



Réf:...../UAMOB/F.SNV.ST/DEP.BIO/22

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME MASTER

Domaine: SNV      Filière: Sciences Biologiques

Spécialité: Biodiversité et environnement

Présenté par:

SAADI Dyhia & MENASRIA Imane

*Thème*

**Traitement des eaux usées polluées par les métaux lourds par  
adsorption sur chitosane**

Soutenu le : 06/07/2022

Devant le jury composé de:

*Nom et Prénom*

*Grade*

Mme. BOUTHELDJA Razika

MCA

Univ.de Bouira

Présidente

Mme. BENAZOUZ Kheira

MAA

Univ.de Bouira

Promotrice

Mme. AKKOUICHE Saida

MCB

Univ.de Bouira

Examinatrice

Année Universitaire:2021/2022

# REMERCIEMENTS

*Tout d'abord nous tenons à remercier **ALLAH** le tout puissant de nous avoir donné la santé, la volonté, le courage et la patience pour effectuer ce modeste travail.*

*Au terme de ce travail, je tiens à remercier toutes celles et tous ceux qui ont participé à sa réalisation.*

*En guise de reconnaissance, nous tenons à remercier, très sincèrement, notre promotrice **MADAME BENAZOUZ KHEIRA**, pour ses précieux conseils et son aide dont il a su faire preuve malgré ses charges académiques et professionnelles, ses orientations et ses encouragements durant toute la période du travail. Merci beaucoup madame.*

*Nous tenons à remercier chaleureusement **MONSIEUR MOUNI** qui nous a permis l'accès au laboratoire de recherche Gestion et Valorisation des Ressources Naturelles et Assurances Qualité au siens de l'université **AKLI MOHAND OULHADJ** wilaya de **BOUIRA** où nous avons réalisé les travaux de recherche de notre projet de fin d'études.*

*Nous plus vifs remerciements vont à toute l'équipe de laboratoire, **M<sup>elle</sup> ROUQIA**, **M<sup>elle</sup> AMIRA** et **M<sup>elle</sup> HASSIBA** Nous avons apprécié l'accueil, le soutien, l'amitié, vos conseils et votre aide pour la réalisation de notre stage pratique.*

*Nous profitons l'occasion de remercier vivement nos chers enseignants : **MONSIEUR ABERKANE** ; **MONSIEUR TAFER** ; **MADAME AKKOUCHE** et **MADAME IDER**, Vous nous avez toujours réservé le meilleur accueil, malgré vos obligations professionnelles. Vos encouragements inlassables, votre amabilité, votre gentillesse méritent toute admiration.*

*Mon respect aux membres du jury qui ont bien voulu accepter de juger ce modeste travail, D'apporter leurs réflexions et leurs critiques scientifiques*

*Enfin, nous remercions tous nos proches, familles et amis et tous ceux qui, de près ou de loin, nous ont apporté leurs sollicitudes pour accomplir ce Travail.*

*Merci à vous tous*



# **Dédicace**

## ***Je dédie ce modeste travail***

*À la mémoire de ces âmes précieuses qui nous a quittés ma chère grand-mère **messaouda (zaza)** et mon cher frère « **Moussa** », que dieu leurs accorde al-firdaws et leurs récompense largement pour tous les bienfaits qu'elles auront fait.»*

## ***À mes très chers parents***

*Au meilleur des pères « **Mustapha** » mon cher papa rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation*

*Au meilleur des mamans « **Farida** » la plus belle créature que Dieu à créer sur terre, la source de tendresse. Maman, Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin*

## ***À mes très chers frères***

***Moussa, Idir, Rafik et Ramdan**, pour tous leurs encouragements, leurs soutiens sincères.*

## ***À mes très chères sœurs***

***Nawalet son mari Belaid, Lamiaet son mari Faudil***

*et **Silina**, pour leurs aides précieuses, et leur énergie positive qui me donne la paix et la joie de vivre.*

## ***À mes belles sœurs***

***Hassiba, Sabrina et Nawal**, pour leurs encouragements, et leurs soutenus tout au long de mes études*

## ***À mes chers anges***

***Mouhamed, Alicia, Amin, Aissam, Islam et Alaa**. Le bonheur de notre famille. Je vous aimez beaucoup*

## ***À mes chères sœurs et copines***

***Wassilia, Hanane, Cilia, Sabrina, Nacera, Ghania, Imene, Warda, Soror, Chanez, tita** Je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection et mes pensées, vous êtes pour moi des sœurs et des amies sur qui je peux compter. En témoignage de l'amitié qui nous unit et des souvenirs de tous les moments que nous avons passés ensemble.*

## ***A mes chers collègues et amis***

***Sofiane**, qui m'a aidé et soutenu tout au long de mon travail, **Bilal et Amar**,*

*Je ne saurais exprimer ma profonde reconnaissance pour le soutien continu dont vous avez toujours fait preuve, qu'Allah vous bénisses*

*À Toute la promotion de biodiversité 2021/2022*

***Dihia***



# Dédicaces



**Q**uoi que de plus que de pouvoir partager les bons moments de sa vie avec les êtres qu'on aime. Arrivé au terme de mes études, C'est avec un très grand honneur que je dédie ce modeste travail :

**À** mon très cher **papa, Salah** en témoignage d'un profond amour et d'une grande reconnaissance pour tous les sacrifices qu'il a consentis pour mon bonheur. Papa, vous êtes l'être le plus cher à mon cœur. Aujourd'hui plus que jamais, j'apprécie la valeur de tes efforts, la justesse de ton éducation et le caractère précieux de tes conseils. Papa tu resteras pour moi un exemple (mon héros); mieux je dirai que toute fille souhaitera de t'avoir comme père. Recevez ici Papa tout mon respect. Aucune dédicace ne saurait exprimer l'estime, le dévouement et l'amour que je porte pour vous, merci, merci et merci papa. Que Dieu te garde

**À** la meilleure femme au monde, la lumière de mes yeux, ma couronne, **maman, Zineb** pour son sacrifice et soutien qui m'ont donné confiance, courage et sécurité. Tout le vocabulaire

Français ne me suffira jamais pour te décrire avec justesse ni pour te présenter mes remerciements, Je ne vous remercierai jamais assez. Pour toi je prie dieu de te garder en bonne santé.

**À** ma chère tante et 2eme maman **Djamila**, ainsi que, mon oncle **boukhalfa** ;

**À** mes très chers frères **Yacine et Momoh**;

**À** mes sœurs **salma, Nawal et Rima**;

**À** mes chers amies **Cylia et Chahinez** et à toute **la promo biodiversité 2022** ;

**À** tous mes profs, dès ma 1ere année primaire jusqu'aujourd'hui et au-delà inshallah ;

**À** mon cher binôme **Dhia**, ainsi que sa famille ;

**Imane**

## *Liste des abréviations*

<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Oxyde Alumine
<b>CuSO<sub>4</sub></b>	Sulfate de cuivre
<b>DDA</b>	Degré de Désacétylation (%)
<b>EDTA</b>	Éthylène Diamine Tétra-Acétique
<b>GlcN</b>	Glucosamine
<b>GlcNAc</b>	Acétyle-glucosamine
<b>HCl</b>	Acide chlorhydrique
<b>IR</b>	Spectroscopie Infrarouge
<b>MES</b>	Matières Solides en Suspension
<b>MOB</b>	Matières Organiques Biodégradables
<b>NaOH</b>	Hydroxyde de sodium
<b>OMS</b>	Organisation Mondiale de la Santé
<b>Q</b>	Quantité adsorbée
<b>RMN</b>	Résonance Magnétique Nucléaire
<b>SiO<sub>2</sub></b>	Gel de silice
<b>T(%)</b>	taux d'élimination
<b>T</b>	Température
<b>tpm</b>	Tour par minute
<b>UV-VIS</b>	ultraviolet-visible

## *Liste des figures*

<b>Figure 01:</b> Classification périodique des éléments.....	<b>06</b>
<b>Figure 02 :</b> Etapes décrivant le phénomène d'adsorption.....	<b>15</b>
<b>Figure 03 :</b> Schéma de l'adsorption physique.....	<b>15</b>
<b>Figure 04 :</b> Les principaux types d'isothermes d'adsorption.....	<b>19</b>
<b>Figure05 :</b> La structure chimique de la chitin.....	<b>24</b>
<b>Figure 06 :</b> Structure chimique du chitosane.....	<b>24</b>
<b>Figure 07 :</b> (a) Chitine et (b) Chitosane.....	<b>25</b>
<b>Figure 08 :</b> Détermination de DDA par titrage conductimétrie.....	<b>31</b>
<b>Figure 09 :</b> Spectrophotomètre UV-VIS.....	<b>32</b>
<b>Figure 10 :</b> Formule développée de l'EDTA.....	<b>33</b>
<b>Figure 11 :</b> Protocole de cinétique d'adsorption.....	<b>35</b>
<b>Figure 12 :</b> dosage conductimétrie basique de chitosane.....	<b>39</b>
<b>Figure 13 :</b> courbe d'étalonnage de $\text{Cu}^{2+}$ .....	<b>41</b>
<b>Figure 14 :</b> Effet de temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du cuivre par le chitosane : Evolution des rendements d'élimination.....	<b>42</b>
<b>Figure 15 :</b> Effet de temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du cuivre par le chitosane : Evolution des rendements d'élimination.....	<b>43</b>
<b>Figure 16 :</b> Représentation de Modèle de pseudo-premier ordre pour le cuivre.....	<b>44</b>
<b>Figure 17 :</b> Représentation de Modèle de pseudo-second ordre pour le cuivre.....	<b>45</b>
<b>Figure 18 :</b> Application du modèle de Langmuir 01 à l'adsorption de cuivre.....	<b>47</b>
<b>Figure 19 :</b> Application du modèle de Freundlich pour la modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre.....	<b>48</b>
<b>Figure 20 :</b> Graphique des valeurs observées (expérimentaux) en fonction des valeurs... calculé par le modèle	<b>49</b>
<b>Figure 21 :</b> Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de cuivre par le chitosane...	<b>51</b>

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau 01</b> : Certains exemples de sources agricoles et industrielles d'où proviennent les métaux présents dans l'environnement.....	<b>07</b>
<b>Tableau 02</b> : Caractéristiques physico-chimique.....	<b>10</b>
<b>Tableau 03</b> : Principaux effets des métaux lourds.....	<b>11</b>
<b>Tableau 04</b> : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique .....	<b>16</b>
<b>Tableau 05</b> : Sources de chitosane et de chitin.....	<b>25</b>
<b>Tableau 06</b> : Niveaux des facteurs étudiés.....	<b>36</b>
<b>Tableau 07</b> : Paramètres cinétiques de l'adsorption du cuivre par le chitosane pour le modèle pseudo-premier.....	<b>44</b>
<b>Tableau 08</b> : Paramètres cinétiques de l'adsorption du cuivre par le chitosane pour le modèle pseudo second ordre.....	<b>46</b>
<b>Tableau 09</b> : Résultats de la modélisation d'isotherme d'adsorption de cuivre par le modèle de Langmuir 01.....	<b>47</b>
<b>Tableau 10</b> : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur le chitosane par le modèle de Freundlich.....	<b>48</b>
<b>Tableau 11</b> : Tests du modèle.....	<b>50</b>
<b>Tableau 12</b> : Test des effets significatifs.....	<b>50</b>
<b>Tableau 13</b> : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de cuivre sur le chitosane.....	<b>52</b>

## Sommaire

**Liste des abréviations**

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

**Introduction..... 01**

### Partie bibliographique

#### Chapitre I : Eaux usées et les métaux lourds

I.1. Eaux usées.....	04
I.1.1. Définition des eaux usée.....	04
I.1.2. Origine des eaux usée.....	04
I.1.2.1. Eaux usées industrielles.....	04
I.1.2.2. Eaux usées domestiques.....	04
I.1.2.3. Eaux usée agricole.....	05
I.1.3. Polluants des eaux usées.....	05
I.1.3.1. Polluants organiques.....	05
I.1.3.2. Polluants non organique.....	05
I.2. Les métaux lourds.....	05
I.2.1. Définition des métaux lourds.....	05
I.2.2. Origine des métaux lourds.....	06
I.2.2.1. Sources naturelles.....	06
I.2.2.2. Sources anthropiques.....	07
I.2.3. Classification des métaux lourds.....	08
I.2.3.1. Métaux lourds essentiels.....	08
I.2.3.2. Métaux lourds non essentiels (métaux toxiques).....	08
I.2.4. Rejets des métaux lourds dans l'eau.....	08
I.2.5. Plomb(Pb).....	08
I.2.6. Cadmium (Cd).....	09
I.2.7. Cuivre (Cu).....	09
I.2.8. Toxicité des métaux lourds.....	10
I.2.9. Impacts des métaux lourds sur l'environnement et sur l'homme.....	11
I.3. Méthodes de traitements des eaux.....	12

I.3.1. Electrolyse.....	12
I.3.2. Osmose Inverse (OI).....	12
I.3.3. L'échange d'ions.....	12
I.3.4. Adsorption.....	12

## **Chapitre II : L'adsorption**

II.1. Définition de l'adsorption.....	14
II.2. Principe de l'adsorption.....	14
II.3. Types d'adsorption.....	15
II.3.1. Adsorption physique.....	15
II.3.2. Adsorption chimique.....	15
II.4. Applications de l'adsorption.....	16
II.5. Principaux facteurs influençant le phénomène de l'adsorption.....	16
II.5.1. Facteurs liés à l'adsorbant.....	17
II.5.2. Facteurs liés à l'adsorbat.....	17
II.5.3. Facteurs liés aux conditions opératoires.....	17
II.6. La cinétique de l'adsorption.....	17
II.7. Isothermes d'adsorption.....	18
II.7.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	19
II.7.2. Modèles d'isothermes.....	19
II.7.2.1. Isotherme de Langmuir.....	19
II.7.2.2. Isotherme de Freundlich.....	20
II.8. Différents types d'adsorbants.....	21
II.8.1. Caractéristiques de l'adsorbant.....	21
II.8.2. Les adsorbants.....	21

## **Chapitre III : Généralités sur le chitosane**

III.1 Historique.....	23
III.2. Définition de chitosane .....	23
III.3. Structure de la chitine et le chitosane .....	23
III.4. Principales sources de chitosane.....	25
III.5. Généralité sur les crevettes .....	26
III.5.1. Position systématique.....	26
III.5.2. Morphologie .....	26
III.6. Propriétés du chitosane.....	26

III.6.1. Physico-chimique.....	26
III.6.1.1. Degré de désacétylation (DD).....	26
III.6.1.2. Poids moléculaire du chitosane.....	27
III.6.1.3. Chitosane est solubilisé.....	27
III.6.1.4. Viscosité.....	27
III.6.2. Biologiques.....	27
III.7. Domaines d'applications de chitosane.....	27
III.7.1. Cosmétiques.....	28
III.7.2. Agriculture.....	28
III.7.3. Traitement des eaux usées.....	28
III.7.4. Traitement pharmaceutiques et médicales .....	28

## **Partie expérimentale**

### **Chapitre IV : Procédure expérimentale**

IV.1- Matériel et produits utilisés.....	30
IV.1.1. Verrerie et appareillage.....	30
IV.1.1.2. Produits utilisées.....	30
IV.2. Méthodes et démarches expérimentales.....	31
IV.2.1. Caractérisation de chitosane.....	31
IV.2.1.1. Caractérisation par le dosage conductimétrie.....	31
IV.2.1.2. Viscosité.....	32
IV.2.2. Méthode de dosage des métaux lourds.....	32
IV.2.3. Préparation de la solution de cuivre.....	33
IV.2.4. Préparation d'EDTA.....	34
IV.2.5. Essais d'adsorption.....	34
IV.2.5.1. Cinétique d'adsorption de chitosane sur le cuivre .....	34
IV.2.5.2. Organisation des essais de l'adsorption par la méthode des plans d'expériences.....	35
IV.2.6. Etude thermodynamique.....	36

### **Chapitre V : Résultats et discussions**

V.1. Résultats de la caractérisation du chitosane.....	39
V.1.1. Détermination du DDA, du chitosane par dosage conductimétrie.....	39
V.1.2. Viscosité du chitosane.....	40
V.2. résultats des essais de l'adsorption.....	40

V.2.1. Etalonnage de la solution du sulfate de cuivre.....	40
V.2.2. Cinétique d'adsorption .....	41
V.2.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	43
V.2.4. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	46
V.2.5. Résultats de l'optimisation et la modélisation.....	49
V.3. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption.....	51
<b>Conclusion .....</b>	<b>53</b>
<b>Références bibliographiques</b>	
<b>Résumé</b>	

# ***Introduction Générale***



### Introduction

L'un des piliers du développement durable est la protection et la préservation de l'environnement, qui représente aujourd'hui un enjeu majeur pour l'avenir de l'homme et de la planète. Actuellement, l'être humain fait face à une augmentation alarmante de la pollution du milieu naturel [1].

Avec le développement et l'expansion rapides de l'industrie, la pollution des masses d'eau par divers matériaux organiques ou inorganiques est devenue la cause profonde de la détérioration de l'environnement, ce qui a suscité une inquiétude généralisée au sein de la communauté internationale [2]. Ces produits chimiques présents dans les eaux usées industrielles sont souvent difficiles à biodégrader, de sorte que le manque ou l'inadéquation des systèmes de traitement peut entraîner leur accumulation dans cycle de l'eau [1].

Le rejet de métaux lourds, considérés comme des espèces très toxiques au-delà d'une certaine concentration, est l'une des nombreuses sources de pollution. Ils ont la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc nécessaire d'éliminer complètement les ions de métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles fixés par les normes [3].

Diverses approches de traitement ont été appliquées et développées pour décontaminer les eaux polluées en métaux lourds[4] Parmi ces techniques, nous citons les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ion, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption[5], cependant cette dernière considérée comme une méthode plus favorable et plus efficaces pour l'élimination des métaux lourds, son principe repose sur la fixation des métaux sur un matériau solide, dit adsorbant [4].

Récemment, le bio-adsorbant dérivé de la biomasse ligno cellulosique (le chitosane) a été exploré avec succès en tant que matériau pour l'élimination des ions métalliques, en raison de son faible coût, son rendement élevé et respectueux pour l'environnement [2].

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'élimination d'un métal toxique (cuivre) par le chitosane. L'utilisation de ce matériau contribuera, à réduire l'impact environnemental causé par les quantités importantes des eaux rejetées par les diverses industries.

L'objectif de notre travail est la valorisation d'un déchet solide (carapaces de crevette) dans le domaine de traitement des eaux. L'étude de la cinétique d'adsorption de  $\text{Cu}^{+2}$  sur le chitosane fait partie du mémoire, la modélisation et l'optimisation des paramètres l'adsorption du cuivre a été faite par la méthode de plan d'expérience et par le biais de logicielle JMP

En conséquence, le présent manuscrit est composé de deux parties. Une partie théorique subdivisée en trois chapitres :

- **Le premier chapitre** : consacré à une étude générale sur les eaux usées polluée par les métaux lourds.
- **Le deuxième chapitre** : décrit le phénomène d'adsorption.
- **Le troisième chapitre** : comporte une description générale du chitosane

La partie expérimentale comporte

- **Le quatrième chapitre** : présent les différents matériels et méthodes expérimentales utilisés pour la caractérisation du chitosane, ainsi que l'étude de l'adsorption du cuivre par chitosane.
- **Le cinquième chapitre** : regroupe les résultats obtenus avec la discussion

Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

***Chapitre I***  
***Les eaux usées et les***  
***métaux lourds***



## I.1 Les eaux usées

L'eau est une ressource naturelle très limitée et très demandée. Certaines activités nécessitent plus d'eau, tandis que d'autres nécessitent une priorité plus élevée, mais la plupart du temps, l'eau utilisée est dégradée et polluée. Les eaux usées domestiques et industrielles peuvent contenir de nombreuses substances sous forme solide ou dissoute, ainsi que de nombreux micro-organismes pathogènes, menaçant la qualité de tout l'environnement [6].

### I.1.1. Définition des eaux usées

Les eaux usées municipales (ERU) ou eaux usées désignent les eaux contenant des polluants solubles ou insolubles provenant principalement des activités humaines. Les eaux usées sont généralement un mélange de polluants qui correspondent à ces catégories, dispersés ou dissous dans l'eau utilisée pour les besoins domestiques ou industriels [7].

### I.1.2. Origines des eaux usées

#### I.1.2.1. Les eaux usées industrielles

Les eaux usées industrielles proviennent de locaux à usage commercial ou industriel (garages, imprimeries, entreprises agroalimentaires, entreprises de construction métallique, usines). Quelle que soit leur concentration, ils contiennent tous au moins une substance nocive. Ces substances comprennent les métaux lourds, les solvants, les hydrocarbures aromatiques, les composés actifs des produits phytosanitaires [8].

#### I.1.2.2. Les eaux usées domestiques

C'est des eaux exempt de métaux lourds, d'hydrocarbures et de déchets radioactifs car issus de différents usages, qui sont composés de solides en suspension (MES), de matières organiques biodégradables (MOB), de nutriments (N, P, C), de micro-organismes pathogènes, de matériaux réfractaires et de solutés matériaux inorganiques. Ils sont divisés en deux types [8].

a) **Les eaux domestiques dites « grises »** issues des salles de bains, des cuisines et des buanderies, contiennent généralement des détergents, des graisses, des solvants, des débris organiques.

b) **Les eaux usées dites « noires »**, qui proviennent des toilettes, contiennent de l'urine et des matières fécales contenant des matières organiques et des bactéries.

### I.1.2.3. Les eaux usées agricole

Ces eaux sont contaminées par des substances utilisées en agriculture. Dans le cadre d'une agriculture efficace et intensive, les agriculteurs sont amenés à utiliser divers produits industriels ou agricoles, dont certains présentent ou peuvent présenter des risques environnementaux, notamment des risques pour la qualité de l'eau. Il s'agit principalement [7].

a) **Des engrais** : (engrais minéraux commerciaux ou déjections animales d'origine agricole ou non)

b) **Des produits phytosanitaires** : (herbicides, fongicides, insecticides, etc.) .

### I.1.3. les polluants des eaux usées

#### I.1.3.1. Polluants organiques

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Ils peuvent être divisés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides et sont de loin la principale cause de pollution de l'eau [9].

#### I.1.3.2. Polluants inorganiques

Les éléments traces existent dans le sol sous forme solide et entrent dans la circulation par l'érosion, les laissant en solution ou en suspension. Les métaux lourds sont le plus souvent présents dans l'environnement à l'état de traces : mercure, plomb, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse [9].

## I.2. Les métaux lourds

### I.2.1. Définition des métaux lourds

Il existe plusieurs définitions des métaux lourds, qui dépendent du contexte dans lequel on se trouve et de l'objectif et la finalité des recherches menées. D'un point de vue purement scientifique et technique, ils peuvent être définis comme [10] :

- Tous les métaux avec des densités supérieures à  $5 \text{ g/cm}^3$ .
- Tous les métaux à numéro atomique élevé, (supérieur au sodium ( $Z = 11$ )).
- Tous les métaux qui peuvent être toxiques pour le système biologique.
- Tout métaux essentiels (ou oligo-éléments) : éléments indispensables à l'état de trace mais peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil (ex: Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, Co, Mo).

D'autres chercheurs utilisent des définitions plus précises. Par exemple, Les géologues considèrent les métaux qui réagissent avec les pyrimidines(C6H5N) comme des métaux lourds [11].

En sciences environnementales, les métaux lourds suivants sont couramment associés aux termes contamination, pollution, et toxicité : Arsenic (As), Cadmium (Cd), Chrome (Cr), Cuivre (Cu), Mercure (Hg), Manganèse (Mn), Nickel (Ni), Plomb (Pb), Etain (Sn), Zinc (Zn) [12].

Enfin, dans l'industrie, tous les métaux de densités supérieures à 5g/cm<sup>3</sup> (tableau I.1), de numéro atomique élevé et nocifs pour l'environnement sont généralement considérés comme des métaux lourds [13].

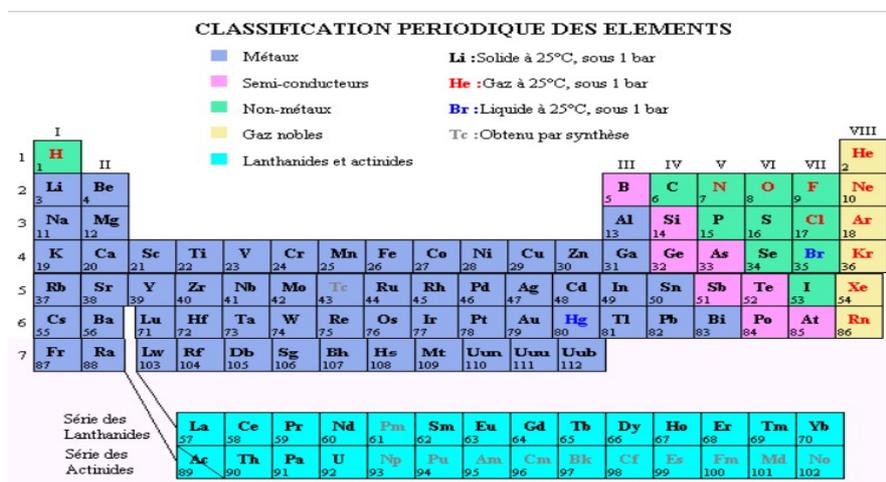


Figure 01 : Classification périodique des éléments[11]

### I.2.2. Origine des métaux lourds

Les métaux lourds sont naturellement redistribués dans l'environnement par des processus géologiques et des cycles biologiques. Cependant, les activités industrielles et technologiques ont réduit le temps de séjour des métaux dans les roches, formant de nouveaux composés métalliques et introduisant des métaux dans l'atmosphère en brûlant des produits fossiles. Il convient de distinguer la pollution d'origine humaine (facteurs humains) de la pollution naturelle (facteurs géologiques) [14]

#### I.2.2.1 Les sources naturelles

Les ressources naturelles importantes comprennent l'activité volcanique, les phénomènes météorologiques violents sur tous les continents et les incendies de forêt. Les

contributions volcaniques peuvent être de grandes émissions contenues dans une activité explosive ou de petites émissions continues, notamment dues à l'activité géothermique et au dégazage du magma. Les métaux lourds sont naturellement présents dans les roches et sont libérés lors de l'altération, créant un fond géochimique. Ils sont ensuite captés par les végétaux via des cycles biogéochimiques ou des voies atmosphériques et redéposés en surface (feuilles mortes, décomposition végétale...). Ils peuvent également provenir des volcans, des feux de forêt (émissions de zinc) etc. [14]

### I.2.2.2. Les sources anthropiques

Les métaux lourds provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques relativement réactives et présentent un plus grand risque que les métaux d'origine naturelle, qui sont souvent immobilisés sous des formes relativement inertes. Ils sont principalement liés aux activités de première transformation des métaux, c'est-à-dire industries minières (mines) et métallurgiques. Ces sources comprennent les activités pétrochimiques, l'incinération des déchets (électriques, amalgames dentaires, lampes fluorescentes), l'utilisation de combustibles fossiles (fours à ciment, centrales électriques au charbon, chaudières industrielles), les transports (véhicules et moteurs routiers et tout-terrain, navires), et Déchets municipaux (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères) et déchets agricoles (pesticides) [15]

**Tableau 01** : Certains exemples de sources agricoles et industrielles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement [16]

Utilisation	Métaux
Batteries et autres appareils électriques.	Zn, Pb, Mn, Ni, Hg, Cd
Pigment et peintures.	Zn, Mn, Sn, Ti, Cd, Hg,Pb, Cr,Cu, Fe
Alliages et soudures.	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (pesticides, herbicides, agents de catalyse).	As,Sn,Mn
Verre engrais.	Al, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb,Mn, Ni,
Matières plastiques, produits dentaires et cosmétique.	ZnCd,Sn,PbSn,HgCr,Fe,Al

### **I.2.3. Classification des métaux lourds:**

Certains métaux lourds sont essentiels à la croissance, au développement et à la santé. Cependant, la plupart d'entre eux sont classés comme espèces toxiques pour l'organisme. Mais la toxicité des métaux dépend de leur environnement [17].

#### **I.2.3.1 Métaux lourds essentiels**

Ils sont des oligo-éléments essentiels dans de nombreux processus cellulaires et présentent une faible saturation dans les tissus biologiques [18]. Lorsque les concentrations dépassent un certain seuil, certaines substances sont toxiques. C'est le cas du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du fer (Fe) [17].

#### **I.2.3.2. Métaux lourds non essentiels (métaux toxiques)**

Ces éléments qui ne présentent pas une fonction métabolique, sont connus comme « non essentiels » et généralement ont un seuil de concentration beaucoup plus bas pour devenir toxiques, C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg), du cadmium (Cd), du cobalt (Co) [19]. La toxicité des métaux lourds dans l'environnement dépend fortement des conditions environnementales car ces conditions influencent la valence des ions métalliques et, par conséquent, leur biodisponibilité [20].

### **I.2.4. Les rejets des métaux lourds dans l'eau**

Depuis de nombreuses années, les industries situées à proximité des cours d'eau (pour le refroidissement des procédés, pour des raisons de transport) rejettent des eaux usées dans les cours d'eau. Pour ce phénomène (de plus en plus limité par les stations d'épuration des sites industriels), il est nécessaire d'augmenter l'érosion des sols et le ruissellement sur les routes. En termes de pollution, l'eau est un élément essentiel car dans le cas des métaux, comme d'autres composés, elle facilite de nombreuses réactions chimiques. L'eau transporte les métaux lourds et les insère dans la chaîne alimentaire (algues, poissons...). Même si les métaux lourds sont généralement présents à l'état de traces, ils sont toujours très dangereux car leur toxicité se produit par bioaccumulation dans l'organisme. [21].

### **I.2.5. Le plomb (Pb)**

Élément chimique de la famille des cristallogènes. Il se produit naturellement à différents niveaux de zones géographiques à travers le monde [22]. Est un métal bleu grisâtre,

constitue des gisements primaires dans les roches éruptives et métamorphiques où il est alors présent essentiellement sous forme de sulfure (Galène) [23].

Actuellement utilisé pour la fabrication de batteries, de munitions, de dispositifs de protection contre les rayonnements nucléaires, il rentre également dans la composition chimique de certains alliages comme le laiton et le bronze. Son utilisation ancienne dans la construction de conduites d'eau à causer de nombreux problèmes de santé. Très toxique à faible dose, il est responsable des maladies connues sous le nom général de saturnisme [22].

### **I.2.6. Le cadmium (Cd)**

Élément naturellement présent à l'état de traces dans l'écorce terrestre, présent sous forme de sulfure dans la greenockite, minéral très rare, il est principalement extrait comme sous-produit des minerais de zinc, de plomb ou de cuivre [24].

Le cadmium est principalement utilisé pour la métallisation des surfaces, dans la fabrication des accumulateurs électriques, des pigments, des stabilisants pour les matières plastiques, des alliages [24].

Le cadmium est connu pour être absorbé en quantités importantes par les aliments, la fumée de tabac, la pollution de l'eau et de l'air et a de nombreux effets néfastes sur les humains et les animaux. Le cadmium a divers effets toxiques tels que la néphrotoxicité, la cancérogénicité. Au niveau cellulaire, le cadmium affecte la prolifération cellulaire, la différenciation et d'autres activités cellulaires [25].

### **I.2.7. Le cuivre (Cu)**

C'est un métal rougeâtre, malléable et ductile, il est indispensable au métabolisme des êtres vivants (oligo-élément). L'un des métaux les plus couramment utilisés en raison de ses propriétés physiques, en particulier sa conductibilité électrique. Il résiste à l'air et à l'eau, mais vire lentement au bleu-vert en présence de carbonate. Il se produit naturellement sous la forme de minerais de cuivre naturel, de minerais d'oxyde et de minerais de sulfure [11].

En métallurgie, le cuivre est utilisé dans une variété d'alliages tels que le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc). Les sels de cuivre (acétate, dérivés organiques, sulfate) sont utilisés comme fongicides ou algicides en agriculture, les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques [26].

Le cuivre est détecté sous forme d'ions ou de complexes (cyanure, ammoniac, produits organiques...) à des concentrations inférieures à 1 mg/L dans certaines eaux. En dehors de la pollution industrielle et du traitement agricole, ce métal provient généralement de la corrosion des tuyauteries de distribution [26].

Le tableau suivant montre les caractéristiques physico-chimiques de ses trois métaux.

**Tableau 02** : caractéristiques physico-chimique [11]

Caractérisation	Plomb	Cadmium	Cuivre
Masse atomique	207,19	112,40	63,54
Masse volumique (g /cm <sup>3</sup> )	11 ,35	8,6	8,96
Température de fusion (°c)	327,4	320,9	1093
Température d'équilibre (°c)	1725	765	2595
Symbole chimique	Pb	Cd	Cu
Minerai d'origine	Galène	Scories du Zinc	Chalcopyrite. Malachite

### I.2.8. Toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réguler les émissions en fixant des limites. Cependant, cette réglementation n'est pas utile pour déterminer clairement la liste des métaux à surveiller, car la liste diffère selon le milieu considéré : on trouve des émissions atmosphériques, des rejets dans l'eau, et aussi la règle de diffusion de boues ou enfouissements. La pollution par les métaux lourds est causée par les déchets domestiques (batteries au cadmium, batteries au Plomb, pesticides au cuivre et au zinc etc.), représentant 25% des émissions naturelles [27].

Tout élément est toxique lorsqu'il est absorbé au-delà de la capacité d'absorption du corps. La toxicité des métaux lourds repose essentiellement sur :

- 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 [28]

D'après le tableau si dessous on peut résumer la nécessité et la toxicité de certains métaux lourds comme suit :

**Tableau 03** : Principaux effets des métaux lourds [29]

Elément	Effets
As	Toxique, possible cancérigène
Cd	Hypertension, dommage sur le foie
Cr	Cancérigène sous forme de Cr (VI)
Cu	Peu toxique envers les animaux, toxique envers les plantes et les algues à des niveaux modérés
Hg	Toxicité chronique et aigue
Ni	Allergies de peau, maladies respiratoires, possibles cancérigène
Pb	Toxique
Se	Essentielle à faibles doses, toxiques à doses élevées
Zn	Toxiques pour les végétaux à fortes teneurs

### I.2.9. Impacts des métaux lourds sur l'environnement et sur l'homme

Les métaux lourds ne sont pas dégradables et donc nocifs pour l'environnement. Ils s'accumulent pendant les processus biologiques et minéraux. Ils peuvent également être absorbés directement par la chaîne alimentaire et avoir des effets chroniques ou aigus. [30].

#### a) Impacts sur l'environnement

Les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vitaux pour les raisons suivantes :

- Ne se démonte pas avec le temps.
- Toxiques à de très faibles concentrations.
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivant et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques [30].

#### b) Impacts sur l'homme

Le corps humain est comme un grand laboratoire de chimie. Des milliers de processus chimiques se produisent chaque seconde dans nos organes et nos cellules. Les métaux ou minéraux essentiels jouent un rôle important dans ces processus biochimiques (le processus électrolytiques et enzymatiques). La présence des métaux lourds perturbe profondément l'équilibre biochimique de nos cellules. L'organisation mondiale de la santé (OMS) affirme qu'environ 80% des maladies chroniques telles que l'arthrite, le diabète, l'asthme, le cancer peuvent être causés directement ou indirectement par la pollution de l'environnement [31].

Les niveaux de toxicité peuvent résumer les principaux dangers des métaux lourds.

- Ils remplacent ou substituent les minéraux essentiels.

- Ils changent notre code génétique.
- Ils produisent des radicaux libres.
- Ils neutralisent les acides aminés utilisés pour la détoxification.
- Ils causent des allergies.

### **I.3. Méthodes de traitements des eaux**

#### **I.3.1. Electrolyse**

Dans l'optique de réduire la toxicité et la nocivité des rejets, notre choix s'est porté sur la technique électro membranaire d'électro-électrodialyse, très répandue industriellement, souvent appelée électrolyse à membrane dans laquelle on couple les effets d'une électrodialyse c'est-à-dire migration d'ions au travers d'une membrane semi-perméable à ceux d'une électrolyse c'est-à-dire réactions aux électrodes [32].

#### **I.3.2. Osmose Inverse (OI)**

L'osmose inverse est un processus à haute pression et économe en énergie utilisé pour éliminer l'eau en concentrant des composés de faible poids moléculaire [32]. L'osmose inverse peut également être utilisée pour le traitement des eaux usées. Ce procédé est couramment utilisé pour la pré-concentration des produits laitiers ou alimentaires avant l'évaporation, le traitement du condensat de l'évaporateur et la purification de l'eau de procédé.

#### **I.3.3. L'échange d'ions**

L'échange d'ions est un processus dans lequel les ions d'une certaine charge (tels que les cations) contenus dans la solution sont éliminés de la solution par adsorption sur des matériaux solides (échangeurs d'ions) et remplacés par des quantités égales d'autres ions. La même charge est émise par le solide. Les ions de charges opposées ne sont pas affectés [33]

#### **I.3.4. Adsorption**

Cela se fait sur des matériaux naturels et synthétiques, dont les plus courants sont le charbon actif et les zéolithes. Cependant, ce traitement apporte ses problèmes de régénération et son prix élevé [3].

# ***Chapitre II***

## ***L'adsorption***



Aujourd'hui, la séparation par adsorption est l'une des technologies les plus importantes, c'est un procédé largement utilisé dont l'objectif de dépollution et la purification dans plusieurs domaines tels que : les industries chimiques, pétrochimiques, et l'industrie pétrolière sur des applications environnementales et pharmaceutiques [34].

### II.1. Définition de l'adsorption

A l'interface soluté/solide, l'adsorption c'est un phénomène de nature chimique ou physique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [35].

C'est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement, notamment utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Le procédé définit la propriété de la fixation de certains matériaux à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. [36]

### II.2. Principe de l'adsorption

Lors du passage d'une phase liquide qui contient l'adsorbat à une phase solide, le soluté est retenu à la surface d'un solide appelé adsorbant. L'adsorption peut être divisée en quatre étapes. [37]

- **Etape 1 : (une diffusion externe) :** le transfert de l'adsorbat de la phase liquide à la couche limites du film liquide liée à la particule solide (étape très rapide).
- **Etape 2 : (une diffusion interne) :** le transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. (Etape rapide)
- **Etape 3 :** La diffusion est à l'intérieur du solide sous l'influence du gradient de concentration (Etape lente).
- **Etape 4 :** l'adsorption dans un micropore. Etape très rapide.

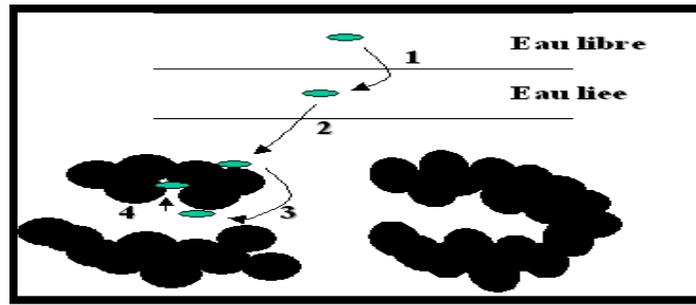


Figure 02 : Etapes décrivant le phénomène d'adsorption[37]

### II.3. Types d'adsorption

La nature des liaisons formées et l'énergie libérée par les molécules lors de la rétention sur la surface solide permettent de distinguer deux types d'adsorption :[38]

- **Adsorption physique** (la physisorption)
- **Adsorption chimique** (la chimisorption)

#### II.3.1. Adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase liquide, ces forces attractives sont de nature physique, telles que les forces de Van DerWaals.[39]

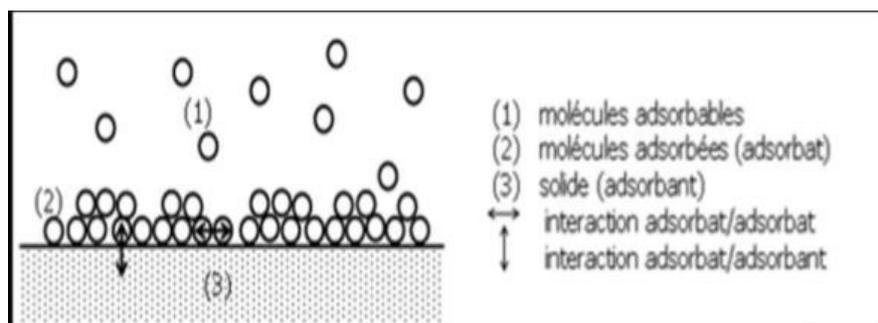


Figure 03: Schéma de l'adsorption physique [40]

#### II.3.2 Adsorption chimique

La chimisorption comprend une ou plusieurs liaisons chimiques ioniques ou covalentes entre l'adsorbât et l'adsorbant. Elle est généralement irréversible, entraîne une modification des molécules adsorbées. Ceux-ci ne peuvent pas être accumulés en plusieurs couches simples.

Seules les molécules directement connectées à un solide sont concernées par ce type d'adsorption [41].

**Tableau04:** Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [42]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	10 à 100 Kcal/mole
Température	Basse	Elevé
Nature de liaison	Physique	Chimique
Energie d'activation	Non appréciable	Importante
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Formation d'une monocouche
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile

#### II.4. Applications de l'adsorption

L'adsorption est utilisée dans l'industrie pour la séparation et la purification des gaz et des liquides, dans un large éventail de domaines tels que la pétrochimie, Chimie, Pharmacie et Environnement [40].

Pour différencier par autres procédés de séparation des nombreuses applications techniques d'adsorption résultent de quelques caractéristiques comme [40] :

- La rétention des très petites particules comme les colloïdes.
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métallique qui confèrent au produit odeurs, couleurs, désagréables.

#### II.5. Principaux facteurs influençant le phénomène de l'adsorption

Le processus d'adsorption peut être affecté par divers facteurs liés à l'adsorbant, à l'adsorbé ou aux conditions de fonctionnement.[43]

### II.5.1. Facteurs liés à l'adsorbant

- La taille de particules : en effet, plus la taille est petite plus la surface de contact sera grande. Ce qui va alors augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux [43].

- La densité des particules : qu'elle soit proche ou très différente de celle de la solution à traiter, elle a une certaine influence sur l'adsorption

- La surface spécifique : elle constitue la surface disponible pour les substances adsorbées. Les adsorbants usuels présentent une grande surface spécifique, supérieure à 500 m<sup>2</sup>/g, caractéristique d'une très forte microporosité [44].

### II.5.2. Facteurs liés à l'adsorbant

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction [45].

- De l'énergie de liaison de la substance à adsorber;
- De la structure et la taille des molécules : un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbant ;
- De sa solubilité : moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée.
- De sa concentration.

### II.5.3. Facteurs liés aux conditions opératoires

- La température : qui définit la nature de l'adsorption.
- pH : ce paramètre détermine la solubilité d'un constituant dans l'eau et par conséquent sa mobilité qui influe sur son adsorption [46].
- Affinité chimique : pour qu'il ait une bonne adsorption il faut qu'il ait une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires [47].

## II.6. La cinétique de l'adsorption

Les études cinétiques sont essentielles pour déterminer la capacité de fixation ( $q_t$ ) en fonction de temps (eq1) [48]. L'équilibre d'adsorption est atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbant et la constante de vitesse peut être déduite à partir du modèle établi par Lagergren [49].

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V$$

La constante de vitesse ( $K_v$ ) pour le premier ordre est donnée par la relation suivante :

$$\text{Log} \frac{(q_e - q_t)}{q_e} = -\frac{k_v t}{2,3}$$

La constante de vitesse ( $K'$ ) pour le pseudo second ordre est donnée par la relation suivante :

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{2K'q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

La constante de vitesse ( $K$ ) pour le second ordre est donnée par la relation suivante :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + Kt$$

Pour :

$q_t$ : Quantité de l'adsorbant par unité de masse de l'adsorbant à un temps  $t$  (mg/g)

$q_e$  : Quantité de l'adsorbant par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

$C_0$ : Concentration initiale de l'adsorbant (mg/L)

$C_t$ : Concentrations de l'adsorbant à l'instant  $t$  (mg/L)

$V$ : volume de l'adsorbant (L)

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

$t$  : temps de contact (min)

$K_v$ ,  $K'$  et  $K$  : Constantes de vitesse d'adsorption du premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ), du pseudo-second ordre ( $\text{min}^{-1} \cdot \text{g} / \text{mg}$ ) et du second ordre ( $\text{min}^{-1} \cdot \text{g} / \text{mg}$ ) respectivement.

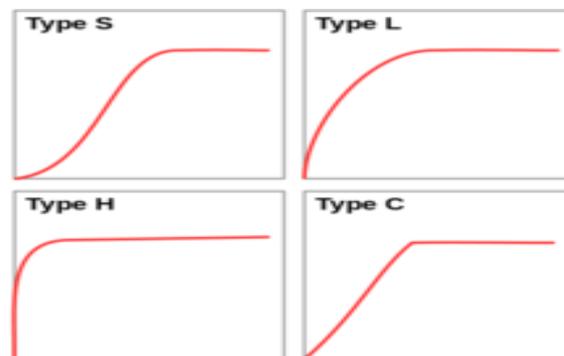
La connaissance de la cinétique de l'adsorption est assez pratique pour une mise en œuvre optimale des adsorbants en exploitation industrielle, et connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour produire ou améliorer des adsorbants conduisant à la cinétique la plus rapide possible [40].

## II.7. Isothermes d'adsorption

À l'aide d'une isotherme d'adsorption. On peut décrire un le processus d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation existant à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante. [40]

### II.7.1. Classification des isothermes d'adsorption

La classification la plus populaire des isothermes d'adsorption est celle proposée par Giles et coll. D'après cette classification quatre principaux types d'isothermes peuvent être identifiés: type C, type L, type H et type S.



**Figure 04** : Les principaux types d'isothermes d'adsorption [45]

**La Classe L** : Les isothermes de classe « L » présentent plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. Ils sont de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand  $C_e$  tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante. Ces isothermes, dites « Langmuir », sont les plus fréquentes

**La classe H**: c'est un cas particulier de la forme « L », Les isothermes de classe H décrivent une interaction forte entre adsorbat et adsorbant où la pente initiale est très élevée, C'est le cas où le composé possède une grande affinité pour la phase solide.

**La classe S**: Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut, présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée [45].

### II.7.2. Modèles d'isothermes

Pour un système adsorbat-adsorbant donné, différents modèles mathématiques ont été établis pour représenter l'équilibre d'adsorption, les modèles les plus souvent utilisés sont [46] :

#### II.7.2.1. Isotherme de Langmuir

Ce modèle permet de calculer la constante d'adsorption et la quantité adsorbée maximale. Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle et :

- Formation d'une seule couche de molécules à la surface de l'adsorbant
- Les sites peuvent absorber qu'une seule molécule par site,
- Absence d'interactions entre les molécules adsorbées [14].

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante

$$q_e = \frac{q_m \cdot k \cdot c_e}{(1 + k \cdot c_e)} \quad \text{Ou} \quad \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{c_e \cdot b \cdot q_m}$$

Avec :

**q<sub>e</sub>** : la quantité de substance adsorbée (mg.g<sup>-1</sup>).

**q<sub>m</sub>** : la quantité nécessaire pour couvrir la surface entière avec une monocouche de substance adsorbée (mg.g<sup>-1</sup>).

**C<sub>e</sub>** : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg. g<sup>-1</sup>).

**K**: la constante de l'équilibre d'adsorption (L.mg<sup>-1</sup>)

### II.7.2.2. Isotherme de Freundlich

Généralement s'applique lorsque les quantités adsorbées sont très faibles. Ce modèle qui est un modèle empirique considère de possibles interactions entre les molécules adsorbées tout en prenant en compte l'hétérogénéité de surface (n) et s'exprime par la relation suivante [40]:

$$Q_e = K_f (C_e)^{1/n}$$

**K<sub>f</sub>** et **n** : constantes caractéristiques.

**K<sub>f</sub>** (mg/g) : peut être prise comme capacité relative d'adsorption.

**1/n** : indique l'intensité de la réaction ou l'hétérogénéité de la surface.

Les paramètres caractéristiques d'adsorption K et n sont alors déterminés respectivement à partir de la linéarisation de l'isotherme de Freundlich suivante :

$$\ln q_e = \ln(K_f) + (1/n) \cdot \ln(C_e)$$

## II.8. Différents types d'adsorbants

### II.8.1. Caractéristiques de l'adsorbant

Tous les solides qui agissent comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. [40]

Ils caractérisent aussi par un certain nombre de propriétés physiques [46] :

- Porosité interne
- Masse volumique de la particule
- Masse volumique réelle
- Surface spécifique des pores
- Rayon moyen des pores

### II.8.2. Les adsorbant

Les adsorbants réellement utilisés sont, soit organique (végétale ou animal), soit minérale. Ils sont utilisés tels quels ou après une activation pour augmenter la porosité.

Les adsorbants les plus couramment utilisés pour les applications de traitement des eaux sont l'argile, le charbon actif, le gel de silice, les zéolites et les oxydes métalliques [50].

- **Argiles** : C'est des aluminosilicates, des produits naturels activés à de meilleures performances d'adsorption [03].

- **Charbon actif** : (à base de carbone) préparation à haute température pour la régénération des solvants, la purification du CO<sub>2</sub> et des gaz industriels [51].

- **Le gel de silice** : le gel de silice (SiO<sub>2</sub>, nH<sub>2</sub>O) est obtenu en neutralisant une solution de silicate de sodium avec un acide minéral dilué. Le produit final se présente sous forme de particules translucides.

- **L'alumine** : L'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nH<sub>2</sub>O) : est produite par déshydratation thermique partielle de certaines alumines naturelles (bauxite) [52].

- **Le Chitosane** : C'est un biopolymère de source principalement marine. Généralement, ils ont une classe de polymères produits par les organismes vivants, c'est de polysaccharide de structure linéaire, dérivé désacétylé de la chitine [53].

***Chapitre III***  
***Généralité sur le***  
***chitosane***



### III.1 Historique

Le scientifique français, le professeur Henri Braconnot, a découvert la chitine dans les champignons en 1811. Plus tard, Odier découvrit le même composé dans la cuticule des insectes en 1823 et le nomma « chitine », du mot grec signifiant tunique, couverture ou enveloppe. C'est ainsi que nous avons commencé une nouvelle direction dans l'étude des polymères qui existent dans la nature.

Au fil du temps, en 1859, le Pr Rouget invente un autre nouveau type de biopolymère, en réalité dérivé de l'ancienne chitine. La chitine, connue sous le nom de "chitosane".

En 1878, Ledderhose découvre que la chitine est composée de glucosamine et d'acide acétique. Dans les années 1930 et 1940, le premier et le second ont suscité une attention considérable, comme en témoignent une cinquantaine de brevets. La chitine est le polymère naturel le plus abondant, juste derrière la cellulose, et également le polysaccharide naturel le plus abondant. Les polysaccharides contiennent des acides aminés et des sucres. Chimiquement, la chitine est constituée d'unités N-acétyl-d-glucosamine avec des liaisons glycosidiques  $\beta$ -(1-4) [54].

En 1950, alors que le chitosane était clairement décrit comme un polymère de la glucosamine, la structure de la chitine a été étudiée par oxydation acide périodique ; les résultats ont confirmé la structure ajustée au modèle de la cellulose [55].

### III.2. Définition de chitosane

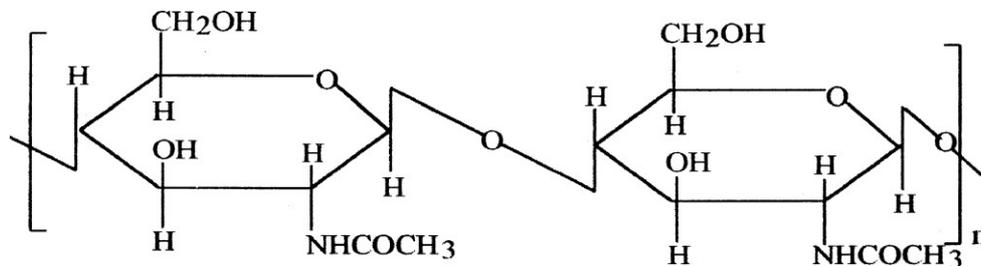
Le chitosane est un mélange de  $\beta$ -(1,4) -DN-acétylglucosamine et de  $\beta$ -(1,4)-D-glucosamine, un polysaccharide dérivé de la désacétylation de la chitine, présent en faible Il se produit naturellement dans les parois cellulaires et l'exosquelette tissus de plantes telles que les animaux inférieurs, y compris les arthropodes, les crustacés, les mollusques [56] et dans certains champignons, mais est beaucoup moins répandue que la chitine. Le chitosane est un poly [(1~4) -2-amino-2-désoxy-D-glucopyranose] qui résout une série d'unités N-acétyl-D-glucosamine disposées de manière aléatoire et de copolymères linéaires D-glucose d'amines dans différentes proportions [57].

### III.3. La structure de la chitine et le chitosane

La chitine est le polysaccharide le plus abondamment disponible sur terre après la cellulose [58], se présente sous forme d'un complexe avec d'autres substances dans les exosquelettes des insectes et des crustacés et les fungi.

La chitine est le polymorphe le plus répandu dans la nature [59], est un biopolymère de sucre aminé[60], et un polysaccharide linéaire naturel [61], de haut poids moléculaire constitué

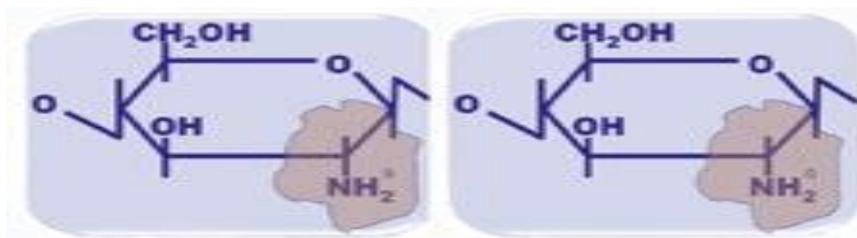
d'une répétition des motifs D-glucosamines (GlcN) et N-acétyl-D-glucosamines (GlcNAc) liés par des ponts osidiques  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4)[62]. Le polysaccharide de chitine lui-même est une macromolécule linéaire composée de deux sous-unités : D-glucosamine et N-acétyl-D-glucosamine dans un rapport de (N-acétyl-D-glucosamine : D-glucosamine)[63].



**Figure05** : La structure chimique de la chitin [64]

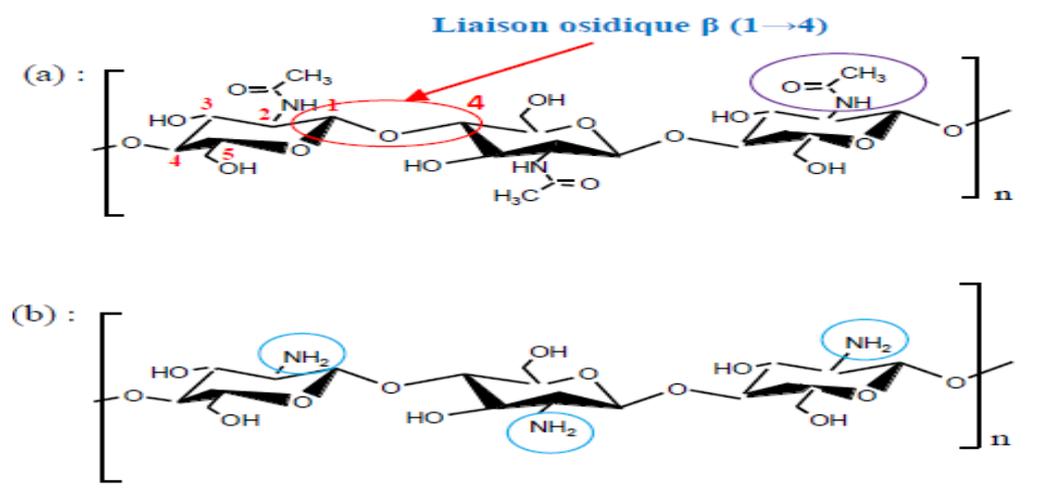
Le chitosane est un biopolymère naturel composé de  $\beta$ -(1-4)-D-glucosamine, obtenu par N-désacétylation alcaline de la chitine, qui est composée de N-acétyl-(1-4)-glucosamine à liaison  $\beta$  glucosamine [65].

Le chitosane est le produit de la désacétylation (enlèvement groupements acétyles) chimique en milieu alcalin ou enzymatique de la chitine et ne diffère de la chitine que par les groupes amines ( $-\text{NH}_2$ ), chargés positivement [66].



**Figure06** : Structure chimique du chitosane [66].

La structure de la chitine et du chitosane sont identiques au niveau des groupements hydroxyles primaires et secondaires sur le carbone C3 et le carbone C6, et se diffère au niveau des groupements en position C2, acétamide pour la chitine et amine pour le [67].



**Figure 07 :** (a) Chitine et (b) Chitosane [67].

### III.4. Les principales sources de chitosane

Le chitosane est principalement connu comme un dérivé partiellement désacétylé de la chitine et peut être trouvé dans les espèces aquatiques du phylum Cnidaria (coraux) et les mollusques (calmars, seiches et palourdes). De plus, la chitine a également été détectée dans des champignons (champignons et levures), des algues (diatomées, corallines, algues vertes) et des protozoaires. Cependant, les sources de chitine les plus facilement disponibles sont les exosquelettes d'arthropodes, y compris les insectes, les arachnides (araignées et scorpions) et les crustacés (crevettes, krill, crabes et homards) [68].

**Tableaux 05:** les sources de chitosane et de chitine[69]

Aquatique Crustacés	Autres animaux Marins	Insectes	Champignons et fongies	Autres Micro- organismes	Autres crustacés terrestres
Crevettes Crabs	Calmars Seiches Annelida Mollusques Coelenterata	Scorpions Araignées Brachiopodes Cafards Coléoptères Vers à soie Fourmis Moustiques Abeilles à miel	Agaricus bisporus Auricularia auriculajudae Lentinulaedodes Trametes versicolor Blastocladiaceae Ascomydes	Algues vertes Algues brunes Levure Spores	Nématode Porcellioscaber Armadillidium vulgare

### III.5. Généralité sur les crevettes

Les crevettes sont de super-classe de crustacés, d'ordre des décapodes qui sont soit d'eau de mer comme les crevettes roses au d'eau douce comme les camarons [70].

#### III.5.1. Position systématique

La position phylogénique selon Barbier (2010) est la suivante :[71]

- \_Règne : *Animal*
- \_Embranchement : *Arthropodes*
- \_Sous-embranchement : *Crustacés*
- \_Classe : *Malacostracés*
- \_Sous-classe : *Eumalacostracés*
- \_Ordre : *Décapodes*
- \_Sous-ordre : *Pléocyémates*

#### III.5.2. Morphologie

Les crevettes sont un grand groupe de crustacés dont la taille varie de quelques millimètres à environ 35 centimètres (mesurée de la pointe du podium au bout de la queue). Leurs corps sont presque toujours comprimés latéralement. Les podiums sont généralement comprimés et dentés. L'abdomen est plus long que le céphalothorax. Ce sont des métazoaires à symétrie bilatérale avec des isomères. Le corps de la crevette est recouvert d'une couche dure de protéine de chitine et est imprégné de calcaire. Le corps est divisé en trois parties : une tête, un thorax et un abdomen segmenté, qui se termine par une queue appelée segment caudal. Le mésencéphale et la cavité thoracique fusionnent pour former le céphalothorax. [72]

### III.6. Propriétés du chitosane

Les produits chitineux possèdent de nombreuses qualités grâce à des propriétés uniques telles que:

#### III.6.1. Physico-chimique

##### III.6.1.1. Le degré de désacétylation (DD)

C'est le pourcentage molaire de groupes N-acétyle éliminés. Ce paramètre (DD) affecte toutes les propriétés physico-chimiques du chitosane (poids moléculaire, viscosité, solubilité, etc.) et semble donc être le plus important. La détermination du DD est l'une des analyses de

routine lors de l'extraction de la chitine et de la préparation du chitosane. Plusieurs méthodes ont été proposées, à savoir le titrage potentiométrique (ou volumétrique), la spectroscopie infrarouge (IR), la spectrophotométrie ultraviolet-visible (UV-VIS), l'analyse élémentaire et la résonance magnétique nucléaire (RMN). [66]

#### III.6.1.2. Le poids moléculaire du chitosane

Peut être déterminé par HPLC. Cependant, le viscosimètre reste une méthode simple et rapide pour connaître le poids moléculaire. La formule de Marc-Houwink et Sakurada. Peut être utilisé pour déterminer le poids.[66]

#### III.6.1.3. Le chitosane est solubilisé

Il devient cationique lorsque le pH est inférieur au pKa intrinsèque de la fonction amine. Autour de pH 6, le nombre de fonctions amines libres devient suffisamment élevé pour induire l'association de chaînes et la précipitation du polymère. A un pH plus élevé (>6,5), les groupements ne sont plus ionisés et les chitosanes précipitent [73].

#### III.6.1.4. Viscosité

Le chitosane dépend selon le degré d'acétylation, plus le degré de désacétylation est élevé, plus il y a de groupes amines libres, plus le chitosane est soluble, plus sa viscosité est élevée ; sa concentration augmente avec l'augmentation de la concentration, de la température et du pH Plus la valeur est faible, plus la viscosité est élevée [73].

#### III.6.2. Biologiques

Le chitosane est non toxique, biocompatible et biodégradable par les micro-organismes par des enzymes appelées chitosanase. Il ne présente pas de comportement antigénique, mais possède des propriétés antithrombotiques et hémostatiques. Il montre des propriétés cicatrisantes remarquables. Le chitosane a également des propriétés qui inhibent la croissance de nombreux parasites et infections. Il possède également des propriétés immunitaires, antitumorales, antibactériennes et antifongiques.[66]

#### III.7. Les domaines d'applications de chitosane

Le chitosane, principalement connu comme un dérivé partiellement désacétylé de la chitine, est plus soluble dans l'eau et plus facile à traiter que la chitine. Pour cette raison, le chitosane et, dans certains cas, encore plus préférablement, les oligomères de chitosane de taille relativement petite (1-10 kDa) sont des molécules envisagées pour une utilisation dans une variété d'applications telles que l'agriculture ; le traitement de l'eau et des eaux usées,

l'alimentation et les boissons, produits chimiques, aliments pour animaux, cosmétiques et soins personnels.

### **III.7.1. Cosmétiques**

Le chitosane est très efficace pour traiter l'acné (produit dermatologique), un ingrédient important dans les formulations de shampooings et de dentifrices, qui Action sur la régénération cellulaire (crèmes corps et mains, hydratants, déodorants, etc.) Ses diverses propriétés en font un actif idéal dans les produits soins régénérant et protecteurs [64].

### **III.7.2. Agriculture**

En agriculture, le chitosan est utilisé comme agent d'enrobage pour les fruits et légumes. Il peut être utilisé comme hormone stimulant pour la croissance et la production des plantes. De plus, le chitosan peut réduire la gravité des maladies chez certaines plantes en augmentant la biosynthèse des composés phénoliques ou en induisant les métabolites secondaires pour induire le système immunitaire des plantes. Il est également utilisé pour protéger les plantes contre les microorganismes dans le sol.[74]

### **III.7.3. Traitement des eaux usées**

Au cours des 30 dernières années, le chitosan a été utilisé pour la purification de l'eau. Employée pour éliminer les colorants, l'huile, la graisse, les ions métalliques et les particules fines des flux d'eau qui peuvent causer la turbidité de l'eau [74], Principalement l'adsorption, la stabilisation des matières en suspension et l'encapsulation de microorganismes [75].

### **III.7.4. Traitement pharmaceutiques et médicales**

Le principal développement des films et des fibres de chitine concerne les applications médicales et pharmaceutiques. Et des fibres de chitine est dans les applications médicales et pharmaceutiques comme matériau de traitement des plaies et pour la libération contrôlée de médicaments [76].

La chitine est également utilisée comme excipient et support de médicament sous forme de film, gel ou poudre pour des applications impliquant la mucoadhésivité. Une autre application intéressante est celle d'un composite hydroxapatite-chitine-chitosane, qui forme une pâte autodurcissante, qui forme une pâte autodurcissante pour une régénération tissulaire guidée dans le traitement des défauts osseux parodontaux [76].

# *Chapitre IV*

## *Procédure expérimentale*



Notre étude expérimentale s'inscrit dans un projet doctoral menée par madame Benazouz Kheira, domicilié au sein du laboratoire « laboratoire de valorisation des ressources naturel et assurance qualité ». Faculté ST/SNV université de Bouira. Dans ce chapitre, nous décrivons tous le matériel et les méthodes utilisés pour effectuer les essais d'adsorption au niveau de notre laboratoire.

#### IV.1- Matériel et produits utilisés

##### IV.1.1. Verrerie et appareillage

Verrerie	Appareillage
Fiole jugée	Etuve de marque ( <b>mammert</b> )
Eprouvette	Balance électrique de marque ( <b>OHAUS</b> )
Béchers	Agitateur magnétique de marque ( <b>2mag magnetic motion</b> )
Entonnoir	PH-mètre de marque ( <b>METTLER TOLEDO</b> )
Tube conique	Centrifugeuse de marque ( <b>ROTOFIX 32 A</b> )
Micropipette	Thermomètre
Verre de montre et spatule	Spectrophotomètre UV-Visible de marque ( <b>Agilent Technologie Cary 60UV-VIS</b> )
Barreaux magnétique	plaque chauffante de marque ( <b>Lab Tech</b> )
	Conductimètre ( <b>ADWA, AD3000</b> )
	Viscosimètre ( <b>HAAKE Falling Ball Viscometer type C</b> )

##### IV.1.1.2. Produits utilisée

Solution et produits chimique	Formule chimique
Chitosane	$C_{56}H_{103}N_9O_{39}$
Hydroxyde de sodium	NaOH
Acide chlorhydrique	H Cl
Chlorure de sodium	Na Cl
Cuivre	$CuSO_4$
L'éthylène diamine-tétra acétique « EDTA »	$C_{10}H_{16}N_2O_8$
L'acide acétique.	CH <sub>3</sub> COOH
Eau distillé	H <sub>2</sub> O

## IV.2. Méthodes et démarches expérimentales

Le chitosane utilisé dans notre travail a été préparé à partir des carapaces de crevettes de la cote algérienne suivant la méthode hydro-thermochimique [77]. C'est une suite des travaux précédents réalisé par (Kahlouche amel .2019).

### Caractérisation de chitosane

#### IV.2.1.1.Caractérisation par le dosage conductimétrie

150 mg de chitosane a été Solubilisé totalement dans 10 ml d'HCl a 0,1N, Après solubilisation, on a ajusté le volume de la solution à 200ml avec de l'eau déminéralisée, tout en l'agitant dans le but de mesurer la conductivité de la solution, on Titrer cette dernière avec l'ajoute de NaOH a 0,1N. Après chaque ajout de NaOH, on mesure la conductivité de solution [78].

La formule ci-contre nous permet de calculer le degré désacétylation:

$$DDA = \frac{203 \cdot (V2 - V1) \cdot N}{m + 42 \cdot (V2 - V1)/N} \cdot 100$$

Avec :

**N** : est la normalité de NaOH

**V2** et **V1** : sont les volumes équivalents en NaOH.

**m** : est la masse de l'échantillon en mg.

**203** : est la masse moléculaire du monomère acétylé.

**42** : est la différence entre la masse moléculaire du monomère acétylé et du monomère désacétylé.



**Figure08** : Détermination de DDA par titrage conductimétrie

### IV.2.1.2. La viscosité

La viscosité de solution de chitosane est déterminée expérimentalement en utilisant un viscosimètre capillaire de type **HAAKE Falling Ball Viscometer (type)**. La méthode est basée sur la mesure de temps d'écoulement ( $t$ ), d'un même volume de solution de chitosane contenue et solvant (1% d'acide acétique) dans un tube capillaire vertical. [78]

La viscosité absolue  $\eta$ , de la solution se déduit du temps d'écoulement par la relation suivante :

$$\eta = \rho \cdot K_{\text{cap}} \cdot t$$

$K_{\text{cap}}$  : est une constante d'appareil caractéristique du capillaire utilisé qui vaut 0,009 mm<sup>2</sup> /s<sup>2</sup>

$\rho$  : est la masse volumique de la solution qui est très peu différente de celle du solvant dans la gamme de concentration en polymère de l'étude

### IV.2.2. Méthode de dosage des métaux lourds

Une amélioration successive a connu pour le dosage des métaux lourds en se basant sur des méthodes analytiques amenant à des résultats bien précis. Parmi des méthodes citons: l'absorption atomique, l'activation neuronique, la polarographie et la complexation par « EDTA ».

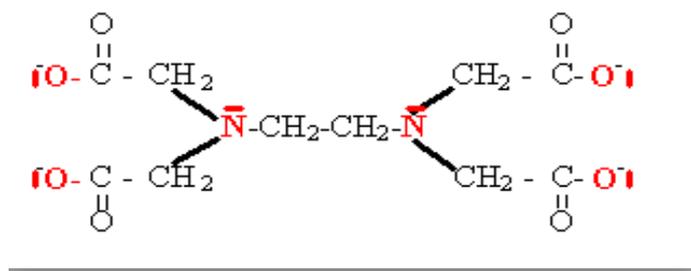
La complexométrie est une méthode qui utilisée dans le dosage des métaux lourds, basée sur l'utilisation des ligands, il réside dans la formation des complexes détectable dans l'ultraviolet ou le visible. [79]



**Figure09** : Spectrophotomètre UV-VIS

Nous avons choisi la spectrophotométrie UV-Visible pour doser les cations métalliques de Cu<sup>2+</sup> après leur complexation par l'éthylènediamine-tétra acétique "EDTA". Ce dernier est

une poudre blanche très soluble dans l'eau, sa formule développée est représentée par la figure suivante :



**Figure10:**Formule développée de l'EDTA[3]

Pour le dosage des cations de cuivre ( $\text{Cu}^{+2}$ ), un balayage UV-Visible des complexes "cuivre- EDTA" à pH 10 nous a permis de déterminer les longueurs d'onde maximales et les absorbances maximales. La méthode consiste à utiliser [3] :

1. Pour le premier mélange, d'eau distillée, solution du complexant, EDTA et la solution tampon à pH 10 est introduit dans la cellule de référence.
2. Pour le deuxième mélange est identique que le premier seulement l'eau distillée est remplacée par la solution métallique.

Après la détermination du longueur d'onde maximal. dans le but d'établir de courbe d'étalonnage , nous avons mesuré l'absorbance à différentes concentrations des cations de  $\text{Cu}^{+2}$  .

#### IV.2.3. Préparation de la solution de cuivre

Le cuivre est l'un des métaux les plus utilisés en raison de ses propriétés physiques, c'est un oligo-élément. Il est indispensable à la vie en faible quantité. L'utilisation intensive du cuivre dans la nature peut être toxique pour l'environnement et la santé humaine [80].

Dans notre étude, nous avons préparé une solution mère de cuivre afin de l'utiliser dans nos expériences.

La solution mère de cuivre est préparée à raison de 1000ppm de cuivre en faisant dissoudre 3.93g de sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4,5\text{H}_2\text{O}$ ) à 99% de pureté et de masse molaire 249.61g/mol dans un litre d'eau déminéralisé. A l'aide d'un agitateur magnétique nous avons obtenu une solution homogène.

A partir de cette solution mère déjà préparé on prépare des solutions filles à des concentrations variées : 10ppm, 30ppm, 50ppm, 70ppm, 90ppm.

Pour obtenir les concentrations des solutions préparées, nous avons utilisé l'équation de dilution suivante :

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

Pour :

**C1** : Concentration de la solution mère (mol/l) ;

**C2** : Concentration de la solution fille ;

**V1** : Volume de la solution mère à prélever ;

**V2**: Volume de la solution fille.

#### **IV.2.4.Préparation d'EDTA**

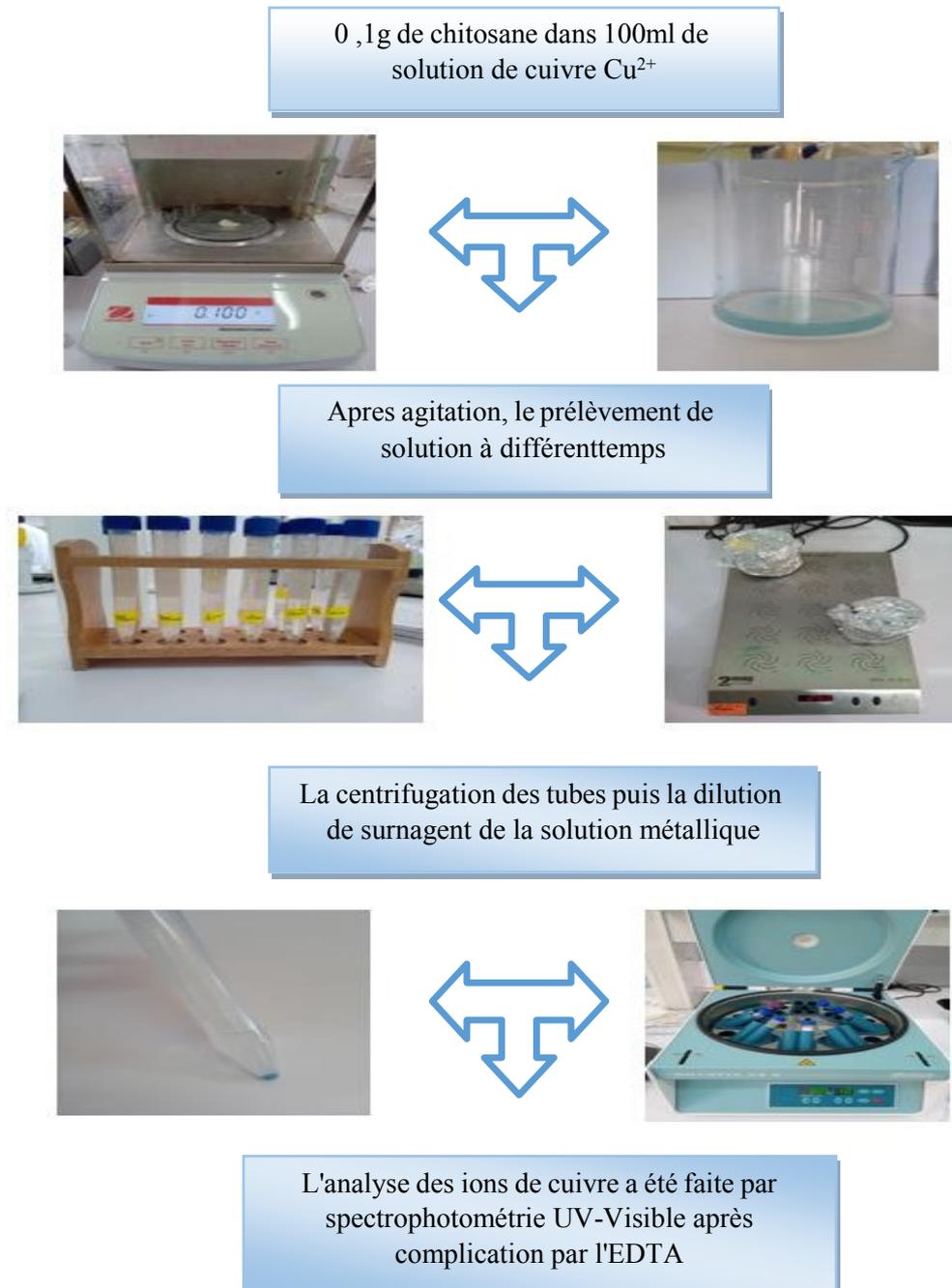
Pour que la complexation du métal soit suffisante, nous avons préparé une solution d'EDTA d'une masse molaire  $M= 372,24 \text{ g/mol}$ .

#### **IV.2.5. Les essais d'adsorption**

##### **IV.2.5.1.Cinétique d'adsorption de chitosane sur le cuivre**

Une quantité de 0,1 g de chitosane a été mélangée avec 100ml de différents volumes (10 mg/l, 30 mg/l, 50 mg/l, 70 mg/l et 90 mg/l) de solution de sulfate de cuivre. L'ensemble est agité avec un agitateur magnétique à 250 rpm et prélevé dans un tube une petite quantité chaque 5min et après 30min pendant 240minutes pour assure le contact adsorbant-adsorbat. L'adsorption est réalisée au pH naturel de la solution et à température ambiante ( $18 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

À la fin d'adsorption, on mit les tubes dans la centrifugation à 3000tr/min pendant 10min pour la filtration. Une série de dilution a effectué pour passer à L'analyse des résultats par spectrophotométrie UV-Visible après complication par l'EDTA.



**Figure11** : protocole de cinétique d'adsorption

#### IV.2.5.2. Plan d'expérience proposé pour la modélisation et l'optimisation (le plan composite centré)

Dans le but d'optimisation des conditions opératoires, les expériences d'adsorption de sulfate de Cuivre sur le chitosane ont été effectuées en mode batch, à différentes valeurs de pH,

de température, de force ionique, masse de chitosane, le temps et de déférente concentration de  $\text{Cu}^{2+}$  selon le tableau ci –dessous

**Tableau 06** : les niveaux des facteurs étudiés

N°	Nom de facteur	Niveau		
		-1	0	+1
1	PH	4	7	10
2	T (°C)	25	35	45
3	Na Cl	0,1	0,3	0,5
4	Concentration d'adsorbant (g /l)	0,5	1,4	1,5
5	Concentration de métal (mg /l)	20	70	120
6	t (min)	30	140	250

Le plan expérimental est basé sur un plan factoriel complet, comprenant six facteurs, trois niveaux de puissance, ce qui nous a donné 46 exécutions pour minimiser l'erreur expérimentale et finalement déterminer les paramètres optimaux pour l'absorption de cuivre par chitosane.

Les expériences ont été réalisées au contact de déférente quantités de chitosane (0,5 g ; 1,4 g ; 2,5 g) dans une série d'erlenmeyers de 100 ml de sulfate de cuivre. Et les valeurs de pH incluses sont pH=4, pH=7, pH=10. Les erlenmeyers sont placés sur une plaque d'agitation pour température ambiante (25 °C) et celle de haute température (35 °C et 45 °C) sur un agitateur à plaque chauffante, ajuster la plaque pendant 30 min ; 140 min ; 250 min à 200 tr/min. Nous avons ensuite versé la solution dans des tubes à essai et centrifugé à 30 tr/min pendant 10 minutes à l'aide d'une centrifugeuse standard.

Après centrifugation, nous avons effectué une série de dilutions et déterminé l'absorbance des échantillons à l'aide de la spectroscopie UV-Vis, bien sûr la longueur d'onde UV-Vis a été réglée sur  $\lambda_{\text{max}} = 272,86 \text{ nm}$ .

#### IV.2.6. Etude thermodynamique :

Pour étudier l'effet de la température sur l'adsorption des ions cuivre, nous avons mélangé 0,1 g de chitosane avec 50 ml de sulfate de cuivre avec une concentration initiale en  $\text{Cu}^{2+}$  égale à 100 ppm. L'adsorption a été effectuée à différentes températures ; 25 °C, 35 °C,

45 °C, 55 °C et 65 °C ; avec une vitesse d'agitation d'environ 200 t/min, le temps d'équilibrage était de 180 minutes. L'adsorption est réalisée au pH naturel de la solution.

# ***Chapitre V :***

## ***Résultats et discussions***



Dans ce chapitre, les résultats obtenus au cours de cette étude ainsi que leurs discussions seront exposés. Dans un premier temps, nous présenterons la caractérisation du chitosane puis l'étude de la cinétique et déterminé l'isotherme d'adsorption, ensuite, nous donnerons les résultats relatifs à l'optimisation et la modélisation de quelques paramètres physico-chimique (PH, temps de contacts, la force ionique, la masse de l'adsorbant et la concentration initiale) sur l'adsorption de sulfate de cuivre comme polluant organique sur le chitosane.

## V.1. Résultats de la caractérisation du chitosane

### V.1.1. La détermination du DDA, du chitosane par dosage conductimétrie

Le dosage conductimétrie est une méthode faible pour déterminer le DDA, c'est une méthode simple et peu coûteuse comparé aux autres méthodes d'analyse élémentaire et chromatographique.

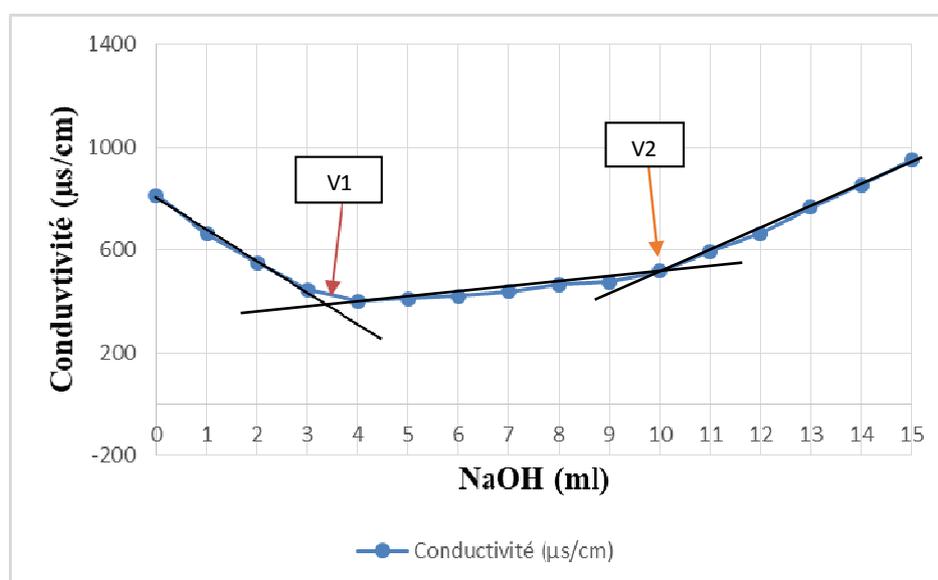


Figure12 : dosage conductimétrie basique de chitosane

Cette figure montre que le chitosane dissous dans l'acide chlorhydrique (HCl) a une conductivité égale à 814 µs/cm et après l'ajoute de l'hydroxyde de sodium (NaOH) on a obtenu cette courbe du dosage de la conductimétrie basique de l'échantillon de chitosane, V1 et V2 représente deux points d'inflexion. La différence de volume de NaOH entre ces deux points correspond à la quantité de HCl nécessaire pour protoner les groupements amines de notre échantillon [81].

Les droites tracées correspondent aux trois phases suivantes :

- **Phase 1** : la diminution de conductivité jusqu'à un volume de  $V_1$  qui correspond à la neutralisation des ions  $H^+$  de l'acide chlorhydrique par les ions  $OH^-$  provenant de la solution de NaOH.

- **Phase 2** : Un équilibre jusqu'au point qui correspond au volume  $V_2$  malgré l'ajout d'une même quantité de NaOH, expliqué par la neutralisation des groupements protonés  $-NH_3^+$  des chitosane vers  $NH_2$ .

- **Phase 3** : une augmentation rapide de la conductivité due à la présence des ions  $OH^-$  provenant de la solution de NaH.

D'après cette méthode de dosage, le chitosane synthétisé est caractérisé par un degré de désacétylation de 76,47%.

### V.1.2. La viscosité du chitosane

La viscosité dynamique (en mPa. s) est calculée à l'aide de l'équation suivante [82] :

$$\eta = K (\rho_1 - \rho_2) \cdot t$$

Quand:

$K$  = constante de la balle (mPa.s.cm<sup>3</sup>/g.s)

$\rho_1$  = densité de la balle (g/cm<sup>3</sup>)

$\rho_2$  = densité de liquide (g/cm<sup>3</sup>)

$t$  = temps de chute de la balle en seconds.

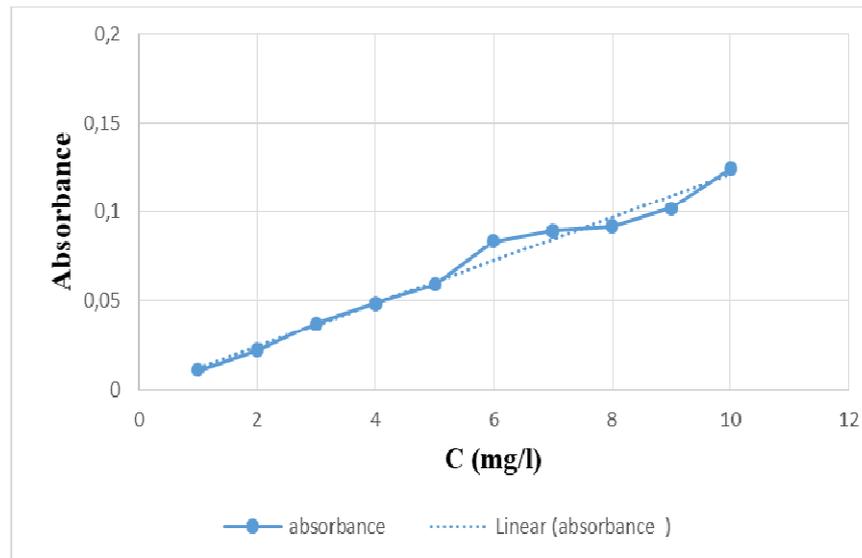
Dans le cadre de détermination de la viscosité de chitosane, on a préparé une solution de chitosane solubilisé dans 2% d'acide et avec un viscosimètre, on a mesuré notre solution préparée et d'après équation se dessus le chitosane est plus visqueux avec une viscosité qui est :

$$\eta = 561,86 \text{ mPa.s}$$

## V.2. Résultats des essais de l'adsorption

### V.2.1. Etalonnage de la solution du sulfate de cuivre

La quantification de l'adsorption des ions  $Cu^{2+}$  sur chitosane, nécessite la réalisation d'une courbe d'étalonnage qui va nous servir pour le calcul des concentrations.



**Figure13** : courbe d'étalonnage de  $\text{Cu}^{2+}$

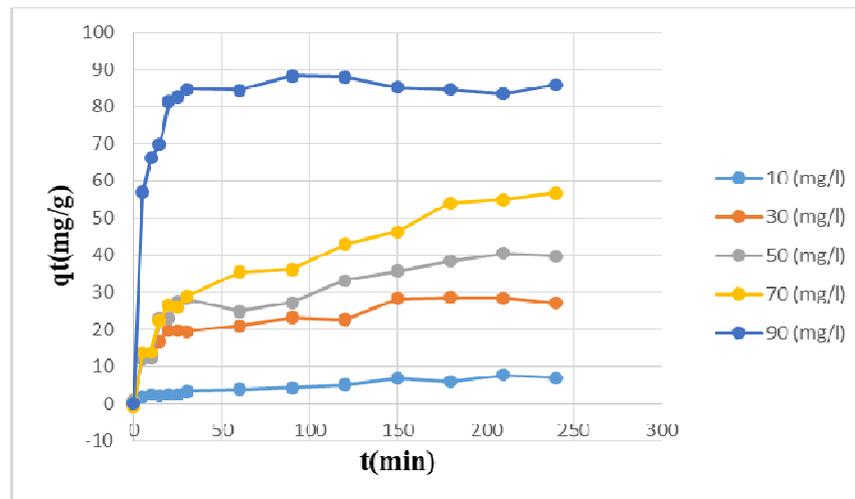
L'équation de droite donne l'absorbance en fonction des concentrations pour le sulfate de cuivre est  $A = 0.012C$ , tels que le A est l'absorbance et le C est la concentration, avec un coefficient de régression  $R^2$  qui est égal à 0.9814 pour le métal.

Ces résultats sont considérés comme un bon ajustement linéaire, ces équations sont utilisées pour calculer la concentration des solutions données ( $C_{\text{eq}}$  en mg/L).

### V.2.2. Cinétique d'adsorption

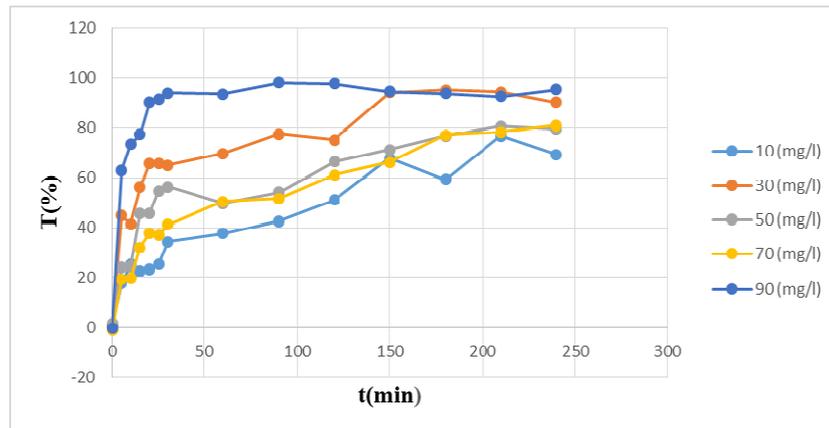
L'objectif principal de cette étude est de déterminer le temps nécessaire pour réaliser l'équilibre d'adsorption de cuivre sur le chitosane. La figure 14 représente la cinétique d'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  sur le chitosane pour un pH naturel (pH égale à 6).

A partir des résultats présentés sur la figure14 , on peut observer que l'adsorption des premières molécules du  $\text{Cu}^{2+}$  est très rapide (au bout de 5 minutes), et le maximum de la quantité adsorbé et de (7 ,28 ,40 ,56 ,88 mg/g) respectivement pour les concentrations (10, 30, 50, 70, 90 mg/l), jusqu'à l'équilibre d'adsorption qui apparaît entre 60 et 150 minutes pour différents concentrations .Ceci est dû à la présence d'un fort gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface du solide [83].



**Figure14** : Effet de temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du cuivre par le chitosane : Evolution des rendements d'élimination

Les résultats obtenus montrent que le chitosane a un pouvoir adsorbant très intéressant pour les cinq concentrations étudiées, la figure ci-dessous permet de constater que l'allure de la courbe cinétique du cuivre est relativement rapide due à la présence des sites actifs chargés négativement disponibles à la surface du matériau (chitosane) qui traduit l'augmentation du rendement d'élimination avec le temps, cette étape dure presque 5 minutes pour différentes concentrations étudiées (10mg/l, 30mg/l, 50mg/l, 70mg/l, 90mg/l), suivie d'une augmentation relativement lente jusqu'à atteindre un taux maximal de (76,91%, 95,36%, 80,88%, 81,10%, 98,17%), ceci est dû probablement à l'occupation quasi-totale des sites d'adsorption disponibles [84].



**Figure15 :** Effet de temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du cuivre par le chitosane : Evolution des rendements d'élimination

En comparant nos résultats sur la quantité maximale adsorbée de cuivre par chitosane, par rapport aux autres études qui utilisent l'argile ou le charbon actif comme un adsorbant de cuivre, on trouve que le chitosane est celui qui adsorbe une grande quantité de cuivre [85].

### V.2.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour étudier la cinétique d'adsorption de cuivre dans une solution aqueuse à un intervalle de temps, deux modèles cinétiques ont été choisis, d'une part pour leur simplicité et d'une autre part pour leur application dans le domaine de l'adsorption des composés organiques sur les différents solides naturels et synthétiques : premier pseudo ordre, second pseudo ordre.

#### a) le modèle pseudo premier ordre

La constante de vitesse d'adsorption du cuivre sur le chitosane est déterminée à partir de l'équation de pseudo-ordre dont l'expression est donnée par l'équation suivante :

$$dq_t/dt = K_1 (q_e - q_t)$$

**q<sub>e</sub>** : quantité de cuivre adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

**q<sub>t</sub>** : quantité adsorbée du cuivre à l'instant t en (mg/g).

**K<sub>1</sub>** : constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption du cuivre sur le chitosane en (min<sup>-1</sup>).

**t** : temps de contact en (min).

L'intégration de l'équation :

$$\ln(q_e - qt) = \ln q_e - k_1 t$$

Le tracé de la courbe :  $\ln(q_e - qt)$  en fonction de  $t$  permet de déterminer la constante  $k_1$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$ .

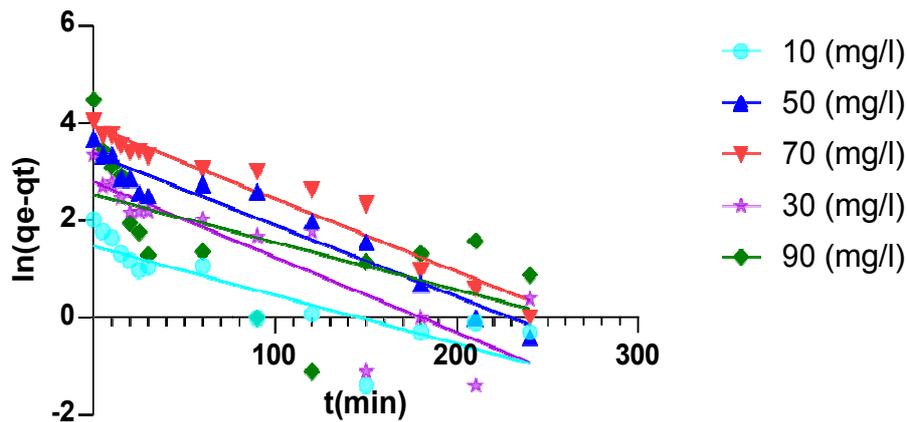


Figure16 : Cinétique d'adsorption du cuivre sur chitosane : modèle de pseudo-premier ordre

Le tableau 07, récapitule les résultats des constantes de pseudo-premier ordre  $k_1$  et le coefficient de régression  $R^2$  des essais d'adsorption du cuivre par le chitosane.

Tableau07 : paramètres cinétiques de l'adsorption du cuivre par le chitosane pour le modèle Pseudo-premier ordre

Ci (mg/l)	Qe(mg/g)	R <sup>2</sup>	K <sub>1</sub>
10	7,980846	0,7169	-4,16667E-05
30	29,3772	0,7694	-0,000064375
50	41,511	0,9319	-6,10833E-05
70	63,49206	0,942	-6,21667E-05
90	83,05648	0,3221	-4,06083E-05

Les constantes du pseudo-premier ordre ont été déterminées par extrapolation du tracé de  $\ln (q_e - q_t)$  en fonction du temps, les valeurs des quantités adsorbées  $q_e$ , les constantes de pseudo-premier ordre  $k_1$  et le coefficient de régression  $R^2$  pour les cinq concentrations utilisées sont donnée sur le tableau. Les valeurs de  $R^2$  ont été trouvée relativement faibles et comprise entre 0,3221 et 0,9319 et les écarts important entre les quantités adsorbées de cuivre calculés avec ce modèle et celle obtenue expérimentalement, nous mènent à dire que l'adsorption de cuivre par le chitosane n'exprime pas un processus de diffusion contrôlée puisqu'il ne suit pas l'équation du pseudo-premier ordre.

### b) Le modèle de pseudo-deuxième ordre

Le modèle pseudo-second-ordre (PSO) est donnée par l'expression suivant :

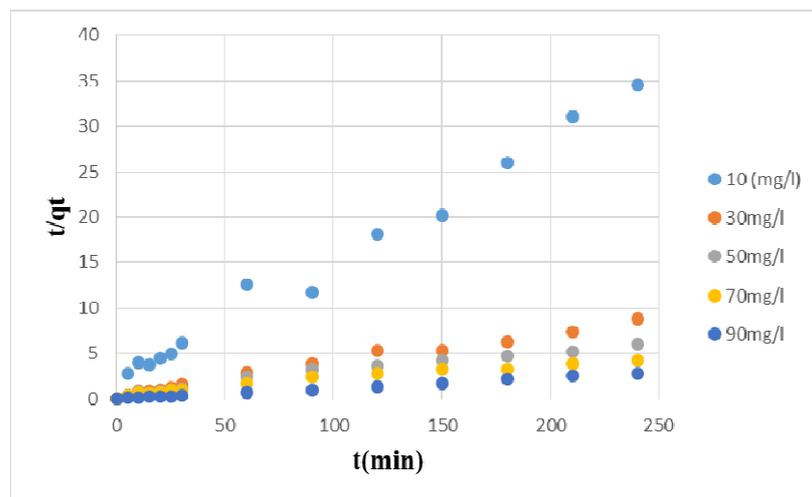
$$Dq_t/dt = K_2 (q_e - q_t)^2$$

**$K_2$** : constant de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption du cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ )

L'intégration de cette équation donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

La trace de courbe  $\frac{t}{q_t}$  en fonction de  $t$  permet de déterminer la constante  $k_2$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$



**Figure 17** : Cinétique d'adsorption du cuivre sur chitosane : modèle de pseudo- second ordre

**Tableau08** : paramètres cinétiques de l'adsorption du cuivre par le chitosane pour le modèle pseudo-second ordre

Ci (mg/L)	Qe (mg/g)	k <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
10	7,4019245	0,010532031	0,9331
30	28,84338044	0,002936026	0,9847
50	41,51100042	0,001277974	0,9757
70	59,84440455	0,000574181	0,9445
90	85,76329331	0,01082449	0,9923

Le tableau08 donne les valeurs des quantités adsorbées Q<sub>e</sub>, les constantes de pseudo-seconde ordre K<sub>2</sub> et le coefficient de régression R<sup>2</sup> pour les cinq concentrations utilisées ,tandis que la figure17 montre l'application de modèle de cinétique de pseudo-seconde ordre aux résultats obtenus pour l'adsorption de cuivre par le chitosane.au vu de ces résultats il apparait que la constante K<sub>2</sub>diminué et la quantité adsorbée à l'équilibre Q<sub>e</sub> augmente avec l'augmentation de la concentration initiale ,par ailleurs les valeurs de R<sub>2</sub> sont très élevés (0,9331a 0,9923) et dépassent celles obtenus avec le modèle du pseudo-premier ordre .

On peut déduire donc que le modèle du deuxième ordre donne une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption par rapport au modèle du premier ordre.

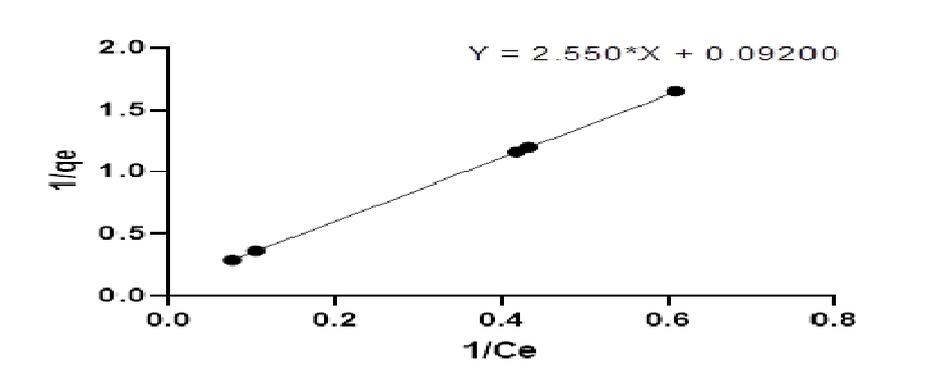
L'analyse des données cinétiques par d'autres chercheurs a également montré que l'équation de la vitesse de pseudo-second-ordre permet de simuler avec un bon accord d'adsorption de Cu<sup>2+</sup> sur des argiles et sur des charbons actifs.[86,87]

#### V.2.4. La modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles théoriques d'adsorption ont été développés pour décrire la répartition de l'adsorbat entre le solvant et la phase solide à l'équilibre. Les modèles de Langmuir Freundlich, ont été étudiés dans ce travail.

##### a) Modèle de Langmuir 01

L'isotherme de Langmuir décrit l'adsorption en monocouche sur une surface homogène, la figure ci-dessus montre la ligne de régression linéaire de Langmuir-1 sur le cuivre en utilisant du chitosane et l'équation q<sub>e</sub> déterminée expérimentalement.  $1/Q_e = 1/Kl.Q_m.1/ce + 1/Q_m$



**Figure18** : Application du modèle de Langmuir 01 à l'adsorption de cuivre

En représentant les résultats expérimentaux, pour le cuivre selon l'équation de Langmuir 1, on obtient l'isotherme de tableau suivant :

**Tableau09** : Résultats de la modélisation d'isotherme d'adsorption de cuivre par le modèle de Langmuir 01

Langmuir 01	Qm (mg/g)	K	R <sup>2</sup>
Cuivre	10,86956522	27,7173913	1

La modélisation de l'isotherme d'adsorption de cuivre sur le chitosane par la forme 01 de régression linéaire du modèle de Langmuir a conduit à un coefficient de régression (R<sup>2</sup>), le meilleur résultat a été obtenu avec cette forme (Langmuir-01) pour l'adsorption de cuivre avec une valeur de R<sup>2</sup>=1. Cette forme est la meilleure pour la modélisation de l'isotherme d'adsorption du cuivre sur le chitosane.

### b) Le modèle de Freundlich

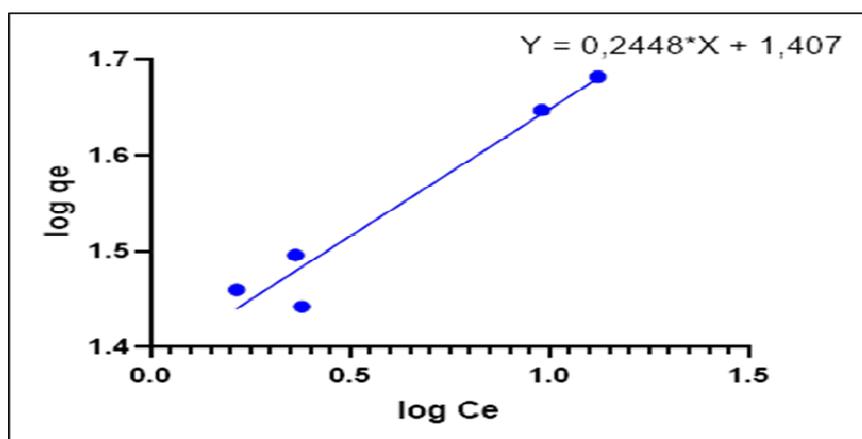
La linéarisation de l'équation correspondante au modèle de Freundlich conduit à :

$$\text{Log } q_e = \log K_f + 1/n \log C_e$$

**KF** : Capacité de l'adsorbant (l.g<sup>-1</sup>)

**n** : facteur d'hétérogénéité (l.g<sup>-1</sup>)

La figure18 représente le tracé de log (qe) en fonction de log (Ce). Les tracés permettent de déterminer KF et 1/n (l'ordonnée à l'origine représente log(Kf) et la pente (1/n)).



**Figure 19:** Application du modèle de Freundlich pour la modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre

Le résultat expérimental obtenu données dans le Tableau10 :

**Tableau10:** Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur le chitosane par le modèle de Freundlich

Freundlich	1/n	KF (mg g-1)	R <sup>2</sup>
cuire	0,2649	24,15461	0,95

La modélisation des isothermes d'adsorption des ions de cuivre sur le chitosane par le modèle de Freundlich a donné la valeur de coefficient de corrélation significatives ( $R^2=0,95$ ).

Contrairement au modèle précédent, une bonne concordance entre les valeurs de corrélation de régression linéaire qu'ont été obtenue en utilisant le modèle de Langmuir1, on peut conclure alors que ce dernier est le meilleur modèle pour modéliser le système à l'étude.

Le paramètre d'intensité,  $1/n$ , indique la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité, dans note étude on a trouvé la valeur de  $1/n$  est inférieures à 1 ce qui montre que l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveau sites d'adsorption apparaissent, démontrant ainsi qu'il s'agit d'isothermes de type L (ou H puisque la valeur de  $1/n$  est la plus faible) [33].

Nos résultats obtenus montrent que le modèle le plus représentatif des isothermes d'adsorptions du cuivre sur le chitosane est le modèle de Langmuir qui suppose une adsorption en monocouche sur des sites actifs d'affinités similaires, confirmant ainsi l'allure des

isothermes pour tous les métaux ; pour cela en témoignent ces résultats avec ceux qui ont été trouvés déjà par différentes études réalisées sur charbon actif [88]

### V.2.5. Résultats de l'optimisation et la modélisation

On considère l'adsorption des ions cuivreux sur le chitosane comme un phénomène influencé par les facteurs qui sont les causes de ce dernier, l'effet de ces facteurs apparaît comme des réponses telles que la quantité adsorbée ( $q$ ) et le taux d'élimination ( $Te$ ) [89].

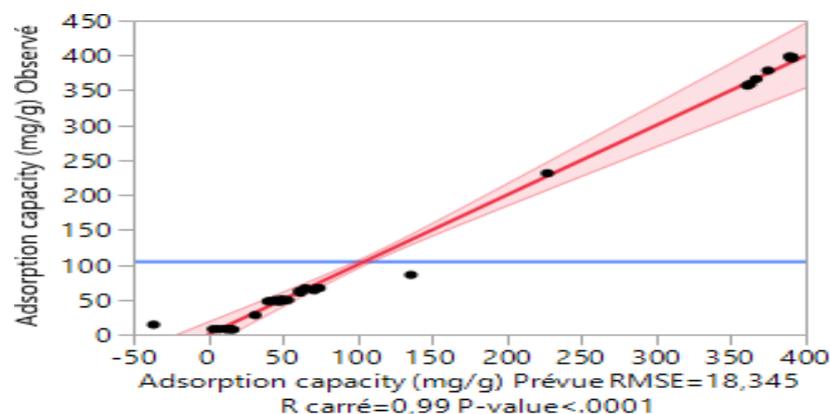
La méthodologie de la recherche expérimentale est faite selon les questions à lesquels on désire répondre :

- Quelles sont les facteurs qui ont du poids sur le phénomène ?
- Quelle est la forme de la réponse lorsque les facteurs varient ?

Pour atteindre des réponses optimales et des effets plus efficaces, on utilise l'optimisation qui doit être distinguée de l'amélioration.

Une optimisation consiste à trouver les conditions expérimentales correspondantes à un optimum de la réponse étudiée. Elle doit permettre d'affirmer avec un risque d'erreur raisonnable qu'il n'existe pas d'autres conditions à une meilleure valeur de la réponse dans le domaine. Il est donc naturel de chercher à réaliser un nombre minimal d'expériences permettant d'obtenir des informations de qualité suffisante pour répondre aux questions posées.

Dans notre travail nous avons utilisées la méthode de la planification d'expérience et à l'aide de plan composite centré tous les combinaisons des variables sont présentées.



**Figure 20** : Graphique des valeurs observées (expérimentaux) en fonction des valeurs calculé par le modèle

La figure précédente, représente un alignement des nuages de points expérimentaux très proche de la droite (le modèle) ce qui témoigne de la robustesse du modèle avec un  $R^2= 0.99$ .

Le deuxième complément est l'indice significatif (la probabilité p), d'après [90] :

- SI P est inférieur à 0.05, le facteur est significatif.
- SI P est inférieur à 0.01, le facteur est très significatif.
- SI P est inférieur à 0.001, le facteur est très hautement significatif.

Le modèle obtenu par notre étude a une valeur de p égale 0.0001, ce qui montre que notre modèle priori est très hautement significatif.

La valeur de la probabilité sur la figure 20 est inférieure à 0.0001, ce qui montre que notre modèle obtenu est très hautement significatif.

Le manque d'ajustement est égal 0.98 (tableau11), cette valeur montre que le modèle obtenu est bien ajusté au modèle réel.

**Tableau11** : les tests du modèle

Résumé de l'ajustement	
R carré	0,992323
R carré ajusté	0,980807
Racine de l'erreur quadratique moyenne	18,34454
Moyenne de la réponse	105,7257
Observations (ou sommes pondérées)	46

Les techniques d'analyse de la variance permettent de déterminer à partir de quel seuil un effet peut être considéré comme significatif et avoir une influence sur la réponse Y. Il suffit pour cela de comparer la valeur de p (probabilité).

**Tableau12** : Test des effets significatif

Tests des effets	Nombre de coefficients	Degrés de liberté	Somme des carrés	Rapport F	Prob. > F
Source					
pH(4,10)	1	1	528,83	1,5714	0,2260
T (°C)(25,45)	1	1	1,06	0,0031	0,9560
Metal concentration (mg/l)(20,120)	1	1	252121,47	749,1972	<.0001*
t (min)(30,250)	1	1	17,30	0,0514	0,8232
Adsorbent concentration (g/l)(0,3,2,5)	1	1	325022,68	965,8284	<.0001*
NaCl (mol/l)(0,1,0,5)	1	1	18,62	0,0553	0,8167
pH*T (°C)	1	1	2,24	0,0066	0,9359
pH*Metal concentration (mg/l)	1	1	463,30	1,3767	0,2560
T (°C)*Metal concentration (mg/l)	1	1	4,68	0,0139	0,9074
pH*t (min)	1	1	18,79	0,0558	0,8159
T (°C)*t (min)	1	1	55,86	0,1660	0,6985
Metal concentration (mg/l)*t (min)	1	1	0,79	0,0023	0,9620
pH*Adsorbent concentration (g/l)	1	1	575,28	1,7095	0,2075
T (°C)*Adsorbent concentration (g/l)	1	1	3,03	0,0090	0,9255
Metal concentration (mg/l)*Adsorbent concentration (g/l)	1	1	152984,70	454,6051	<.0001*
t (min)*Adsorbent concentration (g/l)	1	1	15,43	0,0458	0,8329
pH*NaCl (mol/l)	1	1	19,47	0,0579	0,8126
T (°C)*NaCl (mol/l)	1	1	0,44	0,0013	0,9715
Metal concentration (mg/l)*NaCl (mol/l)	1	1	16,91	0,0502	0,8252
t (min)*NaCl (mol/l)	1	1	6,07	0,0180	0,8946
Adsorbent concentration (g/l)*NaCl (mol/l)	1	1	26,75	0,0795	0,7812
pH*pH	1	1	2,12	0,0063	0,9377
T (°C)*T (°C)	1	1	2,59	0,0077	0,9311
Metal concentration (mg/l)*Metal concentration (mg/l)	1	1	0,91	0,0027	0,9591
t (min)*t (min)	1	1	1,81	0,0054	0,9423
Adsorbent concentration (g/l)*Adsorbent concentration (g/l)	1	1	14839,68	44,0972	<.0001*
NaCl (mol/l)*NaCl (mol/l)	1	1	0,82	0,0024	0,9611

Les résultats obtenus sur ce tableau illustre que la concentration du métal et la masse de l'adsorbant sont très hautement significatifs ( $p < 0.0001$ ), avec une interaction significative entre eux.

Le pH, la température, le temps de contact et la concentration de NaCl n'ont pas un effet sur notre phénomène.

### V.3. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption

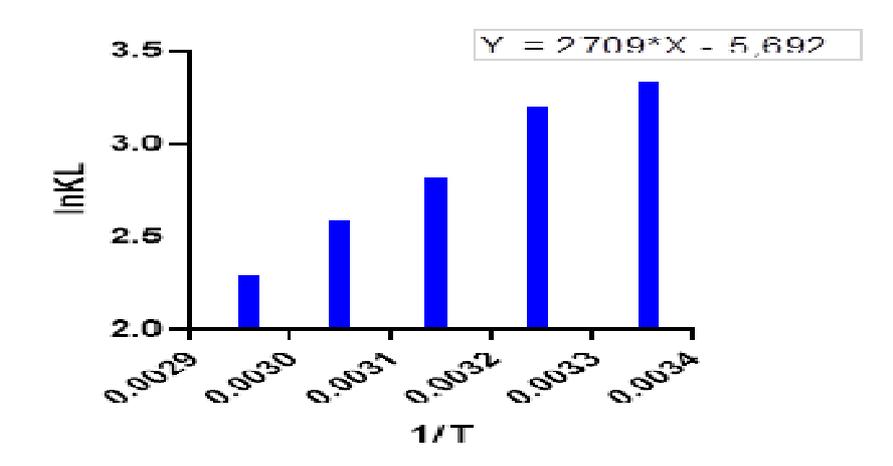
Des paramètres thermodynamiques ont été calculés en utilisant l'équation de Van't Hoff pour pouvoir qualifier le phénomène d'adsorption des métaux lourds sur le chitosane étudié :

$$\ln Kc = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln Kc$$

$\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  et  $T$  sont respectivement l'enthalpie, l'entropie, l'énergie de Gibbs et la température.

L'effet de température sur le phénomène d'adsorption de cuivre Par le chitosane est illustré par la figure suivante :



**Figure 21** : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de cuivre par le chitosane

**Tableau 13:** Les paramètres thermodynamiques d'adsorption de cuivre sur le chitosane.

Température (K)	KI	$\Delta G_0$ (KJ/mol)	$\Delta H_0$ (KJ/mol)	$\Delta S_0$ (KJ/mol)
298	27,98550725	-8,254493874	-22,5226	-0,047323288
308	24,44303797	-8,184920099		
318	16,6945245	-7,44265698		
328	13,25629291	-7,047835494		
338	9,868824532	-6,433462109		

Ce tableau montre Les valeurs de l'énergie libre ( $\Delta G$ ) obtenues pour le cuivre est respectivement -8,25 KJ/mol, -8,18 KJ/mol et -7,44 KJ/mol, -7,05 KJ/mol, -6,43 KJ/mol pour les cinq températures 298K, 308K, 318K ,328K et 338K. Notons aussi que la variation de l'énergie libre  $\Delta G^\circ$  est inversement proportionnelle à la variation de la constante de vitesse de fixation KI. Les valeurs de KI obtenues diminuent avec l'augmentation de la température ce qui confirme la difficulté de l'adsorption des ions de cuivre avec l'augmentation de température.

La valeur de ( $\Delta H^0$ ) est un indicateur important. En effet, l'enthalpie ( $\Delta H^0$ ) de la chimisorption est beaucoup plus importante que celle de la physisorption. Donc elle peut nous renseigner sur le type d'adsorption (chimique ou physique) [91]. Une adsorption physique est caractérisée par des valeurs de ( $\Delta H^0$ ) <40KJ/mol, et une adsorption chimique est caractérisée par des valeurs de ( $\Delta H^0$ )>40KJ/mol. Les valeurs de  $\Delta H^0$  trouvées dans notre étude sont <40Kj/mol, ce qui détermine une adsorption physique de cuivre sur chitosane.

L'analyse de ces paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption du cuivre sur chitosane, est réalisé d'une façon spontanée et favorable ( $\Delta G < 0$ ). Les valeurs de  $\Delta H^0$  de système étudié sont négatives, ce qui confirme la nature exothermique du processus d'adsorption. [92]

L'analyse des paramètres thermodynamique par d'autres chercheurs a également indique que le processus d'adsorption et un processus exothermique pour Adsorption du Cu sur argile et adsorption de (zinc plomb et cadmium) sur charbon actif [33].

## **Conclusion**

Le chitosane utilisé dans la dépollution des eaux usées a été préparé dans notre laboratoire à partir des carapaces des crevettes grises, sa viscosité égale 561,86 mPa et sa caractérisation par conductimétrie montre un degré de désacétylation de 76,47%.

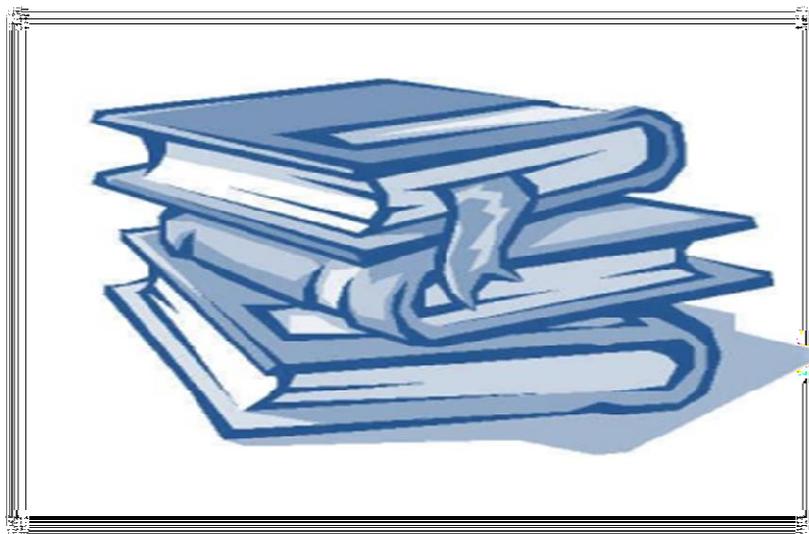
Notre matériau a été valorisé dans la déminéralisation des eaux contaminées par les ions cuivreux dès les premières minutes de contact du chitosane avec les eaux contenant  $\text{Cu}^{+2}$  dans les conditions normales, nous avons constaté une forte élimination des ions cuivreux par le chitosane atteint une quantité adsorbée égale à 90 mg/g et un taux d'élimination proche de 100% pour la concentration de métal égale 90 mg/l et ça dans un intervalle de temps de 30 min.

La cinétique d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{+2}$  par le chitosane suit le modèle cinétique du pseudo-second ordre, la modélisation des isothermes d'adsorption obtenues, concorde bien avec les modèles de Langmuir ( $R^2=1$ ) par contre la modélisation par Freundlich montre un ( $R^2=0,95$ ). L'analyse des paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption du cuivre sur chitosane, est réalisé d'une façon spontanée et favorable ( $\Delta G < 0$ ). Les valeurs de  $\Delta H^0$  de système étudié sont négatives, ce qui confirme la nature exothermique du processus d'adsorption.

La planification des plans d'expérience a été réalisée par le plan composite centré qui contient tous les facteurs influençant sur l'adsorption des ions cuivreux par chitosane, et pour modéliser notre phénomène nous avons traité nos résultats expérimentaux par le logiciel JMP (13).

Les quantités adsorbées calculées par le modèle sont bien ajustées aux résultats expérimentaux avec  $R_{sq}=0,99$ . L'analyse des résultats indique que la concentration du métal et la masse de l'adsorbant sont très hautement significatifs ( $p < 0.0001$ ) tandis que le pH, la température, le temps de contact et la concentration de NaCl n'ont pas un effet sur notre phénomène.

# ***Références bibliographiques***



- [1] : **Vaillant, J. R. (1973).** *Protection de la qualité des eaux et maîtrise de la pollution*. Paris: Eyrolles.
- [2]: **Neamtu, M., Siminiceanu, I., Yediler, A., & Kettrup, A. (2002).** Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation. *Dyes and pigments*, **53(2)**, 93-99.
- [3] : **Sedira, N. (2013).** *Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes* (Doctoral dissertation, University of Souk Ahras).
- [4]: **Bellir, K., Lehocine, M. B., & Meniai, A. H. (2013).** Zinc removal from aqueous solutions by adsorption onto bentonite. *Desalination and Water Treatment*, **51(25-27)**, 5035-5048.
- [5] : **Meroufel-Zenasni, B. (2015).** *Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles: Kaolin, racines de Calotropis procera et noyaux de dattes* (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).
- [6] : **Tamrabet, L. (2011).** *Contribution à l'étude de la valorisation des eaux usées en maraichage* (Doctoral dissertation, Université de Batna 2).
- [7] : **Bengouga, K. (2010).** *Contribution à l'étude du rôle de la végétation dans l'épuration des eaux usées dans les régions arides* (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider Biskra).
- [8] : **Herteman, M. (2010).** *Evaluation des capacités bioremédiatrices d'une mangrove impactée par des eaux usées domestiques. Application au site pilote de Malamani, Mayotte* (Doctoral dissertation, Université Paul Sabatier-Toulouse III).
- [9] : **Chergui, Y.** *Séquestration de polluants organiques et minéraux par des bioadsorbants modifiés: effet de traitement chimique* (Doctoral dissertation, Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis).
- [10] : **Huynh, T. M. D. (2009).** *Impact des métaux lourds sur les interactions plante/ver de terre/microflore tellurique* (Doctoral dissertation, Paris Est).
- [11] : **Traore, S. (2007).** Mise au point d'une méthode d'analyse de trois métaux lourds dans le sel de consommation: le cadmium, le cuivre et le plomb.

- [12] : **Ali, H., Khan, E., & Ilahi, I. (2019)**. Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation. *Journal of chemistry*, 2019.
- [13] : **Gérard Miquel, M. (2001)**. Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Rapport d'information N° 261 (2000-2001)
- [14] : **Tizaoui, K. (2013)**. *Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles algériennes. Mémoire de Magister.*, Université Abou Bekr Belkaid–Tlemcen, Algérie
- [15] : **Koller. (2001)** .Aide-mémoire, génie chimique.1èreEdition DUNOD.
- [16] : **Boulkrah, H. (2008)**. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants. *Mémoire de Magister.*, Université Skikda, Algérie
- [17] : **Boufligha, K., Kissoum, N., Menina, A., & Yousfi, K. E. (2013)**. *Résistance bactérienne aux antibiotiques et aux métaux lourds* (Doctoral dissertation, université de Jijel).
- [18] : **Picaud, C. (1992)**. *Oligo-éléments: excès, carences et conseil officinal* (Doctoral dissertation, Université de Limoges).
- [19] : **Casas, S. (2005)**. *Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, Mytilus galloprovincialis, en milieu méditerranéen* (Doctoral dissertation, Université du Sud Toulon Var).
- [20] : **Veltz-Balatre, I., Biagianti-Risbourg, S., & Vernet, G. (2000)**. De la régénération céphalique de l'Oligochète *Lumbriculus variegatus* Müller à l'étude de la toxicité des métaux lourds. *L'Année Biologique*, **39(1)**, 39-52
- [21] : **Chebira, N. A. S. (2008)**. Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous-produits de céréales.
- [22] : **Astier, C. (2010)**. *Adsorption des éléments traces métalliques par les écorces forestières, un co-produit de la filière bois: optimisation des propriétés par modifications induites par voies chimique et biologique* (Doctoral dissertation, Limoges).

- [23]: **Bodek, I., Lyman, W., Reehl, W.F., & Rosenblatt, D.H.(Eds). (1988).** *Environmental inorganic chemistry: properties, processes, and estimation methods* (p. 1199). New York: Pergamon press
- [24] : **Amiard, J. C. (2011).** Les risques chimiques environnementaux. Méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes. Lavoisier.
- [25] : **Rani, A., Kumar, A., Lal, A., & Pant, M. (2014).** Cellular mechanisms of cadmium-induced toxicity: a review. *International journal of environmental health research*, **24(4)**, 378-399.
- [26] : **El-Naas, M. H., Al-Zuhair, S., & Alhaija, M. A. (2010).** Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon. *Chemical engineering journal*, **162(3)**, 997-1005.
- [27] : **Delmas-Gadras, C. (2000).** *Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier* (Doctoral dissertation, Pau).
- [28] : **Crine, M. (1993).** Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds: situation actuelle et perspectives de développement. *La Tribune de l'eau*, **46(561)**, 3-19.
- [29] : **Nordine, N. (2018).** *Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique* (Doctoral dissertation).
- [30] : **Belaib F. (2006).** « Etude expérimentale de l'effet de la l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption » Thèse de doctorat de l'université de Constantine- Algérie.
- [31] : **Bekaert, É. (2004).** *Gestion des chlorures de métaux lourds: stabilisation d'un phosphate d'étain dans un vitrifiat silicaté* (Doctoral dissertation, Lille 1).
- [32] : **Sriba, A., Akretche, D., Naimi, M., & Merati, A. (2014).** Élimination Du Cuivre Présent Dans Des Électrolytes Des Bains De Traitement De Surfaces Par Électro-Électrodialyse. In *5ème Séminaire National sur les Matériaux, Procédés et Environnement, 11 et 12 Mai 2014, Boumerdès*.
- [33] : **Bouchelkia, N. (2015).** Etude de l'élimination du plomb, du zinc et du cadmium par adsorption, sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube. *Mémoire, Université de Béjaia*.

- [34] : **Wauquier, J. P. (2008)**. *Raffinage du pétrole (Le). Tome 2. Procédés de séparation (Vol. 2)*. Editions Technip.
- [35]: **Montgomery, J. M.(1985)**. Consulting Engineers, Inc. *Water Treatment Principles and Design*, 0-2
- [36] : **Bouziane, N. (2007)**. Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre.
- [37]: **Weber, W. J., & Smith, E. H. (1987)**. Simulation and design models for adsorption processes. *Environmental science & technology*, 21(11), 1040-1050.
- [38]: **El Madani, M., Mekkaoui, M., El Belghiti, M. A., El M, M., Mountacer, H., El Hourch, A., ... & El Azzouzi, M. (2010)**. The effect of Cu and Cu-humic acids on the adsorption of imazethapyr herbicide by montmorillonite clay. *BASE*.
- [39] : **Sun, L. M., & Meunier, F. (2003)**. Adsorption: aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur. Technologies de l'eau*, 2(J2730).
- [40] : **Koller, E. (2005)**. Aide-mémoire Génie chimique, 2ème Edition DUNOD.
- [41] : **Barriuso, E., Calvet, R., Schiavon, M., & Soulas, G. (1996)**. Les pesticides et les polluants organiques des sols. *Etude et gestion des sols*, 3(4), 279-296.
- [42] : **Bougdah, N. (2007)**. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite.
- [43] : **El M'Rabet, M. (2002)**. Contribution à l'étude de l'adsorption du carbofuran et du phénamiphos par les complexes argilo-humiques et par les sols et de la biodégradation du carbofuran. *Thèse, Université Ibn-Tofail, Kénitra*.
- [44] : **Bouchemal, F., & Achour, S. (2007)**. Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre. *LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782*, (6).
- [45] : **Mekaoui, M. (2001)**. Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. *Doctorat, Université Mohammed V-AGDAL, Rabat, Maroc*.

- [46]: **Bekkouche, S., Bouhelassa, M., Salah, N. H., & Meghlaoui, F. Z. (2004).** Study of adsorption of phenol on titanium oxide (TiO<sub>2</sub>). *Desalination*, *166*, 355-362
- [47] : **Lemarchand, D., Le Clorec, P., Gaid, K., & Martin, G. (1983).** Etude de l'adsorption des substances humiques sur charbon actif. *Environmental Technology*, *4*(7), 297-310.
- [48]: **Akar, T., Tosun, I., Kaynak, Z., Ozkara, E., Yeni, O., Sahin, E. N., & Akar, S. T. (2009).** An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace. *Journal of Hazardous Materials*, *166*(2-3), 1217-1225
- [49]: **Lagergren, S. K. (1898).** About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, *24*, 1-39.
- [50] : **Benguela, B. (2009).** *Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution* (Doctoral dissertation, Thèse de Doctorat de l'Université de Tlemcen).
- [51]: **Pellerano, M., Pré, P., Kacem, M., & Delebarre, A. (2009).** CO<sub>2</sub> capture by adsorption on activated carbons using pressure modulation. *Energy procedia*, *1*(1), 647-653.
- [52] : **Abd El-Latif, M. M., Ibrahim, A. M., Showman, M. S., & Hamide, R. R. A. (2013).** Alumina/iron oxide nano composite for cadmium ions removal from aqueous solutions.
- [53] : **Crini, G., Badot, P. M., Roberts, G. A., & Guibal, E. (2009).** *Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application*. Presses Univ. Franche-Comté
- [54] : **Ahmed, S., Ahmed, S., & Ikram, S. (2017).** Chitin and chitosan: history, composition and properties. *Chitosan: Derivatives, Composites and Applications*, **1-24**.
- [55] : **Muzzarelli, R. A. (1978).** Enzymic synthesis of chitin and chitosan. *Chitin*.
- [56] : **Archana, D., Dutta, P. K., & Dutta, J. (2016).** Chitosan: a potential therapeutic dressing material for wound healing. In *Chitin and Chitosan for Regenerative Medicine* (pp. 193-227). Springer, New Delhi.
- [57] : **Roberts, G. A. (1992).** Structure of chitin and chitosan. In *Chitin chemistry* (pp. 1-53). Palgrave, London.
- [58] : **Jain, T., Kumar, H., & Dutta, P. K. (2016).** D-glucosamine and N-acetyl d-glucosamine: Their potential use as regenerative medicine. *Chitin and Chitosan for Regenerative Medicine*, **279-295**.

- [59] : **Lopez-Romero, E., & Ruiz-Herrera, J. (1986)**. The role of chitin in fungal growth and morphogenesis. In *Chitin in nature and technology* (pp. 55-62). Springer, Boston, MA.
- [60] : **Cohen, E. (1986)**. Inhibition of chitin synthesis in insect systems. In *Chitin in Nature and Technology* (pp. 139-145). Springer, Boston, MA.
- [61]: **Padmanabhan, A., & Nair, L. S. (2016)**. Chitosan hydrogels for regenerative engineering. *Chitin and chitosan for regenerative medicine*, 3-40
- [62]: **Ramakrishnan, M., & Nagarajan, S. (2009)**. Utilization of waste biomass for the removal of basic dye from water. *World Appl. Sci. J*, 5, 114-120.
- [63]: **Harkin, C., Mehlmer, N., Woortman, D. V., Brück, T. B., & Brück, W. M. (2019)**. Nutritional and additive uses of chitin and chitosan in the food industry. In *Sustainable Agriculture Reviews 36* (pp. 1-43). Springer, Cham
- [64]: **Kumar, M. N. R. (2000)**. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and functional polymers*, 46(1), 1-27.
- [65]: **Gonçalves, J. O., Esquerdo, V. M., Sant'Anna Cadaval, T. R., & Almeida Pinto, L. A. D. (2019)**. Chitosan-based hydrogels. In *Sustainable agriculture reviews 36* (pp. 147-173). Springer, Cham.
- [66] : **Zemmouri, M. H.** Le Chitosane... est-il la molécule du siècle?
- [67] : **Boudouaia, N. (2020)**. *Modification, caractérisation et valorisation d'un matériau d'origine naturelle le chitosane pour la dépollution des eaux* (Doctoral dissertation).
- [68]: **Bastiaens, L., Soetemans, L., D'Hondt, E., & Elst, K. (2019)**. Sources of chitin and chitosan and their isolation. *Chitin and Chitosan: Properties and Applications*, 1-34.
- [69]: **Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Torri, G., & Crini, G. (2019)**. Fundamentals and applications of chitosan. In *Sustainable Agriculture Reviews 35* (pp. 49-123). Springer, Cham
- [70] : **Randriamahatody, Z. (2011)**. *Valorisation biotechnologique des co-produits de crevette: utilisation de la protéolyse enzymatique pour des applications avicoles à Madagascar* (Doctoral dissertation, Université d'Antananarivo).
- [71] : **Barbier, C. (2010)**. Crevettes d'eau douce en aquariophilie: exemple de maintenance de la n a heteropoda eocaridin pour les débutants (Doctoral dissertation)

- [72] : **Tidiani, M. K., Co-Directeur, S., Bi, M. G., & Gouli, M. G. B.** Inventaire et di avec les variab petits bassins Boulo e.
- [73] : **Badaoui, F. (2012).** *Comportement rhéologique de solutions de bio polymères application au chitosane, au poly (vinyle alcool) et à leurs mélanges* (Doctoral dissertation, Université de Boumerdès-M'hamed Bougara).
- [74] : **Kim, S. K. (Ed.). (2013).** *Chitin and chitosan derivatives: advances in drug discovery and developments.* CRC press.
- [75] : **Truong, T. O. (2007).** *Valorisation des résidus industriels de pêches pour le traitement des eaux usées.* Library and Archives Canada= Bibliothèque et Archives Canada, Ottawa.
- [76] : **Rinaudo, M. (2006).** Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in polymer science*, 31(7), 603-632
- [77] : **Kahlouche, A. (2019).** Modélisation et Optimisation des procédés d'adsorption du colorant OG sur le chitosane préparé à partir des carapaces de crevette par la Méthodologie de la Surface de Réponse (RSM). Mémoire master en biologie. Université Bouira.
- [78] : **Tezkratt, A., & Bir, I. (2018).** *Optimisation des paramètres de l'obtention du chitosane et ses applications dans le traitement des eaux de lavage de la station de potabilisation TAKSEBT* (Doctoral dissertation, UMMTO).
- [79] : **Louaar, D. (2017).** Elimination des ions ferriques en solution aqueuse par adsorption d'une argile Naturelle.
- [80] : **Beghou, H., Hmaizia, K., & Hamada, H. (2020).** Adsorption de cuivre en milieu aqueux par le Kaolin DD
- [81] : **de Alvarenga, E. S., de Oliveira, C. P., & Bellato, C. R. (2010).** An approach to understanding the deacetylation degree of chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 80(4), 1155-1160.
- [82] : **Ferhat, M. (2019).** *Valorisation des matériaux naturels algériens associés a des biopolymères en traitement des eaux* (Doctoral dissertation, Université Mouloud MAMMERRI Tizi-Ouzou).

- [83] : **Hameed, B. H. (2009)**. Spent tea leaves: a new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*, **161(2-3)**, 753-759.
- [84] : **Gök, Ö., Özcan, A. S., & Özcan, A. (2010)**. Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite. *Applied surface science*, **256(17)**, 5439-5443
- [85] : **Ouakouak, A., & Youcef, L. (2016)**. Adsorption of Cu<sup>2+</sup> ions on powder activated carbon and a sodique bentonite. *Larhyss Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782*, (27), 39-61.
- [86] : **Veli, S., & Alyüz, B. (2007)**. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *Journal of hazardous materials*, **149(1)**, 226-233.
- [87] : **Bhattacharyya, K. G., & Gupta, S. S. (2011)**. Removal of Cu (II) by natural and acid-activated clays: An insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics. *Desalination*, **272(1-3)**, 66-75.
- [88] : **Djelloul, B., Driss, A., & Djillali, B. (2014)**. Adsorption du cuivre Cu (II) en solution par l'argile brute et activée de la région de Tiout-Naama sud-ouest algérien.
- [89] : **Goupy, J. (2006)**. *Introduction aux plans d'expériences [Multimédia multisupport]* (p. 1). Dunod.
- [90] : **Ahmed Hared, I. (2007)**. *Optimisation d'un procédé de pyrolyse en four tournant: application à la production de charbons actifs* (Doctoral dissertation).
- [91] : **Belala, Z., Jeguirim, M., Belhachemi, M., Addoun, F., & Trouvé, G. (2011)**. Biosorption of basic dye from aqueous solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination*, **271(1-3)**, 80-87.
- [92] : **Al-aoh, H. A., Yahya, R., Jamil Maah, M., & Radzi Bin Abas, M. (2014)**. Adsorption of methylene blue on activated carbon fiber prepared from coconut husk: isotherm, kinetics and thermodynamics studies. *Desalination and Water Treatment*, **52(34-36)**, 6720-6732.

## Résumé

Ce travail porte sur une étude expérimentale d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{+2}$  sur chitosane préparé à partir des carapaces des crevettes, il s'agit alors de valoriser ses ressources naturelles afin de l'exploiter dans la dépollution des eaux usées. Le chitosane préparé est caractérisés par une viscosité de 561,86mPa.s et un degré de désacétylation égale à 76,47%.

Une étude d'élimination des ions cuivreux par adsorption sur chitosane préparé a été réalisée. La modélisation et l'optimisation des procédés d'adsorption ont été effectuées par le plan composite centré afin de trouver les facteurs influençant sur l'adsorption de métal.

Nos essais ont montré que les rendements d'élimination des ions du cuivre sont très important (98,17%), La cinétique d'adsorption peut être décrite de façon plus appropriée par le modèle cinétique de pseudo-second ordre, et la modélisation des isotherme en utilisant le modèles de Langmuir avec ( $R^2=1$ ) qui décrit mieux le processus d'adsorption.

Les résultats obtenus indique que les facteurs correspondes à un optimum de la réponse sont la concentration du métal et la masse de l'adsorbant ( $p<0.0001$ ).

Le modèle postulé est valide et représente bien le phénomène étudié dans le domaine expérimentale, avec un  $R_{sq}=0.999$ .

Mots clés : Chitosane, Adsorption, ions de cuivre, modélisation, planification

### ملخص

يتعلق هذا العمل بدراسة تجريبية لامتصاص أيونات النحاس + 2 على الكيتوزان المحضر من قشور الجمبري ، ثم يتعلق الأمر بتثمين موارده الطبيعية من أجل استغلالها في إزالة التلوث من مياه الصرف الصحي. يتميز الشيتوزان المحضر بلزوجة تبلغ 561.86 ملي باسكال ودرجة نزع الأسيتيل تساوي 76.47٪.

أجريت دراسة للتخلص من الأيونات النحاسية عن طريق الامتزاز على الكيتوزان المحضر. تم تنفيذ نمذجة عمليات الامتزاز وتحسينها من خلال خطة المركب المركزة من أجل العثور على العوامل التي تؤثر على امتصاص المعدن.

أظهرت الاختبارات التي أجريتها أن كفاءة إزالة أيونات النحاس عالية جداً (98.17٪) ، ويمكن وصف حركيات الامتزاز بشكل أكثر ملائمة من خلال النموذج الحركي من الدرجة الثانية الزائفة ، نمذجة متساوي الحرارة باستخدام نموذج Langmuir مع ( $R^2 = 1$ ) الذي يصف بشكل أفضل عملية الامتزاز

نشير النتائج التي تم الحصول عليها إلى أن العوامل المقابلة للاستجابة المثلى هي تركيز المعدن وكتلة المادة الماصة ( $p<0.0001$ ).

النموذج المقترض صحيحاً ويمثل بشكل جيد الظاهرة المدروسة في المجال التجريبي، مع  $R_{sq} = 0.999$

الكلمات الدالة : الشيتوزان ، الامتزاز ، أيونات النحاس ، النمذجة ، التخطي