du zinc (a), du cuivre (b) et du cadmium (c).

I.2.2.2 Fixation du cuivre sur les différents biosorbants

Les photographies (a), (b) et (c) de la figure 7 représentent la morphologie de la surface de la chitine préparée, chitosane préparé et du mélange chitosane-bentonite après fixation du cuivre respectivement. Nous remarquons, l'absence de la couleur blanche sur certains points de la surface de la chitine et du chitosane, cette couleur absente presque totalement sur la surface de chitosane-bentonite. Cela qui confirme la présence une grande quantité de cuivre sur la surface de chitosane-bentonite que sur la surface de la chitine et du chitosane.

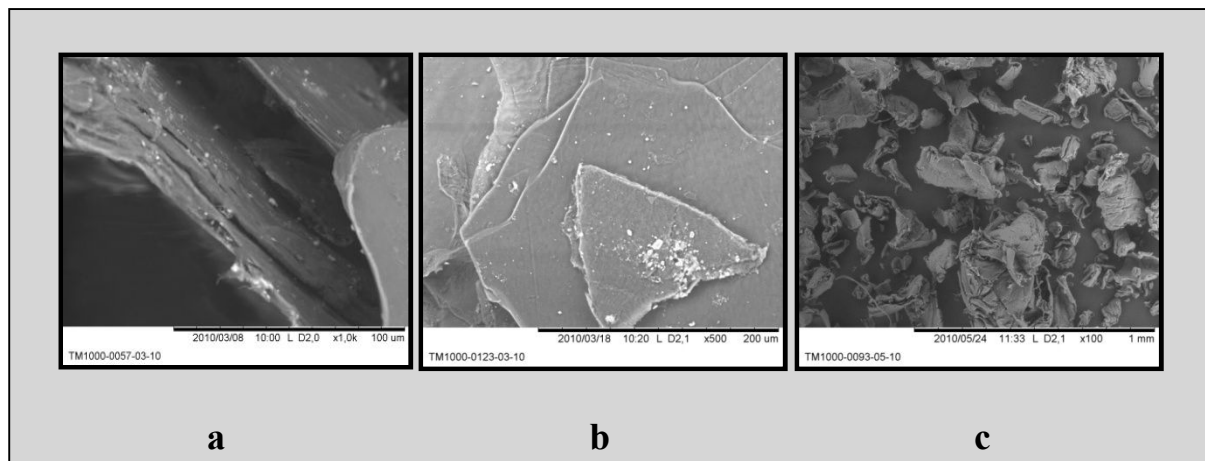


Figure 7 : Micrographie MEB de la chitine préparée (a), chitosane préparé (b) et du mélange chitosane-bentonite (c) après fixation du cuivre

II. Détermination du degré d'acétylation

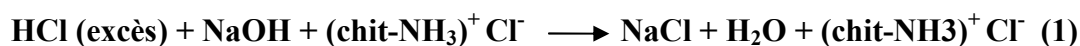
On détermine le degré d'acétylation du chitosane préparé par titration potentiométrique

II.1 Principe

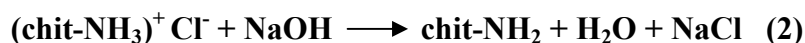
Cette méthode consiste à déterminer le degré d'acétylation du chitosane par titration des groupes amines. Elle est basée sur les travaux de Rinaudo et al [80] qui ont déterminé le pKa de la fraction amine libre du chitosane : pKa = 6,5.

Le chitosane est mis en solution dans un milieu acide, les groupements amines (sur les unités de glucosamine non acétylées (G)) sont chargés positivement (HCl en excès)).

Dans la première partie de la réaction, on détermine la quantité d'HCl en excès :



Ensuite on détermine la quantité de groupements amines chargés :



La différence entre les deux volumes de NaOH permet de connaître la quantité d'amines libres.

II.2 Expression des résultats

Le degré d'acétylation du chitosane est exprimé en %. Cette formule est le rapport entre la masse d'unités de glucosamine acétylée (G^{a1}) en g dans l'échantillon sur la masse (G^{a2}) en g si tous les groupements étaient acétylés avec :

$$Q = (V_{NaOH} \times 0,1) / (1000 \times M_{cs}) \quad (1)$$

Q : nombre de moles de la fraction aminée du chitosane pour un échantillon de 1g.

M_{cs} : masse sèche de chitosane.

$V_{NaOH} = V_2 - V_1$: volume versé en ml de NaOH 0,1M entre pH 4,5 et pH 8,5.

Soient G : partie Glucosamine et a : partie acétylée.

G^{a1} : masse en g des unités de glucosamine acétylée réellement présentes dans l'échantillon.

G^{a2} : masse en g des unités de glucosamine acétylée qu'il y aurait si tous les groupements étaient acétylés.

$G^{a1} = 1g - \text{la masse de } G = 1g - (\text{nombre de moles de groupements } G) \times (\text{masse moléculaire de } G)$

$$G^{a1} = 1 - Q \times 162$$

$G^{a2} = 1g + \text{la masse des } a = 1g + (\text{nombre de mole de groupements } G) \times (\text{masse moléculaire de } a)$

$$G^{a2} = 1 + Q \times 43$$

Degré d'acétylation :

$$DA = (1 - 162 \times Q) / (1 + 43 \times Q) \quad (2)$$

A partir des équations (1) et (2) on trouve que le DA = 20.27 %

La valeur du DA est relativement faible, on peut dire donc que notre chitosane est assez bien désacétylé et ceci en le comparant au chitosane commercial qui présente généralement un DA aux environs de 10%.

Chapitre IV

***BIOSORPTION DES METAUX
PAR LES DIFFERENTS
BIOSORBANTS***

I. Biosorption du zinc par la chitine préparée

I.1 Etude cinétique

De nombreux facteurs relatifs au biosorbant, au métal et au milieu extérieur peuvent affecter de manière importante la biosorption [97].

Dans ce contexte, l'influence de divers paramètres expérimentaux tels que : le temps de contact, la concentration initiale en zinc, la masse de la chitine préparée, le pH initial de la solution, la température et la nature du sel de zinc été étudiée dans un but d'optimisation.

La quantité de métal fixé par le biosorbant est déterminée par différence entre les concentrations initiale et instantanée de la solution et calculée comme suit :

$$q \text{ (mg/g)} = (C_0 \text{ (mg/l)} - C_t \text{ (mg/l)}) \cdot v \text{ (l)} / m \text{ (g)} \quad (1)$$

C_0 et C_t sont respectivement les concentrations initiale et instantanée en ion métallique (mg/l)

V est le volume de solution (ml)

m est la masse du biosorbant utilisé (mg).

I.1.1 Effet du temps de contact

La figure 1, qui représente la quantité de zinc biosorbé (1) en fonction du temps de contact de la chitine avec la solution métallique, montre une allure caractérisée par une forte augmentation de biosorption du zinc par la chitine pendant les premières minutes de contact solution-chitine, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Le temps nécessaire pour atteindre ce dernier est d'environ 6 heures, et la quantité de zinc biosorbé par la chitine à l'équilibre est environ 5.35 mg/g. Ces observations sont accord avec l'étude faite Wightman et coll [58].

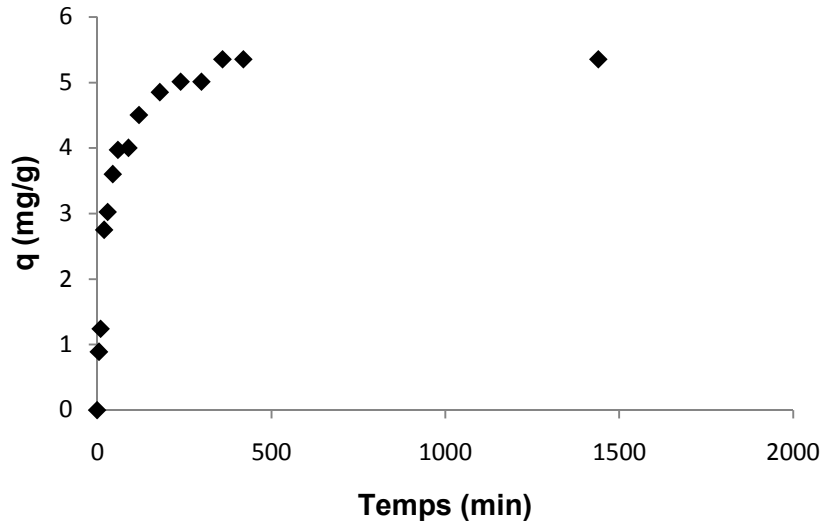


Figure 1 : Cinétique de biosorption du zinc par la chitine : $C_0 = 100 \text{ mg/l}$, $m/v = 2 \text{ g/l}$
 $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Nous avons mesuré le pH des différents prélèvements effectués lors de l'étude de l'influence du temps de contact, les résultats sont représentés sur la figure 2. Nous avons remarqué une évolution brusque dans la valeur du pH initial de la solution dès les premières minutes de contact solution-chitine, la valeur du pH est passée de 5.5 à 5.98 suivie d'un état stationnaire.

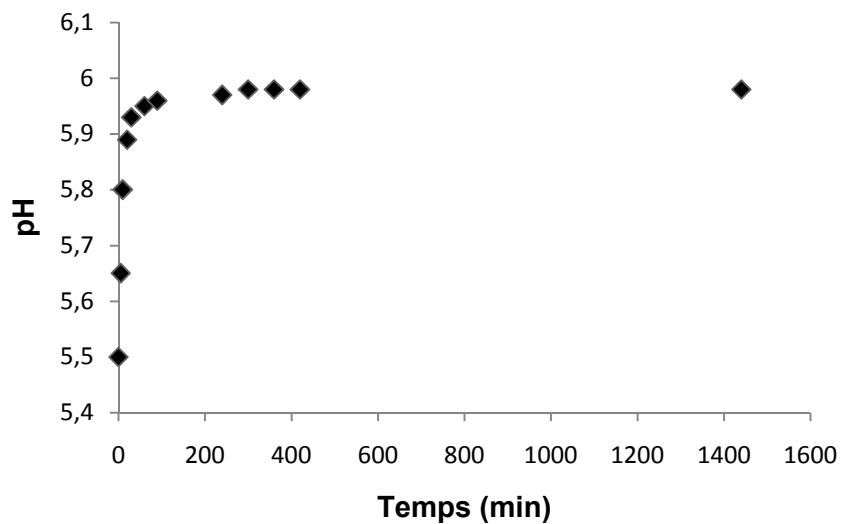


Figure 2 : Evolution du pH de la solution au cours du temps

Afin de mieux comprendre ce phénomène, nous avons étudié l'évolution du pH d'une eau distillée exempte d'ions métalliques en fonction du temps de contact avec la chitine, dans les

mêmes conditions opératoires que précédemment. Les résultats de cette étude sont montrés sur la figure 3.

Nous constatons une augmentation rapide dans la valeur du pH initial de l'eau distillée dès les premières minutes de contact avec la chitine, ce qui montre qu'il y a une forte fixation des ions H_3O^+ par la chitine. Cependant nous remarquons qu'en présence de l'ion Zn (II), le pH augmente moins rapidement ce qui explique qu'il y a une compétition entre l'ion métallique Zn (II) et H_3O^+ . Cette approche a été confirmée par plusieurs auteurs [98,99].

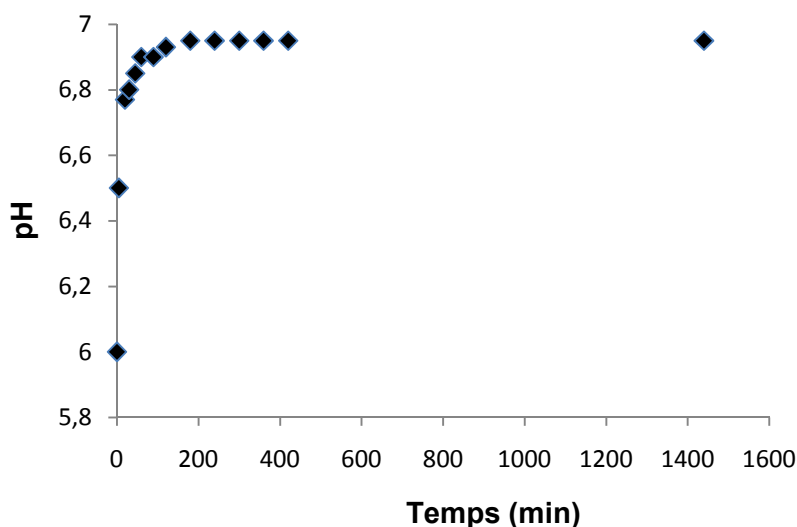


Figure 3 : Evolution du pH d'une eau distillée exempte d'ions métalliques en présence de la chitine : m/v = 2g/l, T= 25 °C.

I.1.2 Effet de la concentration initiale en ion Zn (II)

Pour étudier l'influence de la concentration initiale en ion Zn (II) sur la cinétique de biosorption du zinc par la chitine nous avons choisi les concentrations initiales suivantes : 20, 60, 100, 200, 300 et 400 mg/l.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 4, cette dernière montre que les courbes ont la même allure caractérisée par une augmentation rapide de la quantité biosorbée du zinc dès les premières minutes de contact chitine-solution, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Le temps nécessaire pour atteindre ce dernier dépend de la concentration initiale en zinc est d'environ 4 heures pour une concentration initiale en zinc de 20 mg/l et 60 mg/l, 6 heures pour une concentration initiale en zinc de 100 mg/l et 8 heures pour des concentrations initiales en zinc de 300 mg/l et 400 mg/l. Nous remarquons aussi que d'une part la quantité maximale atteinte du métal biosorbé augmente lorsque la concentration initiale du métal passe de 20mg/l à 100mg/l et d'autre part cette quantité reste constante

Chapitre IV : Biosorption des métaux par les différents biosorbants

lorsque la concentration initiale en métal passe de 100mg/l à 400 mg/l. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à partir d'une certaine quantité de métal fixé les sites de biosorption du matériau biosorbant utilisé sont saturés.

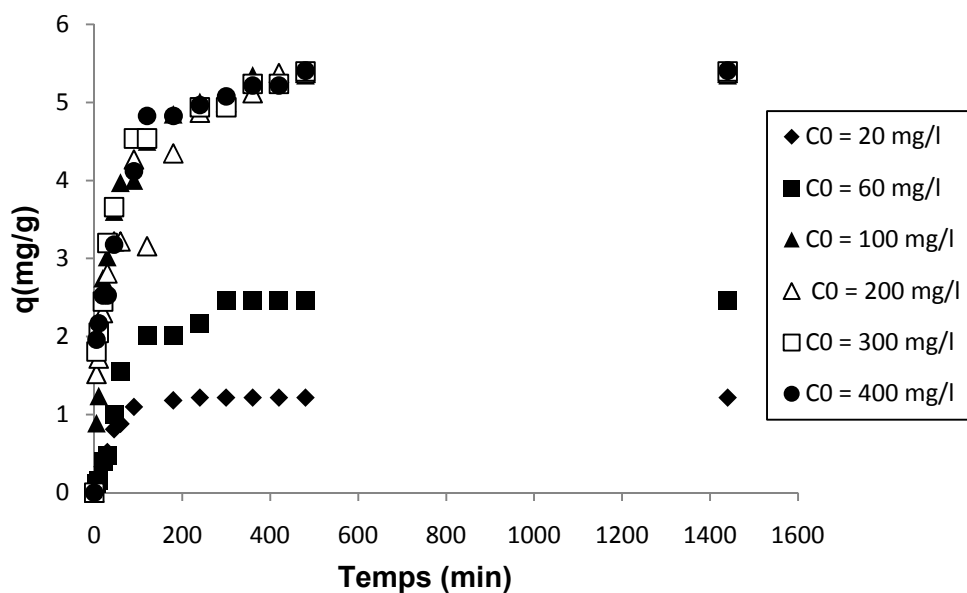


Figure 4: Effet de la concentration initiale en Zn (II) sur la biosorption du zinc par la chitine : $m/v = 2\text{g/l}$, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

L'évolution de la valeur de pH a été effectuée pour les différentes concentrations initiales en métal, les résultats sont regroupés sur la figure 5. Nous remarquons la même tendance que celle observée précédemment c'est-à-dire une augmentation dans la valeur pH initial de la solution, pour toutes les concentrations étudiées, pendant les premières minutes de contact solution-chitine suivie d'un état stationnaire.

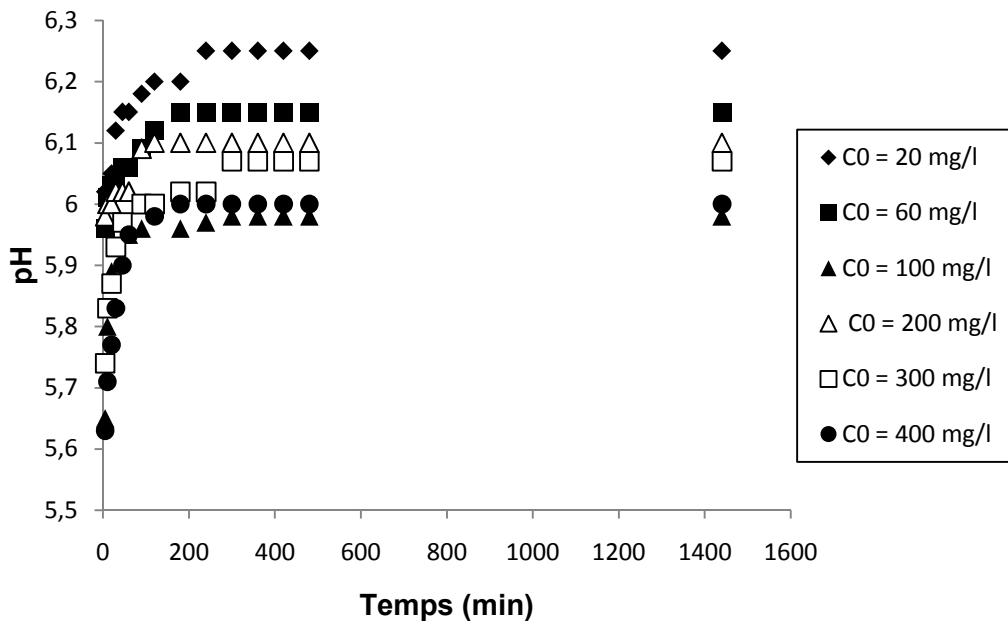


Figure 5 : Evolution du pH des solutions au cours du temps lors de l'étude de l'effet de la concentration initial en Zn (II) sur la biosorption du zinc par la chitine.

I.1.3 Effet de la masse de la chitine

Dans le but d'optimiser la quantité de chitine utilisée pour aboutir à une biosorption maximale du zinc, nous avons choisi les masses suivantes : 0.1, 0.3, 0.6, 1.2 g afin d'étudier l'effet de la masse de chitine sur la cinétique de biosorption du zinc.

Les résultats obtenus sont représentés sur figure 6, montrent que les quatre courbes obtenues ont la même allure caractérisée par une phase de biosorption rapide dès les premières minutes de contact solution-chitine, suivie d'une stabilisation. Nous remarquons aussi que d'une part la quantité maximale atteinte du métal biosorbé augmente lorsque la masse de chitine passe de 0.1 à 0.6g ceci peut être expliqué par le fait que plus la masse augmente, plus la surface de contact offerte à la biosorption du zinc devient importante. D'autre part la quantité de biosorption du zinc reste stable lorsque la masse de chitine passe de 0.6g à 1.2g. Ceci est en accord avec les résultats de Benguella [100].

Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de biosorption est environ 2 heures pour une masse en chitine de 0.1g, 3 heures pour une masse en chitine de 0.3g, 6 heures pour une masse en chitine de 0.6g et 7 heures pour une masse en chitine 1.2g ceci indique que la masse de chitine influe sur le temps d'équilibre de biosorption.

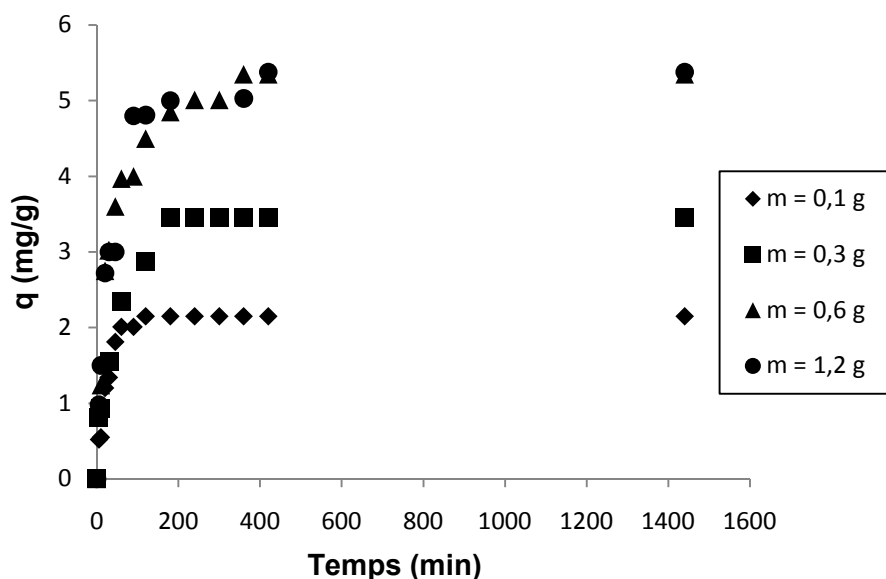


Figure 6 : Effet de la masse de la chitine utilisée sur la biosorption du zinc par la chitine : $C_0 = 100 \text{ mg/l}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'évolution de la valeur de pH a été effectuée pour les différentes masses en chitine, les résultats sont regroupés sur la figure 7. Nous remarquons la même tendance que celle observée précédemment c'est-à-dire une augmentation dans la valeur pH initial de la solution, pour toutes les masses étudiées, pendant les premières minutes de contact solution-chitine suivie d'un état stationnaire.

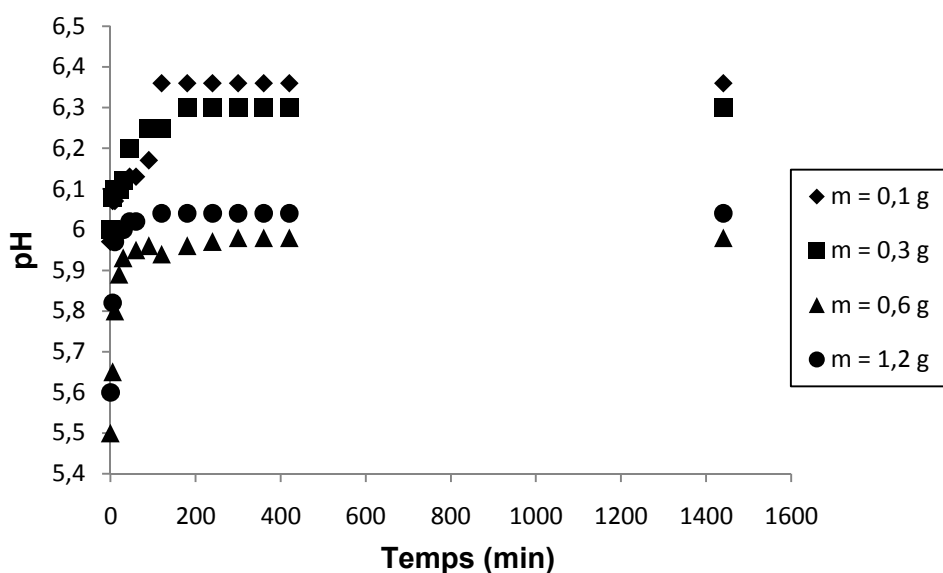


Figure 7 : Evolution du pH des solutions au cours du temps lors de l'étude de l'effet de la masse de chitine utilisée sur la biosorption du zinc par la chitine.

I.1.4 Effet du pH initial de la solution

Ayant remarqué précédemment un changement dans la valeur du pH dans la solution au cours du temps, nous avons jugé utile d'ajuster le pH initial de la solution à trois valeurs différentes : 2, 4 et 7, à l'aide de solution HCL et NaOH 0.1 N. Ces valeurs ont été choisies de manière à éviter le domaine de précipitation qui se situe au-delà de 7 (Annexe II).

Pour ces trois valeurs initiales de pH, nous avons suivi d'une part l'évolution de la quantité de zinc fixé (figure 8) et d'autre part l'évolution du pH (figure 9) en fonction du temps.

D'après la figure 8, nous remarquons que les courbes de cinétique de biosorption du zinc ainsi obtenues ont la même allure, et que plus le pH initial de la solution augmente plus la quantité maximale atteinte du métal biosorbé augmente, ceci est en accord avec les travaux d'autres auteurs [101]. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de biosorption est entre 2 et 4 heures.

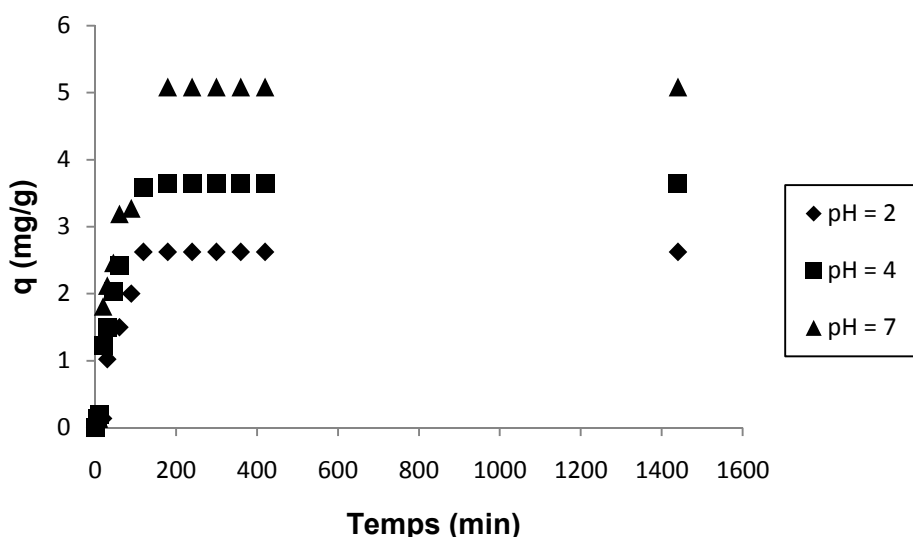


Figure 8 : Effet du pH initial de la solution sur la cinétique biosorption du zinc par la chitine : $C_0 = 100$ mg/l, $m/v = 2$ g/l, $T = 25$ °C.

En effet, l'augmentation du pH entraîne la dissociation des groupements fonctionnels ionisables de surface, ce qui augmente la charge négative de surface et attire les cations métalliques en solution. De plus, la compétition des cations avec les protons pour les mêmes sites de fixation est considérablement affaiblie à mesure que pH augmente.

Sur la figure 9, nous constatons une augmentation du pH pour les solutions de pH initial 2 et 4, traduisant ainsi une compétition entre les ions Zn^{2+} et H_3O^+ pour les sites de fixation de la chitine. En ce qui concerne la solution de pH initial égale à 7, le pH diminue au cours du

temps, cela peut être expliqué par une déprotonation des sites qui rendent plus accessible pour la biosorption. Ces mêmes constats ont été observés par Benguella [100].

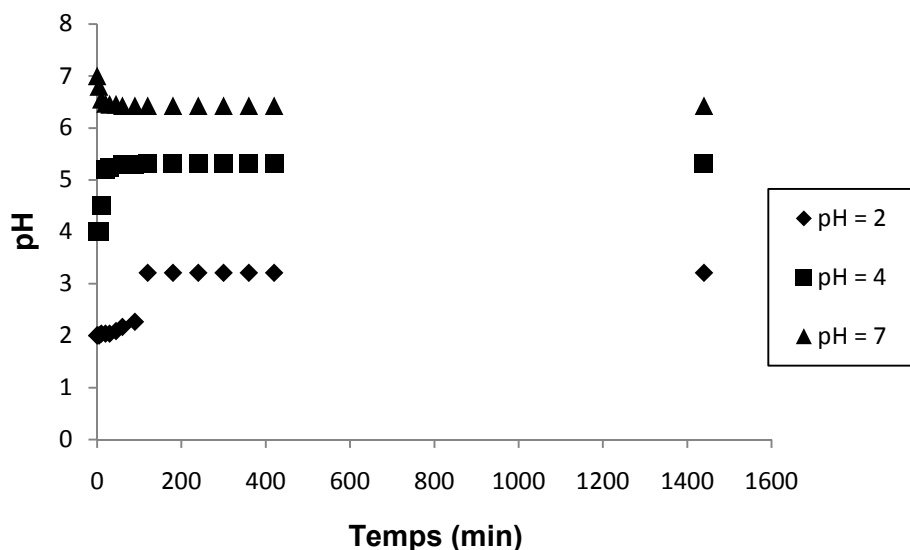


Figure 9 : Evolution du pH des solutions au cours du temps lors de l'étude de l'effet du pH initial de solution sur la biosorption du zinc par la chitine.

I.1.5 Effet de la température

La température joue un rôle important sur le phénomène de biosorption, de ce fait, nous avons cherché à évaluer l'effet sur la cinétique de biosorption du zinc par la chitine, en utilisant les températures suivantes : 10, 20, 25, 30 et 40 °C.

Les résultats obtenus représentés sur la figure 10, indiquent d'une part une augmentation de la quantité maximale atteinte du métal biosorbé de 3.12 mg/l à 5.39 mg/l lorsque la température passe de 10 à 30 °C. D'autre part lorsque la température dépasse 30 °C, nous observons une diminution dans la quantité maximale atteinte du métal biosorbé : 3.88 mg/g, cette diminution peut être expliquée par le fait que le processus de biosorption du zinc par la chitine est exothermique et s'accompagne donc d'une libération de chaleur, comme c'est le cas pour la majorité des processus d'adsorption. Le temps d'équilibre varie de 4 à 7 heures pour les différentes températures choisies.

La littérature ne rapporte que peu d'études concernant l'influence de la température sur la fixation des ions métalliques par les matériaux biosorbants. Ce constat peut sans doute s'expliquer par le fait que la température influence peu les phénomènes de biosorption métallique dans la gamme 20-35 °C [102].

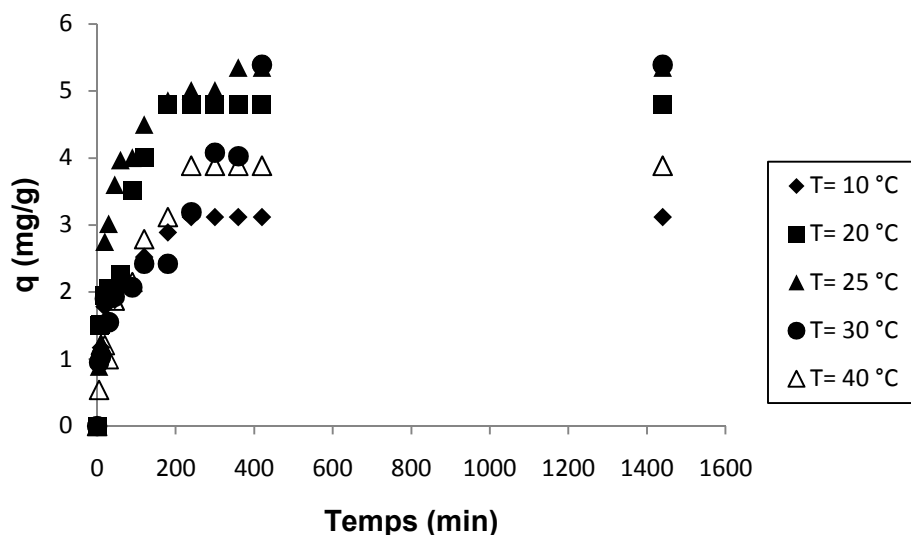


Figure 10: Effet de la température sur la cinétique de biosorption du zinc par la chitine :

$$C_0 = 100 \text{ mg/l}, m/v = 2\text{g/l}.$$

D'après la figure 11, le pH initial de la solution augmente pour toutes les températures étudiées

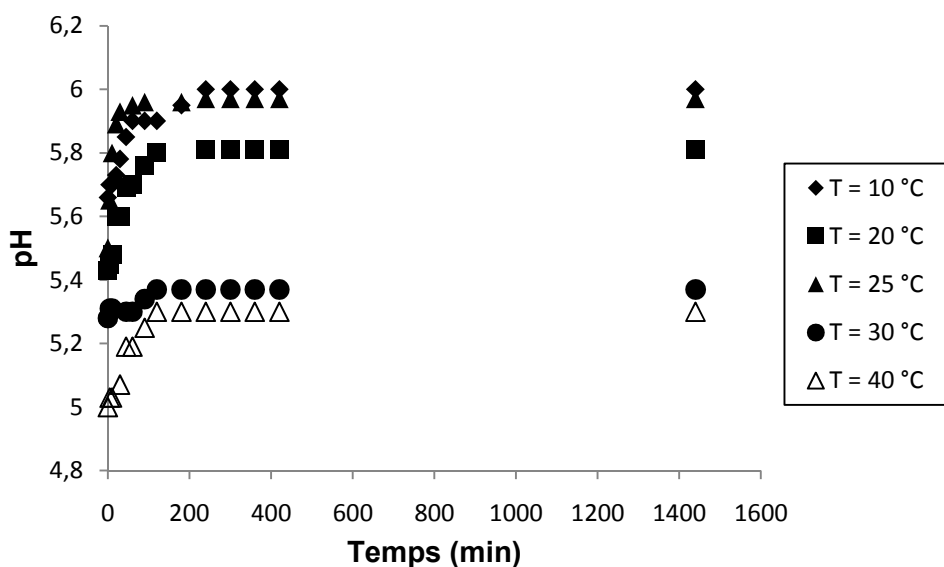


Figure 11 : Evolution du pH des solutions au cours du temps lors de l'étude de l'effet de la température sur la biosorption du zinc par la chitine.

I.1.6 Effet de la nature du sel de zinc

Afin d'étudier l'effet de la nature du sel de zinc utilisé sur la cinétique de biosorption du zinc par la chitine, nous avons choisie les sels de zinc suivants : chlorure de zinc, acétate de zinc et le nitrate de zinc.

Chapitre IV : Biosorption des métaux par les différents biosorbants

La figure 12, montre que la nature du sel de zinc utilisé n'influe pas d'une manière importante sur la capacité de zinc biosorbé à l'équilibre et sur le temps d'équilibre. Ces mêmes constats ont été observés par Benguella [100].

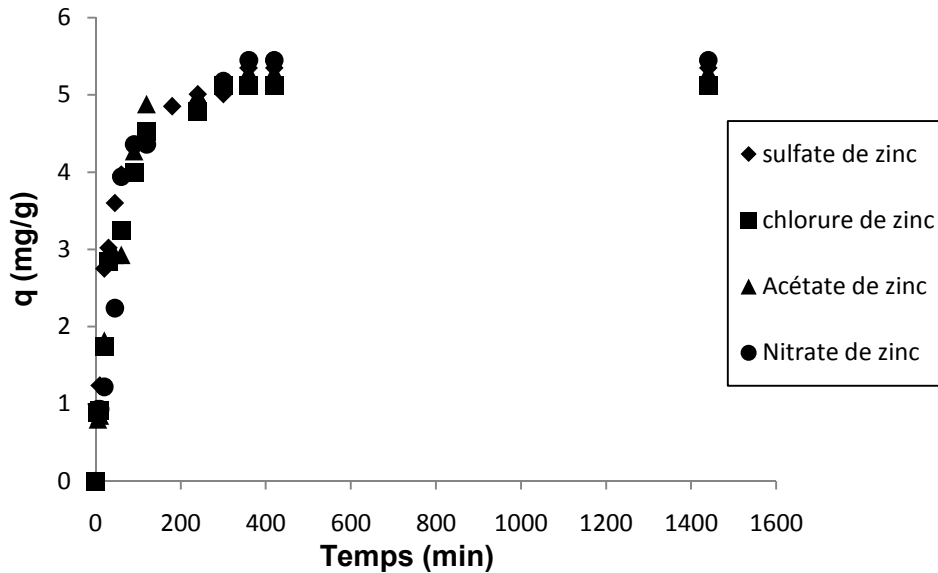


Figure 12: Effet de la nature de sel de zin sur la cinétique de biosorption du zinc par la chitine : $C_0 = 100 \text{ mg/l}$, $m/v = 2 \text{ g/l}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

D'après la figure 13, le pH initial des solutions augmente pour tous les sels du zinc utilisé.

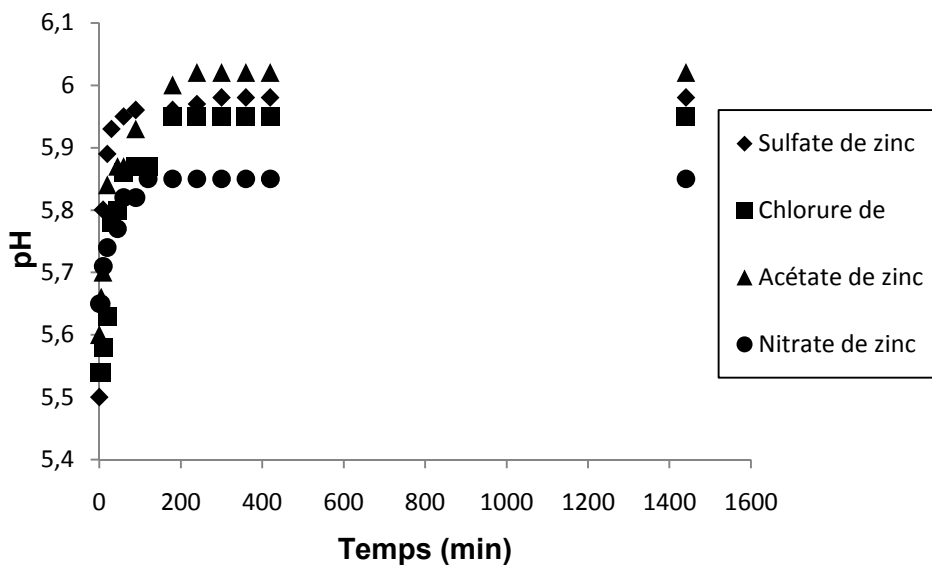


Figure 13 : Evolution du pH des solutions au cours du temps lors de l'étude de l'effet de la nature du sel de zinc sur la biosorption du zinc par la chitine.

I.1.7 Effet de la vitesse d'agitation

Dans le but d'optimiser la vitesse d'agitation, nous avons choisi des vitesses d'agitation entre 0 tr / min (sans agitation) à une vitesse plus élevée.

D'après la figure 14, nous observons que la quantité de zinc biosorbé est influencée par la vitesse d'agitation. En effet pour des vitesses à 0 tr/min et la vitesse très élevée les quantités de métal biosorbés sont faibles, pour des vitesses faible et moyenne la quantité de métal fixé est située aux alentours de 5 mg/g (notre agitateur n'indique la vitesse en chiffre).

Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est compris entre 4 et 6 heures, à l'exception de la vitesse élevée où il est environ de 2 heures.

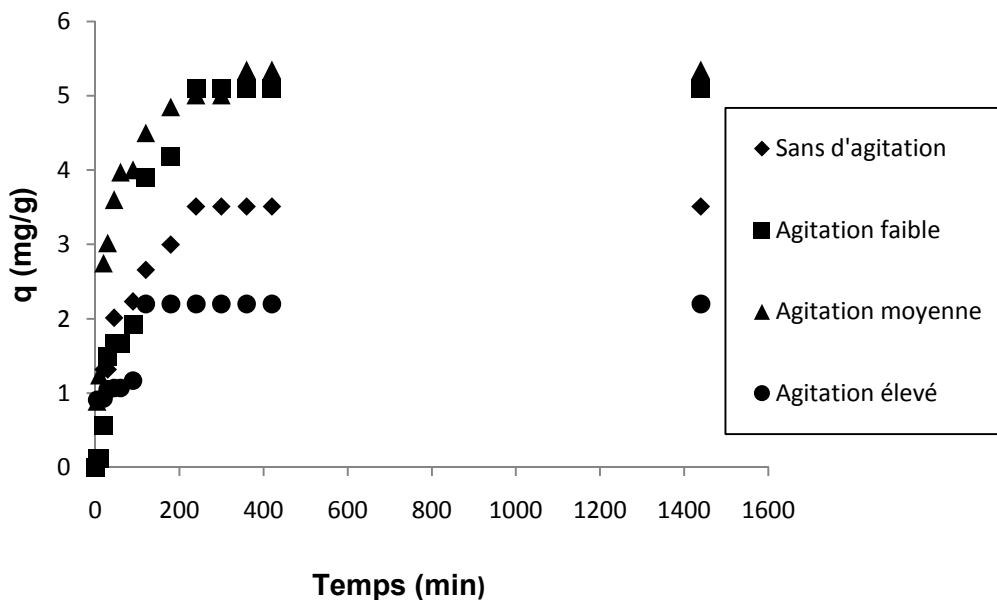


Figure 14 : Effet de la vitesse d'agitation sur la cinétique de biosorption du zinc par la chitine : $C_0 = 100$ mg/l, $m/v = 2$ g/l, $T = 25$ °C.

D'après la figure 15, le pH initial de la solution augmente pour toutes les vitesses d'agitations étudiées.

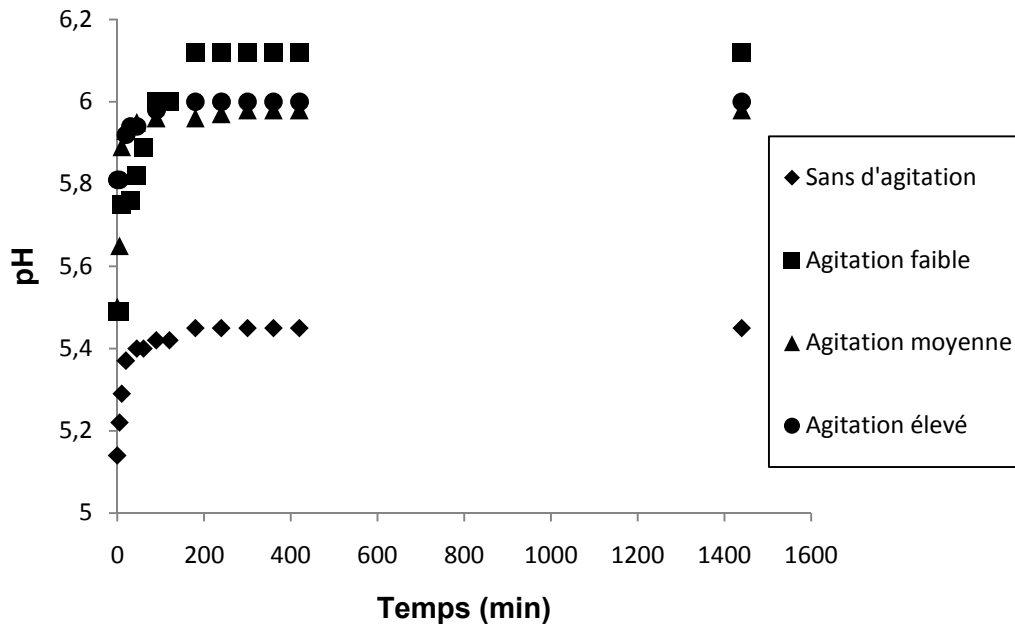


Figure 15 : Evolution du pH des solutions au cours du temps lors de l'étude de l'effet de la vitesse d'agitation sur la biosorption du zinc par la chitine.

I.1.8 Conclusion

Les paramètres tels que la concentration initiale en zinc, la masse de la chitine préparée, le pH initial de la solution, la température et la vitesse d'agitation ont une influence sur la cinétique de biosorption, cependant la nature du sel de zinc n'a aucun effet sur cette cinétique.

La quantité maximale atteinte du zinc biosorbé augmente avec l'augmentation dans les valeurs de certains paramètres tels que : la concentration initiale en zinc et la masse de la chitine préparée jusqu'à atteindre la valeur optimum. Elle augmente aussi avec l'augmentation de pH initial de la solution jusqu'à 7, il y a une compétition entre les protons et l'ion métalliques réduit les performances de biosorption de la chitine.

Les meilleurs rendements d'élimination de l'ion Zn (II) ont été obtenus avec une température comprise entre 20 et 30 °C, et pour une vitesse d'agitation moyenne bien déterminé.

I.2 Equilibre de biosorption du zinc

La quantité de métal biosorbé à l'équilibre par la biosorbant est déterminée comme suit :

$$q_e \text{ (mg/g)} = (C_0 \text{ (mg/l)} - C_e \text{ (mg/l)}) \cdot V \text{ (l)} / m \text{ (g)} \quad (2)$$

C_0 est la concentration initiale en ion métallique (mg/l)

C_e est la concentration à l'équilibre en ion métallique (mg/l).

V est le volume de solution (ml)

m est la masse du biosorbant utilisé (mg).

I.2.1 Isotherme de biosorption

L'approche la plus fréquemment utilisée consiste à mesurer les isothermes de biosorption représentant la quantité de métal biosorbé (q_e) (2) en fonction de la concentration en ion métallique à l'équilibre (C_e), et correspondant au partage à l'équilibre des cations métalliques entre la phase liquide et la phase solide.

La figure 16 représentant l'isotherme de biosorption du zinc, montre une augmentation rapide dans la quantité de zinc biosorbé en solution pour des faibles concentrations, suivie d'une légère augmentation jusqu'à l'obtention d'un palier correspondant ainsi à une saturation des sites de biosorption, expliquant la formation d'une monocouche. L'isotherme obtenue est semblable au type I d'après la classification de BET [103]. La quantité maximale de zinc biosorbé par la chitine est environ 5.40 mg/g.

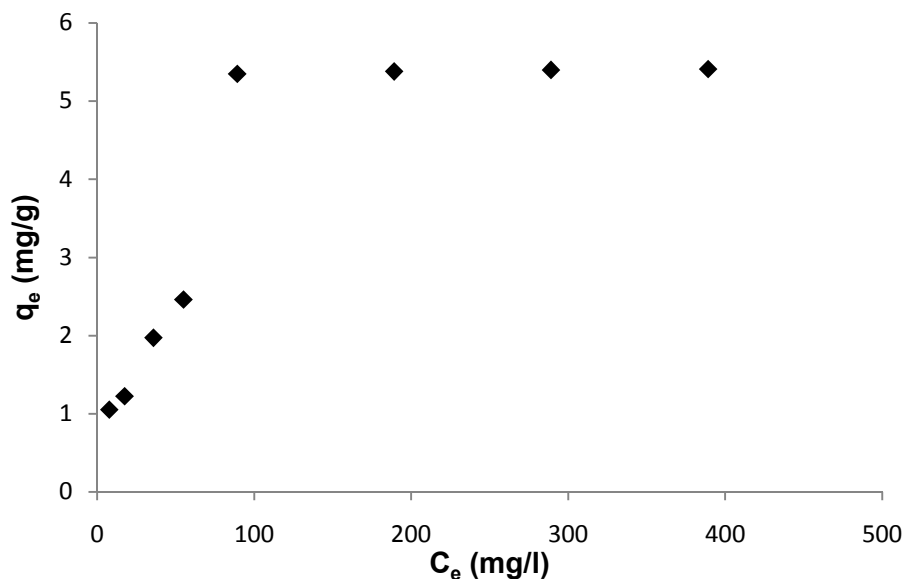


Figure 16 : Isotherme de biosorption du zinc par la chitine à $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m/v = 2\text{ g/l}$.

I.2.2 Modélisation de l'isotherme de biosorption du zinc

La modélisation de l'isotherme de biosorption est obtenue en utilisant deux modèles très utilisés dans la littérature à savoir celle de Langmuir et celle de Freundlich respectivement.

1.2.2.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir [104], rend compte de l'équilibre thermodynamique entre la quantité biosorbée et la concentration en soluté. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- La formation d'une seule couche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant.
- L'existence de sites définis d'adsorption.
- La surface est uniforme : tous les sites de fixation sont énergiquement équivalents (un seul type de sites d'adsorption).
- Absence d'interaction entre les molécules adsorbées.

L'équation de Langmuir s'écrit de la façon suivante :

$$q_e = q_m \frac{b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

Avec

q_e : quantité de métal adsorbé par la biomasse à l'équilibre (mg/g).

C_e : concentration en métal dans la solution à l'équilibre (mg/l).

q_m : capacité maximale d'adsorption (mg/g).

b : constante d'équilibre caractéristique du biosorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (l/mg).

Cette équation peut être linéarisée sous trois formes différentes :

$$C_e/q_e = 1/b q_m + C_e/q_m$$

$$q_e/C_e = b q_m - b q_e$$

$$1/q_e = 1/q_m + 1/q_m b \cdot 1/C_e$$

Dans notre cas, l'étude de la modélisation de l'isotherme de biosorption du zinc par la chitine par le modèle de Langmuir, a été réalisée avec la forme linéarisée suivante : $C_e/q_e = f(C_e)$, et dont les résultats sont présentés sur la figure 17. Les paramètres b et q_m ainsi que le coefficient de corrélation R^2 établis à partir de la courbe de modélisation sont regroupés dans le tableau 1.

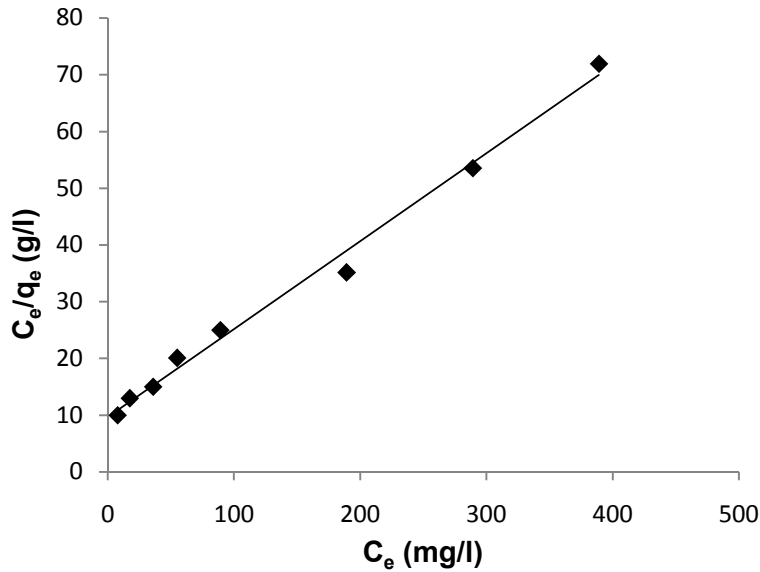


Figure 17 : Essai de modélisation de l’isotherme de biosorption du zinc par la chitine selon le modèle de Langmuir, $C_e/q_e = f(C_e)$.

Tableau 1 : Paramètres du modèle de Langmuir obtenus des essais de modélisation des isothermes de biosorption de zinc par la chitine.

q_m (mg/g)	b (l/mg)	R^2
5.86	0.027	0.992

D’après la figure 17 et le tableau 1, nous remarquons que la linéarisation de l’isotherme de biosorption du zinc est satisfaisante avec un bon coefficient de corrélation. La capacité maximale (q_m) de biosorption du zinc par la chitine ainsi déduite est de l’ordre de 5.86 mg/g.

I.2.2.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich [105], est basé sur une équation empirique correspondant à une adsorption en monocouche à la surface suivant une loi parabolique. L’équation de Freundlich s’écrit :

$$q_e = KC_e^n \quad (4)$$

Avec :

Chapitre IV : Biosorption des métaux par les différents biosorbants

q_e : quantité de métal adsorbé par la biomasse à l'équilibre (mg/g).

C_e : concentration en métal dans la solution à l'équilibre (mg/l).

K et n : paramètre de Freundlich, constantes positives dépendant de la nature du système adsorbant-adsorbé et de la température, n étant <1.

Cette équation peut être linéarisée de la façon suivante :

$$\ln q_e = \ln K + n \ln C_e$$

Les résultats de modélisation de l'isotherme de biosorption du zinc par la chitine, selon le modèle de Freundlich, sont représentés sur la figure 18. Les paramètres K et n ainsi que le coefficient de corrélation R^2 établis à partir de la courbe de modélisation sont regroupés dans le tableau 2.

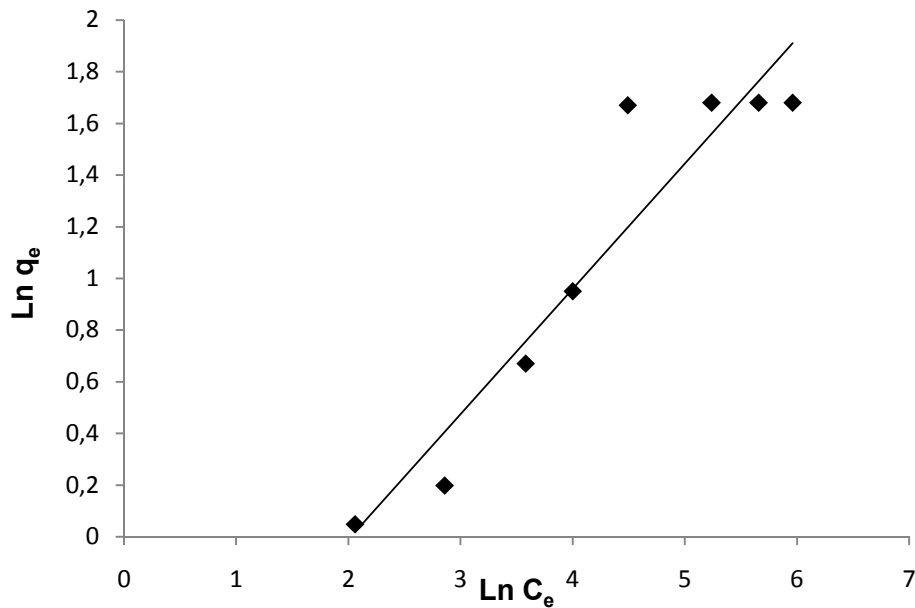


Figure 18 : Essai de modélisation de l'isotherme de biosorption du zinc par la chitine selon le modèle de Freundlich.

Tableau 2 : Paramètres du modèle de Freundlich obtenus des essais de modélisation des isothermes de biosorption de zinc par la chitine

n	K	R^2
0.418	0.374	0.935

D'après la figure 18 et le tableau 2, le modèle de Freundlich n'est pas adéquat pour décrire l'isotherme de biosorption du zinc par la chitine dans tout le domaine de concentrations étudiées.

I.3 Cinétiques de biosorption du zinc, cadmium et cuivre par la chitine préparée

Pour cette étude nous avons déterminé l'affinité de notre biosorbant (chitine) vis-à-vis des trois métaux étudiés séparément.

La figure 19, montre les cinétiques de biosorption du zinc, cadmium et cuivre par la chitine. Elles présentent des allures similaires caractérisées par une forte augmentation de la quantité de biosorption du métal dès les premières minutes de contact solution-chitine, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre.

Le temps d'équilibre est environ 6 heures pour le zinc, 4 heures pour le cadmium et 3 heures pour le cuivre. La biosorption des métaux étudiés par la chitine a lieu avec l'ordre d'affinité suivant : Cu (II) > Cd (II) > Zn (II).

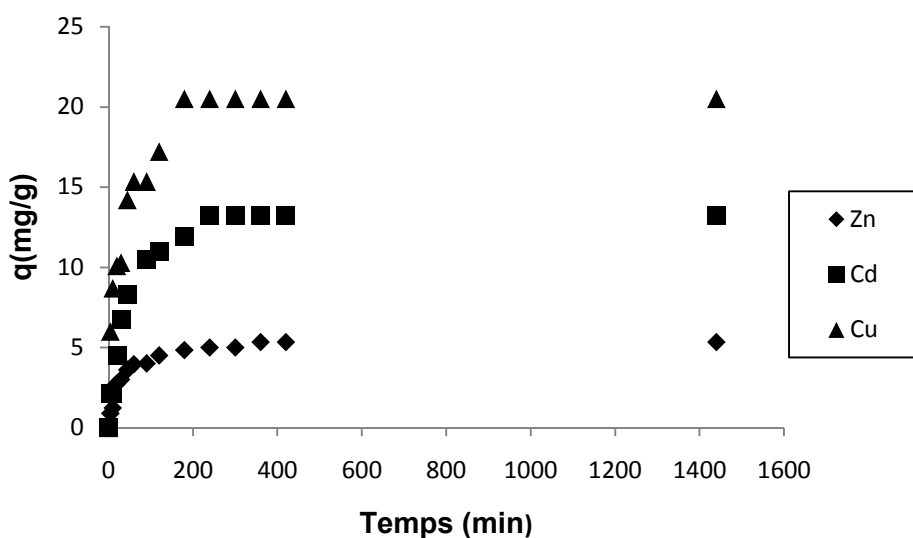


Figure 19 : Cinétique de biosorption du zinc, cadmium et cuivre par la chitine préparée :

$$C_0 = 100 \text{ mg/l}, m/v = 2 \text{ g/l}, T = 25 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Afin d'expliquer cet ordre d'affinité, nous avons essayé d'avoir des paramètres propres aux métaux qui interviennent dans leurs aptitudes à se fixer sur la chitine et qui sont représentés dans le tableau 3:

Chapitre IV : Biosorption des métaux par les différents biosorbants

Tableau 3 : Paramètres physico-chimiques des trois métaux étudiés.

Métal	Cd (II)	Cu (II)	Zn (II)
Masse atomique (g)	112.41	63.55	65.38
Rayon ionique (Å°)	0.97	0.72	0.74
Charge	2	2	2
Densité de charge ($/\text{Å}^\circ$)	2.1	2.7	2.8

La densité de charge, qui est égale au rapport (charge du cation) / (rayon ionique), est un paramètre important pour comparer les possibilités que possèdent des ions métalliques à se fixer sur des supports. En effet, ce paramètre représente la force d'attraction des molécules d'eau pour le cation : un rapport élevé, reflète d'une force d'attraction importante, indique que le métal impliqué reste plutôt sous forme solvatée. Dans ce cas, les possibilités de biosorption sont plus faibles par rapport à un métal dont le rapport serait inférieur [23].

En comparant les valeurs de la densité de charge des trois métaux, le cadmium serait plus sélective que le cuivre et le zinc vis-à-vis de la chitine or ce classement est différent de celui obtenu expérimentalement, de même cette affinité n'est pas en relation avec les masses atomiques des métaux. Puisque nous n'avons pas trouvé une relation entre les paramètres liés aux métaux et le classement obtenu d'affinité des métaux vis-à-vis la chitine, nous nous sommes intéressés à l'évolution du pH de la solution au cours de la cinétique de biosorption des trois métaux étudiés séparément.

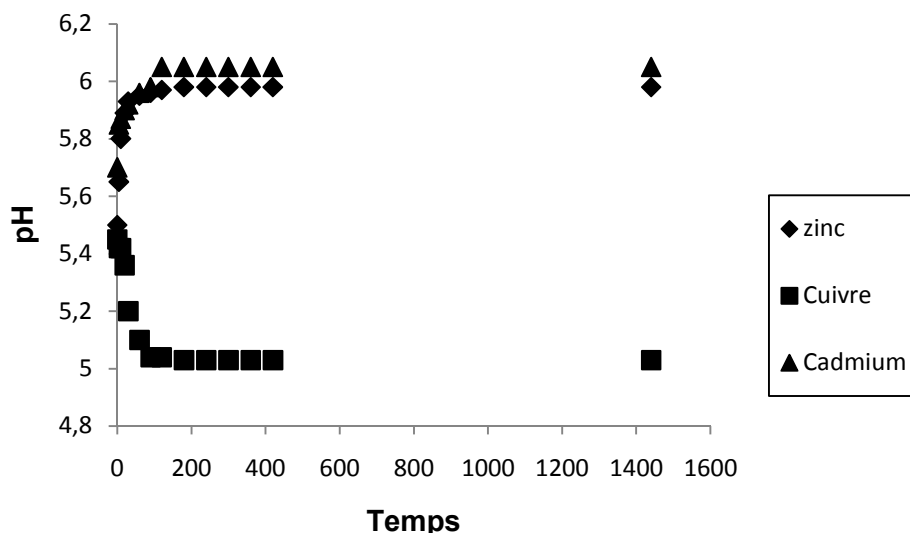


Figure 20 : Evolution du pH des solutions du cadmium et le cuivre en contact de la chitine au cours du temps.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 20, indiquent une augmentation du pH de 5.5 à 5.98 pour le zinc, et de 5.7 à 6.05 pour le cadmium, par contre pour le cuivre constatons une chute de pH de 5.45 à 5.03.

La chute du pH dans le cas du cuivre peut-être interprété comme étant due à un phénomène de précipitation du cuivre sous forme d'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2$, les ions H_3O^+ présents dans la solution au lieu de jouer un rôle compétitif, ils neutralisent les hydroxydes formés par le cuivre. Ceci traduit que le cuivre à une grande capacité de biosorption vis-à-vis des autres métaux étudiés. Notons que le pH, à partir duquel y a précipitation du cuivre est environ de 5. En ce qui concerne l'augmentation constatée dans la valeur du pH initial des solutions de cadmium et du zinc, qui est d'ailleurs moins forte que celle observée avec une eau distillée exempte d'ions métalliques, elle traduit une compétition entre l'ion métallique $\text{Cd}(\text{II})$ ou $\text{Zn}(\text{II})$ et H_3O^+ .

II. Cinétiques de biosorption du zinc, cadmium et cuivre par le chitosane préparé

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 21, montrent que les trois courbes obtenues ont la même allure caractérisée par une forte augmentation de la quantité de biosorption du métal dès les premières minutes de contact solution-chitosane, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre.

Chapitre IV : Biosorption des métaux par les différents biosorbants

Le temps d'équilibre est environ 5 heures (19.31mg/g) pour le zinc, 4 heures (37.5mg/g) pour le cadmium et 2 heures (44.7mg/g) pour le cuivre.

La biosorption des métaux étudiés par le chitosane varie dans l'ordre suivant :

Cu (II) > Cd (II) > Zn (II).

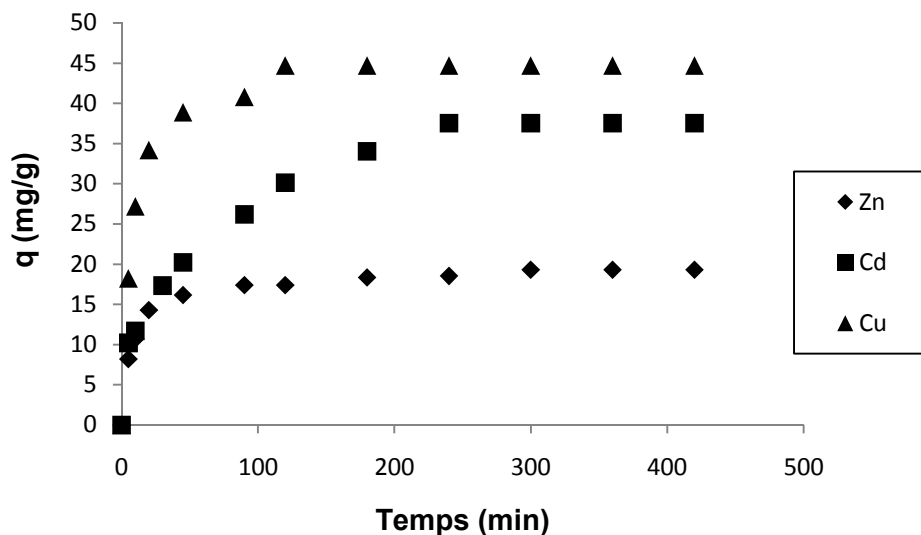


Figure 21 : Cinétique de biosorption du zinc, cadmium et cuivre par le chitosane préparé :

$C_0 = 100$ mg/l, $m/v = 2$ g/l, $T = 25$ °C.

La figure 22, représente l'évolution du pH durant le phénomène de biosorption, nous avons remarqué une augmentation du pH de 5.93 à 6.32 pour le zinc, et de 5.82 à 6.20 pour le cadmium, par contre nous constatons une chute du pH de 5.33 à 5 pour le cuivre.

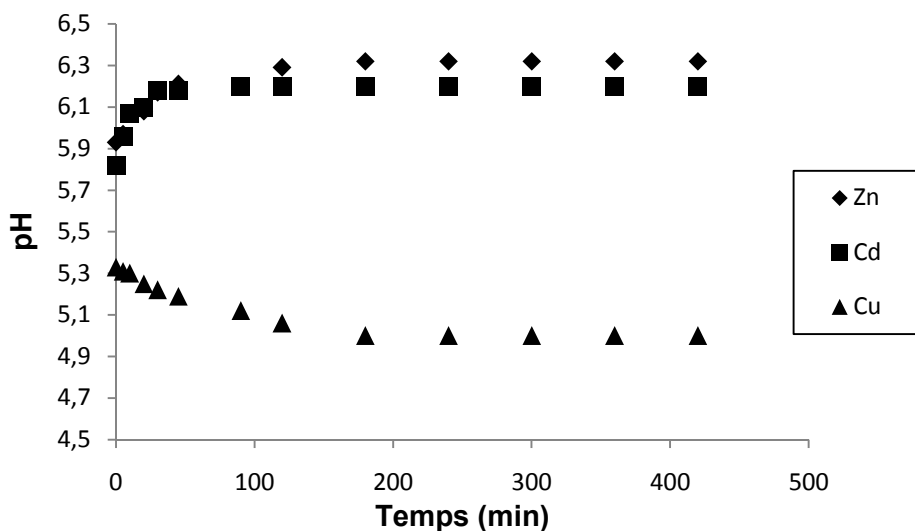


Figure 22 : Evolution du pH des solutions du zinc, cadmium et cuivre en contact de le chitosane préparé au cours du temps.

III. Cinétique de biosorption du cuivre par le chitosane commercial

La figure 23, représente la quantité du cuivre biosorbé (1) en fonction du temps de contact de chitosane commercial avec la solution métallique.

La figure montre une allure caractérisée par une forte augmentation de biosorption du cuivre par le chitosane commercial pour les premières minutes de contact solution-chitosane commercial, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre.

Le temps d'équilibre est environ 1.5 heures, et la quantité de cuivre biosorbé par le chitosane commercial à l'équilibre est environ 49.4 mg/g.

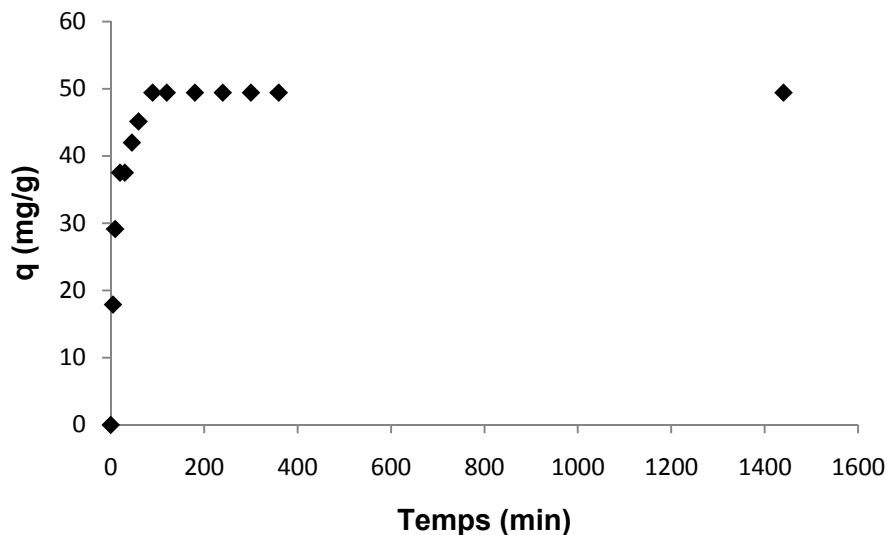


Figure 23 : Cinétique de biosorption du cuivre par le chitosane commercial : $C_0 = 100$ mg/l, $m/v = 2$ g/l, $T = 25$ °C.

En ce qui concerne l'évolution du pH initiale de la solution durant le phénomène de biosorption du cuivre, nous remarquons sur la figure 24 ; il y a une diminution dans la valeur du pH initial de la solution, pour les premières minutes de contact solution-chitosane commercial suivie d'un état stationnaire.

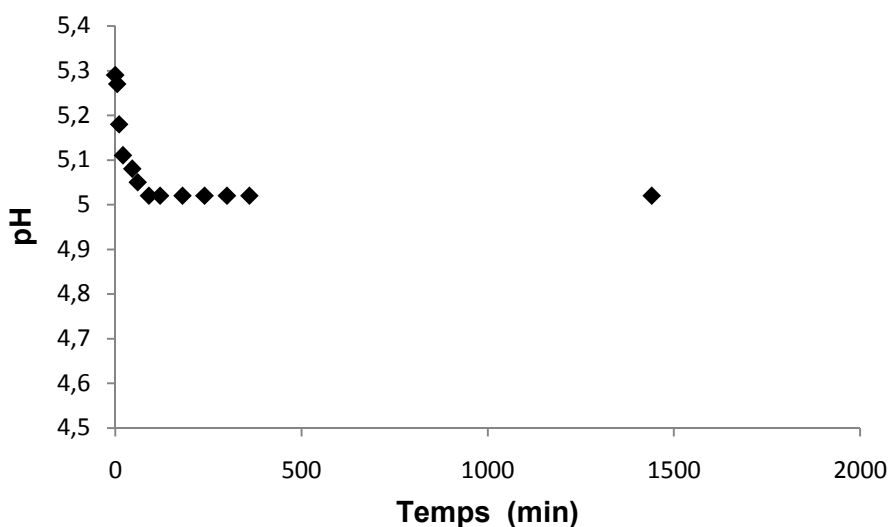


Figure 24 : Evolution du pH de la solution du cuivre en contact de le chitosane commercial au cours du temps

IV. Effet de la concentration initiale en ion Cu (II) pour les différents biosorbants

IV.1 Isotherme de biosorption

Nous avons déterminé séparément les équilibres de biosorption du cuivre par la chitine préparée, le chitosane préparé, le chitosane commercial et le mélange chitosane-bentonite, dans les mêmes conditions opératoires. La durée de mise en contact solution-biosorbant a été fixée en 4 heures.

D'après la figure 25, nous observons que les isothermes de biosorption du cuivre par les différents biosorbants séparément ont la même allure, d'une part la quantité maximale atteinte de métal biosorbé augmente lorsque la concentration initiale du métal passe de 20 mg/l à 100 mg/l et d'autre part cette quantité reste constante lorsque la concentration initiale en métal passe de 100 mg/l à 400 mg/l ceci correspondant à la saturation des sites de biosorption, expliquant la formation d'une monocouche. Les isothermes obtenues est semblable au type I d'après la classification de BET [103].

Les quantités maximales du cuivre biosorbé par la chitine préparée, le chitosane préparé, le chitosane commercial et le mélange chitosane-bentonite sont 20.96 mg/l, 44.15 mg/l, 47 mg/l et 54 mg/l respectivement ceci indique que le mélange chitosane-bentonite a une capacité

d'adsorption supérieure à celle de chitosane commercial, chitosane préparé et de chitine préparée.

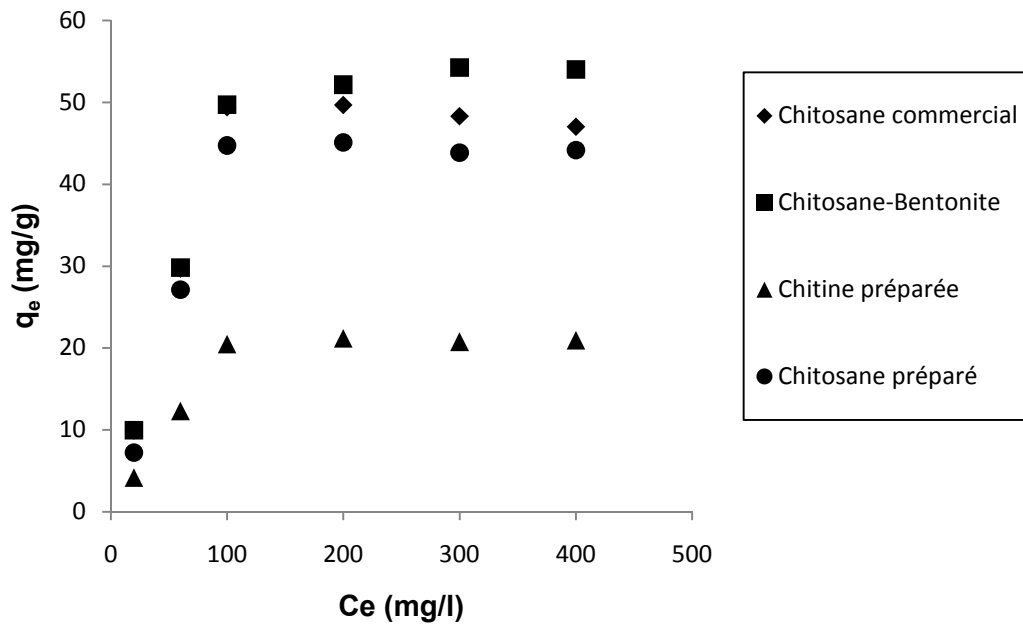


Figure 25: Isotherme de biosorption du cuivre par la chitine préparée, le chitosane préparé, le chitosane commercial, et le mélange chitosane-bentonite : $m/v = 2\text{g/l}$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

IV.2 Modélisation d'isotherme de biosorption du cuivre

Pour modéliser les données de biosorption de cuivre par les quatre biosorbants séparément tels que la chitine préparée, le chitosane préparé, le chitosane commercial et le mélange chitosane-bentonite, nous avons utilisé respectivement deux modèles, de Langmuir et de Freundlich.

IV.1.1 Modèle de Langmuir

Les essais de modélisation des isothermes de biosorption du cuivre par les quatre biosorbants par le modèle de Langmuir, ont été réalisés avec la forme linéarisée suivante : $C_e/q_e = f(C_e)$ de l'équation de Langmuir obtenues précédemment (3), et dont les résultats sont représentés sur la figure 26.

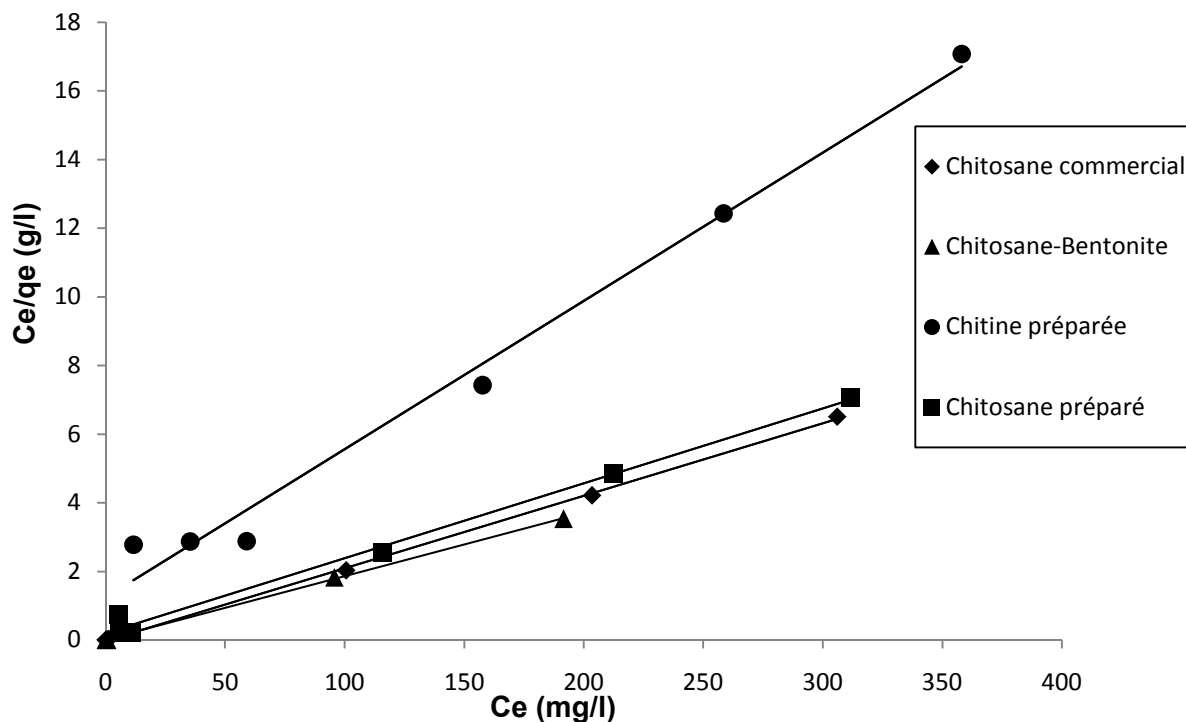


Figure 26 : Les essais de modélisation de l'isotherme de biosorption du cuivre par la chitine préparée, le chitosane préparé, le chitosane commercial, et le mélange chitosane-bentonite séparément, selon le modèle de Langmuir, $C_e/q_e = f(C_e)$.

Les paramètres de Langmuir q_m et b des quatre formes linéarisées de l'équation de Langmuir, sont présentés sur le tableau 4.

Tableau 4 : Paramètres de Langmuir obtenus des essais de modélisation des isothermes de biosorption de cuivre par la chitine préparée, le chitosane préparé, le chitosane commercial, et le mélange chitosane-bentonite séparément.

Le biosorbant	q_m (mg/g)	b (l/mg)	R^2
Chitine préparée	23.25	0.034	0.986
Chitosane préparé	47.61	0.102	0.993
Chitosane commercial	47.62	-1.105	0.999
Chitosane-Bentonite	55.55	1.63	0.999

Chapitre IV : Biosorption des métaux par les différents biosorbants

D'après le tableau 4, les coefficients de corrélation R^2 obtenus très élevés, nous pouvons dire que le modèle de Langmuir est adéquat pour une bonne description des isothermes de biosorption de cuivre par les quatre biosorbants séparément.

Les valeurs de q_m obtenus pour le chitosane commercial et le chitosane préparé sont presque les mêmes dans l'erreur expérimentale, donc notre biosorbant (chitosane préparé) est semblable au chitosane commercial.

Nous remarquons aussi que la quantité maximale pour le mélange chitosane-bentonite est supérieure à celle de chitosane commercial, chitosane préparé et de chitine préparée.

La capacité du chitosane à adsorber des cations métalliques peut être attribuée aux facteurs suivants [106] :

- Le caractère hydrophile du chitosane et le grand nombre de groupements hydroxyles;
- L'activité et le grand nombre de groupements amines;
- La structure flexible de la chaîne de chitosane lui permet d'avoir des configurations qui favorisent la formation des complexes avec les cations métalliques.

Mais pour la chitine il y a le groupement amide et ainsi manifeste une capacité de fixation des métaux lourds moins que la capacité de chitosane.

Le mélange chitosane-bentonite donne de meilleurs résultats que dans le cas où le chitosane seul, ceci conduit à conclure qu'il y a un effet de synergie entre le chitosane et la bentonite.

Cette différence des taux d'enlèvement est peut être due au phénomène de diffusion des cations métalliques dans les particules du chitosane seul. En effet, le chitosane seul est sous forme de particules solides, mais combiné à la bentonite, il est solubilisé.

Donc, le biosorbant chitosane-bentonite est meilleur que celle de chitosane et de chitine pour adsorber le métal.

IV.1.2 Modèle de Freundlich

Rappelons la forme linéarisée du modèle de Freundlich vue précédemment de l'équation (4):

$$\mathbf{Ln\ q_e = Ln\ k + n\ Ln\ C_e}$$

Les essais de modélisation des isothermes de biosorption de cuivre par les quatre biosorbants par le modèle de Freundlich sont représentés sur la figure 27 et dont les paramètres sont représentés dans le tableau 5.

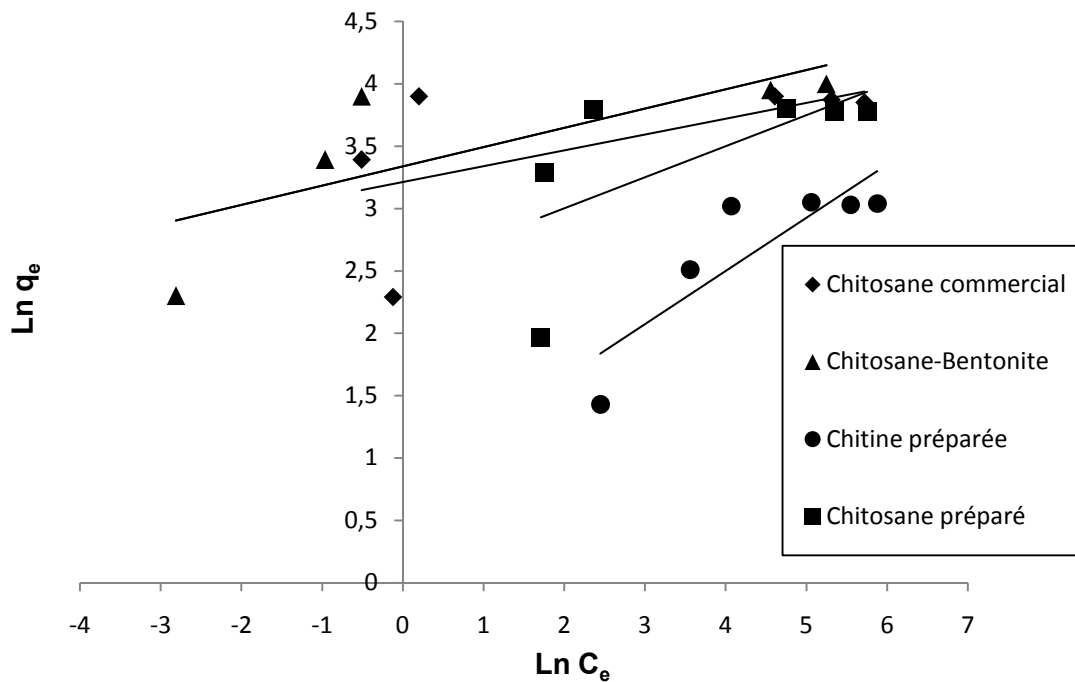


Figure 27 : Les essais de modélisation de l'isotherme de biosorption du cuivre par la chitine préparée, chitosane préparé, chitosane commercial et le mélange chitosane-bentonite, selon le modèle de Freundlich, $\text{Ln } q_e = f(\text{Ln } C_e)$.

Tableau 5 : Paramètres de Freundlich obtenus des essais de modélisation des isothermes de biosorption de cuivre par la chitine préparée, chitosane préparé, chitosane commercial et le mélange chitosane-bentonite séparément.

Le biosorbant	n	K	R ²
Chitine préparée	0.426	2.21	0.741
Chitosane préparé	0.248	12.20	0.408
Chitosane commercial	0.127	24.8	0.346
Chitosane-Bentonite	0.154	28.13	0.590

Le coefficient de corrélation obtenu n'est pas apparemment le même pour tous les biosorbants. Le modèle de Freundlich n'est pas adéquat pour la description des isothermes de biosorption du cuivre par les quatre biosorbants séparément.

V. Conclusion

- La biosorption des métaux étudiés par la chitine et le chitosane varie dans le même ordre : Cu (II) > Cd (II) > Zn (II) et les quantités biosorbé à l'équilibre par le chitosane sont supérieures à celle de chitine.
- La quantité du cuivre fixé par le chitosane préparé et par le chitosane commercial est pratiquement identique.
- Le mélange chitosane-bentonite a une capacité d'adsorption du cuivre supérieure à celle de chitosane et de la chitine.

VI. Application sur l'eau usée de Ghazaouet

VI.1 Cinétiques de biosorption du zinc, cadmium et cuivre dans l'eau usée par la chitine préparée

Nous avons déterminé les cinétiques de biosorption de l'eau usée concentrée en zinc 100 mg/l et des concentrations faibles en cadmium et en cuivre 2.12 mg/l et 1.32 mg/l respectivement par la chitine dans les mêmes conditions opératoires que précédemment.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 28, montrent que les courbes obtenues ont la même allure caractérisée par une phase de biosorption rapide dès les premières minutes de contact solution-chitine, suivie d'une stabilisation. Le temps nécessaire pour atteindre ce dernier est d'environ 4 heures pour le zinc (4.45 mg/g), 2 heures pour le cadmium (0.57 mg/g) et 1.5 heures pour le cuivre (0.27 mg/g).

A partir de ces courbes nous constatons que la quantité de zinc biosorbé à partir de l'eau usée est inférieure à celle biosorbé à partir de la solution métallique en zinc seul. Ceci peut être expliqué par le fait que les métaux lourds présents dans l'eau usée tels le zinc, le cadmium, le cuivre et autres peuvent exercer entre eux une action compétitive, et que la compétition joue en faveur de l'élément qui possède la meilleure affinité pour la chitine. Cependant, il est impossible de comparer les quantités de cuivre et de cadmium fixés car leurs concentrations dans l'eau usée sont très faibles.

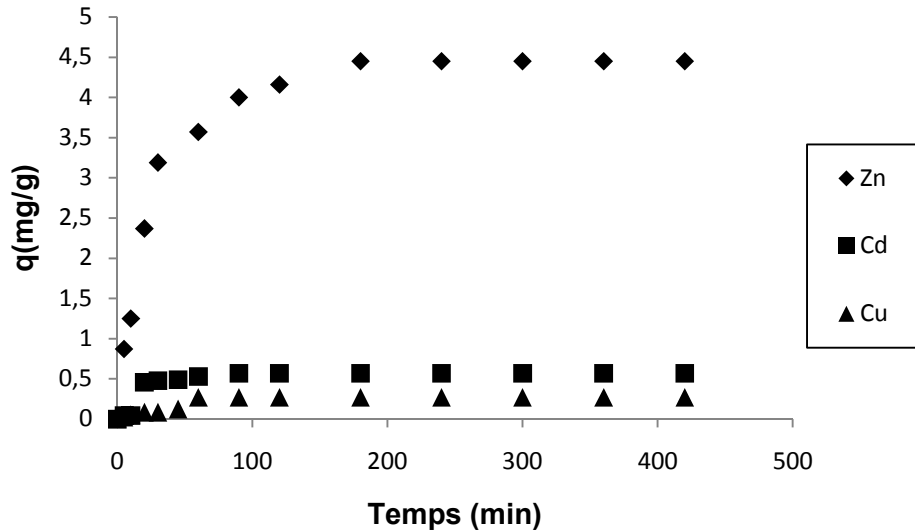


Figure 28 : Cinétiques de biosorption du zinc, cadmium et cuivre dans l'eau usée par la chitine préparée : $C_0 = 100$ mg/l du Zn, $C_0 = 2.12$ mg/l du Cd et $C_0 = 1.32$ mg/l du Cu.

VI.2 Cinétiques de biosorption du zinc, cadmium et cuivre dans l'eau usée par le chitosane préparé

Nous avons déterminé les cinétiques de biosorption dans l'eau usée concentrée en zinc 100 mg/l et des concentrations faibles en cadmium et en cuivre 2.12 mg/l et 1.32 mg/l par le chitosane préparé dans les mêmes conditions opératoires précédentes

Les résultats obtenus sont représentés sur figure 29, montrent que les courbes obtenues ont la même allure caractérisée par une phase de biosorption rapide dès les premières minutes de contact solution-chitosane, suivie d'une stabilisation. Le temps nécessaire pour atteindre d'environ 3 heures pour le zinc (14 mg/g), 2 heures pour le cadmium (0.80 mg/g) et 1.5 heures pour le cuivre (0.57 mg/g).

Les quantités de zinc, de cuivre et de cadmium biosorbés par le chitosane sont supérieures à celles biosorbés par la chitine.

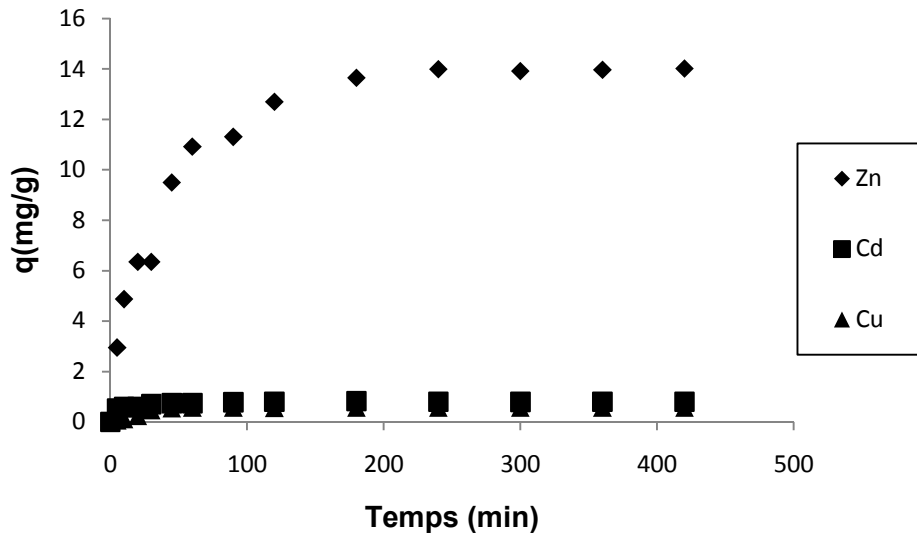


Figure 29 : Cinétiques de biosorption du zinc, cadmium et cuivre dans l'eau usée par le chitosane préparé : $C_0 = 100$ mg/l du Zn, $C_0 = 2.12$ mg/l du Cd et $C_0 = 1.32$ mg/l du Cu.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif principal de notre travail, est de valoriser des sous-produits marins (carapaces de crustacées) pour former un biopolymère tels la chitine, le chitosane qui est extrait de la chitine et le mélange chitosane- bentonite et ceci en vue de les utiliser comme supports naturels de fixation des métaux contenus dans les rejets issus de l'industrie.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de divers paramètres liés, au milieu réactionnel, au métal et au biosorbant sur la cinétique de biosorption. Ensuite nous avons adopté les paramètres optimaux pour éliminer les trois métaux à savoir le cuivre, le zinc et le cadmium contenus dans l'eau de rejet de l'usine ALZINC de Ghazaouet (Tlemcen).

La biosorption du zinc en solution par la chitine obtenue à partir de la carapace de crevettes est influencée par divers paramètres. Les meilleurs rendements d'élimination de l'ion de Zn (II) ont été obtenus pour une température de 25 °C, et une vitesse d'agitation moyenne bien déterminée. Une augmentation dans, la concentration initiale en zinc et la masse de chitine utilisée favorisent la biosorption sur zinc.

La biosorption du zinc par la chitine est influencée par le pH initial de la solution. Ainsi pour des pH acides, la compétition entre les protons et l'ion métallique réduit les performances de biosorption de la chitine, alors qu'une augmentation dans sa valeur jusqu' à 7, améliore considérablement la capacité de biosorption du zinc.

L'isotherme de biosorption du zinc par la chitine, est décrite de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir dans tout le domaine de concentration étudié, alors que le modèle de Freundlich ne l'est que pour le domaine de faibles concentrations. La capacité maximale de biosorption est environ 5.86 mg/g.

Les études cinétiques et d'équilibre de biosorption du zinc, cadmium et cuivre, pris séparément, par la chitine ont montré que cette dernière a plus d'affinité pour le cuivre que le cadmium ou le zinc. L'ordre d'affinité en capacité maximale de biosorption est comme suit : Cu (II) > Cd (II) > Zn (II).

Le chitosane obtenu par la désacétylation de la chitine avec un degré de désacétylation appréciable, a montré une grande efficacité dans l'élimination du zinc, du cadmium et de cuivre. La biosorption des métaux étudiés par le chitosane varie dans l'ordre suivant:

Cu (II) > Cd (II) > Zn (II). Nous remarquons que les quantités biosorbées des métaux étudiés par le chitosane sont supérieures à celle par la chitine.

Nous avons étudié séparément les isothermes de biosorption du cuivre par, la chitine préparée, le chitosane préparé, le chitosane commercial, et le mélange chitosane-bentonite. Ainsi nous

Conclusion générale et perspectives

avons constaté que la quantité maximale de cuivre fixé sur les quatre biosorbants cités est respectivement de 23.25 mg/g, 47.61 mg/g, 47.62 mg/g et 55.55 mg/g. Donc, l'utilisation combinée du chitosane et de la bentonite induit une synergie notable dans l'élimination des cations métalliques, et donne un meilleur taux d'élimination.

Enfin, nous avons étudié les cinétiques de biosorption du zinc du cadmium et du cuivre dans l'eau usée par la chitine et le chitosane. Nous avons observé que la quantité maximale de zinc fixé par la chitine et le chitosane dans l'eau usée est inférieure à celle dans la solution métallique en zinc seul. Cependant pour le cuivre et le cadmium, nous n'avons pas pu faire la comparaison vues les faibles concentrations de ces derniers dans l'eau usée.

A partir des résultats que nous avons obtenu, nous pouvons préconiser que le mélange chitosane-bentonite présente une plus grande aptitude à fixer les métaux lourds contenus dans les effluents par rapport au chitosane seul et à la bentonite seul, ceci peut être dû à l'existence d'un effet de synergie entre les deux biosorbants.

Ce mémoire ouvre des perspectives intéressantes en termes de confirmation de nos résultats expérimentaux, d'étude d'autres méthodes de biosorption, de caractérisations physico-chimiques du chitosane et du mélange chitosane-bentonite, et enfin d'applications de ces biopolymères dans d'autres domaines autre que la dépollution.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **Ilhan U**, Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosane. *Dyes and Pigments*, 70 (2006) 76-83.
- [2] **Liu H., Fang HHP**, Characterization of electrostatic binding sites of extracellular polymers by linear programming analysis of titration data. *Biotechnology and Bioengineering*, 80 (2002) 806-11.
- [3] **Gérard M**, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Sénateur France 2001.
- [4] **Di Benedetto M**, Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, métaux lourds, Axe " Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne, (1997).
- [5] **Fourest E**. Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés. Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble, France, 1993.
- [6] **Nieboer E. and Richardson D.H.S**, The replacement of the non descript term « heavy metal » by a biologically and chemically significant classification of metal ions, *Environ. Pollut*, 1 (1980) (serie B) 3-26.
- [7] **Diard P**, Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration. Mise en œuvre d'un procédé de biosorption à contre-courant, Thèse de doctorat de l'INSA Lyon, France, (1996).
- [8] **Mirghffari N.**, Décontamination des solutions contenant des métaux lourds par des déchets forestiers ou agricoles, Thèse de doctorat de l'INP. Lorraine, France (1998).
- [9] **Crine M**, Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. *Turbune de l'eau*, N°. 561 (1993) 3-19.
- [10] **Geldmacher-von Mallinckrodt M**, Acute metal toxicity in humans, In: *Metals and their compounds in the environment*, Edit Merian E., VCH, Weinheim, Germany, (1991) 481-489.
- [11] **Morgan J. J. and Stumm W**, *Chemical process in the environnement*, Edit Merian E, VCH, Weinheim, Germany, (1991) 67-103.
- [12] **Sanders B. M Jenkins K. D; Sunda W. G and Costlow J. D**, Free cupric ion activity in sea water : effects on methallothionein and growth in crab larvae, *science*, N°.222 (1983) 53-55.
- [13] **Stoeppler M**, Cadmium, in *metals and their compounds in the environment*, Edité par Merian E, VCH Weinheim, Germany, (1991) 803-852.

Références bibliographiques

- [14] **Gaughofer J. and Bianchi V**, Chromium, in metals and their compounds in the environment, Edited by Merian E, VCH Weinheim, Germany, (1991) 853-878.
- [15] **Kieffer F**, Metals as essential trace elements for plants, animals and humans, In : Metals and their compound in the environment, Edité par Merian E, VCH Weinheim, Germany, (1991) 481-489.
- [16] **Ewers U. and Schlipkoter H. W**, Chronic toxicity of metals and metals compounds in: metals and their compounds in the environment, Edit. Merian E, VCH, Weinheim, (1991) 591-604.
- [17] **Chalal H**, Pollution par les effluents liquides et les déchets. Plan d'action national pour l'environnement. Rapport phase I (Bilan et analyse), juillet, (1997).
- [18] **Souiki M**, Rapport sur la situation de l'environnement dans la wilaya de Tlemcen Janvier, 1995.
- [19] Rapport de Greenpeace « Le retour de Greenpeace en Algérie », (1991).
- [20] Direct exécutif N°93-160 Du 10 Juillet 1993 règlement les rejets effluent liquides industriels.
- [21] **Iddir F**, Contribution à l'étude de bentonite de Mostaganem et échange des cations Cu (II) et Zn (II). Thèse de Magister ENP Alger, (1983).
- [22] **Gras A et Arribet G**, Initiation à la chimie moderne. Edition Eugène Belin, 1966.
- [23] **Bibliane L**, production en masse du champignon filamenteux *Rhizopus arrhizus* et études des capacités de biosorption du Mycelium à l'égard du cadmium. Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble 1, France, (1990).
- [24] **Djouadi F**, Essai d'adsorption du cadmium par des bentonites Algériennes. Mémoire d'ingénieure d'état U.S.T.H.B Alger, (1992).
- [25] **Baboch H. and Stotsky G**, Effects of cadmium on the biota, influence of environmental factors, Adv. Appl. Microbiol, 23 (1978) 55-117.
- [26] **Trevors J.T., Ctratton G.W. and Gadd G.M**, Cadmium transport, resistance, and toxicity in bacteria, algae, and fungi, Can. J. Microbiol, 32 (1986) 447-464.
- [27] **A.K. Meena, K. Kadirvelu, G.K. Mishra, C. Rajagopal, P.N. Nagar**, Adsorptive removal of heavy metals from aqueous solution by treated sawdust (*Acacia arabica*), J. Hazard. Mater. 150 (2008) 604–611.
- [28] **Sautel G., Roulph C. et le cloirc P**, Biofixation du cadmium par la bactérie *pseudomonas putida*. Résepts progrès en génie des procédés, 5 (15) (1991) 203-208

Références bibliographiques

- [29] **Diard P**, Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration. Mise en œuvre d'un procédé de Biosorption à contre-courant .Thèse de Doctorat de l'INSA Lyon, France, (1996).
- [30] **Budries N**, Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne. Thèse de Magister ENP Alger, (1997).
- [31] Memento technique de l'eau. Neuvième édition Tomel, (1989).
- [32] **Azzoug S**. Dialyse de donneur de solution contenant du cuivre et de l'argent l'application à la séparation CULL/AG. Thèse de Magister U.S.T.H.B Alger, (1995).
- [33] **Goudeau J.C**, Valorisation énergétique de la biomasse traitements thermiques perspectives et limites. 2^{ème} Séminaire National sur la chimie Université d'Oran 18-20 Novembre, (1985) Recueil des séminaires.
- [34] **Benaissa H., Ozil P, Caire J.P Delachaume J.C**, Essai de récupération du cuivre en solution sur un matériau biosorbant à l'état brut. Actes du 3^{ème} colloque franco-Maghrébin de catalyse Rabat Mai, (1994).
- [35] **Benaissa H. Benguella B**, Essai de modélisation de l'équilibre de Biosorption du cadmium en solution par la chitine. Deuxième colloque de Génie Chimique. Boumerdes 23-24 Février, (1999).
- [36] **K. Kadirvelu, J. Goel, C. Rajagopal**, Sorption of lead, mercury and cadmium ions in multi-component system using carbon aerogel as adsorbent, J. Hazard. Mater. 153 (2008) 502–507.
- [37] **Mullen M.D , Wolf D.C , Ferris F.G Beveridge T.J Flemming C.A and Bailey G.W**, Bacterial sorption of heavy metals. Applied and environmental Microbiology, 55 (1989) 3143-3149.
- [38] **Norberg A.B and persson H**, Accumulation of heavy metal ions by zoogloea ramigera. Biotechnol .Bioeng 23 (1984) 239-246.
- [39] **Brady D, Letebele B, Duncan J R and rose PD**, Bioaccumulation of heavy metals by scenedesmus, Selenastrum and chlorella algae Water,20 (1994) 213-218.
- [40] **Brierley C.L**, Biomediation of metal-contaminated surface and ground waters. Geomicrobiol .J, 8 (1991) 201-223.
- [41] **Guibal E., Roulph Ch**, Fixation de l'uranium par un champignon filamenteux : Application au traitement d'effluents faiblement chargés. Journal Français d'Hydrologie , 21 (1990) 229-240.

Références bibliographiques

- [42] **Laribi S., J. M. Feureau, J. L. Grossiord, and N. Kbir-Ariguib**, Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays, *Rheol. Acta* 44 (2005) 262–269
- [43] **No HK, Meyers SP**, Preparation and characterization of chitin and chitosan (A review). *J Aquatic Food Product Technol*, 4 (1995) 27-52.
- [44] **Jaouen D**, Chitine, Chitosane et Dérivés. PhD Thèse en pharmacie, Université d'Angers, Angers (France), (1994).
- [45] **Muzzarelli, R.A.A.** Chitin; Pergamom : Oxford, (1977).
- [46] **Peter M.G**, Chitin and chitosan from animal sources. *Biopolym*, 6 (2002) 481-574.
- [47] **Roberts GAF**, Chitin Chemistry, Macmillan, London, (1992).
- [48] **Tolaimate A., Desbrieres J., Rhazi M., Alagui A**, Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical property. *polym.*, 44 (2003) 7939-7952.
- [49] **Shahidi F and Abuzaytoun, R**, Chitin, chitosan, and co-products: chemistry, productions, applications, and health effects. *Adv. Food Nutr. Res*, 49 (2005) 93-135.
- [50] **Shahidi F., J.K.V. Arachi and Y.J. Jeon**, Food applications of chitin and chitosan. *Trends Food Sci. Tech.*, 10 (1999) 37-51.
- [51] **R. Vieira, E. Guibal, E.A. Silva, M. Beppu**, Adsorption and desorption of binary mixtures of copper and mercury ions on natural and crosslinked chitosan membranes, *Adsorption* 13 (2007) 603–611.
- [52] **Tolaimate A., J. Desbrieres, M. Rhazi and A. Alagui**, Contribution to the preparation of chitin and chitosan with controlled physico-chemical properties. *Polym*, 44 (2003) 7939-7952.
- [53] **K. Kurita**, Chitin and chitosan: functional biopolymers from marine crustaceans, *Mar. Biotechnol.* 8 (2006) 203–226.
- [54] **A.L. Debbaudt, M.L. Ferreira, M.E. Gschaider**, Theoretical and experimental study of M2 adsorption on biopolymers III, Comparative kinetic pattern of Pb, Hg and Cd. *Carbohydrate Polymers* 56 (2004) 321–332.
- [55] **Muzzarelli R.A.A., Tubertini O**, Chitin and chitosan as chromatographic supports and adsorbents for collection of metal ions from organic and aqueous solutions and sea-water. *Talanta*, 16 (1969) 1571-1577.
- [56] **Gonzalez-Davila M., Santana-Casino J-M., Millero F.J**, The adsorption of Cd (II) and Pb (II) to chitin in sea water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 137 (1990) 102-110.

Références bibliographiques

- [57] **F. Renault, B. Sancey, P.M. Badot, G. Crini**, Chitosan for coagulation/flocculation processes-an eco-friendly approach, *Eur. Polym. J.* 45 (2009) 1337–1348.
- [58] **G. Crini, P.M. Badot**, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*, PUFC Press, Besançon, France, (2007).
- [59] **G. Akkaya, I. Uzun, F. Guzel**, Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitin, *Dyes Pigments* 73 (2007) 168.
- [60] **Baldwin E.A., Nisperos-carriedo M.O, and Baker R.A**, Use of edible coating to preserve quality of lightly (and slightly) processed products. *Food Science and Nutrition*, 35 (6) (1995) 509-523.
- [61] **Roberts G.A.F**, Structure of chitin and chitosan. In: *Chitin chemistry*, edited by G.A.F. Roberts, Mac Millan Press, Houndmills. (1992) 1-53.
- [62] **Caroline C., Rachel A et Marguerite R**, Synthèse et étude d'hydrogels thermosensibles obtenus par modification chimique contrôlée du chitosane. *L'actualité chimique* N° 294–février, (2006).
- [63] **Jalal Zohuriaan-Mehr M**, Advances in Chitin and Chitosan Modification through Graft Copolymerization, *Iranian Polymer Journal* 14 (3) (2005) 235-265.
- [64] **H.K.NO, K.S. Lee, S.R. Meyers**, Correlation between physicochemical characteristics and binding capacities of chitosan products. *JFS: Journal of Food science – Vol.65, N° 7*, (2000).
- [65] **Nugraha E**, Développement de films biodégradables à base de chitosane: Etudes du mélange chitosane/PLA, de la plastification et de la compatibilisation. Thèse de doctorat, Université de Reims, juin (2006).
- [66] **Gyliene O , Nivinskiene O , Vengris T**, Sorption of tartrate, citrate, and EDTA onto chitosan and its regeneration applying electrolysis, *Carbohydr. Res.* 343 (2008) 1324–1332.
- [67] **Park RD, Cho YY, La, YG, Kim CS**, Application of chitosan as an adsorbent of dyes in wastewater from dyeworks. *Agric Chem Biotechnol*, 38 (1995) 452-454.
- [68] **Yang T.c. et Zall R.R**, Absorption of Metals by Natural Polymers Generated from Seafood Processing Wastes. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 23 (1984) 168-172.
- [69] **Jansson-Charrier E. Guibal J. Roussy B. Delanghe et Cloirec P**, Vanadium (IV) Sorption by Chitosan : Kinetics and Equilibrium. *Water Research*, 30 (1995) 465-475.
- [70] **Lasko, C. L. et M. P. Hurst**, An Investigation into the Use of Chitosan for the Removal of Soluble Silver from Industrial Wastewater. *Environmental/ Science and Techn%gy*, 33 (1999) 3622-3626.

Références bibliographiques

- [71] **Juang, R. S. et H. J. Shao**, Effect of pH on Competitive Adsorption of Cu (II), Ni (II), and Zn (II) from Water onto Chitosan Beads. *Adsorption*, 8 (2002) 71-78.
- [72] **Jalal Zohuriaan-Mehr M**, Advances in Chitin and Chitosan Modification through Graft Copolymerization, *Iranian Polymer Journal* 14 (3) (2005) 235-265.
- [73] **Chatelet C., Damour O and Domard A**, Influence of the degree of acetylation on some Biological properties of chitosan Films. *Biomater.* 22 (2001) 261-268.
- [74] **Brugnerotto J., Lizardi J., Goycoolea F.M., Argüelles-Monal W., Desbières J and Rinaudo M**, An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polym*, 42 (2001) 3569-3580.
- [75] **Kasaai M. R., Arul J, Chin S. L. and Charlet G**, The use of intense femtosecond laser pulses for the fragmentation of chitosan. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 120 (1999) 201-205.
- [76] **Heux L., Brugnerotto J., Desbrieres J., Versali M.F. and Rinaudo M**, Solid state NMR for determination of degree of acetylation of chitin and chitosan. *Biomacromol*, 1 (2000) 746-751.
- [77] **Maghami G. G., and Roberts G. A. F.**, Evaluation of the viscometric constants for chitosan. *Die Makromolekulare Chemie*, 189 (1) (1988) 195-200.
- [78] **Chen R.H., Chang J. R. and Shyur, J. S.**, Effects of ultrasonic conditions and storage in acidic solutions on changes in molecular weight and polydispersity of treated chitosan. *Carbohydr. Res*, 299 (1997) 287-294.
- [79] **Yang B.Y. and Montgomery R**, Degree of acetylation of heteropolysaccharides. *Carbohydr. Res*, 323 (2000) 156-162.
- [80] **Rinaudo M., G. Pavlov and J. Desbrieres**, Influenced of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan. *Polym.* 40 (1999)7029-7032.
- [81] **Khan T. A., Peh K. K**, Mechanical bioadhesive strength and biological evaluation of chitosan films for wound dressing. *Journal of Pharmaceutical and Pharmaceutical Science*, 3(3), H. S. (2000) 3003–3371.
- [82] **Rinaudo. M, Milas M and Pham Le Dung**, Characterisation of chitosan. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion. *Int. J. Biol. Macromol* ,15 (1993) October.
- [83] **Peter M.G**, Applications and environmental aspects of chitin and chitosan. *J.M.S.-Pure Appl. Chem*,A32 (1995) 629-640.

Références bibliographiques

- [84] **Wang W. and D. Xu**, Viscosity and flow properties of concentrated solutions of chitosan with different degree of deacetylation, *Int. J. Biol. Macromol*, 16 (3) (1994) 149-152.
- [85] **Pejic B, Vukcevic M, Kostic M, Skundric P**, Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by short hemp fibers: effect of chemical composition, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 146–153.
- [86] **Berth, G., H. Dautzenberg et M. G. Peter**, Physico-chemical characterization of chitosans varying in degree of acetylation. *Carbohydrate Polymers*, 36 (1998) 205-218.
- [87] **Zemmouri H**, Utilisation du chitosane comme agent flocculant dans le traitement des eaux usées. Thèse de Magister, Laboratoire de Biotechnologie Environnementale et Génie des procédés, Ecole nationale polytechnique, Alger (2008).
- [88] **M.L Duarte, M.C. Ferreira, M.R. Marvao, Joao Rocha**, An optimised method to determine the degree of acetylation of chitin and chitosane by FTIR spectroscopy. *International Journal of Biological Macromolecules* 31 (2002) 1-8.
- [89] **Li J-M, Meng X-G, Hu C-W, Du J**, *Bioresour Technol* (2009);100:1168.
- [90] **Ayer B, Elvan Y, Nesrin H**, Evaluation of chitosan as potential medical iron (III) ion adsorbent, *Turk J Med Sci* 30 (2000) 341-348.
- [91] **Grégorio C, Pierre-Marie B**, Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies, *Prog. Polym. Sci.* (2007).
- [92] **No, H.K. and Meyers, S.P**, Preparation and characterization of chitin and chitosan a review), *J. Aquatic Food Prod. Tech*, 4 (1995) 27-52.
- [93] **Morlot M**, Aspect analytique du plomb dans l'environnement. Editions Lvoisie, (1996).
- [94] **Otero M, Rozada F, Morán A, Calvo L.F, García A.I**, Removal of heavy metals from aqueous solution by sewage sludge based sorbents: competitive effects, *Desalination* 239 (2009) 46–57.
- [95] **Zaouarr K., Chegrouche S**, Méthode d'analyses des métaux lourds contenus dans un résidu industriel. Actes de la troisième conférence Maghrébin de Génie de Procédés Tome 2 : Environnement. Tamanrasset (Algérie), 10-13 Mai, (1998).
- [96] **Samuels R. J.**, Solid state characterization of the structure of chitosan films. *Journal of Polymer Sciences*, 19 (1981) 1081–1105.
- [97] **Benaissa H., Benguella B**, Kinetic study of the cadmium biosorption from aqueous solution by chitin. Fourth International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries. Istanbul-Turky 23-25 Septembre,(1998).

Références bibliographiques

- [98] **Duglas Way J., Gregory L. and Tzu-Yang H**, Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from waste. *Eng. Chem. Res.*, 32 (1993) 2170-2178.
- [99] **Benaissa H**, Biosorption du cuivre par la chitine. Rapport CNRS, France, (1989).
- [100] **Benguella B**, Elimination du cadmium en solution aqueuse par un matériau biosorbant : la chitine. Thèse de Magister de L'Université Abou-Bekr BELKAID de Tlemcen, (1999).
- [101] **Z.B. Wu, W.M. Ni, B.H. Guan**, Application of chitosan as flocculant for coprecipitation of Mn(II) and suspended solids from dual-alkali FGD regenerating process, *J. Hazard. Mater.* 152 (2) (2008) 757-764.
- [102] **De Rome L., Gadd G.M**, Copper adsorption *Rhizopus arrhizus*, *Cladosporium resinae* and *Penicillium italicum*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 26 (1987)84-90.
- [103] **Brunaur S., Emmet P.H., Teller E**. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-319.
- [104] **Langmuir L**, The adsorption of gass, mica and platinum. *J. Am Chem. Soc.*, 40 (1918) 1361.
- [105] **Freundlich H**, *Colloid and capillary chemistry*. Methuen. London. 883, (1926).
- [106] **Ngah, W. S. W. et I. M. Isa**. Comparison Study of Copper Ion Adsorption on Chitosan, Dowex A-1, and Zerolit 225. *Journal of Applied Polymer Science*, 67 (1998) 1067-1070.

ANNEXES

ANNEXE I

Préparation des solutions de concentration déterminée

Afin d'obtenir des solutions de concentration bien déterminée en ion métallique étudié : Zn^{2+} , Cd^{2+} ou Cu^{2+} , nous avons utilisé des sels hydratés:

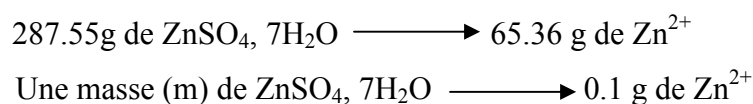
- $ZnSO_4, 7H_2O$: sa masse molaire est $M = 287.55$ g
- $Cd(NO_3)_2, 4H_2O$: sa masse molaire est $M = 308.49$ g
- $CuSO_4, 5H_2O$: sa masse molaire est $M = 249.68$ g

Comme exemple le protocole expérimental d'une concentration de 100 ppm en Zn^{2+} est décrit comme suit :

Connaissant les masses molaires de $ZnSO_4, 7H_2O$ ($M = 287.55$ g) et de Zn^{2+} ($M = 65.36$ g), nous avons la masse de sel nécessaire pour la préparation d'un litre de solution.

Dans une mole de $ZnSO_4, 7H_2O$ il y a une mole d'ion Zn^{2+} , c'est-à-dire dans 287.55 g de ce sel il y a 65.36 g de Zn^{2+} .

Alors pour préparer une solution de 100 ppm qui veut dire 100 mg/l donc 0.1 g/l on procède de manière suivante :



Après le calcul : $m = 0.44$ g.

Donc pour préparer un litre d'une solution de 100 ppm en Zn^{2+} , il faudra dissoudre 0.44 g de sel $ZnSO_4, 7H_2O$ dans une fiole d'un litre et on complète avec l'eau distillé jusqu'au trait jaugé tout en agitant.

Pour les autres concentrations en Zn^{2+} , nous avons suivi la même méthode que précédemment, mais en calculant chaque fois la masse du sel correspondante. En ce qui concerne les autres solutions en ions Cd^{2+} et Cu^{2+} , nous avons aussi choisi la même procédure que précédemment mais en utilisant le sel approprié et en calculant la masse du sel correspondante.

ANNEXE II

Potentiels normaux apparents des systemes oxydo-réducteurs : du zinc, cadmium et cuivre à différents formes en fonction du pH

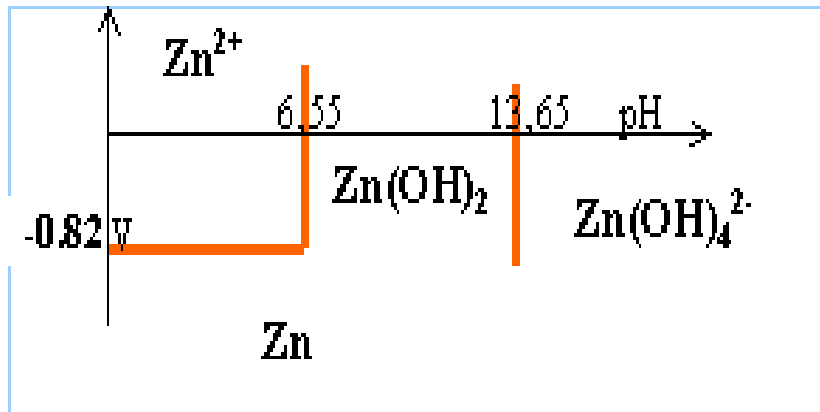


Diagramme E-pH du zinc

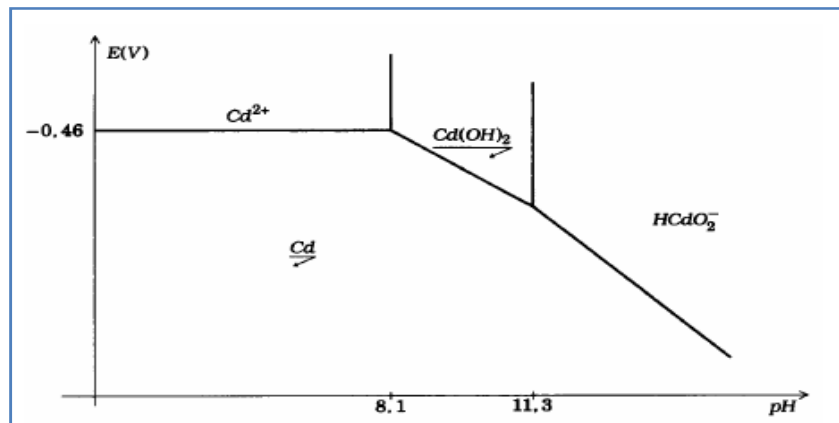


Diagramme E-pH du cadmium

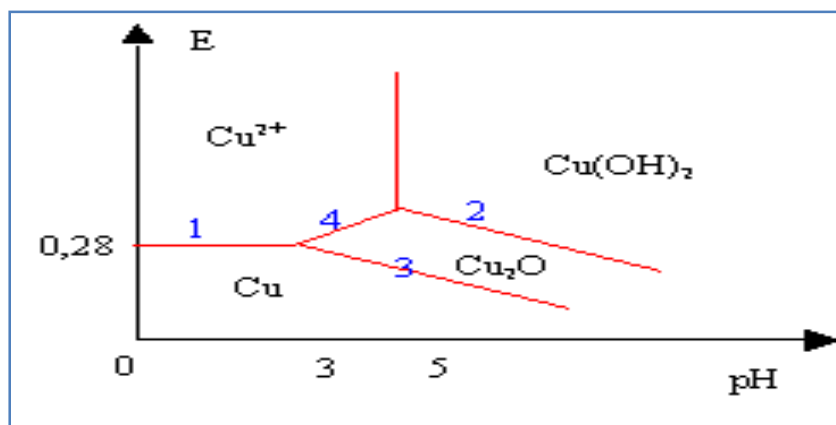


Diagramme E-pH du cuivre

ANNEXE III

Résultats expérimentaux

Tableau 1 : Cinétique de biosorption du zinc par la chitine à $T = 25\text{ C}^\circ$, $C_0=100\text{ mg/l}$

$m/v=2\text{g/l}$.

t (min)	0	5	10	20	30	45	60	90	120	180	240	300	360	420	1440
pH	5.50	5.65	5.80	5.89	5.93	5.92	5.95	5.96	5.94	5.96	5.97	5.98	5.98	5.98	5.98
q (mg/g)	0	0.89	1.24	2.72	3.02	3.60	3.97	4	4.50	4.85	5.01	5.01	5.35	5.35	5.35

Tableau 2: Evolution du pH d'une eau distillée exempte d'ions métalliques en présence de la chitine à $T = 25\text{ C}^\circ$, $C_0= 100\text{ mg/l}$, $m/v= 2\text{g/l}$.

t (min)	0	5	10	20	30	45	60	90	120	180	240	300	360	420	1440
pH	6	6.50	5.73	5.77	6.80	6.85	6.90	6.90	6.93	6.95	6.95	6.95	6.95	6.95	6.95

Tableau 3 : Cinétique de biosorption du zinc par la chitine à $T = 25\text{ C}^\circ$, $m/v =2\text{g/l}$: effet de la concentration initiale en zinc.

C_0 (mg/l)	t(min)	0	5	10	20	30	45	60	90	120	180	240	300	360	420	1440
20	pH	5.90	6.02	6.02	6.05	6.12	6.15	6.15	6.18	6.20	6.20	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25
	q (mg/g)	0	0.09	0.10	0.33	0.52	0.81	0.88	1.10	0.93	1.18	1.22	1.22	1.22	1.22	1.22
60	pH	5.85	5.96	6.01	6.03	6.03	6.06	6.06	6.09	6.12	6.12	6.15	6.15	6.15	6.15	6.15
	q (mg/g)	0	0.12	0.15	0.40	0.48	1	1.56	1.50	2.01	2.01	2.17	2.46	2.46	2.46	2.46
200	pH	5.78	5.98	6	6	6.02	6.02	6.02	6.09	6.10	6.10	6.10	6.10	6.10	6.10	6.10
	q (mg/g)	0	1.52	1.72	2.30	2.81	3.22	3.22	4.27	3.16	4.35	4.87	5	5.12	5.38	5.38
300	pH	5.52	5.74	5.83	5.87	5.93	5.97	5.90	6	6	6.02	6.02	6.07	6.07	6.07	6.07
	q (mg/g)	0	1.81	2.05	2.45	3.20	3.66	3.19	4.54	4.54	4	4.94	4.94	5.24	5.24	5.40
400	pH	5.50	5.63	5.71	5.77	5.83	5.90	5.95	5.81	5.98	6	6	6	6	6	6
	q (mg/g)	0	1.96	2.17	2.53	2.53	3.18	3.05	4.12	4.83	4.83	4.97	5.08	5.22	5.22	5.41

Annexes

Tableau 4: Cinétique de biosorption du zinc par la chitine à $T = 25\text{ C}^\circ$, $C_0 = 100\text{ mg/g}$:
effet de la masse de la chitine.

m(g)	t(min)	0	5	10	20	30	45	60	90	120	180	240	300	360	420	1440
0.1	pH	5.97	6.07	6.07	6.11	6.06	6.13	6.13	6.17	6.36	6.36	6.36	6.36	6.36	6.36	6.36
	q (mg/g)	0	0.52	0.55	1.20	1.34	1.81	2.01	2.01	2.15	2.15	2.15	2.15	2.15	2.15	2.15
0.3	pH	6	6.08	6.10	6.10	6.12	6.20	6.15	6.25	6.25	6.30	6.30	6.30	6.30	6.30	6.30
	q (mg/g)	0	0.81	0.93	0.8	1.55	1.22	2.35	2.01	2.87	3.46	3.46	3.46	3.46	3.46	3.46
1.2	pH	5.60	5.82	5.97	6	6	6.02	6.02	6	6.04	6.04	6.04	6.04	6.04	6.04	6.04
	q (mg/g)	0	0.98	1.50	2.72	3	3	2.54	4.8	4.81	5	3.38	4.85	5.03	5.38	5.38

Tableau 5 : Cinétique de biosorption du zinc par la chitine à $T = 25\text{ C}^\circ$, $C_0 = 100\text{ mg/l}$,
 $m/v = 2\text{ g/l}$ du pH initiale de la solution.

pH ₀	t(min)	0	5	10	20	30	45	60	90	120	180	240	300	360	420	1440
2	pH	2	2	2.01	2.04	2.04	2.04	2.06	2.09	2.17	2.20	2.21	2.21	2.21	2.21	2.21
	q (mg/g)	0	0.12	0.14	1.02	1.02	1.50	2	2.43	2.62	2.62	2.62	2.62	2.62	2.62	2.62
4	pH	4	4	4.50	5.21	5.23	5.23	5.20	5.29	5.29	5.31	5.32	5.32	5.32	5.32	5.32
	q (mg/g)	0	0.14	0.19	1.23	1.50	2.03	2.42	1.55	3.58	3.65	3.65	3.65	3.65	3.65	3.65
6	pH	7	6.80	6.55	6.47	6.45	6.45	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43
	q (mg/g)	0	0.14	0.14	1.81	2.12	2.12	2.46	3.19	3.27	3	5.08	5.08	5.08	5.08	5.08

Tableau 6: Cinétique de biosorption du zinc par la chitine à $T = 25\text{ C}^\circ$, $C_0 = 100\text{ mg/l}$,
 $m/v = 2\text{g/l}$: effet de la température.

T(C°)	t(min)	0	5	10	20	30	45	60	90	120	180	240	300	360	420	1440
10	pH	5.66	5.70	5.70	5.73	5.78	5.85	5.90	5.90	5.95	6	6	6	6	6	6
	q (mg/g)	0	0.89	1.17	1.78	1	1.88	2.07	2.07	2.52	2.89	3.12	3.12	3.12	3.12	3.12
20	pH	5.43	5.45	5.48	5.60	5.60	5.69	5.70	5.76	5.80	5.78	5.81	5.81	5.81	5.81	5.81
	q (mg/g)	0	1.50	1.52	1.95	2.05	2.03	2.35	2.26	3.26	3.51	4	4.80	4.80	4.80	4.80
30	pH	5.28	5.31	5.31	5.40	5.38	5.25	5.30	5.34	5.37	5.37	5.37	5.37	5.37	5.37	5.37
	q (mg/g)	0	0.95	1.03	1.90	1.55	1.93	0.83	2.07	2.42	2.42	3.19	4.08	4.27	5.39	5.39
40	pH	5	5.03	5.03	5	5.07	5.19	5.19	5.25	5.30	5.30	5.30	5.30	5.30	5.30	5.30
	q (mg/g)	0	0.54	1.21	1.21	1	1.87	2.15	2.15	2.79	3.12	3.88	3.88	3.88	3.88	3.88

Tableau 7: Cinétique de biosorption du zinc par la chitine à $T = 25\text{ C}^\circ$, $C_0 = 100\text{ mg/l}$,
 $m/v = 2\text{g/l}$: effet de la nature du sel de zinc.

Nature du sel	t(min)	0	5	10	20	30	45	60	90	120	180	240	300	360	420	1440
Chlorure	pH	5.54	5.54	5.58	5.63	5.78	5.80	5.86	5.87	5.87	5.95	5.95	5.95	5.95	5.95	5.95
	q (mg/g)	0	0.89	0.91	1.75	2.84	2.80	3.25	4	4.52	3.69	4.78	5.12	5.12	5.12	5.12
Acétate	pH	5.60	5.66	5.70	5.84	5.80	5.87	5.87	5.93	5.80	6	6.02	6.02	6.02	6.02	6.02
	q (mg/g)	0	0.80	0.85	1.82	1.05	2.93	2.93	4.27	4.88	4.15	5	5.17	5.30	5.30	5.30
Nitrate	pH	5.65	5.65	5.71	5.74	5.66	5.77	5.82	5.82	5.85	5.85	5.85	5.85	5.85	5.85	5.85
	q (mg/g)	0	0.93	0.93	1.22	1	2.24	3.94	4.36	4.36	4.13	4.86	5.18	5.45	5.45	5.45

Tableau 8 : Cinétique de biosorption du zinc par la chitine à $T = 25\text{ C}^\circ$, $C_0 = 100\text{ mg/l}$,
 $m/v = 2\text{g/l}$: effet de la vitesse de l'agitation.

La vitesse d'agitation	t(min)	0	5	10	20	30	45	60	90	120	180	240	300	360	420	1440
Sans d'agitation	pH	5.04	5.22	5.29	5.37	5.30	5.40	5.40	5.42	5.42	5.45	5.45	5.45	5.45	5.45	5.45
	q (mg/g)	0	0.05	0.08	1.32	1.32	2.01	1.98	2.23	2.66	3	3.51	3.51	3.51	3.51	3.51
Faible	pH	5.49	5.49	5.75	5.70	5.76	5.82	5.89	6	6	6.12	6.12	6.12	6.12	6.12	6.12
	q (mg/g)	0	0.12	0.12	0.57	1.49	1.67	1.67	1.92	3.90	4.18	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1
Elevé	pH	5.81	5.81	5.80	5.92	5.94	5.94	5.90	5.98	6	6	6	6	6	6	6
	q (mg/g)	0	0.91	0.83	0.93	1.05	1.07	1.07	1.17	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20

Tableau 9 : Equilibre de biosorption du zinc par la chitine à $T = 25\text{ C}^\circ$, $C_0 = 100\text{ mg/l}$,
 $m/v = 2\text{g/l}$.

C_0 (mg/l)	10	20	40	60	100	200	300	400
C_e (mg/l)	7.9	17.56	36.06	55.08	89.3	189.24	289.2	389.18
q_e (mg/g)	1.05	1.22	1.97	2.46	5.35	5.38	5.40	5.41

Tableau 10: Cinétique de biosorption du cadmium et le cuivre par la chitine à $T = 25\text{ C}^\circ$,
 $C_0 = 100\text{ mg/l}$, $m/v = 2\text{g/l}$.

Métal	t(min)	0	5	10	20	30	45	60	90	120	180	240	300	360	1440
Cuivre	pH	5.45	5.42	5.42	5.36	5.20	5.23	5.10	5.04	5.04	5.03	5.03	5.03	5.03	5.03
	q (mg/g)	0	6	8.70	10.1	10.3	14.2	15.33	15.33	17.21	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5
Cadmium	pH	5.70	5.85	5.87	5.90	5.92	5.85	5.96	5.98	6.05	6.05	6.05	6.05	6.05	6.05
	q (mg/g)	0	2.12	2.15	4.5	6.75	8.30	8.26	10.5	11	11.9	13.27	13.27	13.27	13.27

Tableau 11: Cinétique de biosorption du zinc, cadmium et le cuivre par le chitosane à

$T = 25\text{ C}^\circ$, $C_0 = 100\text{ mg/l}$, $m/v = 2\text{g/l}$.

Métal	t(min)	0	5	10	20	30	45	60	90	120	180	240	300	360	420
Zn	pH	5.93	5.97	5.95	6.08	6.17	6.21	6.18	6.19	6.29	6.32	6.32	6.32	6.32	6.32
	q (mg/g)	0	8.19	10.7	14.3	14	16.18	16	17.4	17.4	18.37	18.54	19.31	19.31	19.31
Cd	pH	5.82	5.96	6.07	6.10	6.18	6.18	6.18	6.20	6.20	6.20	6.20	6.20	6.20	6.20
	q (mg/g)	0	10.2	11.7	11.51	17.32	20.2	24.7	26.18	30.1	34	37.5	37.5	37.5	37.5
Cu	pH	5.33	5.31	5.30	5.25	5.22	5.19	5.12	5.12	5.06	5	5	5	5	5
	q (mg/g)	0	18.23	27.19	34.2	30	38.9	38.9	40.8	44.7	44.7	44.7	44.7	44.7	44.7

Tableau 12 : Cinétique de biosorption du cuivre par la chitosane commercial à $T = 25\text{ C}^\circ$,

$C_0 = 100\text{ mg/l}$, $m/v = 2\text{g/l}$.

t (min)	0	5	10	20	30	45	60	90	120	180	240	300	360	420	1440
pH	5.29	5.27	5.18	5.11	5.12	5.08	5.05	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02
q (mg/g)	0	17.9	29.12	37.5	37.5	42	45.13	49.4	49.4	49.4	49.4	49.4	49.4	49.4	49.4

Tableau 13 : Equilibre de biosorption du cuivre par la chitosane commercial à $T = 25\text{ C}^\circ$,

$m/v = 2\text{g/l}$, pendant 4 h.

C_0 (mg/l)	20	60	100	200	300	400
pH	5.12	5.08	5.08	4.81	4.60	4.48
C_e (mg/l)	0.12	0.60	1.23	100.7	203.4	306
q_e (mg/g)	9.94	29.7	49.4	49.65	48.3	47

Tableau 14 : Equilibre de biosorption du cuivre par la chitosane–bentonite à $T = 25\text{ C}^\circ$,

$m/v = 2\text{g/l}$, pendant 4 h.

C_0 (mg/l)	20	60	100	200	300	400
pH	4.47	4.52	4.94	4.81	4.87	4.83
C_e (mg/l)	0.06	0.38	0.60	95.7	191.54	292
q_e (mg/g)	9.97	29.81	49.7	52.15	54.23	54

Tableau 15 : Equilibre de biosorption du cuivre par la chitine à $T = 25\text{ C}^\circ$, $m/v = 2\text{g/l}$, pendant 4 h.

C_0 (mg/l)	20	60	100	200	300	400
pH	5.01	5.09	5.03	5.12	5.07	5.17
C_e (mg/l)	11.64	35.36	59	157.62	258.44	358.08
q_e (mg/g)	4.18	12.32	20.5	21.19	20.78	20.96

Tableau 16 : Equilibre de biosorption du cuivre par le chitosane préparé à $T = 25\text{ C}^\circ$, $m/v = 2\text{g/l}$, pendant 4 h.

C_0 (mg/l)	20	60	100	200	300	400
pH	5.11	5.08	5.19	5.14	5.10	5.12
C_e (mg/l)	5.54	5.80	10.6	115.66	212.34	311.7
q_e (mg/g)	7.23	27.1	44.7	45.07	43.83	44.15

Tableau 17: Traitement de l'eau usée par la chitine à $T = 25\text{ C}$, $C_0 = 100\text{ mg/l}$ du zinc, $C_0 = 2.12\text{ mg/l}$ du cadmium et $C_0 = 1.32\text{ mg/l}$.

	t(min)	0	5	10	20	30	45	60	90	120	180	240	300	360	420
Métal	pH	0.92	0.9	0.87	0.87	0.89	0.86	0.84	0.84	0.83	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81
Zn	q (mg/g)	0	0.87	1.25	2.37	2.37	3.19	3.14	3.57	4	4.16	4.45	4.43	4.45	4.45
Cd	q (mg/g)	0	0.045	0.045	0.46	0.48	0.49	0.53	0.53	0.56	0.50	0.57	0.57	0.57	0.57
Cu	q (mg/g)	0	0.025	0.055	0.085	0.085	0.125	0.18	0.25	0.27	0.24	0.26	0.27	0.27	0.27

Annexes

Tableau 18 : Traitement de l'eau usée par la chitosane à $T = 25\text{ C}^\circ$, $C_0 = 100\text{ mg/l}$ du zinc, $C_0 = 2.12\text{ mg/l}$ du cadmium et $C_0 = 1.32\text{ mg/l}$ du cuivre.

	t(min)	0	5	10	20	30	45	60	90	120	180	240	300	360	420
Métal	pH	0.98	0.95	0.97	0.91	0.91	0.89	0.89	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87
Zn	q (mg/g)	0	2.95	4.87	6.35	6.35	9.5	10.92	11.31	12.7	13.65	14	13.92	13.97	14.02
Cd	q (mg/g)	0	0.53	0.59	0.59	0.70	0.74	0.71	0.70	0.78	0.82	0.80	0.79	0.82	0.82
Cu	q (mg/g)	0	0.075	0.12	0.20	0.24	0.27	0.47	0.55	0.57	0.56	0.57	0.57	0.57	0.57

Résumé

Les effluents liquides industriels, contenant des métaux lourds, posent un sérieux problème pour l'environnement. Diverses études ont montré qu'une variété de matériaux d'origine biologique naturelle tels que la chitine, le chitosane et la bentonite à l'aptitude de fixer des quantités importantes de cations métalliques dans le traitement des eaux résiduaires. Le présent travail consiste à étudier l'influence de divers paramètres liés, au milieu réactionnel, au métal et au biosorbant sur la cinétique de biosorption à partir des solutions synthétiques, afin d'optimiser la biosorption des trois métaux à savoir le zinc, le cadmium et le cuivre, contenus dans l'eau usée de l'usine ALZINC de Ghazaouet. Dans un premier temps, nous avons procédé à la préparation des biosorbants, tels que la chitine extraite à partir des crustacées de crevettes, du chitosane obtenu par désacétylation de la chitine et enfin du mélange chitosane-bentonite. Les produits obtenus ont été analysés par des méthodes spectroscopiques. Ensuite, nous avons étudié la cinétique de biosorption des trois métaux par les biosorbants étudiés.

La biosorption des trois métaux étudiés par la chitine et le chitosane varie dans le même ordre :

$Cu(II) > Cd(II) > Zn(II)$ et les quantités de métal fixé à l'équilibre par le chitosane sont supérieures à celle de chitine. Le mélange chitosane-bentonite a montré une grande efficacité dans l'élimination du cuivre par rapport à la chitine et au chitosane.

Mots clés : biosorption, métaux lourds, chitine, chitosane, bentonite, pollution.

Abstract

The effluents liquidate industrial, containing heavy metals; pose a serious problem for the environment. Various studies showed that a variety of materials of natural biological origin such as chitin, chitosan and bentonite with the aptitude to fix significant quantities of metal cations in the waste water treatment. This work consists in study the influence of various parameters bound, with reactional medium, with metal and with biosorbant on the kinetics of biosorption starting from the synthetic solutions, in order to optimize the biosorption of three metals to knowing zinc, cadmium and copper, contained in the waste water of factory ALZINC of Ghazaouet. Initially, we have proceeded with the preparation of the biosorbants, such as the chitin extracted from crustacean from shrimps, of the chitosane obtained by desacetylation of chitin and finally of the chitosane-bentonite mixture. The products obtained were analyzed by spectroscopic methods. Then, we have studied the kinetics of biosorption of three metals by the studied biosorbants.

The biosorption of the three metals studied by chitin and the chitosane varies in the same order:

$Cu(II) > Cd(II) > Zn(II)$ and the quantities fixed at balance by the chitosane are higher than that of chitin. The chitosan-bentonite mixture showed a great effectiveness in the elimination of copper compared to chitin and chitosan.

Key words: biosorption, heavy metals, chitin, chitosan, bentonite, pollution.

ملخص

السوائل المنبعثة من المصانع تحتوي على المعادن الثقيلة، التي توضع مشكل هام للبيئة. لقد أظهرت دراسات مختلفة مجموعة متنوعة من المواد الطبيعية ذات المنشأ البيولوجي مثل الكيتين، الكيتوزان و البنتونيت التي لها قدرة على تثبيت كميات كبيرة من الشوارد المعدنية في معالجة المياه المرسبة. العمل الحالي هو دراسة تأثير مجموعة من العوامل مرتبطة، بوسط التفاعل، بالمعدن وبالممتص الحيوي على حركية الامتصاص الحيوي من قبل محاليل تركيبية، من أجل ضبط الامتصاص الحيوي الأمثل للمعادن الثلاثة من بينهم الزنك، الكاديوم والنحاس، الموجودين في الماء المرسب للمصنع الزنك في الغزوات. أولاً، قمنا بتحضير المواد الممتصة مثل الكيتين الذي يستخرج من قبل القشريات جمبري، الكيتوزان المتحصل عن طريقة الديزاسيتيلاسيون لمادة الكيتين وأخيراً الخليط كيتوزان - بنتونيت. النواتج المحصلة تلجأ إلى التحليل بطرق بالطيفية. بعد ذلك قمنا بدراسة حركية الامتصاص الحيوي للمعادن الثلاثة من قبل المواد الممتصة المدروسة.

الامتصاص الحيوي للمعادن الثلاثة المدروسة من قبل الكيتين و الكيتوزان لها نفس الترتيب $Zn(II) < Cd(II) < Cu(II)$ والكمية الممتصة عند التوازن من قبل الكيتوزان أكبر من الكيتين. الخليط كيتوزان- بنتونيت يبين أكبر فعالية في نزع النحاس مقارنة بالكيتين و الكيتوزان.

كلمات المفتاح : امتصاص الحيوي، معادن الثقيلة، كيتين، كيتوزان، بنتونيت، تلوث.