

**Département de Chimie**

**Filière :** Sciences de la matière

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de Master en Chimie*

*Option :* Chimie Appliquée

*Ce mémoire intitulé :*

*L'emploi du chitosane en synergie avec les sulfates d'aluminium comme coagulant-floculant dans le traitement d'eau usée*

*Présenté par :*

*Sarah SEBIHI*

*A été évalué le 07-07-2022 par le jury d'examen*

*constitué de :*

*M. A. BELHAKEM, Pr., Président*

*Mme. S. BOURAHLA, Dr., Examinatrice*

*M. C. HARRATS, Pr., Encadrant*

**Année universitaire**

2021-2022

# Remerciements

En préambule à ce mémoire, je remercie Allah, le tout puissant et miséricordieux de m'avoir donné la santé, la force et la volonté de poursuivre mes études ainsi que l'audace de réussir.

## A MON RAPPORTEUR DE THÈSE - Pr. CHAREF HARRATS,

Vous m'avez fait un grand honneur en acceptant de me confier ce travail. Je vous remercie de vos encouragements et de vos précieux conseils dans la réalisation de cette thèse. Votre compétence, votre dynamisme et votre rigueur ont suscité une grande admiration et un profond respect. Veuillez croire à l'expression de ma profonde reconnaissance et de mon grand respect.

## AUX MEMBRES DU JURY - Pr. AHMED BELHAKEM & Dr. SARAH BOURAHLA,

Je vous remercie tout d'abord d'avoir bien voulu accepter de faire partie du jury de ce mémoire. J'ai bénéficié, au cours de mes études, de votre enseignement clair et précis. Votre gentillesse, vos qualités humaines, votre modestie n'ont rien d'égal que votre compétence.

Veuillez trouver ici, chers professeurs, l'expression de mes sincères remerciements.

## A MES ENSEIGNANTS,

J'adresse mes sincères remerciements à tous mes enseignants et à toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé mes réflexions et ont accepté de me rencontrer et de répondre à mes questions durant tout mon cursus.

Je tiens à témoigner toute ma gratitude et ma reconnaissance particulièrement à Mme. Nadia MESSAOUDI et à M. Charef TABTI pour leur confiance et leur soutien inestimable, merci énormément !

## AUX INGENIEURS DE LABORATOIRE – MME, TOUATIA RAHMANI,

## M. GHERIBI MOHAMED HMIDA & M. BOUZA TOUATI,

Je vous remercie de m'avoir accueillie dans le laboratoire et de votre précieuse aide techniques. Merci pour l'attention et l'efficacité qui m'ont permis de passer toutes ces années dans de bonnes conditions grâce à votre professionnalisme.

## A MES PARENTS,

A ma très chère maman et mon très cher papa, mes piliers, mes premiers supporteurs et ma plus grande force. Merci de n'avoir jamais douté de moi. Merci pour votre soutien moral inestimable, votre amour abondant et sans faille, votre support financier et pour tous les

encouragements qui n'ont cessé de me prodiguer durant tout mon cursus. Merci de m'avoir appris à surmonter mes peurs et d'être toujours là quand cela est nécessaire.

Merci de rendre les dates importantes toujours spéciales, d'une façon ou d'une autre. Merci de faire en sorte que je ne manque de rien. Merci de prendre toujours soin de moi. Merci de m'avoir appris ce que signifiait vraiment le mot "famille". Et merci d'être les meilleurs parents qu'une fille puisse avoir. Je vous en suis redevable et à jamais reconnaissante. Tout ce que j'espère, c'est que vous soyez fiers de moi aujourd'hui.

Ma maman chérie, mon papa d'amour, je vous aime d'un amour inconditionnel, à jamais vous êtes dans mon cœur.

### A MES FRERES – YACINE, AMINE, IMENE, SOUMIA, Wafa, INSAF ET MALEK,

J'en aurais long et beaucoup à dire à ceux qui me sont très chers, mais ce que je ressens le besoin de faire, c'est de vous dire merci. Pour plein de choses, mais pour une en particulier, celle d'avoir toujours cru en moi. Mes frères d'armes, vous m'avez apporté votre support moral et intellectuel tout au long de ma démarche et je ne vous en serai jamais assez reconnaissante.

Merci d'être tout le temps là pour moi, je vous aime du plus profond de mon cœur.

### A MA FAMILLE,

Aujourd'hui je regarde ma vie et je réalise que j'ai accompli beaucoup de choses grâce à vos prières et vos bons conseils. J'ai vu l'importance d'avoir une famille qui croit en moi avant même que je ne connaisse mes propres objectifs. A tous membre de ma famille, spécialement à mon grand-papa, mon oncle Abdelkader, mes deux très chères tantes, Houaria et Saliha ; merci d'être là pour moi quand j'avais le plus besoin de vous. Merci d'avoir apporté le bonheur dans ma vie. Je vous aime au-delà de ce que n'importe quel mot peut décrire.

### A MES AMIES – CHAHINEZ, BUSHRA, SALIMA ET MANEL,

Merci pour votre aide et gentillesse, merci pour le soutien que vous avez su m'apporter. Les rapports humains dont j'ai profité à vos côtés ont fait naître de réels liens d'amitiés qui à mes yeux n'ont pas de prix. Que vous soyez toutes assurées de ma plus profonde gratitude et estime.

Je vous aime.

Bien entendu, cette liste n'est pas exhaustive et je remercie tous ceux et celles qui me connaissent et qui me permettent de me sentir existante...

# Dédicaces

A ma grand-mère ;  
A mes parents.

*Sarah*

# Résumé

Le but principal de cette recherche est d'extraire du chitosane à partir de la chitine elle-même récupérée du traitement chimique des carapaces de crevettes de la région de Mostaganem et son emploi seul ou avec des sulfates d'aluminium dans le traitement d'eau polluée. On a travaillé avec un modèle d'eau polluée artificiellement avec de la bentonite par soucis de maîtrise et de control des paramètres de coagulation-floculation. On a ensuite travaillé sur une eau polluée réelle récupérée de l'industrie du raffinage d'Arzew. L'étude a révélé que pour le traitement d'une suspension de bentonite, une diminution de la turbidité en présence du chitosane combiné avec les sulfates d'aluminium en coagulation-floculation est d'autant plus importante avec l'augmentation de leurs concentrations. Tandis que pour l'eau usée industrielle, la relation entre l'efficacité du traitement de turbidité et les concentrations du biopolymère est inversement proportionnelle.

Le travail de recherche proposé dans ce mémoire est organisé en trois chapitres :

## **Chapitre 1. Revue bibliographique**

Le premier chapitre comprend une étude bibliographique sur la chitine et le chitosane, leurs structures chimiques, propriétés physico-chimiques, les méthodes de préparation et leurs domaines d'application y compris le traitement des eaux usées.

## **Chapitre 2. Méthodes expérimentales et matériel**

Dans ce chapitre on présentera les produits et le matériel utilisés, les différentes étapes de synthèse de la chitine et du chitosane, leurs caractérisations et leur emploi dans un modèle d'eau artificiellement polluée et une eau usée industrielle réelle obtenue de la raffinerie d'Arzew.

## **Chapitre 3. Résultats et discussions**

Dans le troisième chapitre sont présentés et discutés les résultats obtenus. Enfin, nous terminerons l'étude par une conclusion générale, passant en revue les objectifs et les principaux résultats obtenus.

**Mots-clés :** Chitine, chitosane, biopolymère, sels métalliques, traitement chimique, extraction, degré de désacétylation, turbidité, dépollution, coagulation-floculation, biocoagulant, bentonite, eau usée industrielle.

# Liste des figures

<b>Figure 1 :</b> Une variété de crustacés	2
<b>Figure 2 :</b> Différents types de crevettes	3
<b>Figure 3 :</b> Chitine en poudre	4
<b>Figure 4 :</b> Structure chimique de la chitine	4
<b>Figure 5 :</b> Schéma simplifié des trois formes cristallines de la chitine	5
<b>Figure 6 :</b> Étapes d'extraction de la chitine à partir des carapaces de crustacés	8
<b>Figure 7 :</b> Chitosane en poudre	9
<b>Figure 8 :</b> Structure chimique du chitosane	10
<b>Figure 9 :</b> Représentation schématique de la désacétylation alcaline de la chitine	11
<b>Figure 10 :</b> Comparaison des structures de la chitine, du chitosane et de la cellulose	12
<b>Figure 11 :</b> Désacétylation / Dépolymérisation du chitosane	15
<b>Figure 12 :</b> Solubilité de la chitine et du chitosane et de leurs dérivés	17
<b>Figure 13 :</b> Aperçu de l'utilisation du chitosane	18
<b>Figure 14 :</b> Décharge des effluents industriels	20
<b>Figure 15 :</b> Schéma d'un procédé de coagulation- floculation	23
<b>Figure 16 :</b> Le sulfate d'aluminium	24
<b>Figure 17 :</b> Aspect de bentonite en poudre	27
<b>Figure 18 :</b> Echantillon des crevettes	
<b>Figure 19 :</b> Carapaces lavées et séchées	
	28
<b>Figure 20 :</b> Carapaces broyées	29
<b>Figure 21 :</b> Agitation	
<b>Figure 22 :</b> Filtration sous vide	30
<b>Figure 23 :</b> pH neutralisé	
<b>Figure 24 :</b> Séchage à l'étuve	30
<b>Figure 25 :</b> Turbidimètre	35
<b>Figure 26 :</b> Ampoule à décanter (eau et huile)	36
<b>Figure 27 :</b> Récupération des deux phases	36
<b>Figure 28 :</b> Courbe de dosage pH-métrique de la chitine désacétylée à 40% dans une solution alcaline pendant 1h	44
<b>Figure 29 :</b> Courbe de dosage pH-métrique de la chitine désacétylée à 40% dans une solution alcaline pendant 5h	44
<b>Figure 30 :</b> Courbe de dosage pH-métrique de la chitine désacétylée à 40% dans une solution alcaline pendant 24h	45

<b>Figure 31</b> : Turbidité d'une suspension de bentonite à 5 g/L en fonction de la concentration du coagulant (100% du coagulant)	50
<b>Figure 32</b> : Turbidité d'une suspension de bentonite à 5 g/L en fonction de la concentration du coagulant (80% du coagulant)	51
<b>Figure 33</b> : Turbidité d'une suspension de bentonite à 5 g/L en fonction de la concentration du coagulant (50% du coagulant)	51
<b>Figure 34</b> : Turbidité d'une suspension de bentonite à 1 g/L en fonction de la concentration du coagulant (100% du coagulant)	52
<b>Figure 35</b> : Turbidité d'une suspension de bentonite à 1 g/L en fonction de la concentration du coagulant (80% du coagulant)	52
<b>Figure 36</b> : Turbidité d'une suspension de bentonite à 1 g/L en fonction de la concentration du coagulant (50% du coagulant)	53
<b>Figure 37</b> : Coagulation-floculation d'une suspension eau/bentonite avec du chitosane	53
<b>Figure 38</b> : Turbidité d'une eau usée industrielle en fonction de la concentration du chitosane (100% du chitosane)	55
<b>Figure 39</b> : Coagulation-floculation d'une eau usée industrielle avec du chitosane	55

# Liste des tableaux

<b>Tableau 1 :</b> Ressources de la chitine _____	6
<b>Tableau 2 :</b> Exemples de sources contenant de la chitine et leurs compositions respectives _____	7
<b>Tableau 3 :</b> Propriétés du chitosane _____	13
<b>Tableau 4 :</b> Propriétés physico-chimiques du chitosane _____	14
<b>Tableau 5 :</b> Domaines et principales applications chimiques du chitosane _____	19
<b>Tableau 6 :</b> Tailles des particules colloïdales _____	21
<b>Tableau 7 :</b> Temps mis par ces particules pour chuter naturellement d'un mètre dans l'eau _____	22
<b>Tableau 8 :</b> Produits chimiques utilisés _____	27
<b>Tableau 9 :</b> Rendements des différentes étapes d'extraction de la chitine _____	41
<b>Tableau 10 :</b> Rendements de la transformation de la chitine purifiée en chitosane _____	41
<b>Tableau 11 :</b> Test de solubilité de la chitine purifiée désacétylée à une concentration de 40% de NaOH à température ambiante dans un milieu acide. _____	42
<b>Tableau 12 :</b> Pourcentages du DDA obtenus par méthode pH-métrique. _____	43
<b>Tableau 13 :</b> Turbidité d'une suspension de bentonite à 5g/L (0,2 g du coagulant) _____	46
<b>Tableau 14 :</b> Turbidité d'une suspension de bentonite à 5g/L (0,1 g du coagulant) _____	47
<b>Tableau 15 :</b> Turbidité d'une suspension de bentonite à 5g/L (0,05 g du coagulant) _____	47
<b>Tableau 16 :</b> Turbidité d'une suspension de bentonite à 5g/L (0,0025 g du coagulant) _____	48
<b>Tableau 17 :</b> Turbidité d'une suspension de bentonite à 1 g/L (0,05 g du coagulant) _____	48
<b>Tableau 18 :</b> Turbidité d'une suspension de bentonite à 1 g/L (0,01 g du coagulant) _____	49
<b>Tableau 19 :</b> Turbidité d'une suspension de bentonite à 1 g/L (0,005 g du coagulant) _____	49
<b>Tableau 20 :</b> Turbidité d'une suspension de bentonite à 1 g/L (0,001 g du coagulant) _____	50
<b>Tableau 21 :</b> Résultats du test de turbidité de d'une eau usée industrielle _____	54
<b>Tableau 22 :</b> Turbidité d'une eau usée industrielle en fonction la masse du chitosane ajoutée _____	55



## Liste des abréviations

**FAO** : Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture

**EDTA** : Acide éthylène diamine tétraacétique

**HCL** : Acide chlorhydrique

**LD<sub>50</sub>** : Concentration létale médiane

**DCO** : Demande chimique en oxygène

**DBO** : Demande biochimique en oxygène

**DA** : Degré d'acétylation

**DDA** : Degré de désacétylation

**PM** : Poids moléculaire

**MM** : Masse moléculaire

**pH** : Potentiel hydrogène

**pKa** : constante d'équilibre

**PAC** : le chlorure de polyaluminium

**PDADMAC** : chlorure de poly-diallyldiméthyl-ammonium

**CF** : Coagulant-floculant

**AL** : Sulfates d'aluminium

**CH** : Chitosane

# Table des matières

<i>Remerciements</i>	I
<i>Dédicaces</i>	III
<i>Résumé</i>	IV
<i>Liste des figures</i>	V
<i>Liste des tableaux</i>	VI
<i>Liste des abréviations</i>	VII
<b>Introduction générale</b>	1
<b>Chapitre 1. Revue bibliographique</b>	2
1.1 Les crustacés	2
1.2 Les crevettes	2
1.3 La chitine	3
1.3.1 Définition	3
1.3.2 Structure chimique	4
1.3.3 Une structure cristalline polymorphe	5
1.3.4 Biosynthèse et rôle biologique	5
1.3.5 Source	6
1.3.6 Production	7
1.4 Le chitosane	9
1.4.1 Définition	9
1.4.2 Structure chimique	10
1.4.3 Synthèse	10
1.4.4 Comparaison des structures moléculaires de la chitine, du chitosane et de la cellulose	11

1.4.5	Propriétés	13
1.4.6	Fonctionnalités et applications de la chitine et du chitosane	17
1.5	L'utilisation des biopolymères dans le traitement des eaux usées	19
1.6	Eaux usées, tendances mondiales	21
1.7	Le traitement des eaux usées	21
1.7.1	La coagulation-floculation	21
<b>Chapitre 2. Matériel et méthodes expérimentales</b>		<b>2</b>
2.1	Introduction	26
2.2	Nature et origine de l'échantillon	26
2.3	Produits et matériel utilisés	26
2.3.1	Matières premières	26
2.3.2	Produits chimiques	27
2.3.3	Verrerie	28
2.3.4	Appareillage	28
2.4	Mode opératoire	28
2.4.1	Extraction de la chitine	28
2.4.2	Synthèse du chitosane	31
2.4.3	Caractérisation	32
2.4.4	Procédé de traitement des eaux	33
<b>Chapitre 3. Résultats et discussions</b>		<b>26</b>
3.1	Synthèse et caractérisation du chitosane	39
3.1.1	Synthèse	39
3.1.2	Caractérisation	41
3.2	Test de coagulation-floculation	45
<b>Conclusion générale</b>		<b>57</b>
<b>Références bibliographiques</b>		<b>58</b>

## Introduction Générale

Le traitement des eaux usées s'impose aujourd'hui comme une voie indispensable pour faire face à la pénurie mondiale d'eau. Cependant, les méthodes suivies actuellement ont un impact très néfaste sur l'environnement. De plus, les eaux usées peuvent contenir plusieurs éléments indésirables, du sable et d'autres matières en suspension, des micro-organismes pathogènes pouvant causer des maladies (bactéries et parasites), des déchets organiques en décomposition, des éléments nutritifs stimulant la croissance des algues et des végétaux aquatiques et des produits chimiques divers (produits nettoyants, solvants, hydrocarbures, médicaments, etc.) et des métaux lourds nocifs [1].

On rencontre de nombreuses méthodes de décontamination des eaux usées industrielles provenant, par exemple, des filières textiles, agroalimentaire, papetière ou des traitements de surface. Parmi ces méthodes, on peut citer trois traitements physico-chimiques très utilisés par ces filières industrielles, à savoir la coagulation/floculation, l'adsorption et de l'ultrafiltration assistée. Les procédés physico-chimiques et biologiques de traitement des eaux usées utilisant des produits chimiques conventionnels tels que les formulations métalliques à base d'aluminium ou de fer et les polymères organiques à base d'acrylamide sont certes efficaces et viables économiquement mais ils posent de sérieux problèmes environnementaux et de santé publique [2].

À l'heure où la demande du public en matière de produits renouvelables, biodégradables et sans impact négatif croît avec la sensibilisation à la protection de l'environnement, les matériaux d'origine biologique comme le chitosane apparaissent porteurs de solutions alternatives et innovantes. Cet aminopolysaccharide possède un fort potentiel dans le traitement des eaux en raison de sa nature biologique, de sa provenance (obtenu principalement à partir de déchets de l'industrie de la pêche), de sa non-toxicité, de son caractère polycationique qui le distingue des autres polysaccharides et polymères naturels, et de sa versatilité technologique. Ce biopolymère suscite en effet un intérêt croissant depuis les années deux mille pour récupérer et éliminer des contaminants présents dans les effluents industriels en raison de son large domaine d'applications [3].

# **Chapitre 1**

## **Revue bibliographique**

## 1.1 Les crustacés

Les Crustacés (*Crustacea*) sont un sous-embranchement des Arthropodes. Ce sont des animaux dont le corps est revêtu d'un exosquelette chitinoprotéique appelé exocuticule et souvent imprégné de carbonate de calcium. Cette forme de carapace est plus ou moins rigide, sauf en certaines zones qui demeurent souples et permettent l'articulation des différentes parties du corps ainsi que des appendices autorisant les mouvements. Cette cuticule constitue un squelette externe peu extensible qui rend nécessaire le recours à des mues pour réaliser la croissance linéaire. Leur étude s'appelle la carcinologie. Autrefois le terme de crustacéologie était aussi utilisé. De nombreuses espèces de crustacés font l'objet d'une pêche très active (crabes, crevettes, langoustes, langoustines, homards, krill, écrevisses) [4].



Figure 1 : Une variété de crustacés [5]

## 1.2 Les crevettes

Une crevette est un crustacé décapode appartenant au sous-ordre des Natantia, souvent une espèce péneïde. Par tradition, deux termes anglo-saxons sont utilisés : *shrimp* et *prawn*.

Conventionnellement, la FAO réserve le terme *shrimp* pour les crevettes d'eaux marines et saumâtres, et le terme *prawn* pour les espèces d'eaux douces. Les biologistes distinguent ces deux sortes de crevettes en raison des différences dans la structure de leurs branchies.

Ces animaux aquatiques ont une grande tolérance aux toxines dans les zones polluées. Les crevettes les plus appréciées en aquarium récifal sont les Lysmata. Voir aussi la crevette-pistolet, la crevette bouquet, la *Red Cherry*, la crevette Amano, et des animaux aquatiques proches comme le crabe, la langouste, les gambas [6].



**Figure 2 :** Différents types de crevettes [7]

## 1.3 La chitine

### 1.3.1 Définition

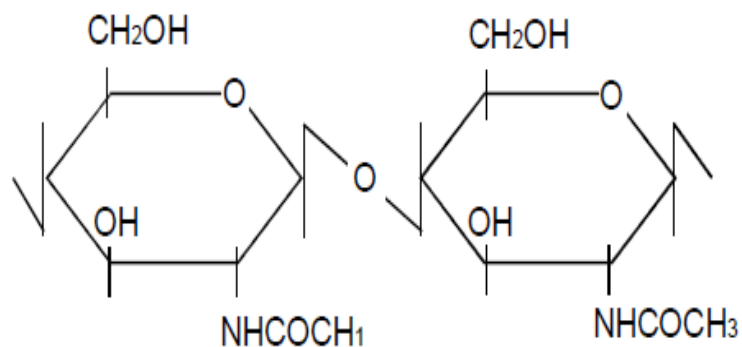
La chitine, est un homopolymère de N-acétyl-D glucosamine lié à la  $\beta$ -(1  $\rightarrow$  4), l'une des polymères naturels renouvelables les plus abondants, facile à obtenir, en deuxième position après la cellulose. Ces chitines ont la propriété a-cristallographique des structures où les principales chaînes s'organisent dans une forte liaison hydrogène intermoléculaire [8]. Mais ce polymère n'est pas soluble dans les solvants usuels et pour son utilisation, des modifications chimiques sont effectuées. La modification la plus courante, est sa transformation en chitosane [9].



**Figure 3 :** Chitine en poudre [10]

### 1.3.2 Structure chimique

La chitine se trouve fortement associée à un polysaccharide constitué de molécules de D-glucose, appelé  $\beta$ -glucan. Les polymères de chitine-glucan et de chitine sont insolubles dans beaucoup de solvants, mais ils sont capables de gonfler dans des milieux aqueux. Ils sont biodégradables en présence de certaines enzymes [11].



**Figure 4 :** Structure chimique de la chitine [12]

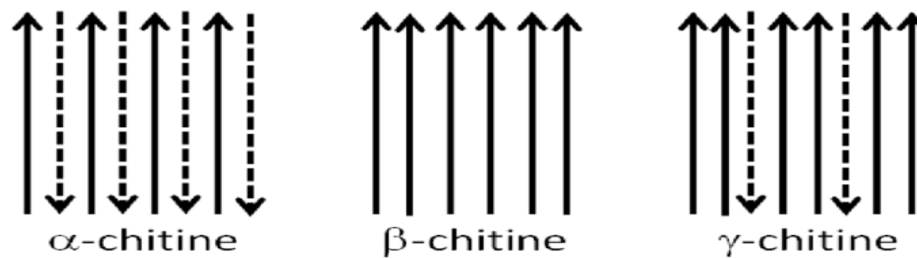


### 1.3.3 Une structure cristalline polymorphe

La chitine possède une structure cristalline polymorphe. Il existe trois sortes de chitine (fig.5)  $\alpha$ -chitine : chaînes antiparallèles ;  $\beta$ -chitine : chaînes parallèles ;  $\gamma$ -chitine : deux chaînes parallèles et une chaîne antiparallèle

L' $\alpha$ -chitine est la plus commune donc la plus étudiée, mais il est possible d'obtenir la  $\beta$ -chitine à partir de l' $\alpha$ -chitine par un traitement convenable.

Il faut noter que la chitine est toujours mélangée à d'autres substances à l'état brut dans la nature (protéines, lipides et des produits minéraux comme le  $\text{CaCO}_3$  et pigments) [13].



**Figure 5** : Schéma simplifié des trois formes cristallines de la chitine [14]

### 1.3.4 Biosynthèse et rôle biologique

La chitine a un rôle protecteur, associée à du carbonate de calcium, elle devient rigide et forme alors l'exosquelette des crustacés et de la majorité des animaux à coquille. La chitine retrouvée dans la cuticule des Arthropode est la chitine alpha dans laquelle les chaînes sont reliées antiparallèlement par des liaisons hydrogènes. Par contre, les Céphalopodes contiennent de la chitine bêta où les chaînes sont reliées en parallèle par les liaisons hydrogènes. La chitine gamma est rencontrée chez les Brachiopodes [15].

### 1.3.5 Source

La grande partie de la chitine est fabriquée naturellement chez les animaux vivant dans les océans. On retrouve chez les phylatels tels que Cnidaria, Entoprocta, Phoronida, Ectoprocta, Brachiopoda, Bryozoa, Porifera, et Mollusca seiches.

En outre, la chitine a également été détectée dans des champignons, des algues, Onychophora (vers de velours) et protozoaires. Cependant, la chitine la plus facilement accessible est dans les exosquelettes d'Arthropoda, qui comprend les crustacés [16].

**Tableau 1** : Ressources de la chitine [17], [18], [19]

<b>Sources de chitine</b>	<b>Teneur en chitine %</b>
Coquille de palourde / D'huître	<b>03-06</b>
Cuticule d'insecte	<b>05-25</b>
Cuticule de crabe ( <i>Grapsus marmoratus</i> )	<b>15-30</b>
Paroi cellulaire des champignons ( <i>Mucor rouxii</i> )	<b>10-25</b>
Squilla ( <i>Squilla mantis</i> )	<b>20-40</b>
Langouste ( <i>Palimurus vulgaris</i> )	<b>32</b>
Cuticule de crevette ( <i>Palaemon fabricius</i> )	<b>30-40</b>
Calmar ( <i>Loligo vulgaris</i> )	<b>40</b>

**Tableau 2** : Exemples de sources contenant de la chitine et leurs compositions respectives [20], [21]

Sources	Teneur en minéraux	Teneur en protéines
Crabe	66,58	16,68
Crevette rose	42,26	34,02
Coquilles de moules	23,25	9,99
Calmar gladiés	2,57	36,52
Cuticules d'insectes	11,7	39,8

### 1.3.6 Production

La technique d'extraction de la chitine la plus commune utilisée est basée est un procédé chimique acido-basique en trois phases [22] :

#### 1.3.6.1 Traitement chimique

##### 1.3.6.1.1 Déminéralisation

Ce traitement élimine les minéraux qui seront piégés en solution sous forme de sels. Les acides les plus utilisés à l'échelle industrielle pour la déminéralisation sont l'acide chlorhydrique, l'acide acétique, l'acide sulfurique ou encore l'acide éthylène-diamine-tétraacétique (EDTA). De tous ces acides, on privilège l'acide chlorhydrique (HCl) [23].

##### 1.3.6.1.2 Déprotéination

Ici, la chitine est séparée des protéines qui sont associés à l'état naturel (Chitino-protéine). Un simple traitement basique permet de retirer ces protéines. Des solutions à base de NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, CaSO<sub>3</sub>, ou Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, avec des concentrations allant de 0,1 à 5 mol.L<sup>-1</sup> conviennent largement à cette opération [24].

Dans la littérature scientifique, une solution d'hydroxyde de sodium à concentration de ~10 % massique est la plus souvent utilisée pour dissoudre les protéines. La durée du traitement rapportée est très variable selon les auteurs de 0,5 à 72 h à température rapportée, elle aussi varie de la température de chambre à haute température (65-100°C) [25].

### 1.3.6.1.3 Décoloration (blanchiment)

La décoloration par réaction avec des agents oxydants ( $\text{KMnO}_4$ , ou  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) pour éliminer les traces de pigments que peuvent contenir les carapaces comme les caroténoïdes [26]. Cette opération n'a pas de conséquences adverses sur les propriétés physico-chimiques de la chitine et par la suite du chitosane. Une heure de traitement est largement suffisante pour avoir une chitine blanche qui peut être commercialisée sans préjudice d'aspect visuel incommode. En lavant le produit à l'acétone, on peut aboutir à une chitine quasiment blanche [27].

La figure 6 décrit brièvement les différentes étapes de l'extraction de la chitine dans les carapaces de crustacés.

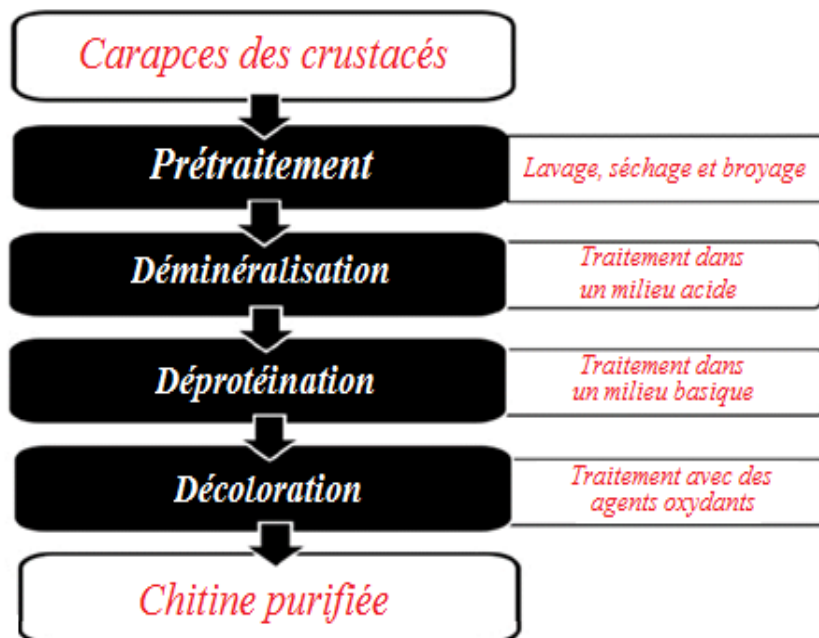


Figure 6 : Étapes d'extraction de la chitine à partir des carapaces de crustacés [28]

### 1.3.6.2 Traitement biologique

Des processus de déprotéination, de déminéralisation et de désacétylation de la chitine par des procédés enzymatique et microbiens ont aussi été décrits dans la littérature. la fermentation microbienne peut être considérée comme une méthode favorable pour la préparation de la chitine, moyennant la maîtrise de beaucoup de paramètres pour avoir un résultat satisfaisant [29].

## 1.4 Le chitosane

### 1.4.1 Définition

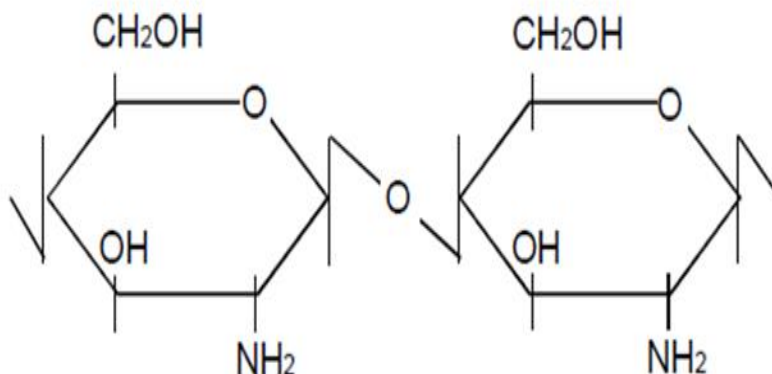
Le chitosane est un copolymère de glucosamine et du motif N-acétylglucosamine lié par 1-4 glucostatique. C'est une fibre comme la cellulose, il possède la capacité de former des films, des structures optiques caractéristiques. Ce copolymère peut être obtenu par N-désacétylation de la chitine [30]. Faisant partie de la classe des amines, le chitosane est faiblement basique. Il a donc la propriété de former rapidement des sels avec certains acides tels les minéraux acides et les acides carboxyliques. Des sels de chitosane sont largement utilisés dans produits commerciaux [31].



**Figure 7 :** Chitosane en poudre [32]

### 1.4.2 Structure chimique

Le chitosane est obtenu de la chitine suite à une dépolymérisation et une désacétylation partielle. La désacétylation permet de retirer de la chitine suffisamment de groupes acétyle ( $\text{CH}_3\text{-CO}$ ) pour qu'elle devienne soluble dans la plupart des acides dilués. Cette opération libère des groupes amines ( $\text{NH}$ ) et confère au chitosane une nature "cationique" particulièrement intéressante en milieu acide. Les chitosanes sont caractérisés par deux facteurs principaux : viscosité et degré de désacétylation [12].

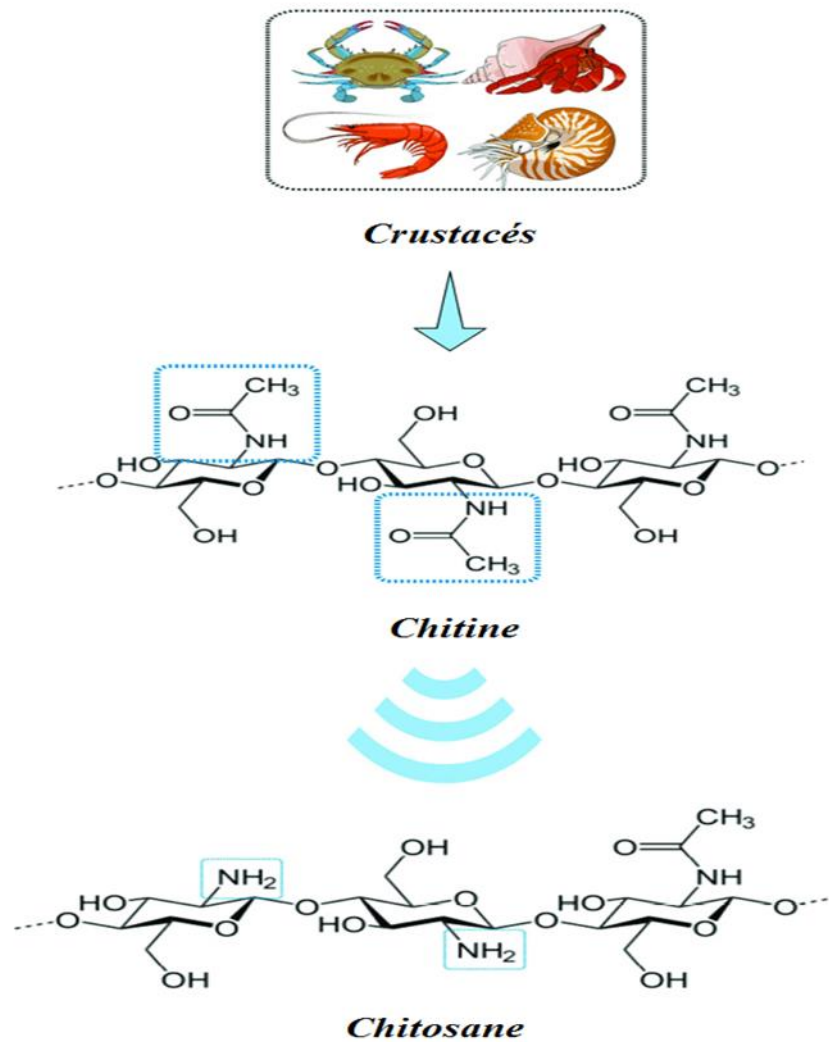


**Figure 8 :** Structure chimique du chitosane [12]

### 1.4.3 Synthèse

Le chitosane est le produit de la désacétylation de la chitine par hydrolyse des groupements acétyles en milieu alcalin. En jouant sur la durée du traitement et sur la température, il est possible d'obtenir différents chitosanes à partir d'une même chitine [33].

La réaction de désacétylation est le plus souvent effectuée, en utilisant des solutions concentrées de  $\text{NaOH}$  ou de  $\text{KOH}$  (30-50%) dans une atmosphère inerte ou en présence de substances réductrices telles que le  $\text{NaBH}_4$  ou le  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  pour éviter la dépolymérisation du polymère. Les conditions spécifiques de la réaction dépendront du produit de départ, du prétraitement réalisé auparavant et du degré souhaité de désacétylation [34].

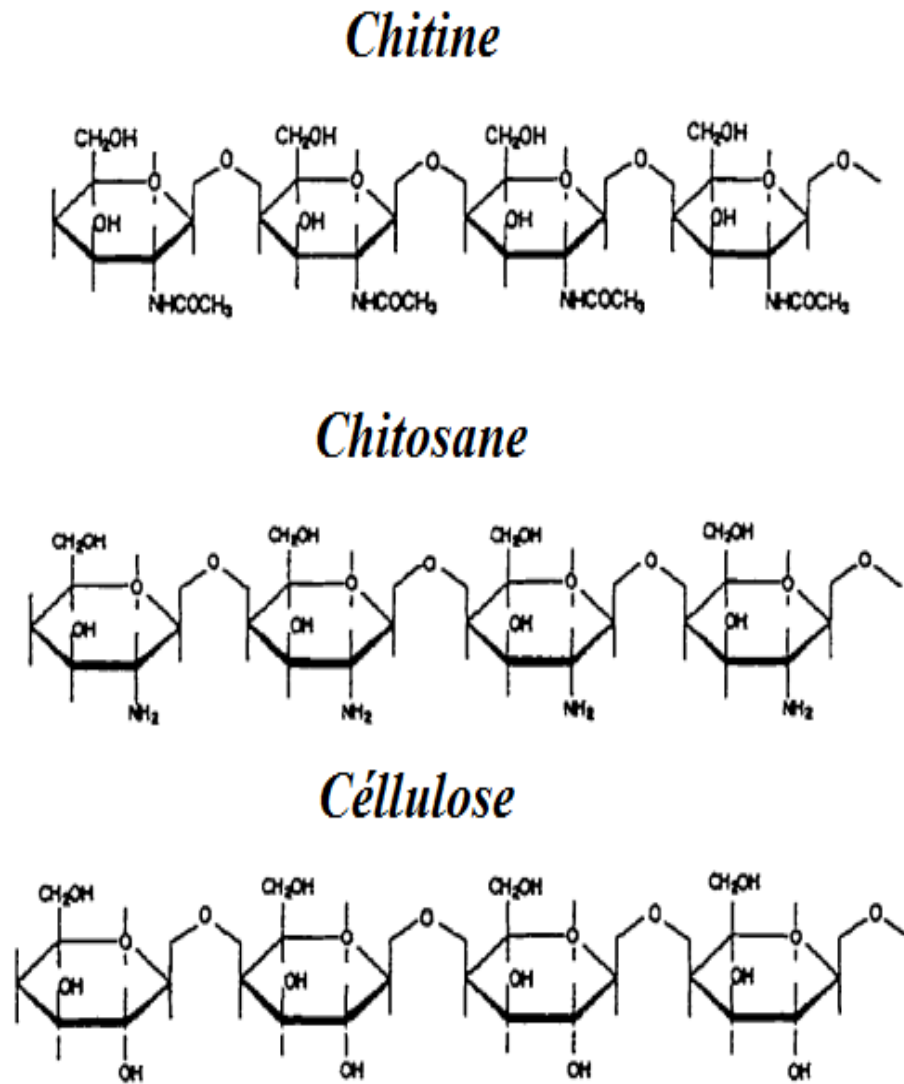


**Figure 9 :** Représentation schématique de la désacétylation alcaline de la chitine [35]

#### 1.4.4 Comparaison des structures moléculaires de la chitine, du chitosane et de la cellulose

Le chitosane est un polysaccharide linéaire naturel, biodégradable, hautement cationique contenant des groupements amines primaires, qui réagit avec la cellulose et l'amidon. Les structures chimiques de la chitine et du chitosane sont comparées à la cellulose

dans la figure 10. On remarque que le chitosane est constitué d'une chaîne linéaire semblable à celle de la cellulose à l'exception des groupements amines primaires [36].



**Figure 10** : Comparaison des structures de la chitine, du chitosane et de la cellulose [36]



### 1.4.5 Propriétés

Le chitosane se présente sous la forme d'un solide amorphe. Ses propriétés physico-chimiques générales sont données au tableau ci-dessous. C'est l'un des rares polyélectrolytes naturels cationiques (sel d'une base faible) existant dans la nature [37].

**Tableau 3 : Propriétés du chitosane [37]**

<b>Propriétés chimiques</b>	<b>Propriétés polyélectrolytes (en milieu acide)</b>	<b>Propriétés biologiques</b>
Polyamine linéaire	Polymère cationique	<b>Biocompatibilité :</b> Non toxique Biodégradable <b>Bioactivité :</b> Accélère la cicatrisation des plaies Réduit le niveau de cholestérol Stimule le système immunitaire
Réactivité des groupements amino	Forte densité de charge	
Réactivité des groupements hydroxyle	Excellent flocculant	
	Adhésion à des surfaces chargées négativement	
Propriétés chélatantes Propriétés filmogène Propriétés de rétention d'eau Propriétés antifongiques		

**Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques du chitosane [37]**

Propriétés physico-chimiques	Valeurs
Diamètre moyen du grain	< 3mm
Masse volumique apparente	0,15 + 0,5 kg/m <sup>3</sup>
Alcalins solubles et cendres	5 %
Couleur de la solution	Claire à blanchâtre
Poids moléculaire	100 000 - 300 000 g/mol
Contenu d'amine	7 % - 10 %
Viscosité	1 % dans l'acide acétique 1 % 2000 – 3000 cp 0,5 % dans l'acide acétique 0,5 % 200 – 500 cp
LD <sub>50</sub> dans une souris	>16 g/kg
pKa	6,2
Toxicité	Nulle
Température de décomposition	18 °C
Taux d'acétylation	1,4 %
% de désacétylation	70 % - 85 %
DCO du chitosane	1,24 mg O <sub>2</sub> /mg de matière organique

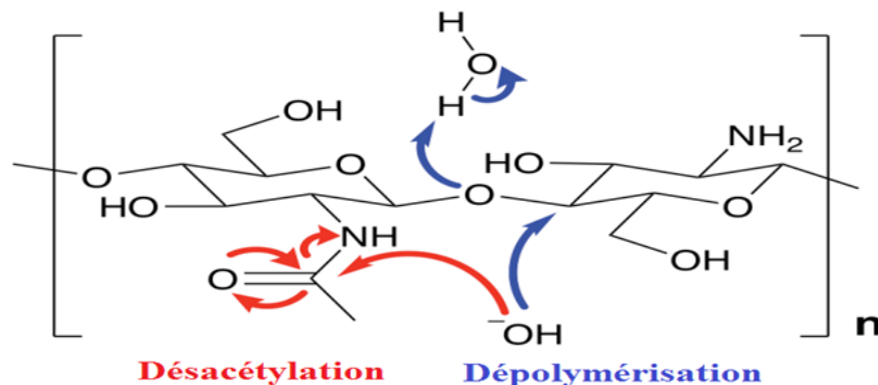
### 1.4.5.1 Degré d'acétylation DA

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

La désacétylation est une opération délicate faisant appel à des étapes d'hydrolyse basique. La frontière entre chitosane et chitine correspond à un DA de 50 % : en deçà le composé est nommé chitosane, au-delà chitine. Le complémentaire du degré d'acétylation (DA) est appelé degré de désacétylation (DDA). Par exemple, du chitosane ayant un DDA de 80 % possède 20 % de groupements acétyles et 80 % de groupements amines libres. Le degré d'acétylation du chitosane commercial ne dépasse pas 30 % [38].

Le DDA et le DA sont reliés par l'équation suivante [39] :

$$\text{DDA} = 100 - \text{DA}$$



**Figure 11** : Désacétylation / Dépolymérisation du chitosane [40]

### 1.4.5.2 Masse moléculaire

La masse moléculaire PM constitue un deuxième paramètre important. Sa valeur dépend intimement du procédé de fabrication qui peut induire une dépolymérisation ou une dégradation des chaînes macromoléculaires par effet mécanique ou chimique. Les chaînes de

chitosane ont souvent de masses très élevées, mais le choix de la masse appropriée doit être adapté à l'application industrielle désirée.

La masse moléculaire MM affecte la solubilité du chitosane et ses propriétés rhéologiques, notamment sa viscosité. Elle peut conditionner le comportement du polymère en solution. Il s'agit alors de trouver un compromis entre la rigidité du chitosane solide et les propriétés rhéologiques de la solution [41].

### **1.4.5.3 Cristallinité**

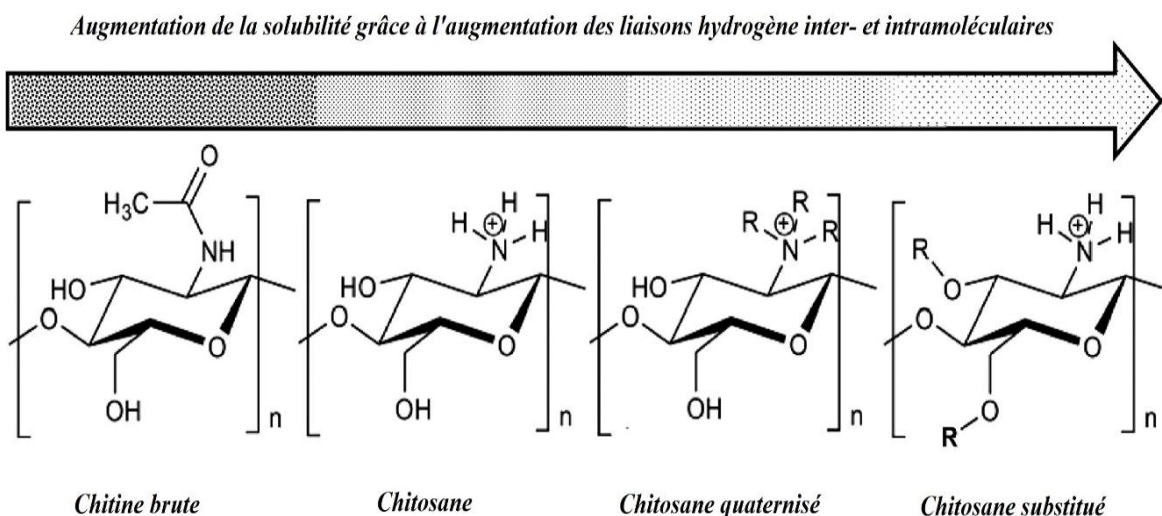
La cristallinité est importante puisqu'elle affecte l'accessibilité des sites internes dans les chaînes macromoléculaires, les propriétés de gonflement dans l'eau ou encore les propriétés diffusionnelles et aussi la rigidité du polymère. Elle est en général, déterminée par des mesures de diffraction aux rayons X [42].

Le chitosane est une substance semi-cristalline. Deux types de produits sont connus : le chitosane I (faible DDA, sous forme de sel) est plus désordonné que le chitosane II (fort DDA, forme amine libre) [26].

### **1.4.5.4 Solubilité**

Le chitosane est insoluble dans les solvants organiques mais soluble en milieu acide organique (acides formique, acétique, lactique, pyruvique ...) ou minéral (acides chlorhydrique et nitrique). Ceci est une conséquence protonation des groupements amines  $\text{NH}_2$  convertissant le chitosane en poly-électrolyte [17].

Sa solubilité dépend en grande partie du pH du milieu, mais également d'autres paramètres qui sont la masse molaire, la force ionique du milieu, la nature de l'acide utilisé, les conditions d'isolation et de séchage du chitosane [43].



**Figure 12 :** Solubilité de la chitine et du chitosane et de leurs dérivés [44]

#### 1.4.5.5 Viscosité

La viscosité du chitosane dépend du DDA de ce polymère. Plus il est désacétylé, plus il y a des groupements amines libres, plus le chitosane est soluble, et par voie de conséquence sa viscosité est plus importante [45]. Elle dépend également de la concentration du polymère, de la température (elle chute lorsque la température augmente), du poids moléculaire (la viscosité intrinsèque augmente en fonction de l'augmentation du poids moléculaire) et enfin du pH (plus il est bas plus la viscosité est élevée). Il existe différentes méthodes pour déterminer la viscosité, la plus employée utilise le viscosimètre capillaire adapté [46].

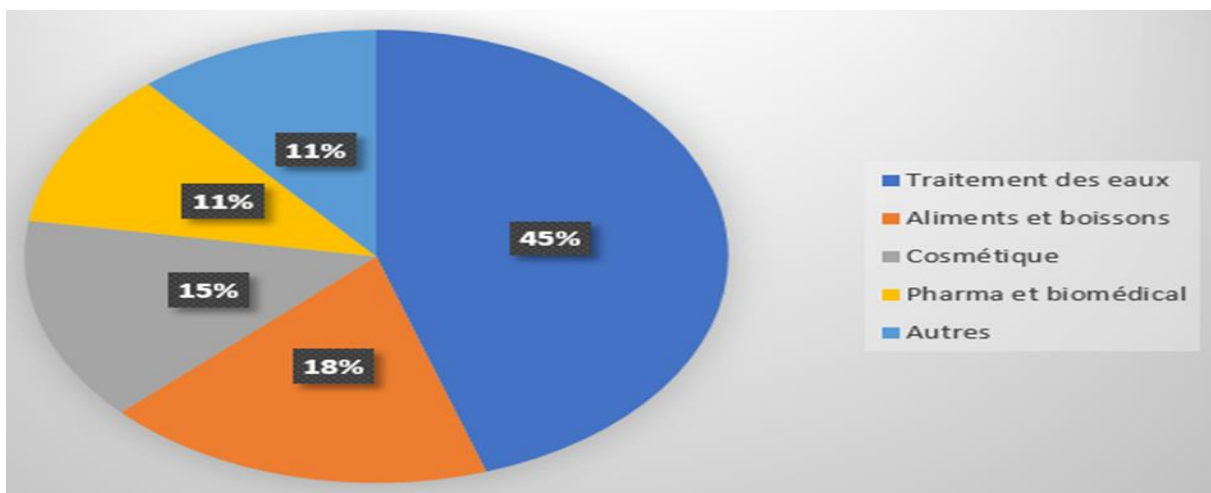
#### 1.4.6 Fonctionnalités et applications de la chitine et du chitosane

Les liaisons glycosidiques confère à la chitine et au chitosane des propriétés filmogènes avec une perméabilité importante. Le chitosane, contrairement à la majorité des polysaccharides, possède un caractère polycationique dû aux groupements amine qui en solution et en milieu acide sont chargés positivement. Par conséquent, les molécules chargées négativement interagissent avec la chaîne macromoléculaire du chitosane. C'est le

cas des acides gras, des impuretés présentes dans l'eau, des protéines de la peau et du cheveu par exemple.

C'est ainsi que son utilisation dans des secteurs économiquement porteurs comme les industries alimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques ou agricoles, a fait l'objet de nombreux brevets. Son pouvoir chélatant lui permet d'éliminer les métaux lourds, même de très faibles quantités. Comme il a des propriétés d'un polymère polyelectrolyte, il possède des excellentes propriétés floculantes des matières minérales organiques et des microorganismes, dans le traitement des eaux usées.

Son efficacité varie selon la concentration et le pH du milieu. Son caractère cationique est largement considéré dans l'industrie du papier, compte tenu de sa forte densité de charge. Il apporte une bonne rétention des charges et lorsqu'il est désacétylé à plus de 95 %, il permet de multiplier par quatre la résistance du papier à l'état humide. L'impression est plus facile et le papier est recyclable à 100 %. Dans le domaine agroalimentaire, la chitine partiellement désacétylée est utilisée pour désacidifier les extraits de café, les jus de fruits ou de légumes, et aussi pour conserver la nourriture vu sa capacité d'immobilisation des cellules microbiennes ou fongiques. La chitine et le chitosane peuvent être utilisés comme agents immobilisateurs de cellules microbiennes, animales ou végétales, ou d'enzymes..., afin de clarifier les jus de fruits [47].



**Figure 13** : Aperçu de l'utilisation du chitosane [48]

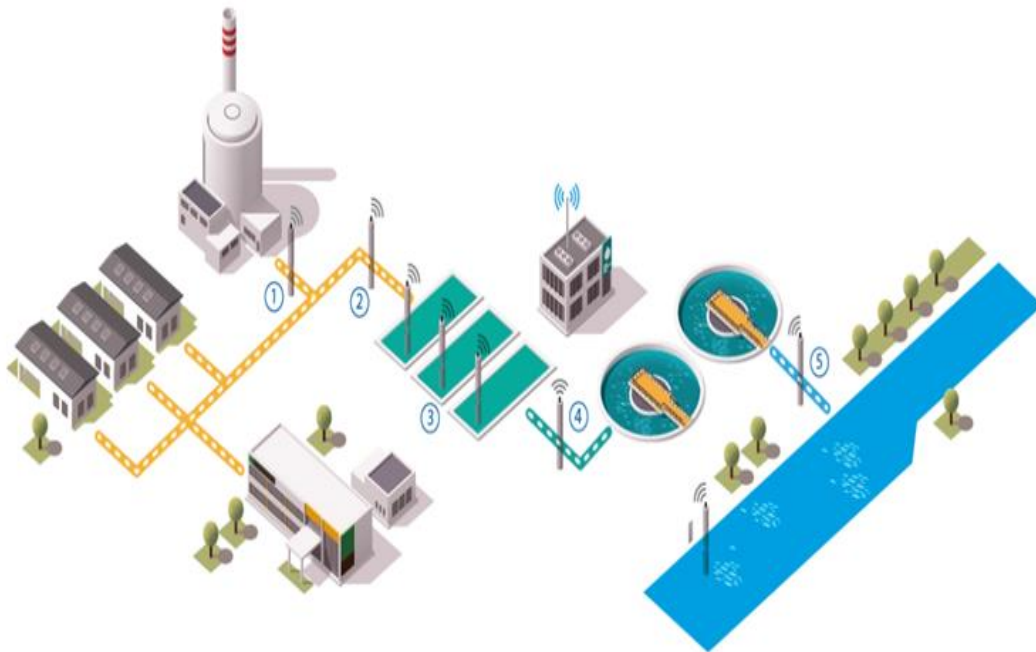
Les propriétés biologiques (biodégradabilité, bioactivité et biocompatibilité) de la chitine et du chitosane leur permettent des applications pharmaceutiques, biomédicales et cosmétiques. Les applications de ces composés ainsi que les propriétés utilisées sont résumées dans le tableau 5 [47].

**Tableau 5** : Domaines et principales applications chimiques du chitosane [47]

<b>Domaines d'application</b>	<b>Applications</b>
<b>Agriculture</b>	Enrobage des semences, alimentation des volailles, fertilisant
<b>Alimentaire</b>	Additifs alimentaires (liant, émulsifiant, stabilisant...), clarification des boissons
<b>Biomédical</b>	Agent hémostatique, bactériostatique, spermicide, anticoagulant, vaisseaux sanguins artificiels, gel dentaire, lentille cristalline (ophtalmologie), membrane pour dialyse, capsules pour le relargage des médicaments, réduction du taux de cholestérol, peaux artificielles, pansements, accélération de la cicatrisation des blessures, fils de suture chirurgicaux biorésorbables
<b>Cosmétique</b>	Agent de liaison dans les crèmes, émulsifiant, humidifiant, soins capillaires
<b>Environnement</b> (traitement des eaux usées et des déchets)	Purification des eaux par floculation, formation de complexes avec les métaux

## 1.5 L'utilisation des biopolymères dans le traitement des eaux usées

La plupart des activités humaines qui utilisent de l'eau produisent des eaux usées. La quantité d'eaux usées produites, et leur charge polluante globale, sont en augmentation constante dans le monde entier. Dans tous les pays, à l'exception des plus développés, la grande majorité des eaux usées sont directement rejetées dans l'environnement, sans traitement adéquat, ce qui a des effets néfastes sur la santé humaine (maladie d'origine hydrique), la productivité économique, la qualité des ressources d'eau douce environnementales, et les écosystèmes. Face à la demande en augmentation constante, les eaux usées prennent de l'ampleur en tant que source d'eau alternative fiable, modifiant ainsi le paradigme de la gestion des eaux usées de « traitement et élimination » à « réutilisation, recyclage et récupération de ressources ». À cet égard, les eaux usées ne sont plus considérées comme un problème en quête de solution, mais plutôt comme une partie de la solution aux défis auxquels les sociétés doivent faire face aujourd'hui [49].



**Figure 14 :** Décharge des effluents industriels [50]



## 1.6 Eaux usées, tendances mondiales

En moyenne, les pays à revenu élevé traitent environ 70% des eaux résiduelles municipales et industrielles qu'ils produisent. Ce pourcentage tombe à 38% dans les pays à revenu intermédiaire supérieur, et à 28% dans les pays à revenu intermédiaire inférieur. Dans les pays à faible revenu, seuls 8% de ces eaux usées subissent un traitement. On estime que plus de 80% des eaux usées du monde soient rejetées sans traitement [49].

## 1.7 Le traitement des eaux usées

Les procédés de traitement des effluents industriels et urbains (contenant des charges minérales et/ou organiques) mettent en jeu différentes stratégies en fonction de la nature des contaminants (ions métalliques, colorants, composés pharmaceutiques, etc.), l'intérêt à les recycler (et/ou à valoriser les sous-produits du traitement), et leur toxicité [51].

### 1.7.1 La coagulation-floculation

#### 1.7.1.1 Les particules colloïdales

La turbidité et la couleur d'une eau sont principalement causées par des particules très petites, dites particules colloïdales. Ces particules, qui peuvent rester en suspension dans l'eau durant de très longues périodes, peuvent même traverser un filtre très fin. Par ailleurs, du fait de leur grande stabilité, elles n'ont pas tendance à s'accrocher les unes aux autres [53].

**Tableau 6 :** Tailles des particules colloïdales [53]

<b>Diamètre des particules (micromètre)</b>	<b>Etat</b>	<b>Exemple</b>
< 0,001	Etat dissous	
0,001 à 1	Etat colloïdal	Argile, huiles et graisses
> 1	Solides décantables	Sables, pollen

**Tableau 7 :** Temps mis par ces particules pour chuter naturellement d'un mètre dans l'eau [53]

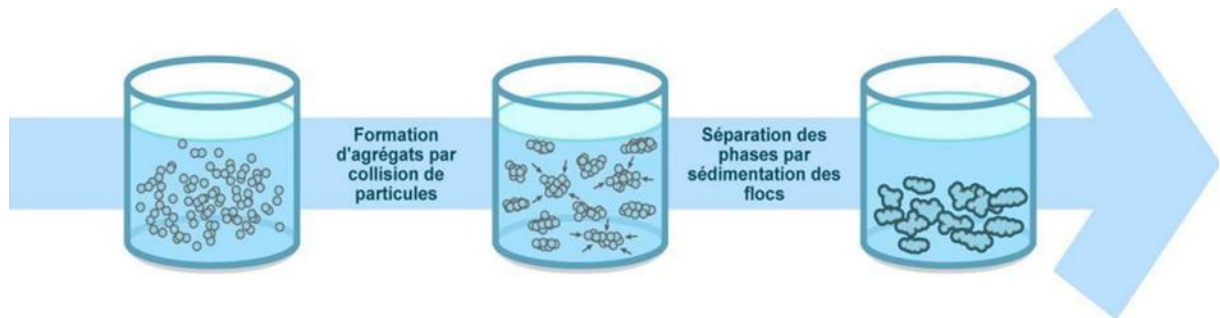
Type	Diamètre des particules (micromètre)	Temps de décantation
Gravier	10 000	1 s
Sables grossiers	1 000	10 s
Sables fins	100	2 min
Argile	10	2 h
Bactéries	1	8 j
Colloïdes	0,1 à 0,001	2 à 200 ans

#### 1.7.1.2 Principe de la coagulation-floculation

Pour éliminer ces particules, on a recours aux procédés de coagulation et de floculation. La coagulation a pour but principal de déstabiliser les particules en suspension, c'est-à-dire de faciliter leur agglomération. En neutralisant totalement ou partiellement les charges négatives sur ces particules, les interactions de van der Waals se retrouvent prédominantes, ce qui permet une agrégation des matières fines en suspension, puis leur floculation [54]. En pratique, ce procédé est caractérisé par l'injection et la dispersion de produits chimiques. La floculation a pour but de favoriser, à l'aide d'un mélange lent, les contacts entre les particules déstabilisées. Ces particules s'agglutinent pour former un floc qu'on pourra facilement éliminer par décantation [53].

Le procédé de coagulation-floculation est employé pour retirer plusieurs types de substances organiques et inorganiques des eaux usées. Il permet donc la réduction de la demande biochimique et chimique en oxygène (DBO et DCO), de même qu'une réduction des populations bactériennes. Les quantités d'agent coagulant requises pour traiter une eau usée dépendent essentiellement du pH, de l'alcalinité et de la concentration en phosphate. Il faut noter que le coût est un critère important pour le choix du bon coagulant. De son côté,

l'efficacité du procédé de coagulation-floculation repose sur les caractéristiques de l'eau usée à traiter et les conditions de brassage [55].



**Figure 15 :** Schéma d'un procédé de coagulation- floculation [56]

### **1.7.1.3 Les coagulants et floculants**

#### **1.7.1.3.1 Les coagulants et les floculants chimiques**

Les sels métalliques sont indéniablement les coagulants les plus utilisés dans le monde actuellement. Récemment, plusieurs types de coagulants et de floculants inorganiques sous formes de polymères ont été développés et sont maintenant largement utilisés en Chine, au Japon, en Russie et Europe de l'Est [57].

#### **1.7.1.3.2 Les sels métalliques**

Ce type de coagulants peut être utilisé pour traiter des eaux usées industrielles et domestiques, mais son applicabilité s'étend à l'adoucissement de l'eau, l'enlèvement des métaux lourds (industrie métallurgique), des huiles et des graisses, du phosphate des eaux de lavage et des différents effluents. Plusieurs sels métalliques sont utilisés dans le domaine du traitement des eaux usées [55].

#### **1.7.1.3.3 Le sulfate d'aluminium**

Le sulfate d'aluminium  $Al_2(SO_4)_3$  soluble dans l'eau est principalement utilisé comme coagulant (favorisant la collision des particules en neutralisant la charge) dans les stations d'épuration d'eau potable et de traitement des eaux usées, ainsi que dans la fabrication du papier.

Le sulfate d'aluminium est rarement, voir jamais, trouvé sous forme de sel anhydre. Il forme un certain nombre d'hydrates différents, parmi lesquels l'hexadécahydrate  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  et l'octadécahydrate  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Il est parfois appelé alun dans certaines industries.

Le sulfate d'aluminium est utilisé dans la purification de l'eau où les impuretés en suspension coagulent en particules plus grosses, puis se déposent (ou sont filtrées) plus facilement au fond du récipient. Ce processus est appelé coagulation ou floculation [58].



**Figure 16 :** Le sulfate d'aluminium [59]

#### **1.7.1.3.4 Le chitosane en coagulation-floculation**

Le chitosane est soluble en milieu acide (à l'exception de l'acide sulfurique et en moindre proportion en milieu acide phosphorique). Cette solubilisation est en fonction de la concentration du biopolymère, du pH et de la structure chimique du chitosane. Les caractéristiques acido-basiques du chitosane dépendent notamment du DDA (le pKa des fonctions aminées varie entre 6,3 et 6,8 pour la majorité des chitosanes commerciaux, taux de désacétylation intermédiaire compris entre 75 et 95 %). Pour un pH inférieur à 4,5 (contrôlé par l'acide acétique ou l'acide chlorhydrique), la grande majorité des fonctions aminées sont

donc protonées et le chitosane commence généralement à se solubiliser. Cette protonation confère au biopolymère un potentiel d'attraction électrostatique vis-à-vis de composés anioniques à l'identique des phénomènes intervenant dans l'adsorption d'anions métalliques.

Les composés anioniques peuvent alors interagir avec les fonctions aminées pour provoquer une neutralisation de charge. Cette interaction est la base du mécanisme de coagulation qui peut être mis en place pour éliminer des composés anioniques dissous ou des aloïdes anioniques dont la sédimentation est trop lente pour permettre un traitement compétitif.

En augmentant la densité et la taille de ces particules neutralisées, on accélère très significativement leur capacité à sédimenter. Cette action de neutralisation peut s'effectuer, en fonction des caractéristiques des aloïdes (cationiques, anioniques, neutres), de l'application (potabilisation, traitement primaire, agroalimentaire) par des sels métalliques ou des coagulants (cationiques, neutres, anioniques) organiques.

Parmi les réactifs les plus fréquemment employés, il convient de signaler les cations métalliques (sels de fer ou d'aluminium), le chlorure de polyaluminium (PAC), le chlorure de poly-diallyldiméthyl-ammonium (PDADMAC) et les polyacrylamides. Certains de ces composés présentent des inconvénients techniques (production de boues potentiellement toxiques en volumes importants) ou environnementaux (relargage de monomères d'acrylamide, d'aluminium avec des effets néfastes, encore débattus, sur la santé humaine et animale). Il y a donc « la place » pour développer des systèmes alternatifs utilisant des substituants plus éocompatibles à partir de matières premières renouvelables comme le chitosane.

Le chitosane, ayant la propriété d'être lui-même un polymère potentiellement de haut poids moléculaire, peut donc jouer un double rôle de coagulant et de flocculant. Son efficacité en termes de CF va donc être directement impactée par le DDA (qui influence sur les propriétés acido-basiques et de neutralisation de charge) et le poids moléculaire (qui influence sur les propriétés flocculantes).

Une lecture directe des propriétés du chitosane en tant qu'agent CF en lien avec les caractéristiques du biopolymère se révèle toutefois complexe dans la mesure où ces propriétés peuvent être significativement modulées par la distribution des groupes acétylés/désacétylés sur la chaîne du biopolymère. Les principaux avantages de ces matériaux portent sur la nocivité réduite des déchets obtenus en fin de traitement, et la diminution significative des boues produites [60].

## **Chapitre 2**

### **Matériel et méthodes expérimentales**

## **2.1 Introduction**

La production de crevette augmente chaque année et les échanges internationaux sur ce produit de la mer sont les plus importants en valeur. Les co-produits de crevettes (têtes et carapaces) représentent 50% du poids frais du crustacé. Leur utilisation est donc enjeu important étant donné leur lente biodégradabilité naturelle. La chitine est le principal produit dérivé de ces co-produits. Elle est en effet un constituant majoritaire des carapaces de crustacées (de 17 à 33%) [61].

## **2.2 Nature et origine de l'échantillon**

L'espèce utilisée dans cette étude est la crevette rouge. L'échantillon a été acheté d'une poissonnerie locale qui se fournit du port de pêche de Mostaganem. Les crevettes récupérées présentent un poids total de 5kg.

## **2.3 Produits et matériel utilisés**

### **2.3.1 Matières premières**

Les matières premières utilisées dans cette étude sont les carapaces des crevettes rouges et la bentonite.

#### **2.3.1.1 Les argiles**

Les argiles sont des roches constituées de variétés de minéraux très fins auxquels viennent s'ajouter des minéraux non argileux tels que le quartz, minéraux lourds, matières organiques. Du point de vue chimique, ces minéraux sont des silicates d'alumine qui se présentent sous forme de feuillets. L'empilement de ces feuillets constitue le grain dont la dimension est généralement inférieure à 2  $\mu$  m [52].

#### **2.3.1.2 La bentonite**

La bentonite est une argile plastique très molle composée principalement de montmorillonite, un silicate d'aluminium hydraté appartenant au groupe des smectites et constitué de fines particules. La plupart des bentonites proviennent de l'érosion hydrique des



cendres et roches volcaniques. Au contact de l'eau, le volume de la bentonite augmente et elle se transforme en une substance gélatineuse et visqueuse. Dispersé en milieu aqueux, ce minéral argileux forme facilement une suspension colloïdale stable. La bentonite possède des propriétés spécifiques telles que le gonflement, l'absorption d'eau, la viscosité et la thixotropie (diminution de la viscosité sous l'effet d'une contrainte mécanique). Ses nombreuses vertus sont largement recherchées dans divers secteurs industriels, ce qui lui vaut le surnom de « minéral aux mille usages » [62].



Figure 17 : Aspect de bentonite en poudre [62]

### 2.3.2 Produits chimiques

Tableau 8 : Produits chimiques utilisés

Produit Chimique	Acide Chlorhydrique	Acide lactique	Acide acétique	Hydroxyde de sodium
Formule chimique	HCl	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	NaOH
Masse moléculaire (g/mol)	36,45	90,08	60,05	39,99
Pureté %	36,00	99,00	98,80	99,55

### 2.3.3 Verrerie

Le matériel et la verrerie utilisés dans cette étude sont :  
Béchers, erlenmeyers, fioles jaugées, fiole à vide, des bouchons pipettes graduées, propipette, burette, éprouvette graduée, entonnoir, büchner, papier filtre, tube à essai, pince en bois, verre de montre, agitateur en verre, spatule, barreau aimanté.

### 2.3.4 Appareillage

Les appareils utilisés dans cette étude sont :  
Moulin à épices, Agitateur magnétique, balance analytique, pH-mètre, étuve, turbidimètre.

## 2.4 Mode opératoire

### 2.4.1 Extraction de la chitine

#### 2.4.1.1 Prétraitement

- Après décortication, l'échantillon obtenu est lavé à plusieurs reprises à l'eau froide et chaude.
- Les carapaces sont par la suite séchées pendant 24h à l'air libre.
- Les carapaces séchées sont ensuite broyées.
- 207 g de poudre ont été récupérée d'une totalité de 5 kg du poids initial de crevettes.



**Figure 18 :** Echantillon des crevettes



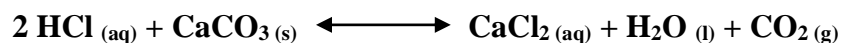
**Figure 19 :** Carapaces lavées et séchées



**Figure 20** : Carapaces broyées

#### 2.4.1.2 Déminéralisation

La déminéralisation de la chitine s'effectue habituellement avec une solution d'acide dilué, généralement du HCl, afin de transformer les minéraux non solubles de la carapace en sels solubles. Le carbonate de calcium, principal composé minéral de la carapace, réagit avec le HCl pour former du chlorure de calcium, de l'eau et du gaz carbonique comme décrit dans la réaction suivante :



La plupart des autres minéraux présents réagissent de façon similaire et donnent des sels solubles en présence d'acide. Les sels formés peuvent être séparés de la chitine par simple filtration suivie de lavage [63].

Les étapes suivies pour réaliser la déminéralisation sont les suivantes :

- Une solution de 250 ml à 1 N d'acide chlorhydrique est préparée.
- 50 g de poudre sèche des carapaces broyées est ensuite dispersée dans cette solution.
- L'ensemble obtenu est mélangé à température ambiante sous agitation pendant 5h.
- Plusieurs occurrences d'opérations de filtration et de lavage sont ensuite réalisées sur le produit obtenu afin de neutraliser le pH.
- Un séchage à l'étuve avec une température de 80 °C sur une durée de 24h.
- Après le séchage, la masse obtenue est pesée.

### 2.4.1.3 Déprotéination

La déprotéination de la chitine consiste à solubiliser les protéines présentes dans la matrice de chitine dans une solution aqueuse à base de soude [64].

Les étapes permettant de faire la déprotéination sont similaires à celle de la déminéralisation :

- Une solution de 100 ml à 1,5 N de NaOH est préparée.
- 35,12 g de poudre sèche des carapaces broyées et déminéralisées est ensuite dispersée dans cette solution alcaline.
- L'ensemble obtenu est mélangé à température ambiante sous agitation pendant 5h.
- Des opérations de filtrations et de lavages sont ensuite réalisées à plusieurs reprises afin de neutraliser le pH.
- Un séchage à l'étuve à une température de 60 °C sur une durée de 48h.
- Après le séchage, la masse obtenue est pesée.



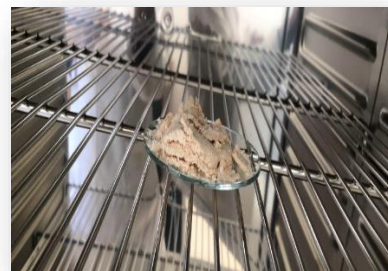
**Figure 21 :** Agitation



**Figure 22 :** Filtration sous vide



**Figure 23 :** pH neutralisé



**Figure 24 :** Séchage à l'étuve

## 2.4.2 Synthèse du chitosane

### 2.4.2.1 Désacétylation

Les deux molécules (chitine et chitosane) se distinguent l'une de l'autre par leur degré d'acétylation (DA), qui reflète la proportion relative de monomères N-acétyl glucosamine présents dans le polymère. Lorsque le DA est supérieur à 50%, le polymère est pratiquement insoluble dans les solutions acides diluées et correspond à la chitine. Lorsque le DA est inférieur à 50%, le polymère est soluble dans ces solutions acides et le nom de chitosane lui est attribué [34].

Diverses méthodes permettent de produire le chitosane à partir de la chitine purifiée telle que la désacétylation enzymatique, l'explosion à la vapeur et la désacétylation alcaline, cette dernière est la plus largement répondeuse et sera utilisée dans cette étude [65].

Trois échantillons ont été préparés avec comme paramètre variable, la durée de désacétylation, ceci permettra de déterminer la durée optimale de la désacétylation en comparant l'efficacité de chacun de ces échantillons dans le traitement des eaux usées.

Les étapes suivies pour la réalisation des différents échantillons sont les suivantes :

- Une solution de NaOH à 40% est préparée.
- Trois béchers de 100 ml de solution alcaline et contenant chacun 10g de chitine pure sont mis sous agitation.
- Les trois échantillons A, B et C sont agités respectivement pendant des durées différentes d'une heure, 5h et 24h.
- Plusieurs opérations de filtration et de lavage sont ensuite réalisées sur chacun des échantillons obtenus afin de neutraliser le pH.
- Un séchage à l'étuve à une température de 80 °C sur une durée de 24h est réalisé sur chacun des échantillons.

## 2.4.3 Caractérisation

### 2.4.3.1 Test de solubilité des chitines désacétylées

Les tests de solubilité permettent la vérification de la solubilité des différents grades du chitosane obtenus précédemment et de confirmer la transformation de la chitine en chitosane.

- Trois solvants ont été utilisés à savoir : l'acide chlorhydrique, l'acide lactique et l'acide acétique.
- 0.1g de chitosane de chacun des trois échantillons a été testé avec ces solvants pour vérifier leurs solubilités en milieu acide.

### 2.4.3.2 Détermination du degré de désacétylation

En raison de l'influence marquée du DDA sur les propriétés du chitosane, il est nécessaire de déterminer son degré de désacétylation. Parmi les méthodes les utilisés, le dosage pH-métrique.

### 2.4.3.3 Dosage pH-métrique

La détermination du DDA par dosage pH-métrique s'effectue selon la méthode de Broussignac (1968) et Muzzarelli (1977) :

Le calcul de DDA a été effectué selon la formule ci-dessous [66] :

$$\text{DDA}\% = 100 - \left[ \frac{2,03 \times (v_2 - v_1)}{m + 0,0042 \times (v_2 \times v_1)} \right]$$

Avec :

- V (ml) : Volume équivalent de NaOH (à déterminer graphiquement) ;
- M (g) : masse de chitosane ;
- 203 (g/mol) : Masse moléculaire du monomère acétylée.
- 42 (g/mol) : Différence entre la masse moléculaire du monomère acétylé et la masse moléculaire du monomère désacétylé.

Le dosage est effectué selon les étapes suivantes :

- Une solution d'acide chlorhydrique à 0.5 N a été préparée.
- 150 mg issue de chacun des trois échantillons est ensuite solubilisé dans 0,2 ml de la solution acide préparée.
- Un ajustement avec de l'eau distillée jusqu'à un volume de 25 ml est ensuite réalisé.
- Une agitation à 250 tpm en simultanément d'un titrage à l'aide d'une solution de NaOH à 1N est réalisée.
- Des mesures successives du pH de la solution à chaque ajout de 1ml de NaOH sont réalisées tout en vérifiant l'équilibre du milieu réactionnel.

## **2.4.4 Procédé de traitement des eaux**

### **2.4.4.1 Test de coagulation-floculation**

Les procédés de coagulation et de floculation facilitent l'élimination des MES (matières en suspensions) et des colloïdes en les rassemblant sous forme de floc dont la séparation est ensuite effectuée par des systèmes de décantation, flottation et/ou filtration. Ils constituent les traitements de base appliqués pour corriger tout ou partie des défauts de l'eau liés aux fractions particulières inertes ou vivantes. Ils assurent aussi l'élimination de la fraction « floculable » des matières organiques de certains métaux lourds, plus généralement de la fraction des micropolluants associée à ces MES et macromolécules colloïdales [67].

#### **2.4.4.1.1 Traitement de l'eau**

##### **2.4.4.1.1.1 Suspensions d'argile (bentonite/eau)**

###### **2.4.4.1.1.1.1 Essai qualitatif**

Afin d'économiser la quantité de notre biopolymère, un test qualitatif avec des petites quantités de chitosane sur sa capacité à précipiter la bentonite a été effectué avant le début du test de turbidité. Ce test nous a permis de sélectionner l'échantillon le plus efficace pour la précipitation d'argile.

Les étapes suivantes ont été suivies pour réaliser ce test qualitatif :

- Une suspension d'argile (bentonite/eau) à 5 g/l est préparée.
- 0.05g de chitosane est solubilisée dans 10 ml d'acide chlorhydrique à 1%.
- La solution du chitosane à 0,005% est par la suite utilisée comme coagulant dans 25 ml de la suspension préparée.
- La même expérience est refaite pour les 3 grades de chitosane.

#### **2.4.4.1.1.1.2 Test de turbidité**

La turbidité désigne la teneur d'une eau en particules suspendues qui la troublent. On mesure la turbidité en unités de turbidité néphalométriques (uTN) à l'aide d'un turbidimètre. Cet instrument envoie un rayon de lumière à travers un échantillon d'eau et mesure la quantité de lumière qui passe à travers l'eau par rapport à la quantité de lumière qui est réfléchiée par les particules dans l'eau. La turbidité peut s'échelonner de moins d'une uTN à plus de 1 000 uTN. À 5 uTN, l'eau est visiblement trouble ; à 25 uTN, elle est noirâtre [68].

Un test de turbidité a été réalisé suivant les étapes suivantes :

- Deux suspensions d'argile (bentonite/eau) à 1 et 5 g/L sont préparées.
- 25 ml de ces solutions sont introduites dans des béchers de capacité de 50 ml.
- Différentes quantités de chitosane ont été solubilisées dans 10 ml d'acide chlorhydrique à 0,1%.
- 4 expériences de test de coagulation-floculation pour chaque solution sont réalisées par la suite avec différentes quantités de chitosane en combinaison avec du sulfate d'aluminium à des pourcentages variant entre 0 et 100%.
- Pour tous les essais, la suspension est agitée pendant 1 min avant l'ajout de la solution de chitosane.
- Une fois le chitosane introduit, le tout est mis sous agitation pendant 3 min et laissé se décanté pendant 5 min.
- Les valeurs de turbidité de chaque solution sont ensuite mesurées à l'aide d'un turbidimètre.



- A noter qu'il faut mesurer la valeur de la turbidité du blanc de l'expérience (solution de la bentonite sans chitosane) pour donner référence aux valeurs enregistrées.
- Les lectures ont été effectuées à l'aide d'un turbidimètre (la gamme de mesure est comprise entre 0,1 et 1000 uTN).



**Figure 25 :** Turbidimètre

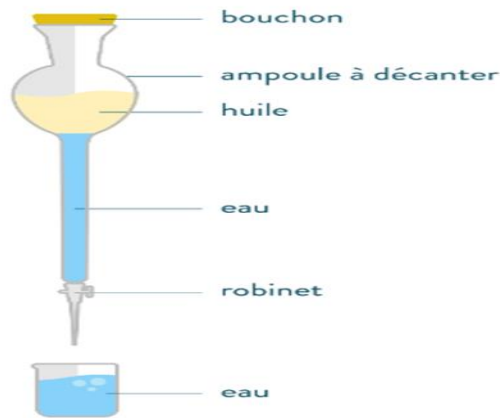
#### **2.4.4.1.2 Traitement de l'eau**

##### **2.4.4.1.2.1 L'échantillon de l'eau usée industrielle**

L'échantillon d'eau usée a été prélevé de la raffinerie d'Arzew, en juin 2022. L'échantillon a été stocké, à température ambiante, dans le laboratoire pendant deux jours. Avant les tests de coagulation, on a procédé à une décantation de cette eau pour éliminer les huiles qu'elle contenait et laisser seulement la phase aqueuse sur laquelle on a procédé au test de turbidité.

##### **2.4.4.1.2.2 Décantation de l'échantillon**

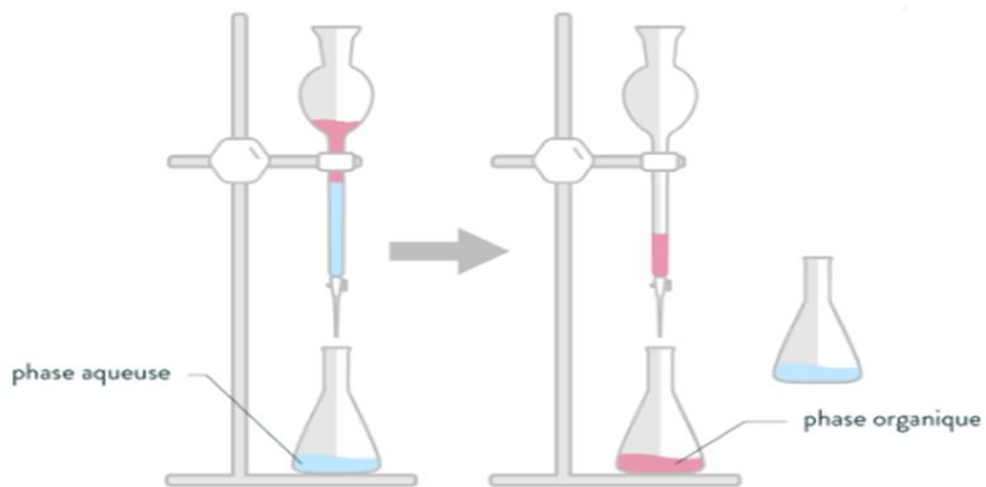
L'ampoule à décanter est utilisée pour séparer par décantation deux liquides non-miscibles pour effectuer une extraction liquide-liquide. Les deux phases sont en général l'une aqueuse et l'autre organique [69].



**Figure 26 :** Ampoule à décanter (eau et huile) [70]

Avant d'entamer la procédure des tests de turbidité, il était nécessaire de faire une décantation avec une ampoule à décanter afin de séparer l'eau de l'huile présente dans l'échantillon étudié. Il faut noter que l'huile se sépare facilement de l'eau par raclage et siphonage dans l'industrie.

Sachant que les deux liquides sont non miscibles, la phase organique (l'huile) possède une masse volumique inférieure à celle de la phase aqueuse (l'eau), elle se déplacera vers le haut dans l'ampoule. Lorsque les deux phases sont bien distinctes, on peut facilement séparer les deux liquides.



**Figure 27 :** Récupération des deux phases [70]

Pour faire une extraction liquide-liquide, les étapes suivies sont les suivantes :

- L'ampoule est posée sur son support.
- Un bécher est placé en dessous de l'ampoule à décanter (le robinet de l'ampoule doit être fermé).
- A l'aide d'un entonnoir, le mélange est versé dans l'ampoule.
- Le mélange est ensuite laissé au repos pour qu'il ait lieu une décantation.
- En ouvrant le robinet, la phase inférieure (l'eau) est laissée s'écouler dans le premier bécher.
- Un deuxième récipient de collecte est placé sous l'ampoule pour recueillir la phase supérieure (l'huile).

#### **2.4.4.1.2.3 Essai de turbidité**

Pour effectuer le test de turbidité de l'échantillon d'eau usée étudiée, les étapes suivies sont les suivantes :

- 15 ml de ces solutions sont introduites dans des tubes à essai.
- $2,00 \cdot 10^{-1}$  ;  $1,60 \cdot 10^{-1}$  ;  $1,00 \cdot 10^{-1}$  ;  $4,00 \cdot 10^{-2}$  g de chitosane sont solubilisées dans 10 ml d'acide chlorhydrique à 0,1%.
- Une seule expérience de test de coagulation-floculation pour chaque solution est réalisée par la suite avec différentes quantités de chitosane en combinaison avec du sulfate d'aluminium à des pourcentages variant entre 0 et 100%.
- Pour tous les essais, la suspension est agitée avant l'ajout de la solution du chitosane.
- Une fois le chitosane introduit, le tout est agité pendant 3 min et laissé ensuite se décanté pendant 5 min.
- Les valeurs de turbidité de chaque solution sont par la suite mesurées à l'aide d'un turbidimètre.
- A noter qu'il faut mesurer la valeur de la turbidité du blanc de l'expérience (solution d'eau usée sans chitosane) pour donner référence aux valeurs enregistrées.

#### **2.4.4.1.2.4 Essai quantitatif**

L'étude quantitative que nous allons effectuer est une technique de collecte de données qui nous permettra d'analyser le comportement et les attentes en quantité du chitosane comme un coagulant dans le traitement des eaux industrielles. L'objectif est souvent d'en déduire des conclusions mesurables statistiquement, contrairement à une étude qualitative.

Ce test nous a permis de sélectionner les concentrations de notre bio polymère qui ont le plus d'efficacité dans le traitement de l'eau usée industrielle.

Les étapes suivantes ont été suivies :

- 60 ml d'eau usée est prélevée et introduite en quantités identiques dans 4 tubes à essai.
- Plusieurs quantités de chitosane sont solubilisées dans 10 ml d'acide chlorhydrique à 1%.
- Les solutions de chitosane sont ensuite ajoutées dans les tubes à essai.
- Les quatre solutions sont agitées et laissées se décanter pendant 5min.
- Les valeurs de turbidité sont par la suite mesurées.

## **Chapitre 3**

### **Résultats et discussions**

Le but principale de cette recherche était d'étudier la dépollution d'eau usée avec le chitosane comme coagulant qui est un bio-polymère bioactive et biodégradable.

Dans ce chapitre, les résultats obtenus au cours de cette étude ainsi que leurs discussions seront exposés. Nos résultats regroupent les rendements de toutes les expériences effectuées, les courbes du dosage pH-métrique, les tableaux des résultats des tests qualitatifs et quantitatifs de coagulation-floculation et celles des tests de turbidité.

### 3.1 Synthèse et caractérisation du chitosane

#### 3.1.1 Synthèse

##### 3.1.1.1 Rendements des réactions

Le rendement, noté  $r$ , est le rapport entre la masse de produit récupérée à la fin de l'expérience et la masse de produit obtenue, il est donné par le rapport suivant :

$$r \% = \frac{\text{masse de l'échantillon après la réaction}}{\text{masse de l'échantillon avant la réaction}}$$

##### 3.1.1.1.1 Rendement du prétraitement

Après avoir effectué un prétraitement de la matière brute, 207 g de poudre ont été récupérée du poids initial des crevettes totalisant 5 kg.

Une masse initiale de 5000 g	→	Une masse finale égale à 207 g
$r_1 = \frac{207}{5000} = 0,04$	→	$r_1 = 4\%$

Le rendement est très faible mais on pouvait s'y attendre car on a pris seulement les exosquelettes des crevettes.

##### 3.1.1.1.2 Rendement de la déminéralisation

La déminéralisation a conduit à une perte de masse totale de 15 g sur les 50 g initiaux de poudre de carapaces broyées. Soit un rendement de 70% (à noter que la masse perdue ne représente pas uniquement les minéraux car certaines pertes sont associées aux matières restées bloquées dans le papier filtre pendant les opérations de lavages et de filtration et également au dégagement du CO<sub>2</sub>).

$$r_2 = \frac{35,123}{50} = 0,70 \quad \longrightarrow \quad r_2 = 70 \%$$

### 3.1.1.1.3 Rendement de la déprotéination

Le rendement ainsi obtenu est celui de la chitine pure, déminéralisée et déprotéinée. La masse nette de la chitine obtenue est de 29 g. Soit un rendement de 83%. Comme pour la déminéralisation, la procédure expérimentale de la réaction a entraîné une perte de produit lors des opérations de lavage et de filtration donc la masse perdue comprend les protéines éliminées et les pertes durant la réaction et les manipulations.

$$r_3 = \frac{29,26}{35,12} = 0,83 \quad \longrightarrow \quad r_3 = 83\%$$

### 3.1.1.1.4 Rendement de la désacétylation

Lors de la désacétylation on a obtenu une masse totale des trois grades du chitosane égale à 20,13 g soit un rendement de 83%.

$$r_4 = \frac{20,13}{24} = 0,83 \quad \longrightarrow \quad r_4 = 83, \%$$

**Grade A :**

$$r_5 = \frac{6,13}{8} = 0,76 \quad \longrightarrow \quad r_5 = 76\%$$

**Grade B :**

$$r_6 = \frac{6,43}{8} = 0,80 \quad \longrightarrow \quad r_6 = 80\%$$

**Grade C :**

$$r_7 = \frac{7,56}{8} = 0,94 \quad \longrightarrow \quad r_7 = 94\%$$

Le rendement global de synthèse du chitosane est exprimé par la formule suivante :

$$r (\text{Chitosane/exosquelette}) = 40\%$$

Les résultats des rendements obtenus de chaque étape d'extraction ainsi que l'étape de désacétylation, sont regroupés dans les tableaux suivants :

**Tableau 9 :** Rendements des différentes étapes d'extraction de la chitine

<b>Réaction</b>	<b>Prétraitement</b>	<b>Déminéralisation</b>	<b>Déprotéination</b>
Rendement %	4	70	83

**Tableau 10 :** Rendements de la transformation de la chitine purifiée en chitosane

<b>Grades du chitosane</b>	<b>Totale</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
Rendement %	83	76	80	94

### 3.1.2 Caractérisation

#### 3.1.2.1 Test de solubilisation

La chitine est initialement insoluble dans les milieux acides contrairement au chitosane. Les tests de solubilité de la chitine témoignent que la désacétylation a eu lieu et l'obtention du chitosane à partir de la chitine purifiée est réussie.

Les 3 échantillons du chitosane obtenus après désacétylation ont été solubilisés en milieu acide dans 3 solvants différents. Le test de solubilité (tableau 11) révèle que nous avons effectivement obtenu des chitosanes après traitement alcalin de la chitine purifiée par voie chimique. Bien que la solubilité partielle de certains grades soit expliquée par le taux de désacétylation insuffisant, d'autres facteurs peuvent aussi jouer un rôle important comme des réactions de dégradation conduisant à la formation de point de réticulation inter-chaines. Il faut noter que ce test de solubilité reste qualitatif mais une caractérisation par voie spectroscopique poussée est nécessaire si on cherche à s'assurer de la structure chimique du chitosane. Malheureusement dans le cadre de ce travail de PFE il n'est pas possible



d'approfondir l'identification des produits synthétisé par manque de moyens mis à la disposition des étudiants de master.

La solubilisation des trois échantillons dans l'acide chlorhydrique est totale contrairement aux deux autres solvants, ceci est dû à la nature de l'acide, sachant que l'acide chlorhydrique est un acide plus fort que l'acide lactique, qui est lui-même plus fort que l'acide acétique. A noter que pour la solubilisation dans l'acide lactique et l'acide acétique, des durées d'une heure et 5h ne sont pas des conditions suffisantes pour avoir du chitosane totalement soluble. Donc on peut en déduire que plus on augmente le temps de déacétylation plus la solubilisation est totale.

Ces résultats indiquent que la transformation de la chitine en chitosane dépend de la nature du solvant et également des conditions cinétiques de la réaction de déacétylation.

**Tableau 11** : Test de solubilité de la chitine purifiée désacétylée à une concentration de 40% de NaOH à température ambiante dans un milieu acide.

Solubilité \ Duré de DA(h)	Duré de DA(h)		
	1	5	24
<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>	Partiellement soluble	Partiellement soluble	Soluble
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub></b>	Partiellement soluble	Soluble	Soluble
<b>HCl</b>	Soluble	Soluble	Soluble

### 3.1.2.2 Détermination du degré de désacétylation des chitosanes par dosage pH-métrique

Un pourcentage de DDA égale à 50% est une frontière entre la chitine et le chitosane, au-delà de cette valeur, le biopolymère est le chitosane, en dessous, il s'agit de la chitine. Le tableau 12 montre que les résultats obtenus dans cette expérience sont tous supérieurs à 50%. Pour le chitosane ayant un DDA de 86%, ce grade possède 13% de groupements acétyles et 86% de groupements amines libres. Ceci confirme vis-à-vis au test de solubilité qu'on a

réussi à désacétyler la chitine pure pour la transformer en chitosane. Ces résultats révèlent également que le DDA augmente en fonction de la durée de désacétylation.

Grâce aux pourcentages élevés des degrés de désacétylation des chitosanes préparés favorisant la présence des groupements amines chargés positivement en milieu acide dilué qui déstabilisent les particules colloïdales, chargées négativement ; on peut dire que notre biopolymère synthétisé peut avoir une bonne capacité de coagulation-floculation.

Les résultats de calcul du degré de désacétylation par dosage pH-métrique sont présentés dans le tableau 12.

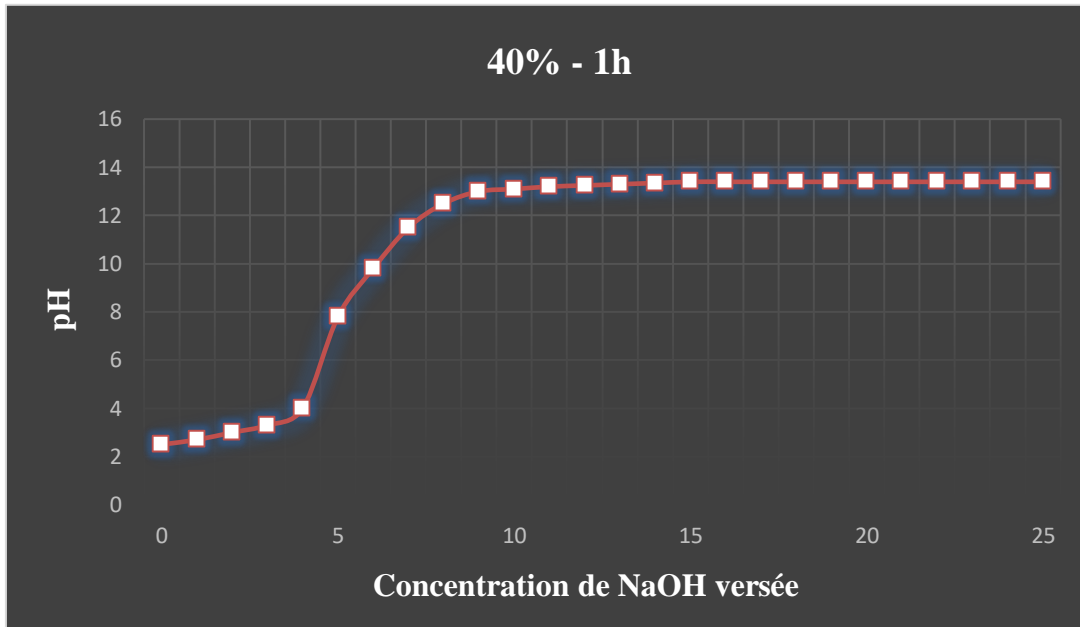
**Tableau 12 :** Pourcentages du DDA obtenus par méthode pH-métrique.

<b>Grade du chitosane</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
DDA%	56	74	86

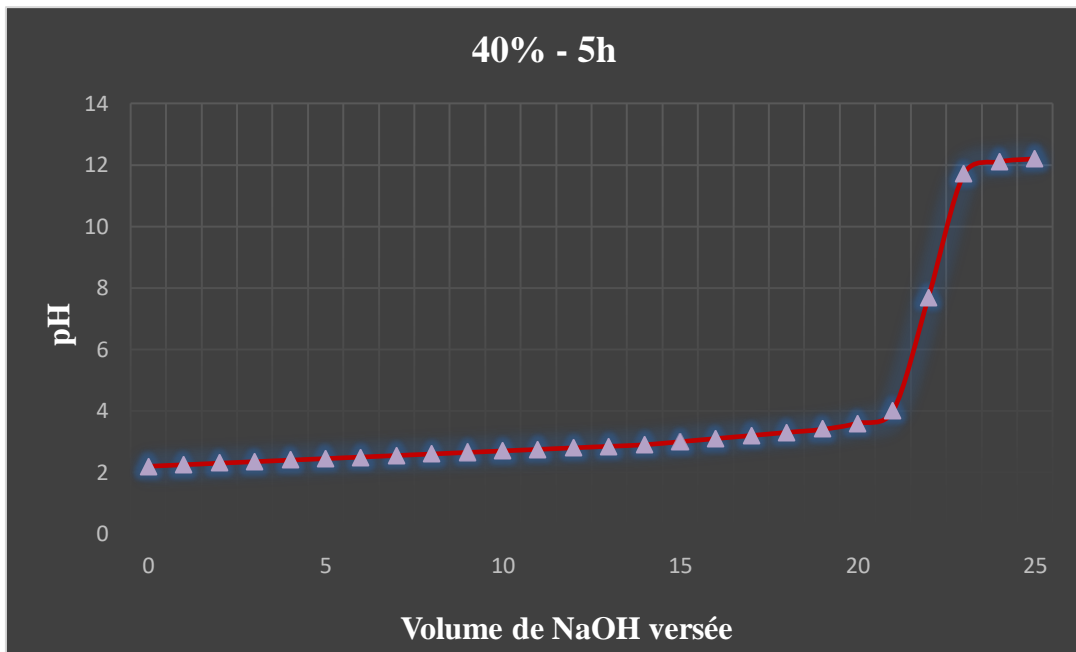
D'après cette méthode de dosage utilisée, le meilleur chitosane synthétisé est caractérisé par un degré de désacétylation de 86%.

La mesure du changement du pH a permis de tracer les courbes présentées dans les figures 28, 29 et 30. Ces courbes commençant par la valeur initiale du pH correspondante à celle des ions présents dans la solution ( $H_3O^+$  et  $R-NH_3^+$ ) manifestent trois régions :

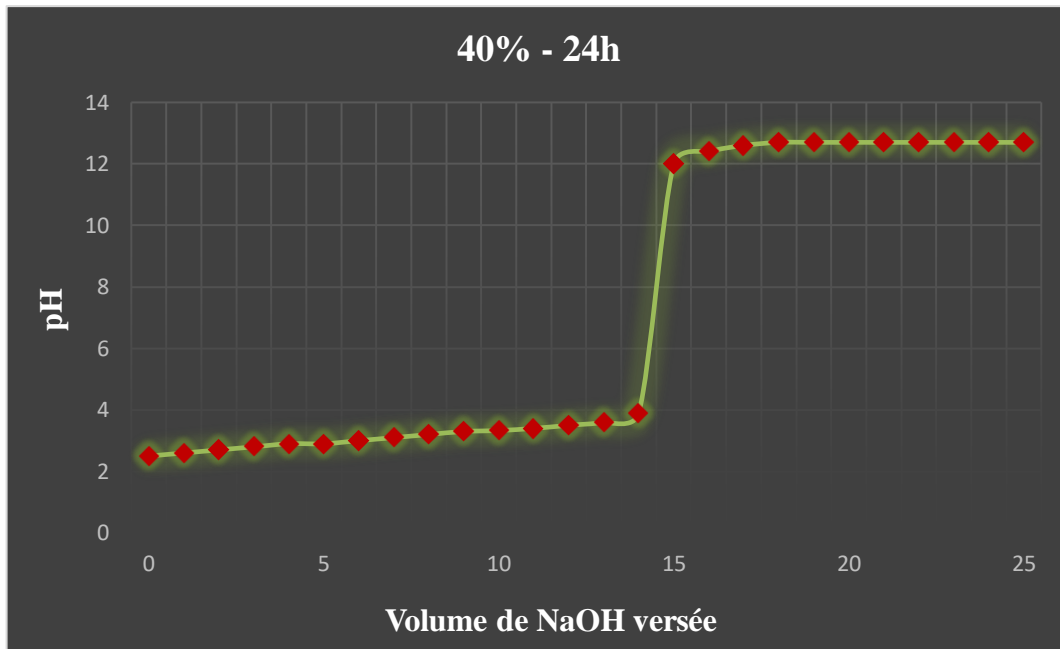
- Région 1 : Une augmentation légère du pH jusqu'au premier saut. Elle est due à la neutralisation des ions  $H_3O^+$  provenant de l'acide chlorhydrique restant (après solubilisation) par la base forte (formation de molécules d'eau).
- Région 2 : Une augmentation rapide jusqu'au deuxième saut de pH. Cette région correspond au passage de la forme ionique  $NH_3^+$  du chitosane vers la forme neutre  $NH_2$ .
- Région 3 : Un équilibre du pH grâce à la présence des ions OH provenant du NaOH ajoutée.



**Figure 28** : Courbe de dosage pH-métrique de la chitine désacétylée à 40% dans une solution alcaline pendant 1h



**Figure 29** : Courbe de dosage pH-métrique de la chitine désacétylée à 40% dans une solution alcaline pendant 5h



**Figure 30** : Courbe de dosage pH-métrique de la chitine désacétylée à 40% dans une solution alcaline pendant 24h

## 3.2 Test de coagulation-floculation

### 3.2.1.1 Test de turbidité

#### 3.2.1.1.1 Traitement de l'eau

##### 3.2.1.1.1.1 Suspensions d'argile (bentonite/eau)

Afin de déterminer l'efficacité des coagulants préparés dans ce travail, on a mesuré les valeurs de turbidité du surnageant à différentes concentrations en biopolymère. Comme le révèlent des tableaux (de 13 à 20), pour toutes les expériences, les doses utilisées du chitosane seul ou en combinaison avec du sulfate d'aluminium ont un effet significatif sur la suspension de la bentonite dans l'eau. A savoir que la valeur de la turbidité du blanc de la solution de la bentonite est égale à 1000 uTN, l'ajout de chitosane a réduit considérablement la turbidité de la suspension.

Pour des quantités variantes entre  $02,50 \cdot 10^{-2}$  et  $00,20$ g,  $01,00 \cdot 10^{-3}$ g et  $05,00 \cdot 10^{-2}$ g de chitosane respectivement dans les deux suspensions d'argile à 5g/L et 1g/L, la turbidité de la

solution de bentonite a diminué de 1000 à 8,48 et 9,12uTN comme valeurs minimales et 13,40 et 13,98 uTN comme valeurs maximales. On remarque clairement qu'une diminution de la turbidité en présence des coagulants est d'autant plus importante avec l'augmentation de leur teneur donc la relation entre la concentration et les valeurs de turbidité est inversement proportionnelle. Cette diminution s'arrête après un certain temps et atteint un niveau stable. La mesure de la turbidité est un indicateur principal de l'efficacité et de la performance du chitosane ainsi que la qualité du traitement de coagulation-floculation. Donc nous pouvons en déduire que la gamme des concentrations utilisée est très intéressante pour présenter un comportement biofloculant du chitosane.

Les résultats obtenus pour le test de turbidité des deux suspensions de bentonite dans l'eau à 1 et 5 g/L sont mentionnés dans les tableaux suivants :

**Tableau 13 :** Turbidité d'une suspension de bentonite à 5g/L (0,2 g du coagulant)

<b>Chitosane</b>	<b>Sulfate d'aluminium</b>	<b>Turbidité (uTN)</b>
<b>Pourcentage (%)</b>	<b>Pourcentage (%)</b>	
100	0	8,48
80	20	7,30
50	50	6,61
20	80	7,19
0	100	5,40

**Tableau 14 :** Turbidité d'une suspension de bentonite à 5g/L (0,1 g du coagulant)

<b>Chitosane</b>	<b>Sulfate d'aluminium</b>	<b>Turbidité (uTN)</b>
<b>Pourcentage (%)</b>	<b>Pourcentage (%)</b>	
100	0	10,56
80	20	8,53
50	50	7,94
20	80	8,41
0	100	6,78

**Tableau 15 :** Turbidité d'une suspension de bentonite à 5g/L (0,05 g du coagulant)

<b>Chitosane</b>	<b>Sulfate d'aluminium</b>	<b>Turbidité (uTN)</b>
<b>Pourcentage (%)</b>	<b>Pourcentage (%)</b>	
100	0	12,49
80	20	11,65
50	50	11,45
20	80	10,05
0	100	8,99

**Tableau 16 :** Turbidité d'une suspension de bentonite à 5g/L (0,0025 g du coagulant)

<b>Chitosane</b>	<b>Sulfate d'aluminium</b>	<b>Turbidité (uTN)</b>
<b>Pourcentage (%)</b>	<b>Pourcentage (%)</b>	
100	0	13,40
80	20	12,78
50	50	12,03
20	80	11,53
0	100	10,67

**Tableau 17 :** Turbidité d'une suspension de bentonite à 1 g/L (0,05 g du coagulant)

<b>Chitosane</b>	<b>Sulfate d'aluminium</b>	<b>Turbidité (uTN)</b>
<b>Pourcentage (%)</b>	<b>Pourcentage (%)</b>	
100	0	9,12
80	20	8,60
50	50	7,56
20	80	8,20
0	100	6,40

**Tableau 18 :** Turbidité d'une suspension de bentonite à 1 g/L (0,01 g du coagulant)

<b>Chitosane</b>	<b>Sulfate d'aluminium</b>	<b>Turbidité (uTN)</b>
<b>Pourcentage (%)</b>	<b>Pourcentage (%)</b>	
100	0	12,64
80	20	10,13
50	50	8,84
20	80	9,36
0	100	7,65

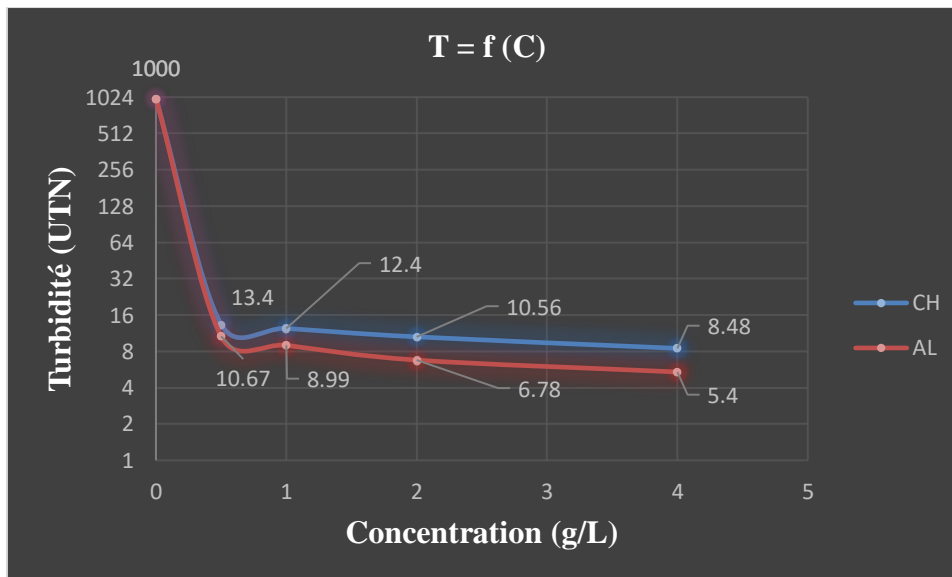
**Tableau 19 :** Turbidité d'une suspension de bentonite à 1 g/L (0,005 g du coagulant)

<b>Chitosane</b>	<b>Sulfate d'aluminium</b>	<b>Turbidité (uTN)</b>
<b>Pourcentage (%)</b>	<b>Pourcentage (%)</b>	
100	0	13,69
80	20	12,84
50	50	12,70
20	80	10,56
0	100	9,65

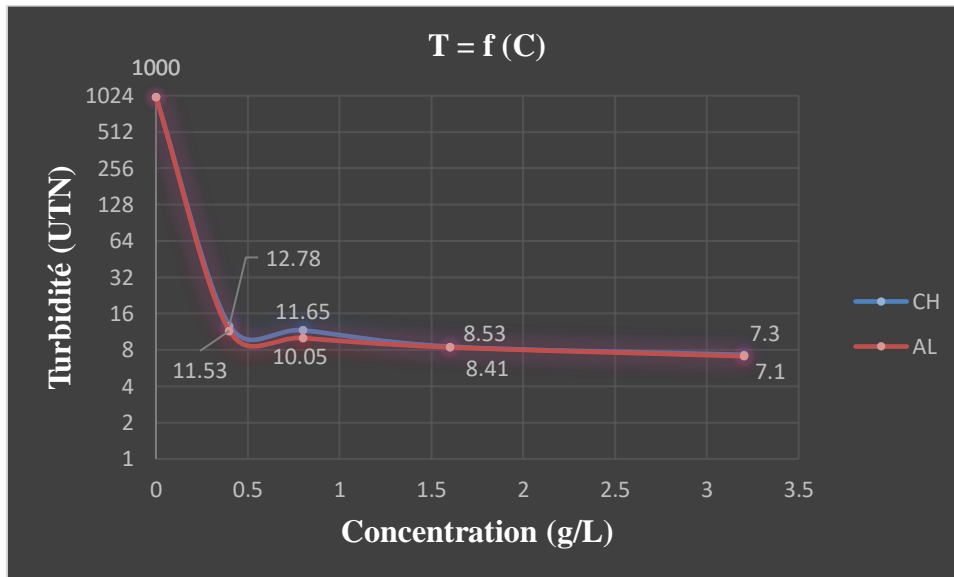


**Tableau 20 :** Turbidité d'une suspension de bentonite à 1 g/L (0,001 g du coagulant)

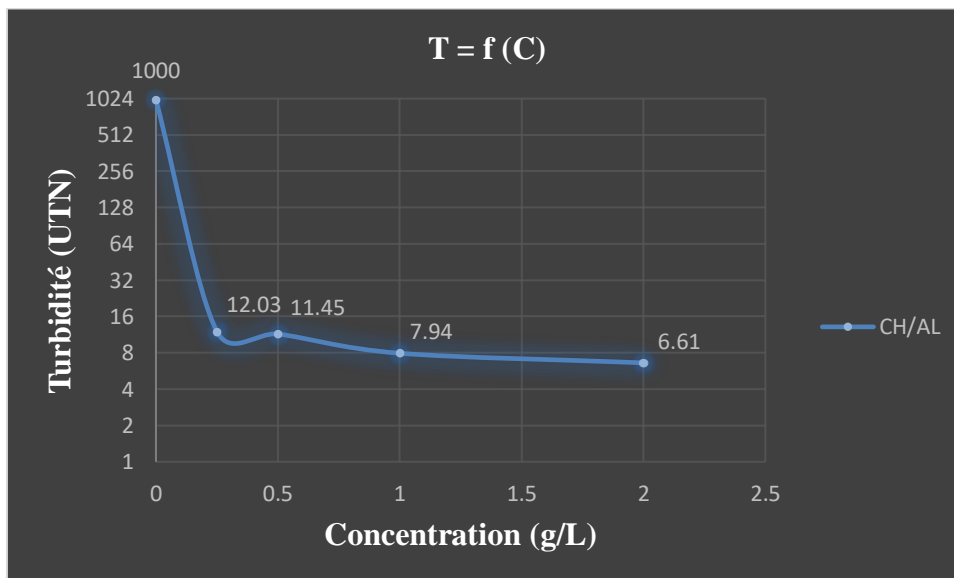
Chitosane	Sulfate d'aluminium	Turbidité (uTN)
Pourcentage (%)	Pourcentage (%)	
100	0	13,98
80	20	13,55
50	50	12,86
20	80	12,20
0	100	11,45



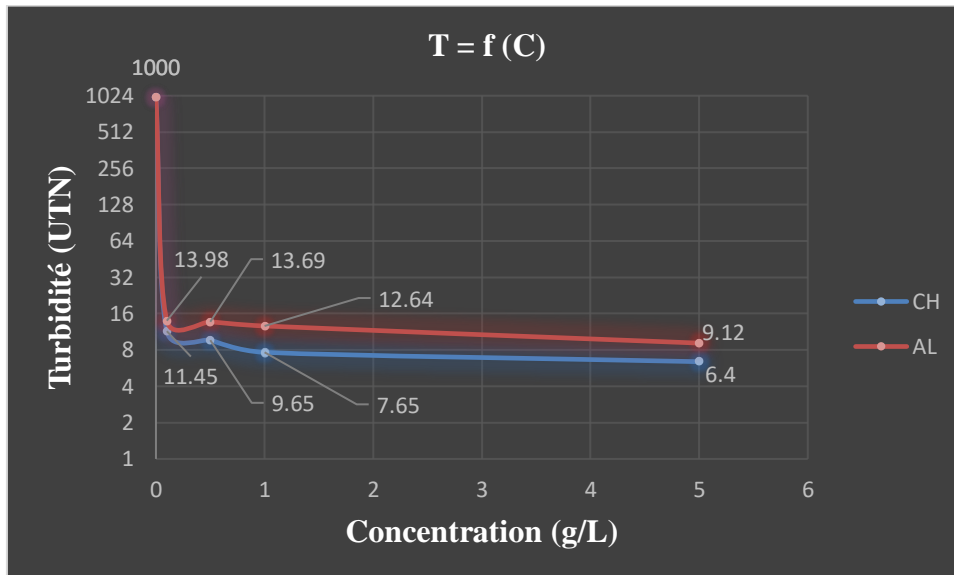
**Figure 31 :** Turbidité d'une suspension de bentonite à 5 g/L en fonction de la concentration du coagulant (100% du coagulant)



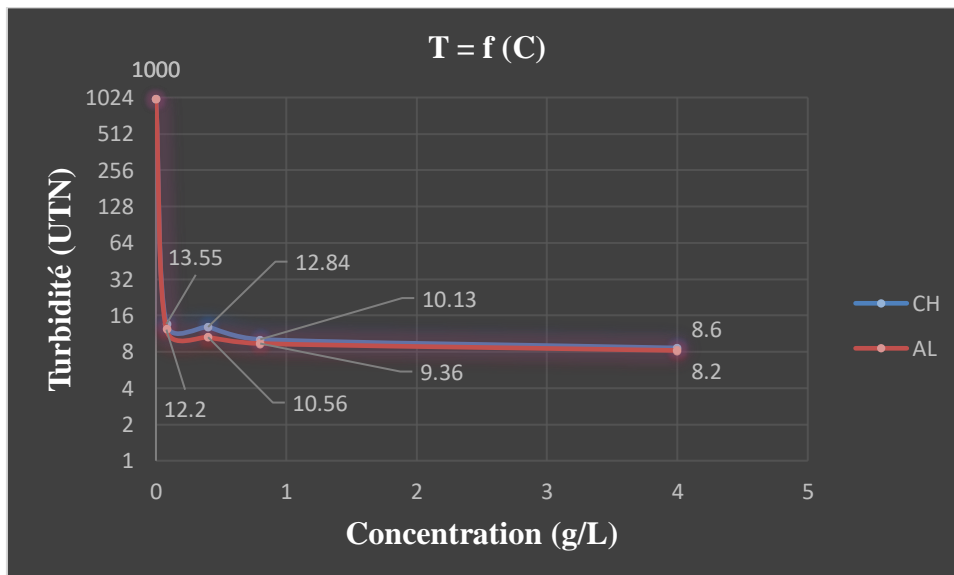
**Figure 32 :** Turbidité d’une suspension de bentonite à 5 g/L en fonction de la concentration du coagulant (80% du coagulant)



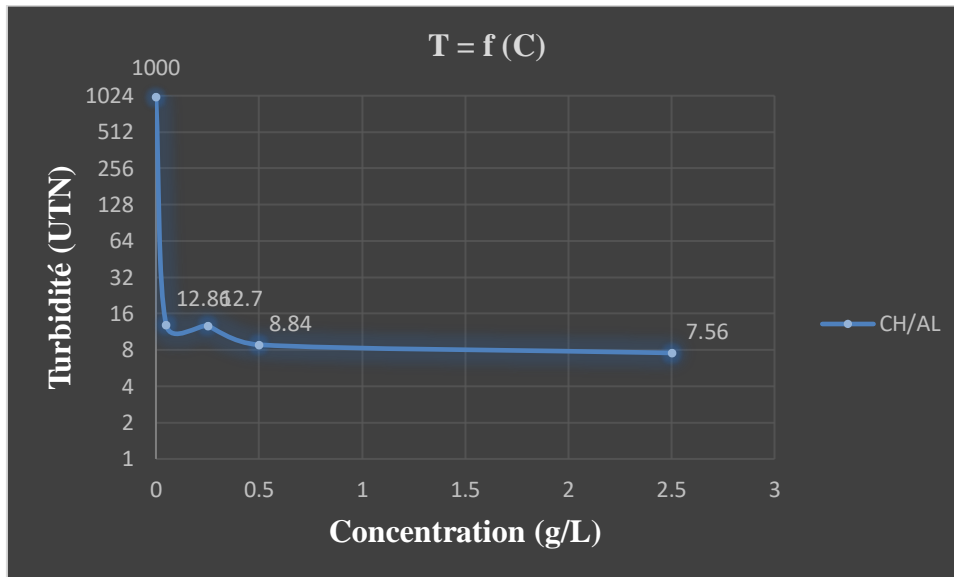
**Figure 33 :** Turbidité d’une suspension de bentonite à 5 g/L en fonction de la concentration du coagulant (50% du coagulant)



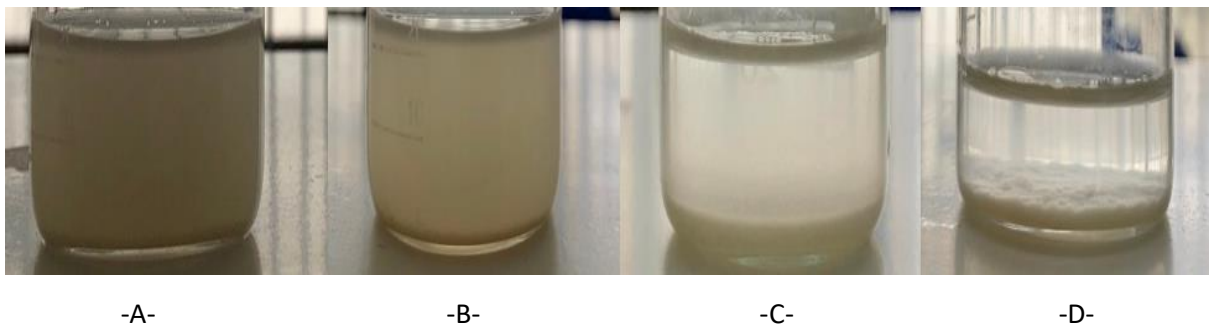
**Figure 34 :** Turbidité d’une suspension de bentonite à 1 g/L en fonction de la concentration du coagulant (100% du coagulant)



**Figure 35 :** Turbidité d’une suspension de bentonite à 1 g/L en fonction de la concentration du coagulant (80% du coagulant)



**Figure 36 :** Turbidité d'une suspension de bentonite à 1 g/L en fonction de la concentration du coagulant (50% du coagulant)



**Figure 37 :** Coagulation-floculation d'une suspension eau/bentonite avec du chitosane

- A- : 10ml de solution de bentonite à 5g/L (la suspension sans chitosane).
- B- : 10 ml de solution de bentonite + 0,2 g de chitosane (8 s de décantation).
- C- : 10 ml de solution de bentonite + 0,2g de chitosane (30 s de décantation).
- D- : 10 ml de solution de bentonite + 0,2g de chitosane (60 s de décantation).

### 3.2.1.1.2 Traitement de l'eau

#### 3.2.1.1.2.1 Eau usée industrielle

Contrairement aux tests de turbidité avec les suspensions d'argile, celle avec l'eau usée industrielle montre que moins les concentrations du chitosane sont élevées plus l'efficacité est importante. En effet, on constate que pour  $02,50.10^{-4}$ g de chitosane, la turbidité a diminué de 283 à 38 uTN. Ce constat est très intéressant car il démontre que la quantité du biopolymère étudié nécessaire pour le traitement des eaux usées industrielles est très faible, ce qui est très prometteur pour sa viabilité dans l'utilisation à une échelle industrielle.

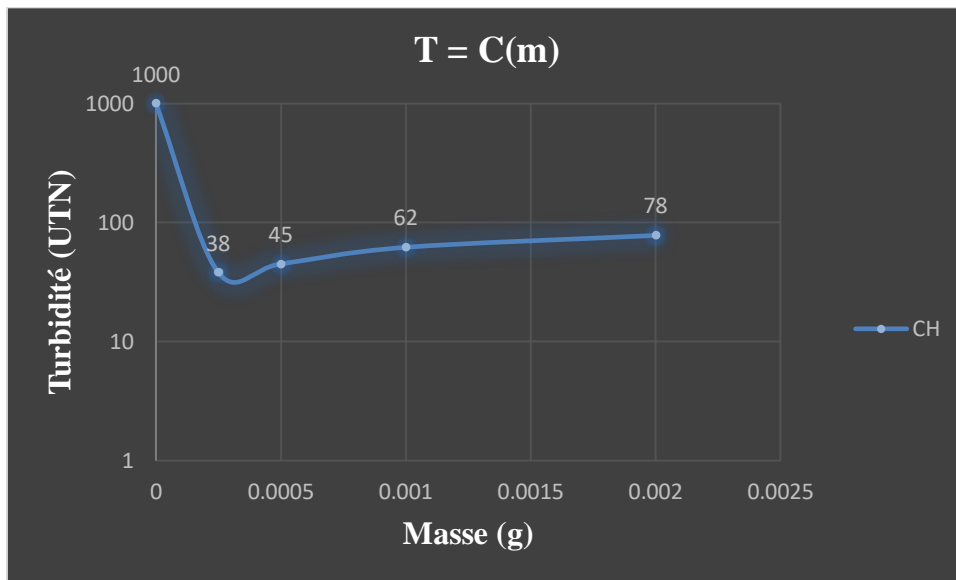
Les résultats obtenus pour le test de turbidité de l'eau uséesont mentionnés dans les tableaux suivants :

**Tableau 21** : Résultats du test de turbidité de d'une eau usée industrielle

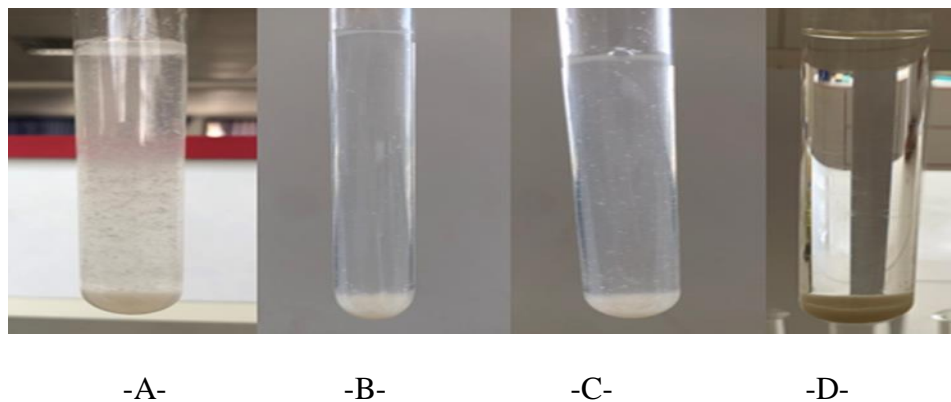
<b>Chitosane</b>	<b>Sulfate d'aluminium</b>	<b>Turbidité (uTN)</b>
<b>Pourcentage (%)</b>	<b>Pourcentage (%)</b>	
100	0	78
80	20	76
50	50	72
20	80	70
0	100	68

**Tableau 22 :** Turbidité d'une eau usée industrielle en fonction la masse du chitosane ajoutée

Turbidité (uTN)	38	45	62	78
Masse du chitosane ajoutée (g)	$02,50 \cdot 10^{-4}$	$05,00 \cdot 10^{-4}$	$01,00 \cdot 10^{-3}$	$02,00 \cdot 10^{-3}$



**Figure 38 :** Turbidité d'une eau usée industrielle en fonction de la concentration du chitosane (100% du chitosane)



**Figure 39 :** Coagulation-floculation d'une eau usée industrielle avec du chitosane

- A**- : 15 ml de de solution d'eau usée industrielle (blanc de l'expérience).
- B**- : 15 ml de solution de bentonite + 0,0025 g de chitosane (60 s de décantation).
- C**- : 15 ml de solution de bentonite + 0,0025 g de chitosane (120 s de décantation).
- D**- : 15 ml de solution de bentonite + 0,0025 g de chitosane (300 s de décantat

## Conclusion Générale

Le but principal de cette recherche est de définir les méthodes d'extraction du chitosane et sa performance comme un coagulant pour le traitement de la turbidité des eaux usées.

Le premier volet de cette étude consiste à optimiser le processus de l'extraction de la chitine et de la transformer en chitosane en partant d'un crustacé qui est la crevette rouge. Le mode opératoire suivi pour l'extraction de la chitine consiste à réaliser un prétraitement (décortication, lavage, séchage et broyage) et ensuite une déminéralisation dans un milieu acide et enfin une déprotéinisation dans un milieu basique. La chitine est ensuite transformée en chitosane avec un processus de désacétylation. Lors de la synthèse du chitosane, trois grades ont été préparés qui diffèrent par la durée d'agitation. La caractérisation des trois grades du chitosane par dosage pH métrique a démontré que l'échantillon avec une durée de désacétylation de 24h est le plus adapté pour la transformation de la chitine purifiée en chitosane. Ce grade est caractérisé par un degré de désacétylation (DDA) très acceptable dépassant les 80%.

Le second volet de cette étude consiste à vérifier l'efficacité du chitosane dans le traitement des eaux usées. Pour se faire, des tests de coagulation-floculation ont été réalisés sur une eau usée artificiellement polluée avec de la bentonite et une eau usée réelle. Pour le traitement de l'eau modèle, on remarque qu'une diminution de la turbidité en présence du chitosane est d'autant plus importante avec l'augmentation de sa concentration donc la relation entre la concentration et les valeurs de turbidité est inversement proportionnelle.

Contrairement aux tests de turbidité avec les suspensions d'argile, la turbidité avec l'eau usée industrielle montre que moins les concentrations du chitosane sont élevées, plus son efficacité est importante. Ce constat est très intéressant car il démontre que la quantité nécessaire pour le traitement des eaux usées industrielles est très faible, ce qui est très prometteur pour sa viabilité dans l'utilisation à une échelle industrielle.



## Références bibliographiques

- [1] -Alloprof. 2016. Le traitement des eaux usées. [05/03/2022].  
<https://www.alloprof.qc.ca/fr/eleves/bv/sciences/le-traitement-des-eaux-usees-s1467>
- [2] - Techniques de l'ingénieur. 2021. Traitement des eaux par du chitosane : intérêts et méthodes.[05/03/2022].<https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/innovation-th10/>
- [3] - Greentech, S. 2022. Un marché mondial en forte croissance. [05/15/ 2022].  
<http://sflyproteins.fr/un-marche-mondial-en-forte-croissance/>
- [4] - Wikipédia. 2022. Crustacés. [05/03/2022].  
<https://fr.wikipedia.org/wiki/Crustac%C3%A9>
- [5] -Chronicle. 2016. Une variété de crustacés dont certains plutôt féroce à la recherche des crabes et homards. [05/15/2022].<https://www.alamyimages.fr/photo-image-une-variete-de-crustaces-dont-certains-plotot-feroce-a-la-recherche-des-crabes-et-homards-131056822.html>
- [6]-Aquaportail. 2021. Crevette :définition, explications.[05/24/2022].  
<https://www.aquaportail.com/definition-2372-crevette.html>
- [7] -Ratray, D. 2021. ShrimpCounts Per Pound and Serving Sizes. [05/24/2022].  
<https://www.thespruceeats.com/shrimp-counts-per-pound-and-serving-sizes-3054059>
- [8] -Tolaimate A., Desbrières J., Rhazi M., AlaguicA., Vincendon M. et Vottero P. 2000. On the influence of deacetylationprocess on the physico chemicalcharacteristics of chitosanfromsquidchitin. Polymer. 41: 2463 - 2469.
- [08]- Tolaimate A., Desbrieres J., Rhazi M. et Alaguic A. 2003. Contribution to the preparation of chitins and chitosanswithcontrolled Physico-chemicalproperties. Polymer. 44: 7939 - 7952.
- [09] - Tolaimate A., Desbrieres J., Rhazi M. et Alaguic A. 2003. Contribution to the preparation of chitins and chitosanswithcontrolled Physico-chemicalproperties. Polymer, 44: 7939 - 7952.
- [10] – Dietinatura. 2022. Chitine, fiche de synthèse. [17/04/2022]. <https://www.dieti-natura.com/plantes-actifs/chitine.html>

- [11] –Bornet A. et Teissedre P L. 2005. Application and interest of chitin, chitosan and their derivatives in enology. *J. Int. Sci. Vigne Vin. France.* 39 (4) : 199-207
- [12] – Pêcheries Marinard Ltée. 2002. Étude sur le potentiel d'utilisation du chitosane comme facteur de croissance et de protection des plants contre le gel et les maladies. Considération sur les propriétés phytosanitaires et antifongiques du chitosane et de ses dérivés. Page 04.
- [13] – Valentin Durand, Thomas Vergini. 2010. Le chitosane un biopolymère d'avenir pour les papiers antimicrobiens ? Cas des emballages alimentaires. [06/04/2022].  
<http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/memoire/2010/chitosane-papier-antimicrobien.htm>
- [14] –Narimane Mati-Baouhe. 2015. Conception of thermal insulators based on sunflower stem and polysaccharidic binder. [24/05/2022]. [https://www.researchgate.net/figure/Schema-simplifie-des-trois-formes-cristallines-de-la-chitine\\_fig9\\_283742219](https://www.researchgate.net/figure/Schema-simplifie-des-trois-formes-cristallines-de-la-chitine_fig9_283742219)
- [15] – Wikipédia. 2022. Chitine. [28/05/2022]. <https://fr.wikipedia.org/wiki/Chitine>
- [16] –Bastiaens L., Soetemans L., D'Hondt, E. et Elst K. 2019. Sources of Chitin and Chitosan and their Isolation. *Chitin and Chitosan.* 1–34.
- [17] –Kurita K. 2006. Chitin and chitosan: functional biopolymers from marine crustaceans, *Mar. Biotechnol.* 8: 203.
- [18] –Tolaimate A., Desbrieres J., Rhazi M. et Alaguic A. 2003. Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled Physico-chemical properties. *Polymer.* 44: 7939 - 7952.
- [19] –Rinaudo M. 2006 - Chitin and chitosan: Properties and applications. *Prog Polymer Sci.* 31: 603–632.
- [20] –Bastiaens L., Soetemans L., D'Hondt, E. et Elst K. 2019. Sources of Chitin and Chitosan and their Isolation. *Chitin and Chitosan.* 1–34.
- [21] – El Knidri H., Belaabed R., Addaou A., Laajeb A. et Lahsini A. 2018. Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules.* 120: 1181–1189.
- [22] – ARAIZA R. 2006. Hydrogels Physiques de Chitosane sous forme de Macro-fibres Creuses et Multi-membranaires, Mise en oeuvre et Etude Microstructurale, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon.

- [23] – HASSAINIA A. 2018. Obtention du Biopolymere «Chitine» à partir du Champignon «Agaricusbisporus» : Extraction et Caractérisation. Présentée en vue de l'Obtention du grade de : Docteur en Sciences, Spécialité : Génie des Procédés, Université 8 Mai 1945 Guelma, Faculté des Sciences et de la Technologie, Département de Génie des Procédés.
- [24] –BACHIR H T, DJARI H, RAMDANI Y. 2019. Extraction et Optimisation du Degré d'Acétylation du Chitosane. Page 7. Mémoire de Master, Spécialité : Pétrochimie, Université EchahidHamma Lakhdar, el Oued.
- [25] – KUMARI S, RATH P, SRI HARI KUMAR A, TIWARI T N. 2015. Extraction and Characterization of Chitin and ChitosanfromFisheryWaste by Chemical Method, EnvironmentalTechnology and Innovation, vol. 3, p. 77-85.
- [26] – CRINI G, BADOT P M, GUIBAL E. 2009. Chitine et Chitosane, du Biopolymère à l'Application, Ouvrage, Presses Universitaires de Franche Comté, Université de Franche – Comté 305p.
- [27] – No H. K., Meyers S. P. and Lee K. S. (1989) - Isolation andCharacterization of ChitinfromCrawfish Shell Waste.J. Agric. Food Chem. 37(3) :575-579.
- [28] – Thomas Hahn, Elena Tafi, Aman Paul, RosannaSalvia. 2020. Current state of chitin purification and chitosan production frominsects. [29/04/2020].  
[https://www.researchgate.net/figure/Industrial-process-for-chitin-purification-and-chitosan-production-from-crustacean-shells\\_fig2\\_342852941](https://www.researchgate.net/figure/Industrial-process-for-chitin-purification-and-chitosan-production-from-crustacean-shells_fig2_342852941)
- [29] –Sedaghat F., Yousefzadi M.,Toiserkani H. et Najafipour S. 2017. Bioconversion of shrimpwastePenaeusmerguensisusinglacticacidfermentation : an alternative procedure for chemical extraction of chitin and chitosan. Int. J. Biol. Macromol, 104 : 883–888.
- [30] –Youcefi F. et Riazi A. 2012-Extraction, PhysicochemicalCharacterization and in Vitro AntioxidativePotential of Chitosan in Shrimp Shell Wastefrom Beni SafSea, Algeria. International Journal of Science and Research, 3: 955-959.
- [31] – HEINSOHN, G. et A. S. BJORNSON. 1998. Method for treatingcotyledonous plants. United States Patent. 5, 726 - 123.
- [32] –Indiamart. 2015. Chitosan Powder, Packaging Size : HdpeDrum. [27/05/2022].  
<https://www.indiamart.com/proddetail/chitosan-powder-24744222191.html>

- [33] – ZEMMOURI H. 2008 : Le Chitosane ... est-il la molécule du siècle ? Division Bioénergie et Environnement, Rapport, 2008, p.3, 4.
- [34] – ANNOUAR S, SOUFIANE A, MOUNTADAR M., 2005 : Etude de la Dénitratation par des Adsorbats Naturels (Chitine et Chitosane), Déchets – Revue Francophone d'Ecologie Industrielle -n°37- 1er trimestre 2005 - Reproduction Interdite, Université d'El Jedida – Maroc, p34.
- [35] –EstefâniaVangelie Ramos Campos, Jhones Oliveira, Leonardo Fraceto. 2017. Poly(ethylene glycol) and Cyclodextrin-GraftedChitosan: FromMethodologies to Preparation and PotentialBiotechnological Applications. [01/06/2022].  
[https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-the-alkaline-deacetylation-of-chitin-to-obtain-chitosan\\_fig1\\_320895902](https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-the-alkaline-deacetylation-of-chitin-to-obtain-chitosan_fig1_320895902)
- [36] – GIDAS Marie-Béatrice. 1998. etude de la performance du chitosane comme coagulant pour l'enlèvement du cuivre et de la turbidité des eaux usées. Montréal, Canada : Université de Montréal. Page13. Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de maitrise des sciences appliquées.
- [37] – GIDAS Marie-Béatrice. 1998. Etude de la performance du chitosane comme coagulant pour l'enlèvement du cuivre et de la turbidité des eaux usées. Montréal, Canada : Université de Montréal. Page 17. Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de maitrise des sciences appliquées.
- [38] – Olivier MIGNOTTE, Philippe HERIN, Arnaud BIHAN, Clarisse RANDRIA, Yves TALNEAU. 2012. USTL - UFR de chimie, 59655 Villeneuve-d'Ascq Cedex, France. 55p
- [39] – CRINI G., BADOT P. M. et GUIDAL E. 2009. Chitine et chitosane : du biopolymère à l'application. Besançon : Presses Universitaires de Franche-Comté, 305p.
- [40] – Thomas Di Nardo. 2018. Deacetylation by mechanochemistry and aging as a pathway to high molecularweightchitosanfromchitin. Montréal, Canada : McGill University, 40p. Mémoire présenté en vue de l'obtention du garde de Master en chimie.
- [41] – CRINI G., BADOT P. M. et GUIDAL E. 2009. Chitine et chitosane : du biopolymère à l'application. Besançon : Presses Universitaires de Franche-Comté, 305p.

- [42] – ALJAWISH A., 2013 - Fonctionnalisation Enzymatique du Chitosane par des Composés Phénoliques : Evaluation des Propriétés Biologiques et Physico-chimiques de ces Nouveaux Biopolymères, En vue d’obtenir le grade de Docteur de l’Université de Lorraine Spécialité : Procédés Biotechnologiques et Alimentaires, Université de Lorraine (UL), p 37.
- [43] –Srinivasa P.C., Tharanathan R.N. (2007) Chitin/Chitosan-Safe, Ecofriendly Packaging Materials with Multiple Potential Uses, *Food Reviews International*, 23, 53–72.
- [44] –Sherin M. Joseph, Srinivasan Krishnamoorthy, R. Paranthaman, J.A. Moses, C. Anandharamakrishnan. 2021. Carbohydrate Polymer Technologies and Applications. A review on source-specific chemistry, functionality, and applications of chitin and chitosan. (2) [07/06/2022]. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666893921000049>
- [45] – Wang, W. et D.Xe. (1994). Viscosity and flow properties of concentrated solution of chitosan with different degree of désacétylation, *Int.J.Biol.Macromol.* 16(3) 149-152.
- [46] – BERTHE F C J, PERNAS M, ZERABIB M, HAFFNER P, THEBAULT A, FIGUERAS, A J., 1998 - Experimental Transmission of Marteiliarefringens with Special Consideration of the Life Cycle, *Diseases of Aquatic Organisms* (34) : 135-144.
- [47] – Jacques Desbrières. 2002. Chitine et chitosane. *L’actualité chimique*. 44 (41). [24/05/2022]. <https://new.societechimiquedefrance.fr/wp-content/uploads/2019/12/2002-nov-dec-258-259-NT9-Desbrieres.pdf>
- [48] – Hinnovic. 2020. Des crevettes, des champignons... et une molécule aux mille fonctions. [06-05-2022]. <https://www.hinnovic.org/post/des-crevettes-des-champignons-et-une-mol%C3%A9cule-aux-mille-fonctions>
- [49] – Organisation des Nations Unies pour l’éducation. 2017. les eaux usées une ressource inexploitée. Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau 2017. La science et la culture 7, place de Fontenoy, 75352 Paris 07-SP : UNESCO, 184.
- [50] – S::can. 2022. Eaux usées Applications de la décharge à l’effluent. [22/05/2022]. <https://www.s-can.at/fr/applications/eaux-usees/>
- [51] – Jacques Desbrières, Éric Guibal. 2017. Le traitement des eaux et le chitosane. Presses universitaires de Franche-Comté, France. p. 275-306

- [52] – Bouras Omar, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, (2003).
- [53] –Enseeiht. 2021. Coagulation - Flocculation (1/2). [26/05/2022].  
<https://hmf.enseeiht.fr/travaux/CD0304/optsee/bei/5/binome4/coag.htm>
- [54] – HAIDRA Fatima. 2018. Préparation de chitosane à partir de crustacés locaux et son emploi dans la coagulation-flocculation des suspensions de bentonite, p15, Mémoire présenté en vue de l'Obtention du grade de Master en Chimie, Option : Chimie Appliquée, Université de Mostaganem.
- [55] –Environmental Protection Agency (2000). Wastewater Technologie Fact Sheet, Chemical Precipitation, EPA 832-F-00-018, September 2000.
- [56] –Université BADJI MOKHTAR Annaba, Faculté des sciences de la terre Département des mines. 2020. La coagulation- flocculation. [25/06/2022]. [https://elearning-deprecated.univ-annaba.dz/pluginfile.php/63107/mod\\_resource/content/1/S%C3%A9quence6%20%20%2010%20Mai%20Avr%202020%20EGOUTTAGE%20M1V-converti%20%281%29.pdf](https://elearning-deprecated.univ-annaba.dz/pluginfile.php/63107/mod_resource/content/1/S%C3%A9quence6%20%20%2010%20Mai%20Avr%202020%20EGOUTTAGE%20M1V-converti%20%281%29.pdf)
- [57] – Wang, D., W. Sun, Y. Xu, H. Tang and J. Gregory (2004) Speciation stability of inorganic polymer flocculant–PACl. Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Asp 243 (1-3) : 1-10.
- [58] –Laboratorium Discounter. 2022. Sulfate d'aluminium. [25/06/2022].  
<https://www.laboratoriumdiscounter.nl/fr/produits-chimiques/a-z/a/sulfate-daluminium/>
- [59] –Funcmater. 2021. Aluminum sulfate (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)-Powder. [25/06/2022].  
<https://www.funcmater.com/Aluminum-sulfate-Al2-SO4-3-Powder-pd44826485.html>
- [60] – Jacques Desbrières, Éric Guibal. 2017. Le traitement des eaux et le chitosane. Consulté le 25/06/2022. <https://books.openedition.org/pufc/11102?lang=fr>
- [61] - Ifremer. 2010 – V1- Fiche réalisée pour Bibliomer <http://www.bibliomer.com/>
- [62] –Imerys. 2021. Bentonite. [25/06/2022].  
<https://www.imerys.com/fr/mineraux/bentonite#:~:text=La%20bentonite%20poss%C3%A8de%20des%20propri%C3%A9t%C3%A9s,d'une%20contrainte%20m%C3%A9canique>
- [63] – François-Olivier Marquis-Duval. 2008. Isolation et valorisation des constituants de la carapace de la crevette nordique, p16, Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de

maitrise des sciences. Département des aliments et de nutrition, faculté des sciences de l'agriculture et de l'alimentation, Université Laval, Québec.

[64] – François-Olivier Marquis-Duval. 2008. Isolation et valorisation des constituants de la carapace de la crevette nordique, p18, Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de maîtrise des sciences. Département des aliments et de nutrition, faculté des sciences de l'agriculture et de l'alimentation, Université Laval, Québec.

[65] – P.R. Sivashankari, M.Prabaharan. 2017. ChitosanBasedBiomaterials. Deacetylation modification techniques of chitin and chitosan. Vol 1. Pages 117-133.

[66] –Tolaimate A., J. Desbrières, M. Rhazi, A. Alagui, M. Vincendon et P. Vottero., (1999). «On The Influence of DeacetylationProcess on The PhysicochemicalCharacteristics of ChitosanfromSquidChitin». Polymer, vol. 41, p. 24632469.

[67] – Suez. 2022. Généralités, matières en suspension et colloïdes. [22/06/2022].  
<https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/processus-elementaires-du-genie-physico-chimique-en-traitement-de-l-eau/coagulation-floculation/generalites>

[68] – Gestion des ressources hydriques Manitoba et Santé Manitoba. 2011. La turbidité dans les sources d’approvisionnement en eau au Manitoba. [24/06/2022]  
[https://www.gov.mb.ca/sd/waterstewardship/odw/public-info/fact\\_sheets/pdf/fr/factsheet\\_turbidity\\_fr.pdf](https://www.gov.mb.ca/sd/waterstewardship/odw/public-info/fact_sheets/pdf/fr/factsheet_turbidity_fr.pdf)

[69] – Wikipédia. 2020. Ampoule à décanter. [20/06/2022].  
[https://fr.wikipedia.org/wiki/Ampoule\\_%C3%A0\\_d%C3%A9canter](https://fr.wikipedia.org/wiki/Ampoule_%C3%A0_d%C3%A9canter)

[70] -Schoolmouv. 2022. Extraction des espèces chimiques. [20/06/2022].  
<https://www.schoolmouv.fr/elevs/cours/extraction-des-especes-chimiques/fiche-de-cours>