

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : GENERALITES	3
A) Colorants textiles	3
1) Structure et définition des colorants textiles	3
2) Classification des colorants	4
a) Classification chimique	5
b) Classification tinctoriale	5
3) Aspect toxicologique	6
B) Chitosane	8
1) Historique de la découverte du chitosane et chitine	8
2) Structure chimique du chitosane	9
3) Sources de chitosane et chitine	10
4) Préparation de chitosanes et chitines	10
5) Caractéristiques et propriétés physico-chimiques du chitosane et chitine	12
6) Applications de la chitine et du chitosane	15
C) Coagulation-floculation	17
1) Colloïdes	17
2) Types de coagulants	18
a) Coagulants chimiques	18
b) Coagulants d'origine naturelle	18

3) Types de flocculants.....	19
4) Processus de coagulation-floculation.....	19
5) Coagulation-floculation à partir du chitosane.....	20
CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE.....	22
A) Matériels et méthodes.....	22
1) Spectrométrie d'absorption moléculaire.....	22
2) Photomètre 7000 SE.....	27
B-Expériences.....	29
1) Mise au point de dosage de colorant.....	29
2) Optimisation de la coagulation-floculation.....	35
a) Détermination de pH optimum.....	36
b) Détermination de la concentration optimale de chitosane.....	36
C) Résultats et discussions.....	38
CONCLUSION.....	51
BIBLIOGRAPHIE ET WEBOGRAPHIE	

Liste des figures

Figure 1 : Exemple de structure : colorant azoïque Jaune mordant 10.....	4
Figure 2 : Structure chimique de la chitine, du chitosane et de la cellulose.....	9
Figure 3 : Démarche pour obtenir le chitosane.....	12
Figure 4 : Schéma du colloïde.....	18
Figure 5 : Cuve avec l'intensité du faisceau lumineux monochromatique incident et intensité du faisceau lumineux émergent.....	23
Figure 6 : Configuration d'un spectromètre monocanal à optique monofaisceau.....	25
Figure 7 : Spectre de Everzol Bleu C-R S/P.....	29
Figure 8 : Spectre de Bleu HFRL.....	30
Figure 9 : Spectre du réactif YELOW-ED Everzol.....	30
Figure 10 : Spectre du réactif RED ED3B Everzol.....	31
Figure 11 : Courbe de tendances du réactif YELOW-ED $C=f(A)$	32
Figure 12 : Courbe de tendances du réactif RED ED3B Everzol $C=f(A)$	33
Figure 13 : Courbe de tendances de l'Everzol Bleu C-R S/P $C=f(A)$	33
Figure 14 : Courbe de tendances de Bleu HFRL $C=f(A)$	33
Figure 15 : Courbe de tendance $C=f$ (couleur).....	35
Figure 16 : Mesure avec le palintest photomètre 7000 SE.....	35
Figure 17 : Expérience de la coagulation-floculation sur JAR-TESTS.....	37
Figure 18 : Décantation après l'agitation par ordre croissante de quantité de chitosane.....	37
Figure 19 : Echantillons collectés et filtrés	38
Figure 20 : Variation de concentration du colorant réactif YELOW-ED Everzol en fonction du pH.....	39
Figure 21 : Variation de concentration du colorant réactif RED ED3B Everzol en fonction du pH.....	40
Figure 22 : Variation de concentration du colorant Everzol Bleu C-R S/P en fonction du pH.....	40
Figure 23 : Variation de concentration du colorant Bleu HFRL en fonction du pH.....	41
Figure 24 : Variation de pH de colorant réactif YELOW-ED Everzol préparée avec l'eau distillée en fonction de la concentration de chitosane.....	41
Figure 25 : Variation de pH de colorant réactif YELOW-ED Everzol préparée avec l'eau de robinet en fonction de la concentration de chitosane.....	42
Figure 26 : Variation de pH de colorant réactif YELOW-ED Everzol préparée avec l'eau distillée $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$ en fonction de la concentration de chitosane.....	42
Figure 27 : Variation de pH de mélange en fonction de la concentration de chitosane.....	43
Figure 28 : Variation de la concentration du colorant réactif YELOW-ED Everzol préparée avec	

l'eau distillée en fonction de la concentration de chitosane.....	47
Figure 29 : Variation de la concentration du colorant réactif YELOW-ED Everzol préparée avec l'eau de robinet en fonction de la concentration de chitosane.....	48
Figure 30 : Variation de la concentration du colorant réactif YELOW-ED Everzol préparée avec l'eau distillée $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$ en fonction de la concentration de chitosane.....	48
Figure 31 : Variation de la concentration du mélange préparée avec l'eau distillée en fonction de la concentration de chitosane.....	49

Liste des tableaux

Tableau 1 : Taux de chitine dans les carapaces de crustacés.....	10
Tableau 2 : Propriétés de la chitine et du chitosane	15
Tableau 3 : Concentration et les réglages de la DU-64 Spectrophotomètre	29
Tableau 4 : Concentration et absorbance de S1, S2, S3, S4 et S5.....	32
Tableau 5 : La concentration et absorbance du mélange.....	34
Tableau 6 : Concentration dans le mélange et couleur.....	34
Tableau 7 : Le pH, absorbance et concentration des colorants.....	39
Tableau 8 : Concentration de chitosane, absorbance, concentration de colorant et pH après filtration de la solution préparée avec l'eau distillée et l'eau de robinet $C_0=50\text{mg.L}^{-1}$	45
Tableau 9 : Concentration de chitosane, absorbance, concentration de colorant et pH après filtration de la solution préparée avec l'eau distillée $C_0=100\text{mg.L}^{-1}$	46
Tableau 10 : Concentration de chitosane, couleur, concentration de colorant et pH après filtration.....	46
Tableau 11 : Résumé des principales caractéristiques de l'eau de robinet de la JIRAMA.....	47

Liste des abréviations

A : Absorbance

C : Concentration de colorant

C₀ : Concentration initiale de colorant

[Chit] : Concentration de chitosane

DDA : Degré de désacétylation

DA : Degré d'acétylation

DBO : Demande Biochimique en Oxygène

DCO₅ : Demande Chimique en Oxygène en cinq jours

IR : Infrarouge

M : Masse molaire

UV : Ultraviolet

UV-VIS : Ultraviolet -visible

pH : Potentiel hydrogène

INTRODUCTION

L'eau est indispensable à la vie. Elle est utilisée pour de nombreux usages essentiels : les boissons, la préparation des repas, l'hygiène, l'entretien de l'habitation, les loisirs, les fabrications dans l'industrie, l'irrigation des cultures et l'abreuvement du bétail etc. La croissance démographique et les besoins dans les industries ont fait augmenter la demande en eau, alors que l'offre est restée constante.

L'industrie textile est l'un des plus grands utilisateurs d'eau avec les produits complexes chimiques, au cours de la transformation des textiles à divers stades de traitements. Les matériaux non utilisés dans les procédés, qui sont riches en couleur et en produits chimiques toxiques, sont déchargés dans les eaux [1]. Cette action entraîne diverses pollutions telles que : l'augmentation de la DBO₅ et la DCO ce qui diminue la capacité de réaération des cours d'eau et retarde l'activité de photosynthèse [2]. Le rejet direct des eaux usées dans les lacs ou rivières, etc...pollue l'eau et affecte la flore et la faune. Pour y remédier, il faut éliminer la couleur, provenant des colorants utilisés [1].

Pour cela, plusieurs méthodes d'épurations peuvent être utilisées comme l'oxydation chimique, l'électrolyse, la biodégradation, l'adsorption, la coagulation chimique et les procédés membranaires. Dans l'industrie textile, le choix de tel ou tel procédé de traitement repose sur deux critères importants qui sont le coût et l'efficacité. Le processus de coagulation-floculation peut être utilisé comme un pré-traitement, un post-traitement ou même un traitement principal. Ce processus est rentable, facile à utiliser et consomme moins d'énergie que d'autres traitements alternatifs. Un certain nombre de coagulants sont commercialement disponibles, mais certains d'entre eux sont sujets à des remarques négatives à cause de leurs impacts potentiels sur la santé. Par exemple, l'utilisation de sels inorganiques tels que le chlorure d'aluminium ou sulfate d'aluminium, est maintenant controversée en raison des diverses maladies qu'ils peuvent entraîner. Les matériaux à base de polyacrylamide sont fréquemment utilisés. Toutefois, l'éventuelle libération de monomères est maintenant considérée comme dangereuse à cause des impacts potentiels qu'ils peuvent entraîner dans la chaîne alimentaire (par exemple les effets cancérogènes).

La demande croissante au respect de l'environnement a suscité l'intérêt pour l'utilisation des polyélectrolytes naturels, alors qu'il peut remplacer les flocculants synthétiques. Les coagulants naturels extraits à partir de déchets peuvent servir comme alternative à la polyélectrolyte synthétique parce qu'ils sont biodégradables, ils sont inoffensifs pour la santé, et aussi pour leur large éventail de dosage efficace pour la floculation des colloïdes. Le plus prometteur biopolymère cationique pour application extensive est le chitosane. Le chitosane est un amino polysaccharide extraite au moyen de désacétylation de la chitine, l'un des biopolymères les plus abondants dans la nature après la cellulose. Le chitosane a été étudié comme flocculant ou coagulant pour une grande variété d'applications, y compris la neutralisation des poisons, du limon dans la rivière, des particules de latex, des micro-organismes, et de colloïdes minéraux. Cette étude a pour but d'éliminer les colorants textiles par coagulation-floculation en utilisant le chitosane. Les expériences ont été faites au sein du Laboratoire d'Analyses et de Contrôles des Aliments et des Eaux du Centre National de Recherches sur l'Environnement (CNRE). Le manuscrit comporte deux grandes parties. La première partie de ce mémoire, nous donnons quelques généralités sur le colorant textile, le chitosane-chitine et la coagulation-floculation. La deuxième partie est consacrée aux études expérimentales consistent sur la mise au point de dosage de colorant, la détermination de pH optimum et la concentration optimale de chitosane. Avant de conclure, les résultats et discussions sont données dans cette partie.

CHAPITRE I : GENERALITES

A) Colorants textiles

Dès le début de son histoire l'homme met des couleurs dans sa vie : peintures rupestres d'Altamira et de Lascaux, céramiques mésopotamiennes, vêtements des tombes égyptiennes, décors corporels des populations primitives, etc [3]. Cela a constitué des groupes très diversifiés ayant en commun la maîtrise de la coloration d'une manière permanente [4]. Ces colorants sont de plus en plus synthétiques, en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et aussi de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels. L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine important dans la chimie.

Les colorants de synthèse ont pris un net avantage de production par rapport aux colorants naturels [3]. Ils sont uniquement composés de produits organiques [5]. Les recherches, menées depuis le milieu du XIXe siècle, ont débouché sur la fabrication de très nombreuses familles de colorants, où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels [3]. Le premier colorant synthétique utilisé est la conséquence d'une expérience faite par PERKIN durant sa jeunesse en 1856 [2]. C'était de l'aniline obtenue par action de l'acide sulfurique en présence de bicarbonate de potassium sur le goudron de la houille. Elle est ensuite utilisée pour teindre la soie en violet. Les premiers colorants dits « azoïques » furent découverts en Grande-Bretagne en 1860 [3]. Les colorants azoïques sont les plus utilisés en raison de la présence du groupe azo ($-N=N-$) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non [5]. Les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger leur durée de vie. On peut qualifier un colorant par : sa résistance à l'abrasion, sa stabilité photolytique, et sa résistance à l'oxydation chimique et aux attaques microbiennes [3].

1) Définition et structure des colorants textiles

Un colorant est une matière qui tient sa couleur de lui-même, il est capable de se fixer à un support [2]. En général, le colorant est l'ensemble des groupes chromophores, auxochromes et des matrices (cycles benzéniques, anthracène, pérylène, etc.) [3].

Le site actif du colorant est le chromophore, il peut se résumer à la localisation spatiale des atomes absorbant l'énergie lumineuse [2]. Les chromophores sont des groupes aromatiques comportant des doublets non liants (électrons n) ou des complexes de métaux de transition comme le groupe azoïque (N=N), groupe nitroso (N=O), groupe cétonique ou carbonyle (C=O), groupe vinyle (C=C), groupe nitro ($-\text{NO}_2$), groupe thio carbonyle (C=S) [3,5].

Les auxochromes peuvent être acides ou basiques comme les groupes amino ($-\text{NH}_2$), méthylamino ($-\text{NH}(\text{CH}_3)$), diméthylamino ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$), hydroxyle ($-\text{OH}$) et alkoxy ($-\text{OR}$).

Le reste des atomes de la molécule correspond à la matrice, c'est la troisième partie du colorant [2,5]. La figure suivante représente le structure de colorant azoïque Jaune mordant 10.

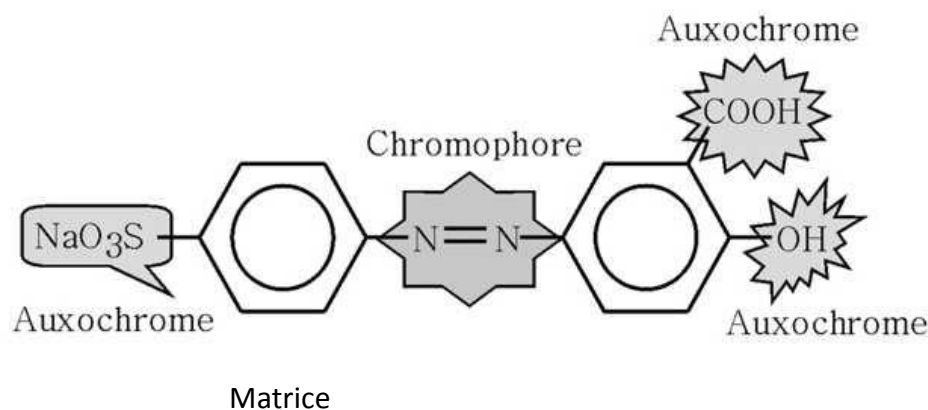


Figure 1 : Exemple de structure : colorant azoïque Jaune mordant 10.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm) due à l'excitation des électrons d'une molécule de chromophore. Elles sont aussi capables de réfléchir ces rayonnements. La molécule qui les contient devient chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur est intense. À part des atomes du chromogène, les auxochromes peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore [2,3].

2) Classification des colorants

Les colorants sont regroupés d'après leur constitution chimique ou d'après les diverses méthodes de technologie d'application. Mais les colorants peuvent être aussi classés en fonction de leur origines : origine naturelle (végétale ; animale) ou origine synthétique [2,5].

a) Classification chimique

On peut classer les colorants selon leur structure chimique et selon la nature de leur groupe chromophore : le groupement azoïque, l'anthraquinone, le triarylméthane et le phtalocyanine.

Le colorant anthraquinonique est la dérivée de l'anthracène. Le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peut s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent.

Les colorants xanthènes sont dotés d'une intense fluorescence. Leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines. Le plus connu est la fluorescéine.

Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Elles sont obtenues par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc).

Les colorants nitrés et nitrosés sont des colorants très limités en nombre et relativement très anciens. Mais actuellement, ils sont encore utilisés à cause de leur prix très modéré [3].

b) Classification tinctoriale

Le teinturier préfère le classement par domaine d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [3].

Les colorants acides sont des systèmes chromophores azoïques, anthraquinoniques, triphénylméthane ou phtalocyanine de cuivre et comportant une ou plusieurs fonctions acides (SO_3H^- et COOH), ce qui les rendent solubles dans l'eau [2].

Les colorants basiques contiennent un groupe amine quaternaire qui le plus souvent fait partie intégrante de la formule, mais ce n'est pas systématique. Ils sont porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques sont des sels solubles dans l'eau.

Les colorants de cuves peuvent être classés en deux groupes distincts : les colorants de cuve indigoïdes et anthraquinoniques. Ce sont des colorants insolubles dans l'eau.

Les colorants directs ou colorants substantifs : ce sont des composés azoïques, stilbéniques, oxazines ou phtalocyanines. Ils sont capables de former des charges positives ou négatives

électrostatiquement attirées par les charges des fibres.

Les colorants métallifères : La molécule de ces colorants a généralement une structure monoazoïque. Ils contiennent des groupes supplémentaires tels que l'hydroxyle, carboxyle ou groupes amines qui ont la capacité de former des complexes forts avec des ions métalliques comme le chrome, le cobalt, le nickel et le cuivre. On peut distinguer deux types :

Le colorant à complexe métallifère type 1 : 1

Le colorant à complexe métallifère type 1 : 2

Les colorants réactifs possèdent des groupements chimiques spécifiques capables de former des liaisons covalentes avec le support textile. Leurs groupes chromophores sont issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine [3,6].

Les colorants dispersés sont caractérisés par l'absence de groupes de solubilisation. Ils ont de faible masse moléculaire. Du point de vue chimique, plus de 50 % des colorants dispersés sont des composés azoïques simples, environ 25 % sont des anthraquinoniques. Le reste consiste en des colorants méthine, nitro et naphthoquinone [6].

Les colorants aux sulfures constitués de composés de poids moléculaire élevé sont obtenus par réaction de soufre ou de sulfures avec des amines et des phénols. Ils sont insolubles dans l'eau mais ils peuvent se présenter aussi sous forme d'un dérivé soluble après leur réduction par le sulfure de sodium [3,6].

Les colorants pigmentaires : Les pigments organiques sont en grande partie des dérivés benzoïques. Les pigments inorganiques (minéraux) sont des dérivés de métaux tels que le titane, le zinc, le baryum, le plomb, le fer, le molybdène, l'antimoine, le zirconium, le calcium, l'aluminium, le magnésium, le cadmium ou le chrome. Ce sont des composés insolubles dans tous les solvants usuels [2,6].

3) Aspect toxicologique

a) Les dangers sur la santé humaine

Des recherches effectuées sur les colorants azoïques et colorants de synthèse à base d'amines ont montré que ces composés chimiques présentent des effets cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie pour l'homme et l'animal.

L'augmentation du nombre de cancers de la vessie observée chez des ouvriers de l'industrie textile est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [6]. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de lépatomes chez l'homme. Des études montrent que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites.

Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent des grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également perturber les traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée.

Des réactions allergiques, asthme quelque fois et surtout des dermites eczémateuses ont été observées avec divers colorants aminés, azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes [2].

b) Les dangers sur les milieux aquatiques

Un certain nombre de colorants présentent des caractères toxiques dans le milieu aquatique provoquant la destruction directe des faunes et des flores.

La fuchsine, en concentration supérieure à 1mg.L^{-1} , exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues.

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, la prolifération bactérienne, les odeurs pestilentielle et les colorations anormales.

Les colorants libèrent des ions minéraux sous l'action des microorganismes sur les colorants. Ces ions minéraux introduits en quantité très importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et peuvent altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère la prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [6].

B) Chitosane et chitine

Le coagulant est une substance chimique qui provoque la prolifération des particules fines et permet de former un précipité gélatineux dans l'eau polluée et qui peut ensuite être retiré.

Le flocculant est un polymère qui emprisonne les matières colloïdales agglomérées et forme ainsi des flocons volumineux qui se déposent par gravité. Il est ajouté après la coagulation pour augmenter davantage la taille et la cohésion des flocs [7].

Le chitosane est un des agents coagulants et flocculants.

1) Historique

La chitine fut isolée des champignons et identifiée pour la première fois en 1811 par le Pr. Henri Braconnot, Directeur du jardin biologique à Nancy (France) et spécialiste en Histoire de la nature [6]. Il lui a donné le nom de « fugine » [8]. Le terme chitine a été proposé pour la première fois, en 1823, par C. Odier. Ce nom vient du grec ancien khitôn qui signifie tunique ou enveloppe. La chitine provient carapaces d'insectes [9]. Le chitosane a été découvert en 1859 par Charles ROUGET en traitant la chitine avec une solution concentrée d'hydroxyde de potassium à température élevée. Mais ce n'est qu'en 1894 que Félix HOPPE-SEYLER a donné à la « chitine modifiée » le nom de "chitosane" [10]. En 1878, Ledder hydrolyse la chitine pour produire de l'acide acétique et un sucre. Bien que la chitine et le chitosane aient été identifiés il y a plus d'un siècle, ce n'est que depuis une trentaine d'années que l'intérêt pour la chitine et le chitosane s'est substantiellement accru avec la parution des premiers ouvrages leur sont exclusivement consacrés [6]. On estime à plus de 150 millions de tonne la quantité de chitine pouvant être recyclée annuellement. La chitine provient essentiellement des usines de transformation des produits aquatiques [7]. La chitine et le chitosane sont des exemples de polymères non-pétroliers et biodégradables. Ils représentent un potentiel très important pour une multitude d'applications dans des domaines variés. Pour n'en énumérer que quelques-uns, citons le traitement des eaux, les matériaux, l'agroalimentaire [6]. Le chitosane et la chitine sont biodégradables et non toxiques [8]. Le chitosane est disponible sous forme de solutions, de granulés, de poudre et de fibre [9].

2) Structure chimique du chitosane

Le chitosane complètement désacétylé est un polysaccharide régulier composé d'unités de glucosamine unies par des liens glucosidiques β (1 \rightarrow 4) [6]. Le chitosane est constitué d'une chaîne linéaire semblable à celle de la cellulose à l'exception des groupements aminés primaires en position deux (C2) au lieu d'une fonction alcool (-OH) pour la cellulose [11]. Cette particularité structurale confère au chitosane une plus grande variabilité au niveau des groupes fonctionnels. La présence de trois groupes fonctionnels nucléophiles distincts par unité entraîne une souplesse potentielle de transformations chimiques régiosélectives. En ordre croissant de réactivité nucléophile, chaque unité du chitosane présente les groupes fonctionnels suivants : une fonction alcool secondaire en position 3 (C3), une fonction alcool primaire en position 6 (C6) et une fonction amine primaire en position 2 (C2) [6]. Le chitosane est un polysaccharide aminé dont le nom en nomenclature officielle est [poly (D-glucosamine)] [7].

Sa formule brute est $(C_6H_{11}NO_4)_n$ [11].

La chitine est un polysaccharide aminé dont le nom en nomenclature officielle est [poly (N-acétyl- β -D-glucosamine)] [10]. En fait, le terme chitine est donné à tout copolymère, formé d'unités constitutives N-acétyl-D-glucosamine et D-glucosamine [9].

Sa formule brute est $(C_8H_{13}NO_5)_n$ [12].

La figure suivante montre la structure chimique de la chitine, du chitosane et de la cellulose.

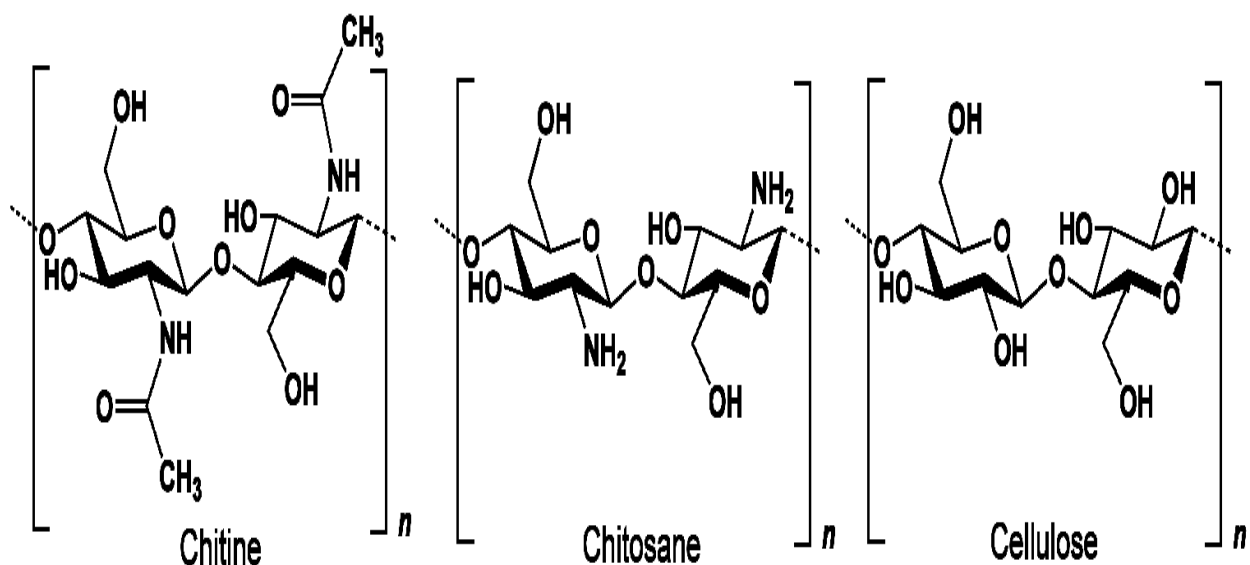


Figure 2: Structure chimique de la chitine, du chitosane et de la cellulose.

3) Les sources de chitosane et chitine

Le chitosane est moins présent dans la biomasse et il est seulement observé dans quelques micro-organismes, particulièrement ceux de nature fongique [9]. La chitine est présente au sein d'un grand nombre d'organismes [6]. Elle est présente dans certaines levures et bactéries, nombreuses espèces de champignons, les algues, les carapaces d'insectes, de scorpions, d'araignées et organismes marins dont les mollusques et les céphalopodes [6,8]. Cependant, la chitine est fabriquée presque exclusivement à partir des carapaces de crustacés (crevette, langouste et écrevisse) [9]. Le meilleur rendement d'extraction de la chitine est actuellement observé chez les crustacés dont la carapace est composée de 10 à 40 % de chitine.

Tableau 1: Taux de chitine dans les carapaces de crustacés [10].

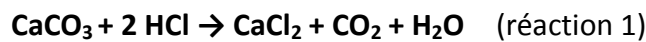
Source	Pourcentage (%)
Calamar	40
Ecrevisse	36
Langouste	32
Mante de mer	24
Crevette	22
Seiche	20
Homard	17
Araignée de mer	16
Crabe	10

4) Préparation de chitosanes et chitines

L'extraction de la chitine à partir des exosquelettes de différentes sources est axée principalement sur trois traitements :

- La première étape est la préparation qui constitue aux lavages, au séchage et broyage des carapaces [10].
- Ensuite, enlève le calcium que l'on retrouve en grandes concentrations par un traitement acide [7]. Les acides utilisés sont essentiellement HNO_3 , H_2SO_4 , CH_3COOH , HCOOH et HCl à des concentrations de 1 à 10 M. Ce dernier est le plus fréquemment employé.

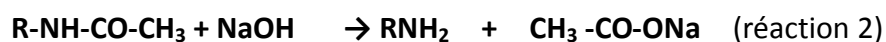
La réaction se déroule souvent à température ambiante et la durée de ce traitement acide est variable (de 1 à 48h) [8]. La réaction suivante montre l'enlèvement de calcium.



Réaction de décalcification de carapaces [13].

-Enfin, le traitement avec l'hydroxyde de sodium (10%) dans un bain-marie afin d'éliminer les protéines [9]. La température (25 - 100 °C) et la durée (0,5 - 72 h) de ces traitements alcalins sont variables ainsi que la concentration (0,1 et 5 M) du milieu basique utilisée. L'opération est suivie de dépigmentation avec l'éthanol et l'éther [8,10]. A la fin de ces trois traitements, le résidu obtenu est la chitine.

Le chitosane est principalement produit par la désacétylation de la chitine [6]. Ce procédé consiste à substituer le groupement acétyle par un atome d'hydrogène. Ainsi, on obtient du chitosane sous forme de résidu. La réaction industrielle de désacétylation de la chitine est rarement complète [8,9]. Il existe plusieurs méthodes de désacétylation pour préparer le chitosane à partir de la chitine. Une des méthodes couramment utilisée consiste à désacétyler la chitine dans une solution concentrée de NaOH (jusqu'à 50% en masse) [14]. La réaction est généralement effectuée à des températures comprises entre 80 et 140 °C et pendant une durée allant de 0,5 à 10 h [8]. Un tel traitement produit 70 % de chitosane désacétylé [7]. La réaction se fait sous une atmosphère inerte afin d'éviter des réactions d'oxydation qui pourraient faire diminuer la taille des chaînes de chitosane (généralement N₂) ou en ajoutant dans le milieu un agent réducteur comme le borohydrure de sodium (NaBH₄) ou le thiophénol. Ce dernier joue le rôle de piège à oxygène, responsable de la dégradation du polymère [8,14]. Si l'étape de désacétylation est répétée plus d'une fois, le DDA (degré de désacétylation) peut atteindre les 95-96% [9]. Le chitosane obtenu est ensuite lavé avec de l'eau à 80°C jusqu'à pH neutre puis séché [14]. La réaction suivante montre la désacétylation de la chitine.



Chitine

Chitosane

Acétate de sodium

La figure suivante montre la démarche à faire pour obtenir le chitosane.

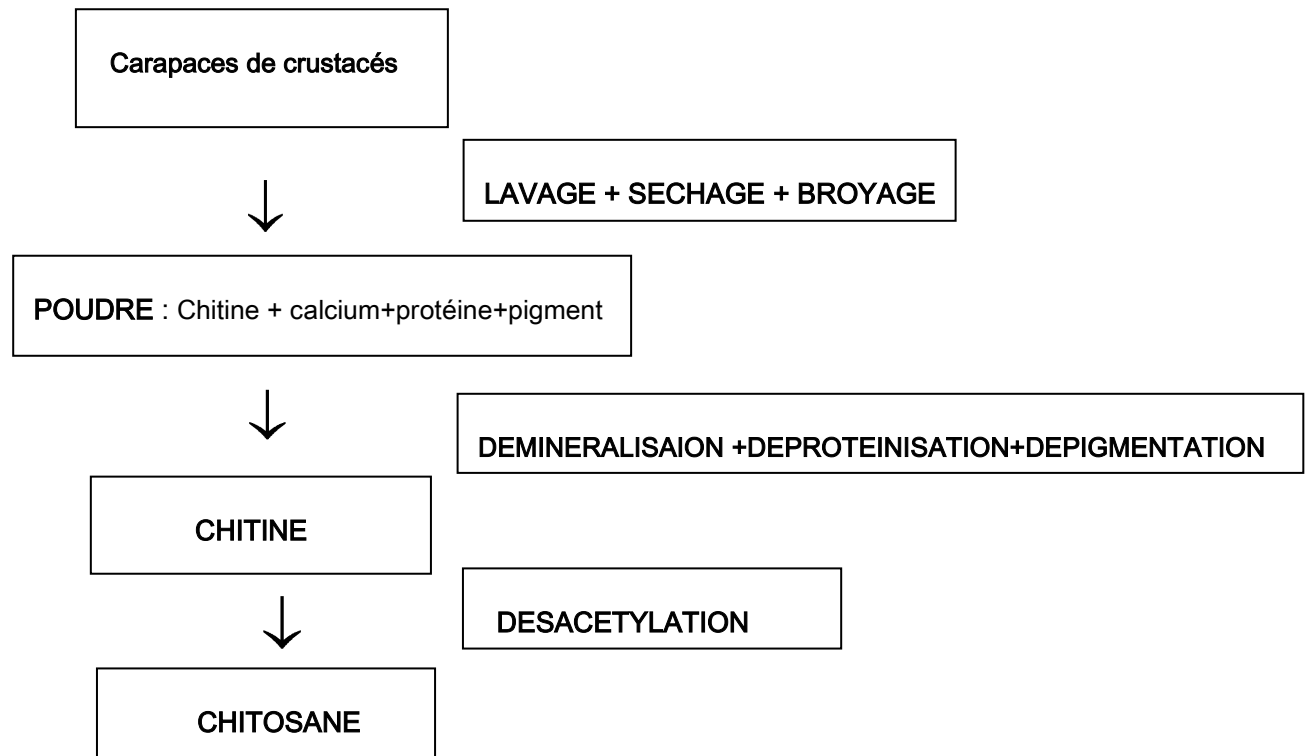


Figure 3: Démarche pour obtenir le chitosane

5-Caractéristiques et propriétés physico-chimiques de chitosane et chitine

La chitine et le chitosane sont caractérisés par leur masse molaire élevée ou leur viscosité, la matière première dont ils sont issus, leur pureté et leur degré d'acétylation ou DA [15].

Tous les deux sont des biopolymères de même structure chimique globale et ne se distinguent que par la proportion relative de fonctions amines libres et amines acétylées c'est-à-dire leur degré d'acétylation [10]. Le degré d'acétylation du chitosane a une très grande influence sur ses propriétés (les propriétés des chaînes macromoléculaires, la masse moléculaire et leur comportement en solution comme la solubilité, la flexibilité des chaînes macromoléculaires, la conformation du polymère et la viscosité des solutions) [14]. Le complémentaire du degré d'acétylation (DA) est appelé degré de désacétylation (DDA) [10]. Le pourcentage de désacétylation correspond à la quantité relative de groupements acétyles retirés à la molécule de chitine lors de la préparation du chitosane. Le DA peut être déterminé par spectrométrie

infrarouge (IR), par résonance magnétique nucléaire ou par l'analyse du pourcentage d'azote. Le DDA peut être mesuré avec précision par spectroscopie RMN du proton ^1H ou la spectrophotométrie ultraviolet visible (UV-VIS) [14]. Le terme chitine est donné à un copolymère dont la valeur du DDA est inférieure à 50% tandis que le chitosane possède une valeur de DDA supérieure à 50%. Lorsque le DA atteint environ 90 %, on peut donner le nom de chitine au polysaccharide alors que lorsque ce dernier chute en bas de 35 %, on parle plutôt de chitosane [7]. Les chitosanes industriels ont un degré d'acétylation compris entre 2 et 25 % [8].

Le chitosane est un biopolymère linéaire polycationique possédant une masse molaire élevée [7]. Les chitosanes industriels ont une masse molaire de l'ordre de $200000 \text{ g mol}^{-1}$. Cette valeur dépend très fortement du procédé envisagé pour désacétyler la chitine; ce procédé peut induire une dépolymérisation plus ou moins prononcée du polymère [8]. Le viscosimètre est une technique rapide pour la détermination du poids moléculaire du chitosane ou de la chitine.

La viscosité est une caractéristique (conformation des chaînes macromoléculaires) importante du chitosane concernant son comportement en solution. La viscosité dépend, non seulement du DDA, du M (masse molaire), mais aussi du pH (le pH est faible, plus la viscosité est forte) car ces deux paramètres déterminent la densité de charge sur la chaîne de polymère. La viscosité augmente avec le DDA car plus le polymère est désacétylé, plus la proportion de groupements amine libres est importante et plus il est soluble. La viscosité augmente également avec la concentration et elle est fonction de la masse moléculaire des chaînes macromoléculaires. Comme pour les autres polysaccharides, la viscosité chute lorsque la température augmente.

La cristallinité est un paramètre important car elle contrôle un certain nombre de propriétés comme l'accessibilité des sites internes dans les chaînes macromoléculaires, les propriétés de gonflement dans l'eau ou encore les propriétés diffusionnelles. La cristallinité est déterminée par des mesures de diffraction de rayons X. En fait, le chitosane est généralement une substance semi-cristalline et cristallise dans le système orthorhombique [13].

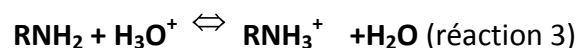
L'intérêt porté à la solubilité du chitosane est justifié par la nécessité de dissoudre la substance afin de faciliter d'éventuelles transformations chimiques [6]. Le chitosane est insoluble dans l'eau, dans les solutions alcalines concentrées ou diluées et dans les solvants organiques les plus courants [8]. Cette quasi insolubilité s'explique par trois principales raisons : la grande masse molaire de chacune des chaînes de polymères, la formation de liaisons hydrogènes entre les

différents groupes fonctionnels portés par chacune des unités et les repliements des chaînes [6]. Mais le chitosane est soluble dans la plupart des solutions acides organiques. Le solvant couramment utilisée est la solution d'acide acétique. Une réaction acido-basique provoque la protonation de l'amine du chitosane pour devenir l'acide conjugué du chitosane [6,14].

En solution dans un acide dilué, le chitosane est considéré comme une polyamine (base faible). Ses propriétés dépendent fortement de pH du milieu et il se comporte comme un polyélectrolyte cationique de forte densité de charge. Le polymère peut alors s'associer sélectivement avec les espèces anioniques et devenir ainsi un excellent agent de floculation en formant des complexes polyanion-polycation [8]. Le chitosane possède de bonnes propriétés chélatantes grâce essentiellement à ses groupements amino qui montrent de fortes interactions avec les ions métalliques. Cette formation de complexes avec le chitosane dépend notamment de pH, du degré de polymérisation, de l'état physique du chitosane (film, fibre, gel, poudre ou solution) et de la concentration des groupements amino accessibles [10]. Enfin, la présence de la fonction amine le long de la chaîne macromoléculaire permet de réaliser des réactions chimiques spécifiques à cette fonction (telles que la N-alkylation, la N-carboxylation, par exemple) [9].

En général, le chitosane est parfaitement soluble à un pH d'environ 6 et quasi-insoluble lorsque le pH de l'eau est supérieur à 6,5 [8,14].

La réaction suivante montre la protonation de chitosane



Réaction de protonation de chitosane

La chitine est un composé pratiquement inerte, insoluble aussi bien dans l'eau que dans les acides dilués, dans les bases concentrées ou diluées et dans les solvants organiques les plus courants. Elle est soluble dans les mélanges diméthylformamide (DMF)/chlorure de lithium (LiCl) ou diméthylacétamide (DMAc)/LiCl [6].

Le tableau ci-après représente les propriétés chimiques et polyélectrolytes de la chitine et du chitosane.

Tableau 2 : Propriétés de la chitine et du chitosane [10]

Propriétés chimiques	Propriétés polyélectrolytes
<ul style="list-style-type: none"> -polyamine linéaire -réactivité des groupements amino -réactivitédes groupements hydroxyles 	<ul style="list-style-type: none"> -polymère cationique -forte densité de charge -Excellent flocculant -adhésion à des surfaces chargées négativements -propriétés chélanges

6-Applications de la chitine et du chitosane

La chitosane possède un caractère polycationique qui peut interagir avec les molécules chargées négativement comme les acides gras et des impuretés présentes dans l'eau [6].

Le chitosane possède également des propriétés lui permettant de se lier à certains métaux. C'est un phénomène décontamination des eaux usées [7].

Dans le domaine agroalimentaire, la chitine partiellement désacétylée est utilisée d'une part pour désacidifier les extraits de café, les jus de fruits ou de légumes, et d'autre part pour conserver la nourriture du fait de sa capacité à immobiliser les cellules microbiennes ou fongiques [8].

L'application de chitosane induit, chez la plante des mécanismes de défense (synthèse de phytoalexines, chitinases, pectinases, etc), ce qui fait de ce biopolymère un outil attrayant pour réaliser la lutte antiparasitaire. En tant que biostimulateur, il favorise la germination et la croissance des plantes, et permet ainsi d'augmenter leur rendement [7].

Dans le domaine cosmétique, les propriétés filmogènes et cationiques du chitosane sont exploitées pour la fabrication de nombreuses crèmes ou lotions de soin pour les cheveux ou pour la peau. Leurs propriétés cicatrisantes sont utilisées pour fabriquer des fils de suture ou une peau artificielle. Cette peau aux propriétés analgésiques permet une cicatrisation des brûlures et une reconstitution de l'épiderme beaucoup plus rapide et de façon moins douloureuse qu'avec les produits utilisés habituellement [8].

Les sels de chitosane sont faciles à former et peuvent servir de matériel pour la fabrication de films ou de fibres [6].

Le chitosane est utilisé comme agent auxiliaire dans l'industrie de la papeterie et de la teinturerie et aussi dans l'industrie photographique [12].

C) Coagulation-floculation

La coagulation-floculation est un procédé physico-chimique qui permet d'éliminer les particules en suspension en très petit diamètre (colloïdes) grâce à la réaction d'émulsion [7,16]. La coagulation-floculation apparaît de plus en plus comme non seulement un procédé de clarification mais également comme un traitement d'élimination spécifique capable, dans une certaine mesure, de rivaliser avec des traitements plus coûteux comme l'adsorption sur charbon actif ou l'oxydation par l'ozone [16].

La coagulation a donc pour but principal de déstabiliser les fines particules en suspension. La déstabilisation facilite l'agglomération de colloïdales et favorise la formation des floccs [7].

La floculation a pour but de favoriser, à l'aide d'un mélange lent, les contacts entre les molécules déstabilisées. Ces particules s'agglutinent pour former un flocc qu'on peut facilement éliminer avec les procédés de décantation et de filtration [14].

1) Colloïdes

Le terme "colloïde" est proposé par Thomas Graham en 1861. Il provient des mots grecs ΚΟΛΛΑ (Kolla) qui signifie "colle", et Εἶδος (eidos) ou Εἰδοforms (eidomei) qui signifie "comme" [9]. Les colloïdes représentent des particules ayant un diamètre variant entre 10^{-8} et 10^{-6} m. Ce sont des particules microscopiques et submicroscopiques d'origines variées [17]. La surface des colloïdes porte des charges négatives et attire les ions positifs en solution. Les ions positifs sont étroitement collés au colloïde et forment la couche de STERN, qui, à son tour, attire des anions accompagnés d'une faible quantité de cations et forme une autre couche appelée couche de GOUY. Il y a donc formation d'une double couche ionique, l'un accompagnant la particule lors de son déplacement, l'autre se déplaçant indépendamment ou avec un certain retard. Il existe entre ces deux couches un potentiel électrostatique appelé aussi potentiel de NERNST, qui varie en fonction de la distance par rapport à la surface du colloïde. Dans la couche de STERN, le potentiel de NERNST décroît de manière linéaire car les cations qui constituent cette couche sont empilés uniformément. La couche de GOUY, présente un potentiel électrostatique qui varie de façon non linéaire à cause de l'empilement non uniforme de cations et d'anions. La valeur du potentiel à la surface de la couche de NERNST est appelé potentiel zêta. Les colloïdes étant chargés

négativement, leur potentiel est négatif. Les particules de potentiel zêta négatif se repoussent très fortement. Pour cette raison, les colloïdes sont très stables et inhibent naturellement toute prolifération en solution [18]. La figure suivante montre le schéma du colloïde. La figure suivante montre le schéma du colloïde.

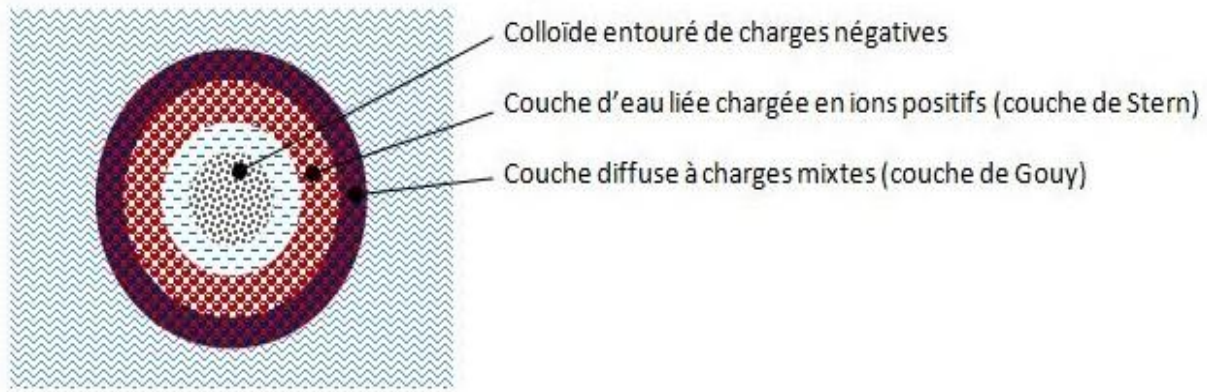


Figure 4 : Schéma du colloïde

2) Types de coagulants

a) Les coagulants chimiques

Les coagulants de type sels métalliques sont utilisés pour traiter des eaux usées industrielles et domestiques, surtout pour la réduction et l'adoucissement de l'eau, pour l'enlèvement des métaux lourds (industrie métallurgique), pour l'enlèvement des huiles, des graisses, du phosphate, des eaux de lavage et d'autres types d'effluent [7].

Exemples : Sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) (Alun), Sulfate ferreux (FeSO_4); Sulfate ferrique ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), Chlorure ferrique (FeCl_3) [17].

Les coagulants de type sels métalliques polymérisés : Il existe plusieurs coagulants de ce type, notamment ceux à base d'aluminium et ceux à base de fer. Leur usage est très répandu dans le traitement des eaux usées [7].

a- Les coagulants d'origine naturelle

Les coagulants à base d'aluminium, de fer et même les polymères synthétiques présentent un méfait important à cause de leur toxicité et de leur caractère polluant pour l'environnement. Cela a donc poussé quelques chercheurs à investiguer la possibilité d'utiliser des composés d'origine naturelle pour réaliser le procédé de coagulation-floculation.

Un exemple de coagulant naturel est l'extrait de graines de *Moringa olfeifera*. En extrayant dans

une solution aqueuse le contenu des graines séchées de *Moringa olfeira*, une plante tropicale appartenant à la famille des *Moringaceae*. On obtient un agent coagulant qui entraîne la réduction de la turbidité et améliore la dureté de l'eau.

On a aussi d'autres coagulants naturels comme les gommages faites à base de graines de *Cassia javahikai* pour le traitement des eaux usées de l'industrie textile [7].

3) Types de flocculants

On distingue plusieurs types de flocculants selon leur nature. Au sein de l'industrie chimique, on dispose plusieurs variétés de flocculants à savoir les flocculants de type polymères (polyélectrolytes) synthétiques : ce sont des composés de haut poids moléculaires de types anioniques, cationiques ou non ioniques. Ils peuvent être employés pour la neutralisation, l'émulsion et/ou pour créer des ponts entre les particules colloïdales.

Les flocculants minéraux : le principal agent flocculant d'origine minérale employé dans le domaine du traitement des eaux est la silice activée. Ce composé offre de bons résultats lorsqu'il est associé au sulfate d'aluminium en eau froide.

Les alginates et les amidons sont aussi des agents flocculants. Les alginates de sodium sont extraits de l'acide alginique. C'est un composé provenant d'algues marines. Les amidons sont obtenus à partir de la pomme de terre, du tapioca ou d'autres bulbes végétaux [7].

Les flocculants à base de produits chimiques connaissent aussi une grande importance au traitement chimique de l'eau.

Le sulfate d'Aluminium : $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ possède une gamme de pH d'utilisation de 5,7 à 7,2.

Le chlorure ferrique (FeCl_3) de gamme de pH d'utilisation de 5,5 à 8,5.

Le WAC (Water Aluminium Chloride) [(polychlorure d'aluminium basique formule brute : $\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{3n-m}$) de gamme de pH d'utilisation 6 à 7,5.

Parmi les flocculants naturels, on peut citer, les flocculants naturels végétaux et les flocculants naturels non végétaux comme l'alun et le gypse CaSO_4 etc [18].

Dans le paragraphe suivant, nous allons voir le processus de coagulation-floculation pour bien comprendre le mécanisme d'épuration de l'eau usée.

4) Processus de coagulation-floculation

Les matières colloïdales, présentent des charges de surface qui empêchent leur agglomération naturelle d'où la nécessité d'ajouter aussi des agents coagulants pour annuler le potentiel zêta. L'annulation du potentiel zêta aura pour effet la suppression des forces de répulsion entre les charges électrostatiques [19].

Pour la déstabilisation des matières colloïdales, on distingue quatre mécanismes de base:

- La compression du double couche (coagulation électrostatique). Ce mécanisme consiste à diminuer les forces de répulsion électrostatiques, provoquées par l'ajout d'électrolytes, permet aux colloïdes de se rapprocher suffisamment pour que les forces d'attraction de Van Der Waals prédominent.

- Pendant l'adsorption et la neutralisation des charges, les ions positifs des polymères cationiques s'adsorbent à la surface des particules et neutralisent les charges négatives de ces dernières afin de diminuer le potentiel Zêta des colloïdes.

- L'emprisonnement des particules dans un précipité permet de faire grossir rapidement le floc en les « emprisonnant » mécaniquement dans un enchevêtrement tridimensionnel de précipité.

- Le pontage entre les particules permet aux chaînes de polymères non-ioniques et anioniques de hauts poids moléculaires de s'adsorber sur les sites libres de plusieurs particules chargées. Elles se relient ensuite les unes aux autres et formant ainsi des floccs décantables [17].

Le dosage du coagulant est donc un enjeu essentiel pour l'élimination de la matière colloïdale en suspension. Il nécessite la mesure de nombreux paramètres, qui eux-mêmes dépendent des propriétés physicochimiques de l'eau traitée comme le pH, l'alcalinité,..... [18].

Après avoir déstabilisées les matières colloïdales, on y ajoute un floculant qui viendra agréger les agrégats déjà formés par le coagulant [7]. La floculation a justement pour but d'augmenter la probabilité des contacts entre les particules [9].

5) Coagulation-floculation à partir de chitosane

Plusieurs études démontrent que le chitosane est un agent coagulant et floculant efficace dans le traitement des eaux usées industrielles. Le chitosane peut être utilisé seul ou en combinaison avec d'autres coagulants, tels que les sels métalliques d'aluminium ou de fer. Le principal intérêt

à utiliser ce composé d'origine biologique comme agent flocculant provient du fait qu'il est biodégradable et pratiquement non toxique. L'utilisation de sels d'aluminium comme agent coagulant peut causer une augmentation de la teneur en aluminium dans l'eau potable. Elle peut avoir ainsi un impact considérable, à long terme, sur la santé humaine. McLachlan (1995) a démontré une relation entre les concentrations d'aluminium présentes dans l'eau et le risque de contraction de la maladie d'Alzheimer. L'aluminium peut aussi avoir des répercussions négatives dans les milieux naturels s'il se trouve en trop grande concentration. Le chitosane apparaît, dans ce contexte, comme une alternative durable à cause de sa clémence sur la santé humaine en particulier et celle des écosystèmes en général. Cette non toxicité a aussi permis d'étendre son utilisation à l'industrie chimique, biomédicale, pharmaceutique et agroalimentaire [7].

Les principaux facteurs qui influencent la coagulation-floculation sont les suivants : les caractéristiques de l'eau brute, le type et la concentration de coagulant/flocculant ajoutés, le régime du mélange (temps et vitesse de rotation), l'ordre d'ajout des produits chimiques, le pH et l'alcalinité de l'eau brute, la température de l'eau, les matières en suspensions et les sels dissous, la turbidité de l'eau, les propriétés des substances chimiques de l'eau brute (type de particules dans l'eau brute : hydrophobique, polarité, absorbance spécifique UV), demande électrostatique et les équipements en place (géométrie des bassins).

L'effet de la concentration des particules colloïdales dans l'eau est important car elles servent de noyaux à la coagulation. Si la concentration des colloïdes dans les eaux est faible, il y a trop peu de particules pour assurer une bonne floculation, même si elles sont neutralisées. Les eaux les plus difficiles à traiter par coagulation sont celles dont la concentration de colloïdes est faible [14].

Des études sont menées afin de retirer les colorants textiles en utilisant un coagulant naturel à savoir le chitosane. L'effet de divers paramètres tels que le pH et la dose de coagulant fait état d'enquête. L'optimisation des processus a été également étudiée.

CHAPITRE II: PARTIE EXPERIMENTALE

A) Matériels et méthodes

La quantité de colorant contenue dans l'eau usée est mesurée par le spectromètre d'absorption moléculaire.

1) Spectrométrie d'absorption moléculaire

a) Principe

Quand un rayonnement d'une longueur d'onde donnée λ traverse un milieu, son intensité diminue en fonction de la densité des espèces absorbantes et de l'épaisseur du milieu. Cette propriété est utilisée pour déterminer la concentration des espèces chimiques absorbant à une longueur d'onde déterminée. C'est l'interaction entre les photons de la source lumineuse et les ions ou molécules de l'échantillon qui provoque l'absorption lumineuse.

b) Lois de la spectrométrie

L'atténuation d'un faisceau lumineux monochromatique s'exprime par sa transmittance T (ou pourcentage de transmission), définie comme le rapport entre l'intensité lumineuse transmise (I) et l'intensité incidente (I_0) :

$$T = \frac{I}{I_0}$$

On définit également l'absorbance A par :

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I}$$

Pour un rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ , la loi de BEER-LAMBERT établit une proportionnalité entre la concentration d'une entité chimique en solution, sa nature chimique (caractérisée par son coefficient d'extinction molaire ϵ), son absorbance et la longueur du trajet parcouru par la lumière dans la solution (trajet optique l) :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon_{\lambda} \ell C$$

A = Absorbance (ou densité optique) à une longueur d'onde λ (A est sans unité)

I_0 = intensité du faisceau lumineux monochromatique incident

I = intensité du faisceau lumineux émergent

ℓ = longueur du trajet optique (en cm), qui correspond à l'épaisseur de la cuve de mesure

C = concentration molaire de l'entité absorbante dans la solution (en mol. L⁻¹)

ϵ_{λ} = coefficient d'absorption molaire de la substance en solution (en L. mol⁻¹.cm⁻¹) à la longueur d'onde λ considérée.

La figure suivante représente la cuve avec l'intensité du faisceau lumineux monochromatique incident et intensité du faisceau lumineux émergent.

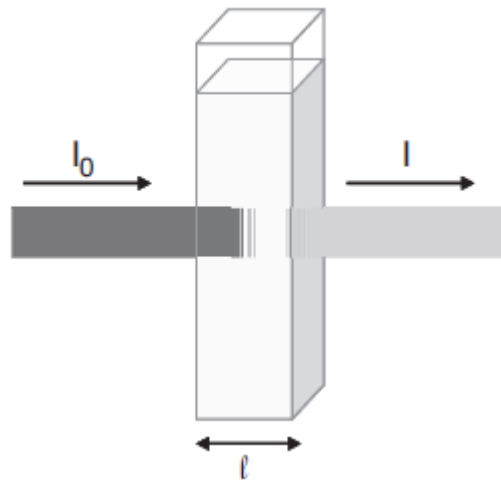


Figure 5: Cuve avec l'intensité du faisceau lumineux monochromatique incident et intensité du faisceau lumineux émergent.

c) Application de la loi BEER-LAMBERT à l'analyse quantitative d'espèces chimiques

La loi de BEER-LAMBERT indique que l'absorption de la lumière est proportionnelle à la concentration de l'espèce absorbante. La spectrométrie consiste à mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée pour en déduire sa concentration. Cette absorbance est déterminée à l'aide d'un spectromètre, réglé à la longueur d'onde spécifique. La réalisation

préalable d'une courbe d'étalonnage ou droite d'étalonnage (détermination de l'absorbance de solutions de concentrations connues et tracé de la courbe $C = f(A)$) permet alors de déterminer la concentration de l'espèce dans la solution, et si on le souhaite, le coefficient d'extinction molaire ϵ de la substance absorbante.

Le domaine d'application de la loi de BEER-LAMBERT et donc de la spectrométrie concerne essentiellement :

- Certaines substances colorées (ou chromophores), qui sont absorbantes dans le domaine du spectre visible (λ comprises entre 380 nm et 750 nm environ) permettent un dosage spectrométrique que l'on peut qualifier de colorimétrie. De nombreux dosages appliquent la colorimétrie, soit directement sur des substances colorées, mais le plus souvent après une réaction de l'élément à doser avec un réactif qui conduit à la formation d'une substance colorée, susceptible d'un dosage colorimétrique.
- Des substances qui sont absorbantes spécifiquement dans l'ultraviolet (λ comprises entre 200 et 380 nm) et permettent des dosages à l'aide de la spectrométrie UV.

d) Matériel nécessaire

L'appareillage le plus classique demeure le spectromètre (visible, UV, ou UV-visible), qui est composé de :

- source lumineuse : le plus souvent une lampe incandescente à filament de tungstène (ou encore une lampe à arc xénon) pour le domaine visible et une lampe à arc au deutérium pour l'UV,
- système dispersif (souvent un monochromateur) qui permet d'obtenir un rayonnement monochromatique et permet d'envoyer dans la cellule contenant l'échantillon un faisceau parallèle ou d'ouverture optique très faible,
- détecteur (de type photodiode ou photomultiplicateur), qui fournit une tension électrique proportionnelle ou inversement proportionnelle à l'intensité du rayonnement,
- cuve de mesure où se trouve l'échantillon,
- et dans le cas d'un appareil à optique double faisceau, une cuve de référence qui permet de réaliser un « blanc » (zéro de l'appareil) et qui contient en général le solvant (eau distillée) ou une solution dont la matrice est identique à celle des échantillons, mais sans la molécule

soumise à l'analyse (généralement l'eau distillée, additionnée ou non de réactifs propres au dosage réalisé).

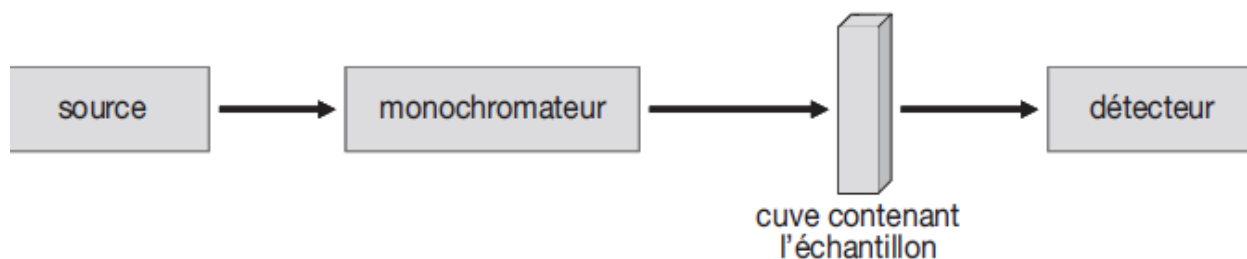


Figure 6 : Configuration d'un spectromètre monocanal à optique monofaisceau.

Les cuves de mesure utilisables dans le domaine du spectre visible peuvent être en verre optique réutilisables ou en matériau plastique à usage unique. En revanche, dans le domaine UV, seules les cuves en quartz sont utilisables, le verre absorbant lui-même fortement dans l'UV. Le trajet optique peut varier, le plus souvent entre 0,5 et 10 cm dans les spectromètres de laboratoire, mais souvent plus faible dans les cellules de mesure de certains détecteurs (chromatographie par exemple).

Des appareils à comparaison visuelle, permettent sur le terrain, d'obtenir des résultats satisfaisants grâce à l'utilisation de disques ou de bandes colorés, dont l'intensité de la coloration sera comparée à l'échantillon. Des appareillages plus sophistiqués de type multicanaux permettent l'observation simultanée de toute l'étendue du spectre UV et/ou visible.

e) Mode opératoire

La relation linéaire entre l'absorbance et la quantité de substance absorbant permet la détermination quantitative par la loi de BEER-LAMBERT. Dans ce cas, il faut bien préciser la longueur d'onde convenable et pratiquer un étalonnage à l'aide de la substance chimique concernée.

DÉTERMINATION DE LA LONGUEUR D'ONDE À UTILISER

Les méthodes de dosage spectrométrique utilisées précisent généralement la longueur d'onde optimale d'absorption de l'élément concerné par ce dosage. Si tel n'est pas le cas, il suffit de tracer le spectre d'absorption d'une solution de l'élément concerné pour choisir la longueur d'onde de travail. Cette longueur d'onde est en général choisie au maximum d'absorption de l'espèce à doser afin d'obtenir la sensibilité maximale (λ_{\max}).

MESURE DES ABSORBANCES

Toutes les absorbances sont mesurées à la longueur d'onde définie par rapport à un « blanc » (cuve de mesure contenant généralement l'eau déionisée additionnée ou non des réactifs propres au dosage réalisé). Cet essai à blanc permet de ne pas tenir compte de l'absorption due à la cuve elle-même et au solvant utilisé (et éventuellement aux réactifs mis en œuvre lors du dosage).

TRACÉ DE LA COURBE D'ÉTALONNAGE

On prépare plusieurs concentrations connues de la molécule à doser, qui seront traitées comme les échantillons. Elles sont introduites dans la cuve de mesure du spectromètre pour la détermination de l'absorbance. L'absorbance A étant proportionnelle à la concentration C des molécules de l'espèce qui absorbe à une longueur d'onde λ donnée, le tracé de la courbe d'étalonnage $C = f(A)$ permet de déterminer le domaine de linéarité de la méthode et la pente de la droite. C'est dans la gamme de concentration pour l'analyse des échantillons. Cette droite d'étalonnage permet également le calcul de ϵ , le coefficient d'extinction molaire de la substance concernée. Ce coefficient est caractéristique de la substance colorée à la longueur d'onde définie et dépend de la température de mesure.

ANALYSE DE L'ÉCHANTILLON

L'absorbance de l'échantillon est mesurée. Elle permettra à l'aide de la droite d'étalonnage, d'accéder à la concentration de l'élément concerné.

f) Expression des résultats

Dans le cas d'une détermination par référence à une courbe d'étalonnage, la teneur de l'élément à doser s'exprimera en concentration massique ou molaire. En revanche, s'il s'agit d'une simple mesure d'absorbance (par exemple en UV), l'absorbance sera exprimée en cm^{-1} . En effet, l'absorbance est en théorie une mesure adimensionnelle, mais il est d'usage de prendre comme référence une cuve possédant un trajet optique de 1 cm, et donc de diviser la valeur d'absorbance mesurée par l'épaisseur de la cuve de mesure utilisée (le plus souvent comprise entre 0,5 et 10 cm).

2) Photomètre 7000 SE

a) PRINCIPE D'OPERATION

Le Palintest 7000 SE est un photomètre à lecture directe, pour mesurer l'intensité de couleur. La lumière passe à travers une éprouvette qui contient l'échantillon, et puis à travers un filtre coloré vers une photo détectrice. Les filtres sont choisis afin que la lumière d'une longueur d'onde spécifique soit sélectionnée. Quand la solution est complètement sans couleur, toute la lumière passe à travers l'échantillon. Avec des échantillons colorés, la lumière est absorbée, et celle qui passe à travers l'échantillon est réduite proportionnellement. L'intensité de la couleur est proportionnelle à la concentration du paramètre en question.

Le photomètre est préprogrammé avec des calibrages pour chaque paramètre. Les différentes procédures de test sont effectuées à de différentes longueurs d'ondes pour optimiser la sensibilité de chaque essai. La longueur d'onde est sélectionnée automatiquement par l'instrument. Les calibrages sont achevés en saisissant un numéro de programme unique au début de chaque test. Cela permet à l'instrument de sélectionner automatiquement le filtre exigé, et permet que la réponse à la photodiode soit convertie en une mesure de concentration. L'instrument affiche ainsi une lecture directe du résultat. Le photomètre offre les résultats exprimés en mg/l Pt pour la mesure de la couleur.

b) Numéros de programmes et instructions de test

Chaque test est identifié par son propre numéro de programme ou bouton. Les numéros de programmes sont indiqués dans les instructions fournies avec l'instrument et les réactifs. Pour certains tests, un choix de programmes différents est offert afin de pouvoir obtenir le résultat dans le format préféré.

Pour certaines méthodes, les tests peuvent être continués à une étape secondaire, par exemple pour les tests de chlore libre et chlore total. Une fois le premier résultat obtenu, l'option «Suivant» peut s'utiliser pour continuer à la seconde étape, et le résultat sera calculé automatiquement. Ces étapes suivantes ont leur propre numéro de programme pour référence, bien que l'accès direct à ces programmes ne soit pas possible pour certains cas.

c) Epruvettes de témoin et d'échantillon

Il faut une éprouvette TEMOIN à chaque usage du photomètre. Cela permet à l'instrument de se régler automatiquement, et compense pour toute couleur inhérente dans l'échantillon. Il est donc important de comprendre le sens du terme 'TEMOIN'. L'éprouvette témoin est rempli seulement d'eau qui sera contrôlée. Il est important d'utiliser cette même eau afin d'obtenir une comparaison exacte pour les résultats. Le terme ECHANTILLON signifie l'éprouvette qui contient la solution analysée. Cette éprouvette est utilisée pour prendre la lecture photométrique.

d) Obtention de résultats précis

Pour obtenir des résultats précis et uniformes, il faut suivre les procédures d'essai avec soin. Il faut toujours observer les conditions de température et les temps d'attente, si c'est possible. Les éprouvettes doivent être propres. Elles seront bien nettoyées après chaque utilisation. Le lavage est fait avec le détergent doux si nécessaire. Les éprouvettes tachées ou rayées doivent être remplacées.

e) Messages d'erreurs

En cas de fonctionnement défectueux, le photomètre affichera un message d'erreur. Ces messages aideront le personnel à diagnostiquer le défaut. Les messages d'erreur ont un code 7 ou 9 et tous les deux concernent l'étalonnage de l'instrument. En premier lieu, l'utilisateur doit vérifier la technique d'utilisation et la transparence de l'échantillon. Si tout est correct, ces erreurs indiquent une faute dans les optiques de l'instrument : Erreur 7 indique trop de lumière. Dans ce cas, il faut enlever l'instrument de la lumière directe et utiliser le cache-lumière. Erreur 9 indique pas assez de lumière et il faut suivre la procédure de "Nettoyage des Optiques".

B) EXPERIENCES

1) Mise au point de dosage de colorant

La première étape de l'étude expérimentale est de déterminer la concentration d'une solution de colorants après le processus de coagulation-floculation. On prépare quatre solutions de colorants (réactif YELOW-ED Everzol, réactif RED ED3B Everzol, réactif Everzol Bleu C-R S/P et réactif Bleu HFRL) par dilution directe dans l'eau distillée. Puis, on scanne chaque solution avec le DU-64 spectrophotomètre UV-VIS et on obtient un spectre pour chaque solution. La concentration de quatre colorants et les réglages du spectromètre sont rassemblés dans le tableau suivant.

Tableau 3 : Concentration et réglages de la DU-64 Spectrophotomètre

	C (mg.L ⁻¹)	SPECTROPHOTOMETRE (UV-VIS)	
		$\lambda_{\max} - \lambda_{\min}$ (nm)	vitesse (nm/mn)
YELOW-ED	100,8	700 -200	750
RED ED3B	21,3	700 -200	750
Bleu C-R S/P	22,4	700 -200	750
Bleu HFRL	100,4	700 -200	750

Les figures suivantes montrent les spectres de quatre colorants utilisés.

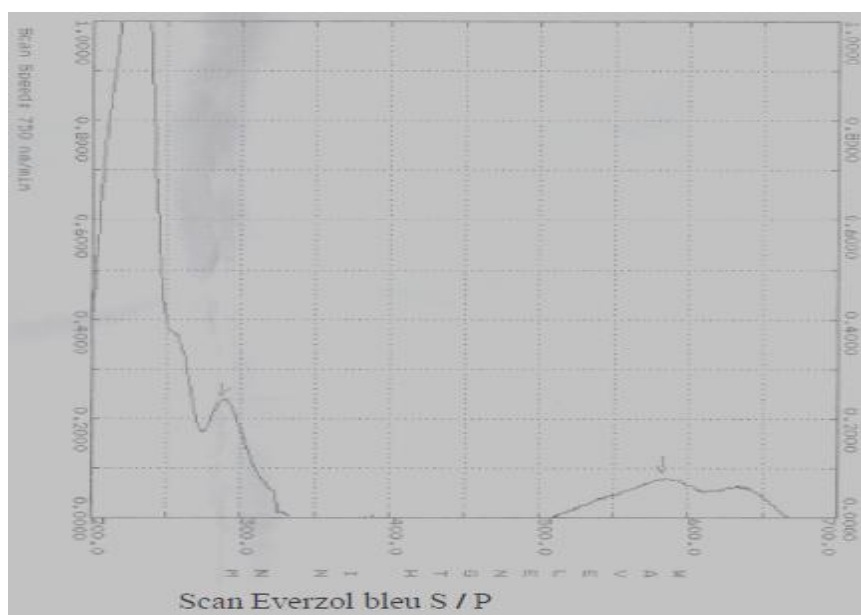


Figure 7 : Spectre du réactif Everzol Bleu C-R S/P

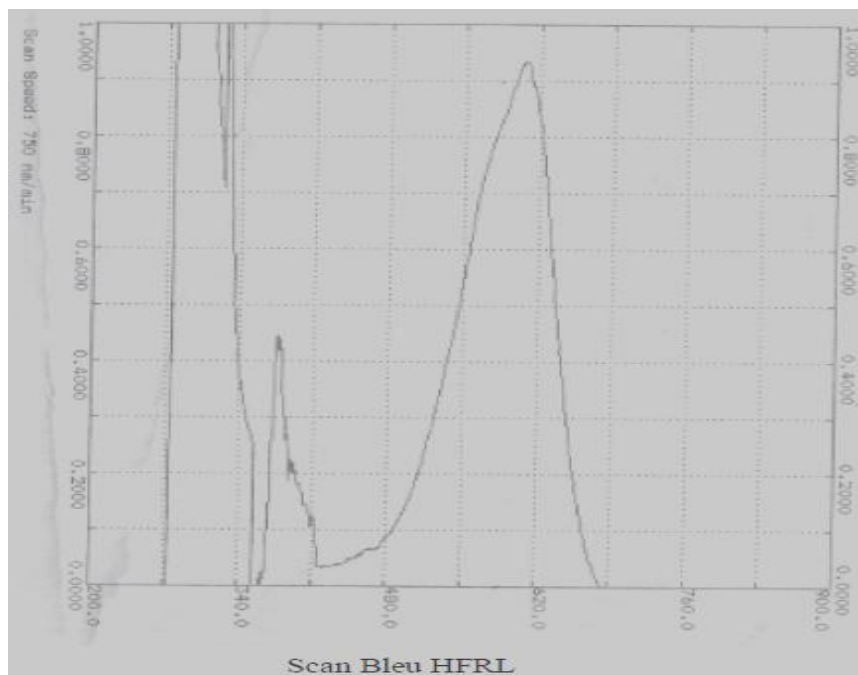


Figure 8 : Spectre du réactif Bleu HFRL

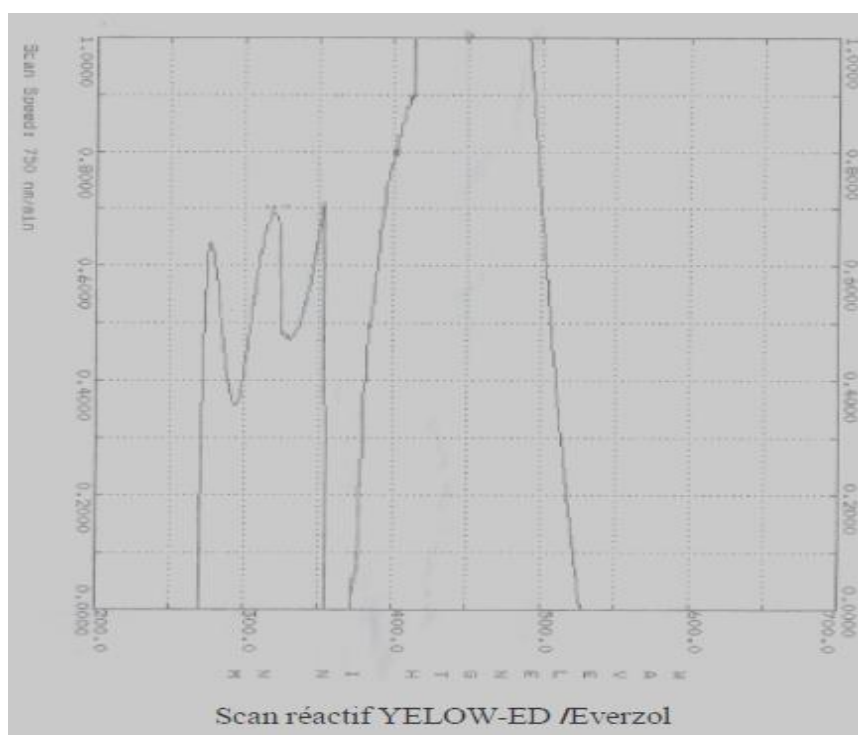


Figure 8 : Spectre du réactif YELOW-ED Everzol

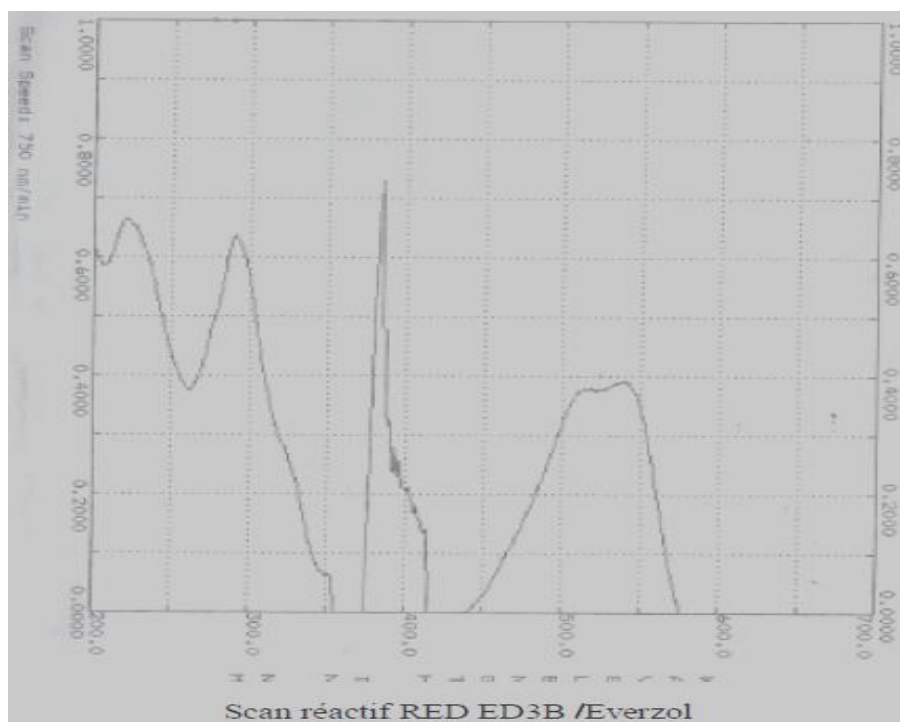


Figure 9 : Spectre du réactif RED ED3B Everzol

D'après analyse de ces spectres, la longueur d'onde $\lambda = 320\text{nm}$ correspond au réactif YELOW-ED, $\lambda = 525\text{nm}$ au réactif RED ED3B Everzol, $\lambda = 580\text{nm}$ au réactif Everzol Bleu C-R S/P et $\lambda = 590\text{nm}$ au réactif Bleu HFRL. Les colorants absorbent l'énergie de photon $E = h\nu$ à ses longueurs d'ondes.

Cinq solutions notées S_1 , S_2 , S_3 , S_4 , et S_5 sont préparées. Elles contiennent chacune des réactifs (réactif YELOW-ED ou réactif RED ED3B Everzol ou réactif Everzol Bleu C-R S/P ou réactif Bleu HFRL) à des différentes concentrations.

Le tableau 4 donne l'absorbance pour chaque colorant à chaque concentration.

Tableau 4 : Concentration et absorbance de S1, S2, S3, S4 et S5 pour chaque colorant.

	Réactif YELOW-ED $\lambda=320\text{nm}$ vitesse=750nm/m		Reactif RED ED3B $\lambda=525\text{nm}$ vitesse=750nm/mn		Reactif Everzol Bleu C-R S/P $\lambda=580\text{nm}$ vitesse=750nm/mn		Reactif Bleu HFRL $\lambda=590\text{nm}$ vitesse=750nm/mn	
	C (mg.L ⁻¹)	A	C (mg.L ⁻¹)	A	C (mg.L ⁻¹)	A	C (mg.L ⁻¹)	A
S1	25,2	0,258	2,13	0,035	15,08	0,134	20	0,278
S2	40,32	0,410	5,32	0,100	22,62	0,198	40	0,574
S3	50,4	0,528	10,65	0,212	30,16	0,262	50	0,739
S4	75,6	0,786	15,97	0,322	45,24	0,398	60	0,904
S5	100,8	1,053	21,30	0,442	75,4	0,661	80	1,210

Les figures suivantes représsantes la variation de la concentration de colorants en fonction de l'absorbance.

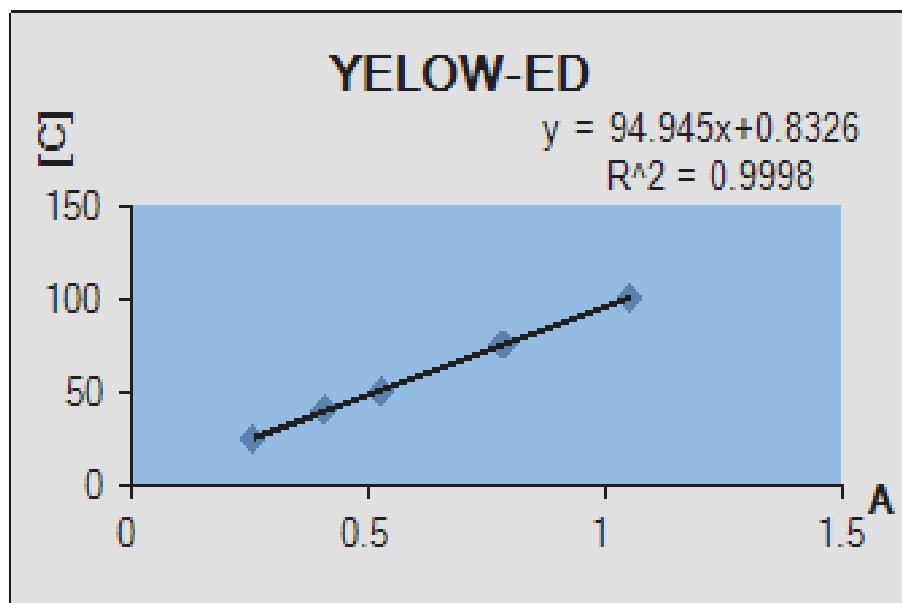


Figure 11 : Courbe de tendances du réactif YELOW-ED $C=f(A)$

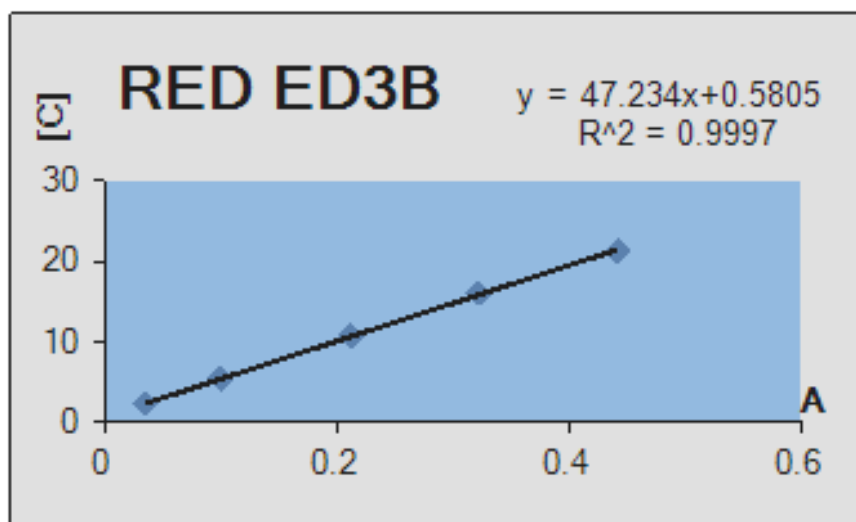


Figure 12 : Courbe de tendances du réactif RED ED3B Everzol $C=f(A)$

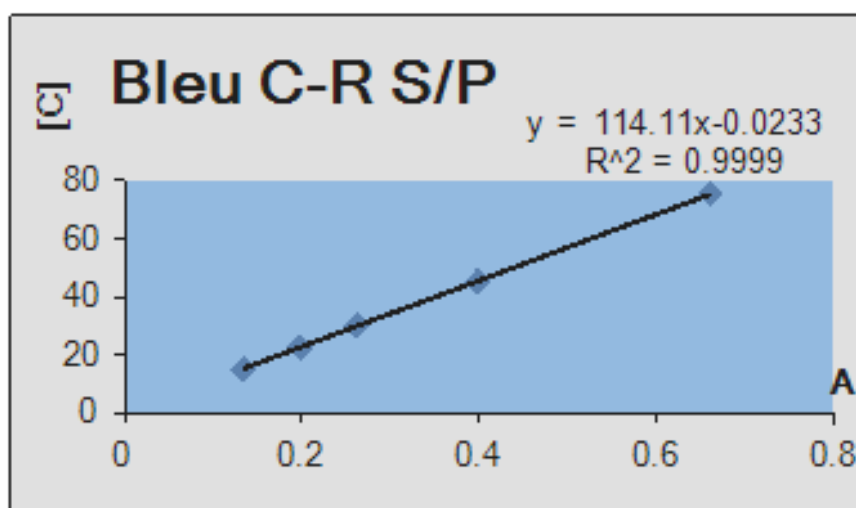


Figure 13 : Courbe de tendances du réactif Everzol Bleu C-R S/P $C=f(A)$

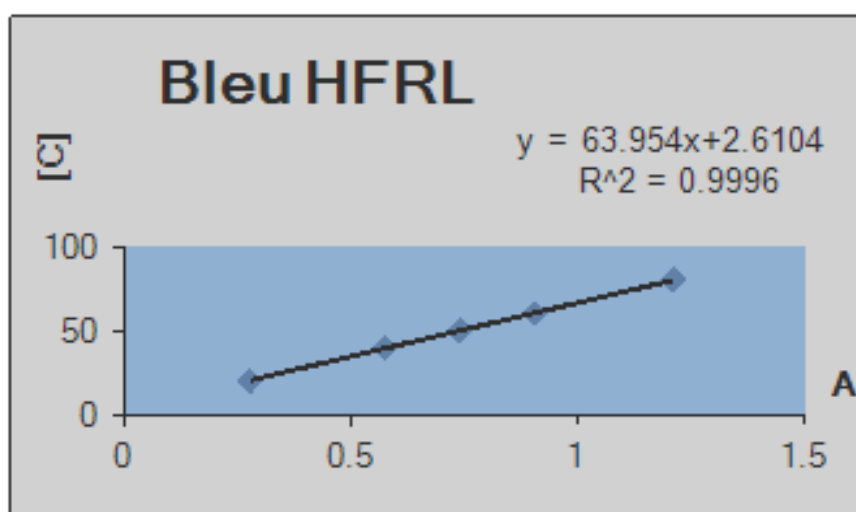


Figure 14 : Courbe de tendances du réactif Bleu HFRL $C=f(A)$

Ordonnée : concentration **Abscisse** : absorbance **R²** : coefficient de corrélation

On mélange deux colorants (réactif YELOW-ED Everzol et Bleu HFRL) de même concentration ($C=50\text{mg.L}^{-1}$) et de même volume et on mesure l'absorbance avec le spectrophotomètre UV-VIS à des longueurs $\lambda=320\text{ nm}$ et $\lambda=590\text{ nm}$.

Tableau 5: Concentration et absorbance du mélange

	YELOW-ED Everzol $\lambda=320\text{ nm}$	Bleu HFRL $\lambda=590\text{ nm}$
Absorbance	1,124	0,743
Concentration en mg.L^{-1}	107,55	50,12

Normalement les concentrations des deux colorants dans le mélange sont égales $C=50\text{mg.L}^{-1}$. D'après le tableau 5, les concentrations sont différentes. Donc, la mesure avec le spectrophotomètre UV-visible est défailante à cause de l'interaction entre les longueurs d'onde de chaque colorant lors du mélange. Alors on évalue la quantité de colorants éliminés dans le mélange lors du processus de coagulation-floculation par la couleur de la solution à l'aide de mesure avec palintest photometer 7000 SE à une longueur d'onde $\lambda=410\text{ nm}$.

Il faut préparer cinq solutions de mélanges de trois colorants (réactif YELOW-ED Everzol, réactif RED ED3B Everzol et Bleu HFRL) de concentrations différentes. Ensuite, on mesure la couleur de chaque mélange à l'aide de palintest photometer 7000 SE et enfin, on trace la courbe de tendance de la concentration en fonction de la couleur $C=f(\text{couleur})$ (figure 7).

Tableau 6: Concentration dans le mélange et couleur

	C dans le mélange (mg.L^{-1})			Couleur (mg.L^{-1} Pt)
	YELOW-ED mg.L^{-1}	RED ED3B mg.L^{-1}	Bleu HFRL mg.L^{-1}	
S1	1	1	1	70
S2	2	2	2	140
S3	3	3	3	220
S4	4	4	4	300
S5	5	5	5	400

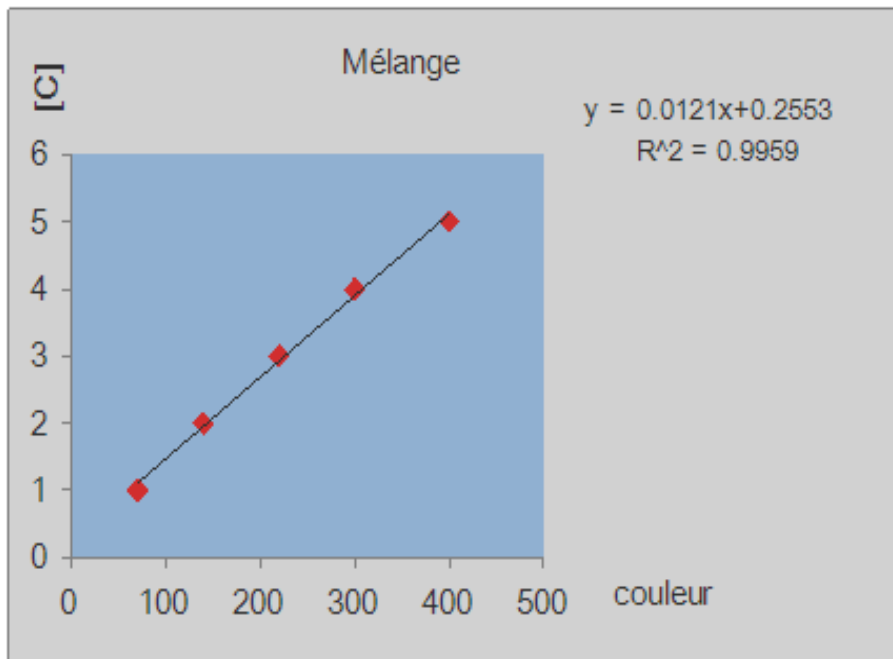


Figure 15 : Courbe de tendance $C=f(\text{couleur})$



Figure 16 : Mesure avec le palintest photometer 7000 SE

2) Optimisation de la coagulation-floculation

Le chitosane a été fourni par Acros Organics. Le degré de désacétylation du chitosane est de 87% et sa masse molaire de $600000-800000 \text{ g.mol}^{-1}$. Les colorants utilisés sont le réactif YELLOW-ED Everzol, réactif RED ED3B Everzol, Everzol Bleu C-R S/P et Bleu HFRL. Ce sont des colorants textiles commerciaux fournis par Everlight Chemical Industrial Corporation.

Afin de faciliter la préparation de solutions de polymères, 1g de chitosane a été hydraté dans 98 mL d'eau distillée pendant douze heures, après on ramène à 100 mL par la solution d'acide acétique (80% masse/masse) sous agitation. La solution a été laissée reposer pendant douze heures avant l'utilisation. La concentration de la solution mère de chitosane est de 10g.L^{-1} avec un pH final de 4,13.

Le pH initial de la solution colorante a été mesuré. Des expériences sur la coagulation-floculation ont été effectuées sur JAR-TESTS. Le pH de mélange (colorant+chitosane) a été ajustée à une valeur fixe selon les expériences en utilisant des solutions diluées de NaOH (0,1M) et la solution est agitée à grande vitesse 200 tours par minute pendant environ 3 minutes. La vitesse a été réduite à 40 tours par minute et maintenue pendant 15 minutes. Après un temps de stabilisation de trois heures, les échantillons étaient collectés au sommet du béccher de décantation. Ils ont été filtrés à l'aide de papier filtre puis analysés au moyen de la DU-64 Spectrophotomètre UV-VIS à une longueur d'onde qui correspond à chaque colorant. L'analyse est réalisée à l'aide de la palintest photometer 7000 SE à une longueur d'onde $\lambda = 410\text{ nm}$ pour les mélanges de colorants. Les expériences ont été réalisées à température ambiante.

a) Détermination du pH optimum

La solution de colorant a été préparée avec l'eau distillée et séparée en six bécchers contenant chacun 200 mL, auxquelles la même quantité de solution de chitosane a été ajoutée ($111,5\text{mg.L}^{-1}$ pour YELOW-ED, $110,8\text{ mg.L}^{-1}$ pour RED ED3B, $111,7\text{ mg.L}^{-1}$ pour Bleu C-R S/P et $111,8\text{ mg.L}^{-1}$ pour Bleu HFRL). On fait varier le pH de chaque solution à l'aide d'une solution de NaOH (0,1M).

b) Détermination de la concentration optimale de chitosane

La solution de colorant utilisée est le réactif YELOW-ED Everzol. La solution de colorant est séparée en sept bécchers contenant chacun 200 mL, on ajoute à ses solutions, du chitosane à différentes quantités puis on ajuste le pH de toutes les solutions à 6,5 à l'aide d'une solution de NaOH (0,1M).

Afin de comparer le chitosane et le sulfate d'aluminium, on prépare 50mg.L^{-1} YELOW-ED Everzol et on ajoute 3mL ($144,78\text{ mg.L}^{-1}$) de sulfate d'aluminium (la concentration de solution mère est de 10g.L^{-1}) puis on ajuste le pH à 6,56 (pH optimum du sulfate d'aluminium).

On mélange 50 mg.L^{-1} de YELLOW-ED Everzol, 50 mg.L^{-1} de RED ED3B Everzol et 50 mg.L^{-1} Bleu HFRL de même volume et on obtient une solution de $\text{pH}_0=4,5$. La solution est séparée en six béchers contenant chacun 200 mL. Le colorant est enlevé avec le même processus que celui de la solution de réactif YELLOW-ED Everzol.

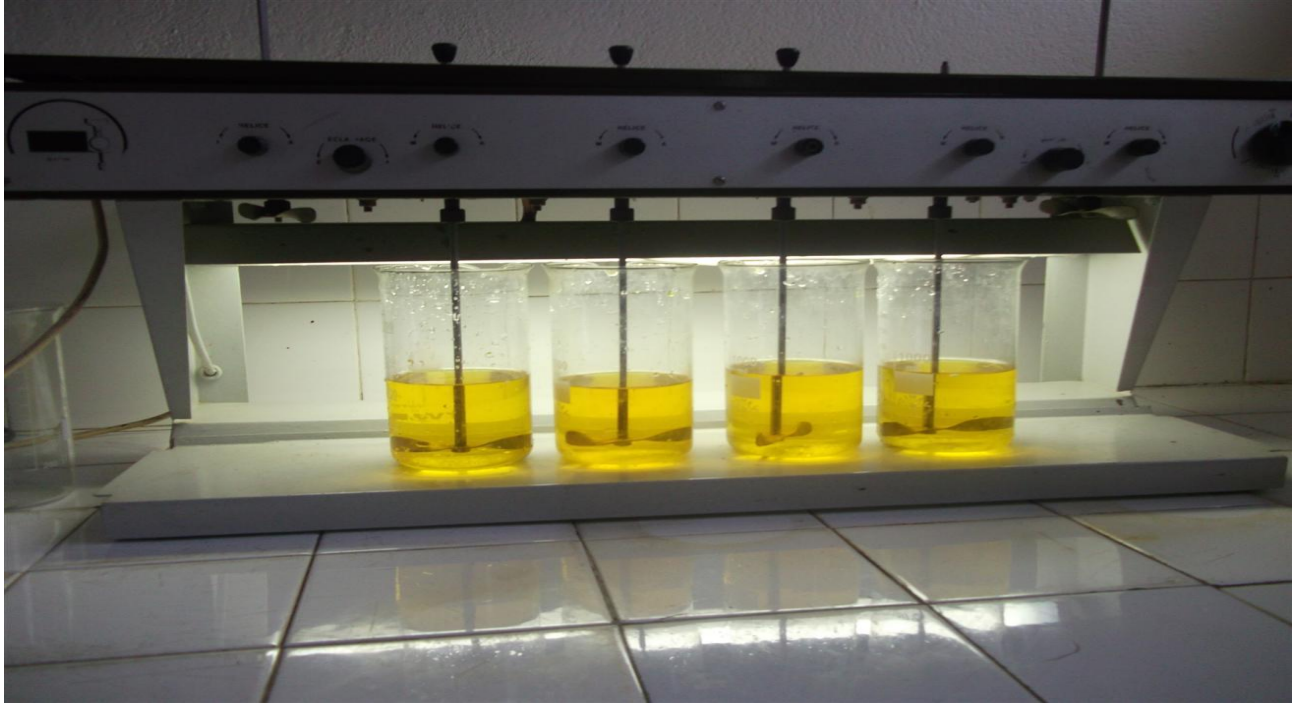


Figure 17 : Expérience de la coagulation-floculation sur JAR-TESTS



Figure 18 : Décantation apres l'agitation par ordre croissante de quantité de chitosane



Figure 19 : Echantillons collectés et filtrés

III-RESULTATS ET DISCUSSIONS

Parmi les paramètres qui peuvent affecter l'efficacité de coagulation-floculation, le pH et la quantité de coagulant utilisé sont les plus importants.

Le pH affecte non seulement le comportement des coagulants, mais agit également sur la stabilisation du colorant en solution à cause des charges négatifs inhibant naturellement toute agglomération en solution.

Tableau 7 : pH, absorbance et concentration des colorants

	YELOW-ED $pH_0=3,88$ $C_0=50mg.L^{-1}$ $\lambda =320nm$			RED ED3B $pH_0=4,62$ $C_0=20mg.L^{-1}$ $\lambda =525nm$			BleuC-RS/PpH ₀ = 3,93 $C_0=50mg.L^{-1}$ $\lambda =580nm$			Bleu HFRL $pH_0=4,03$ $C_0=50mg.L^{-1}$ $\lambda =590nm$		
	pH	A	C	pH	A	C	pH	A	C	pH	A	C
S1	4,8	0,462	44,69	3,64	0,376	18,33	5,12	0,228	25,99	4,6	0,458	31,89
S2	6	0,023	3,02	5,3	0,076	4,16	6,04	0,000	0,02	5,4	0,150	12,2
S3	6,56	0,016	2,35	6,08	0,002	0,67	6,46	0,048	5,42	6,1	0,008	3,15
S4	6,9	0,055	6,12	6,37	0,001	0,63	6,6	0,079	8,99	6,45	0,054	6,12
S5	7,1	0,097	10,1	7,19	0,031	2,04	7,48	0,272	31,01	7,01	0,429	30,04
S6	9,03	0,470	45,54	9,12	0,238	11,82	9,3	0,351	40,02	9,32	0,680	46,09



Figure 20 : Variation de concentration du colorant réactif YELOW-ED Everzol en fonction de pH

Pour le colorant réactif YELOW-ED Everzol, au pH=6,56 la quantité de colorant éliminé est maximum. Dans l'intervalle de pH [4,8 ; 6,56], le colorant est en chute presque verticale, la concentration passe de 44,69 mg.L⁻¹ pour pH=4,8 à 2,35 mg.L⁻¹ pour pH=6,56. Au delà de pH=6,56, la variation de la concentration de colorants est en légère pente croissante, c'est-à-dire la quantité de colorant éliminé diminue.

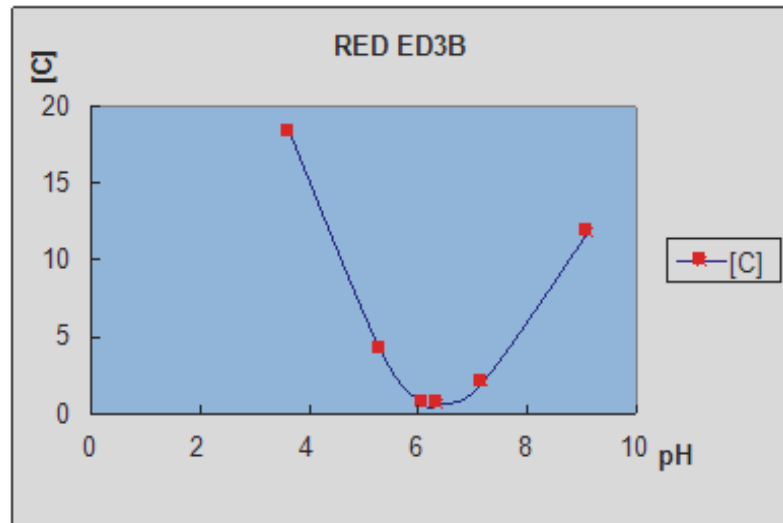


Figure 21 : Variation de concentration du colorant réactif RED ED3B Everzol en fonction de pH
A pH=6,37 la quantité de colorant éliminé est maximum. Entre pH=3,64 et pH=6,37, la courbe de diminution de concentration est en légère pente.

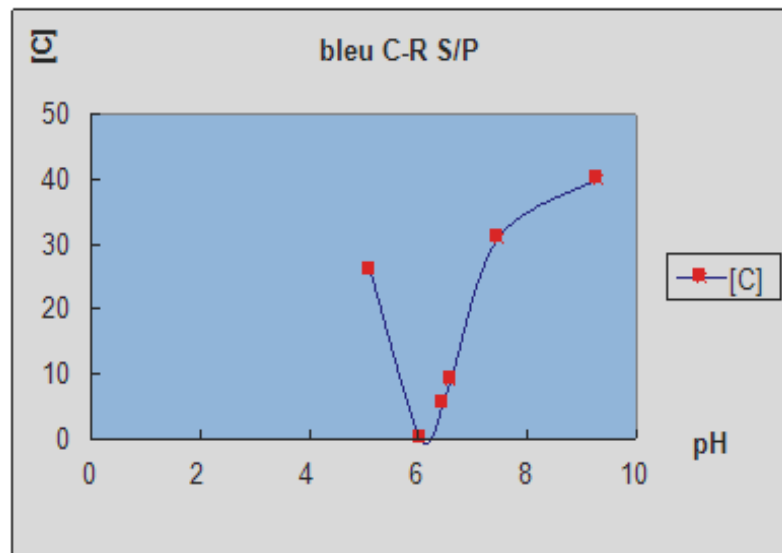


Figure 22 : Variation de concentration du colorant Everzol Bleu C-R S/P en fonction de pH

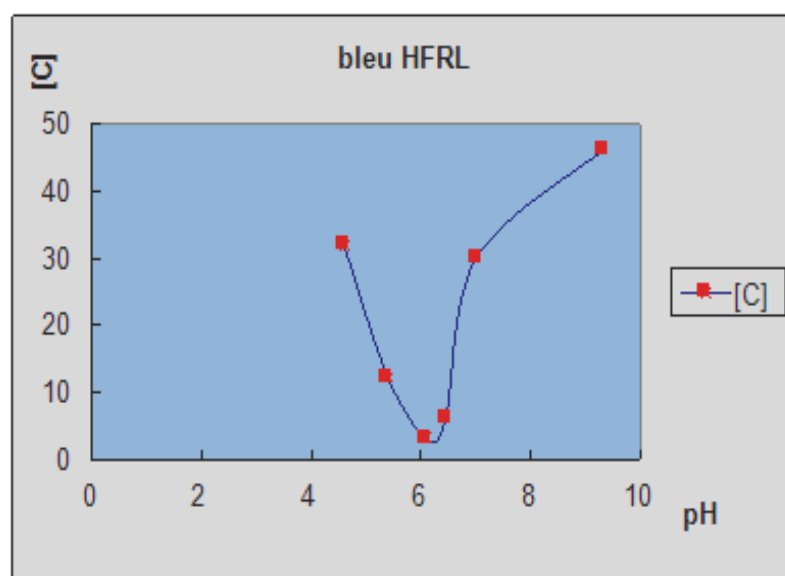


Figure 23 : Variation de concentration du colorant Bleu HFRL en fonction de pH
 Pour le colorant Everzol Bleu C-R S/P et pour le colorant Bleu HFRL attient le maximum respectivement $0,02 \text{ mgL}^{-1}$ à $\text{pH}=6,04$ et $3,15 \text{ mgL}^{-1}$ à $\text{pH}=6,1$.

Les courbes suivantes montrent la variaton de la quantité de chitosane en fonction du pH.

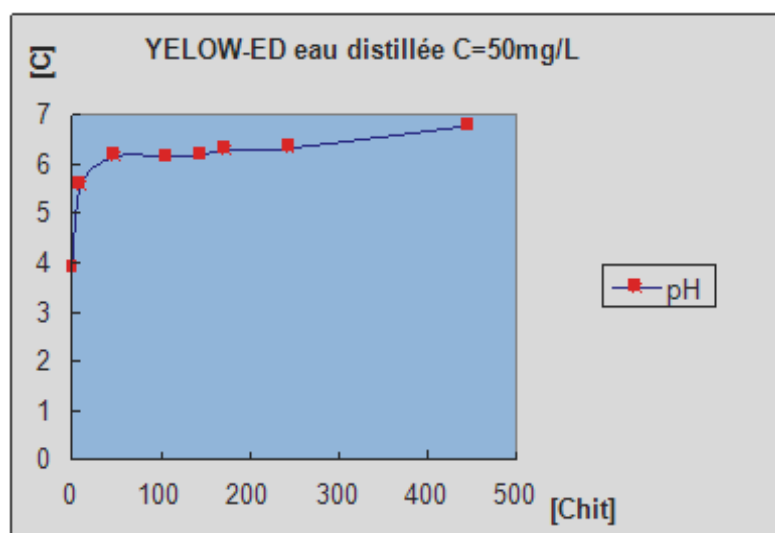


Figure 24 : Variation du pH de colorant réactif YELOW-ED Everzol préparé avec l'eau distillée en fonction de la concentration de chitosane

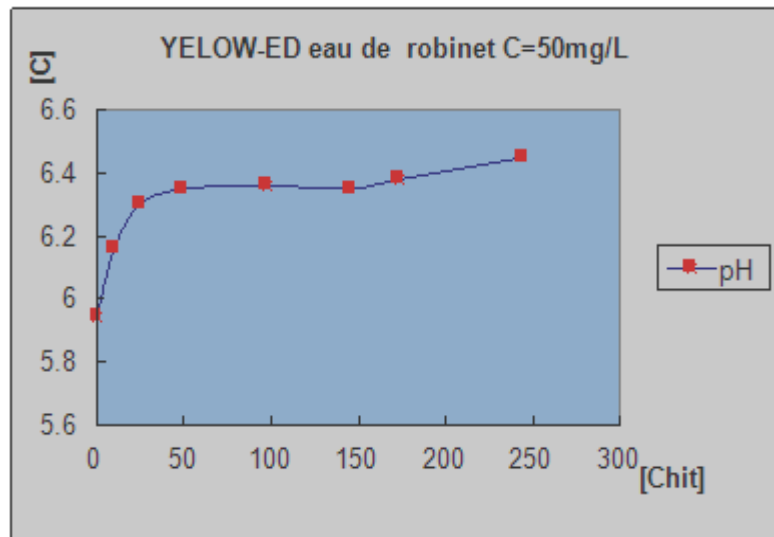


Figure 25 : Variation du pH de colorant réactif YELOW-ED Everzol préparé avec l'eau de robinet en fonction de la concentration de chitosane

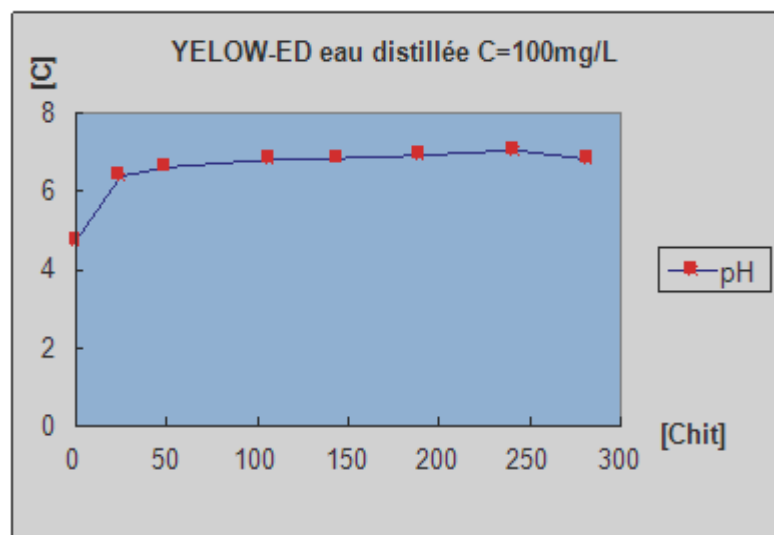


Figure 26 : Variation du pH de colorant réactif YELOW-ED Everzol préparé avec l'eau distillée $C_0=100\text{mg.L}^{-1}$ en fonction de la concentration de chitosane

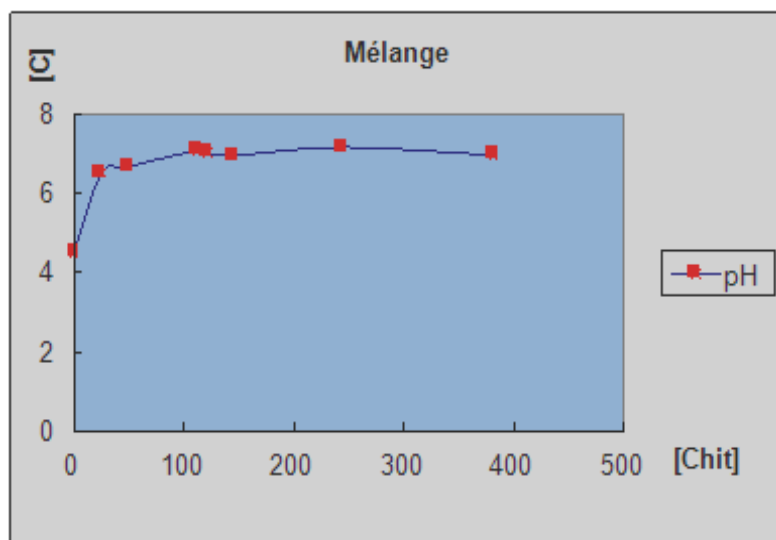


Figure 27 : Variation du pH de mélange en fonction de la concentration de chitosane

Ces courbes montrent que l'élimination des colorants est maximale pour un pH environ 6,5.

Les propriétés du chitosane (son comportement cationique et sa masse molaire élevée) qui peuvent être utilisés pour la neutralisation des charges et pour piéger les colorants textiles. Ces propriétés sont en fonction du pH.

La solubilité du chitosane en solution aqueuse est influencée par le pH. Les groupes fonctionnels NH_2 de chitosane ont été protonés à un pH environ 4,13, et progressivement déprotoné lorsque le pH augmente.

L'addition de la solution de chitosane dans la solution de colorant diminue le pH de la solution pour deux raisons: l'impact direct de l'acidité de la solution de chitosane, et l'effet de l'interaction du colorant avec le biopolymère. Le chitosane protoné contribue à la déstabilisation des particules de colorants.

Par conséquent, l'étude du pH est essentiel pour déterminer le pH optimum du système de traitement. Les quatre courbes des figures 19, 20, 21 et 22 sont sous forme de U. Ces courbes sont typiques d'un système de coagulation-floculation contrôlé par un mécanisme de neutralisation de charge. La neutralisation de charge joue un rôle important dans le processus de coagulation-floculation afin de diminuer le potentiel Zêta des colorants. Le colorant acide ($\text{pH}_0=4$) porteur de groupements SO_3H^- et COOH est électrostatiquement attiré par les groupements amines protonées de chitosane. Donc les colorants peuvent se rapprocher suffisamment pour

que les forces d'attraction de Van Der Waals prédominent. En analysant ces courbes, les concentrations de colorants seront réduites jusqu'à pH environ de 6.5 et augmenteront de nouveaux à pH supérieur 6,5. Les chiffres montrent que 98% de réduction de colorants peuvent être réalisées à un pH environ 6,5. Les figures 23, 24, 25 et 26 représentent la variation de pH résultant de l'addition progressive de chitosane. Lorsque la concentration optimale de chitosane est atteint, le pH est presque constant ($\text{pH } 6,5 \pm 0,5$) quel que soit le pH initial. C'est à dire que le processus de protonation et le déprotonation du chitosane est bloqué. Donc le phénomène de coagulation et floculation avec le chitosane ne se réalise pas. Par conséquent, on peut affirmer que le pH a une influence sur la coagulation-floculation avec le chitosane. La valeur du pH permettant l'élimination maximale de colorant par le chitosane est environ de 6,5.

Le dosage de chitosane est l'un des paramètres les plus importants qui permet de déterminer la condition optimale pour la performance de ces coagulants dans le processus de coagulation-floculation. On fait varier la concentration de chitosane afin de déterminer la meilleure dose de coagulant pour chaque concentration de colorant.

Tableau 8 : Concentration de chitosane, absorbance, concentration de colorant et pH après la filtration de la solution préparée avec l'eau distillée et l'eau de robinet $C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$

	YELOW-ED préparée avec l'eau distillée $pH_0=3,88$ $C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$ $\lambda =320\text{nm}$				YELOW-ED préparée avec l'eau de robinet $pH_0=5,94$ $C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$ $\lambda =320\text{nm}$			
	[chit] mg.L^{-1}	A	C mg.L^{-1}	pH après filtration	[chit] mg.L^{-1}	A	C mg.L^{-1}	pH après filtration
S1	9,95	0,348	33,87	5,58	9,96	0,308	30,07	6,16
S2	49,4	0,033	3,96	6,16	24,82	0,220	21,71	6,3
S3	106,98	0,021	2,82	6,15	49,33	0,120	12,52	6,35
S4	144,78	0,008	1,59	6,18	97,6	0,025	3,3	6,36
S5	172,91	0,022	2,92	6,3	145,28	0,020	2,8	6,35
S6	245,16	0,014	2,16	6,33	173,32	0,029	3,58	6,38
S7	446,42	0,019	2,63	6,78	244,47	0,024	3,11	6,45

Tableau 9: Concentration de chitosane, absorbance, concentration de colorant et pH après la filtration de la solution préparée avec l'eau distillée $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$

	YELLOW-ED préparée avec l'eau distillée $pH_0=3,88$ $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$ $\lambda =320\text{nm}$			
	[chit] en mg.L^{-1}	A	C en mg.L^{-1}	pH après filtration
S1	24,81	0,945	90,55	6,16
S2	49,23	0,467	45,16	6,3
S3	106,69	0,118	12,03	6,25
S4	144,23	0,033	3,96	6,36
S5	189,39	0,038	4,43	6,35
S6	241,63	0,034	4,05	6,38
S7	281,56	0,015	2,25	6,45

Tableau 10: Concentration de chitosane, couleur, concentration de colorant et pH après la filtration

	Mélange $pH_0 = 4,5$			
	[chit] en mg.L^{-1}	Couleur en mg.L^{-1}	C en mg.L^{-1}	pH après filtration
S1	24,82	280 diluée 10 fois	36,43	6,52
S2	49,33	130 diluée 10 fois	18,28	6,69
S3	111,7	40 diluée 10 fois	7,39	7,1
S4	121,06	35 diluée 10 fois	6,78	7,04
S5	144,43	20 diluée 10 fois	4,97	6,97
S6	244,13	55	0,92	7,18
S7	381,12	23	0,53	6,98

Le tableau 11 : Principales caractéristiques de l'eau de robinet du JIRAMA [20]

Paramètres	Eau de robinet
pH	6,96
Conductivité ($\mu\text{m.cm}^{-1}$)	3000
Ammonium (mg.L^{-1})	0,5
Fer (mg.L^{-1})	0,5
Chlorure (mg.L^{-1})	250
Sulfate (mg.L^{-1})	250
Nitrite (mg.L^{-1})	0,1
Nitrate (mg.L^{-1})	50

Lors des expériences suivantes, la quantité de chitosane augmente

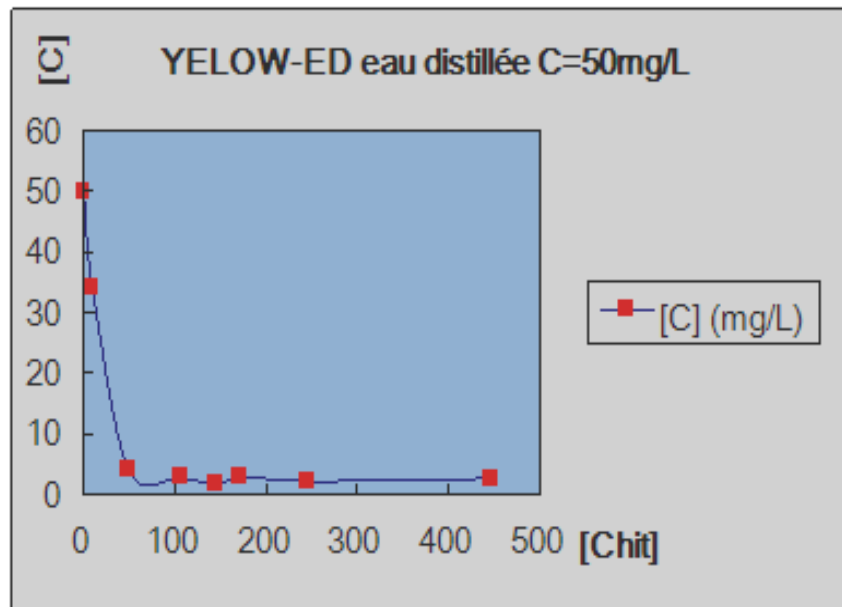


Figure 28 : Variation de la concentration du colorant réactif YELLOW-ED Everzol préparée avec l'eau distillée en fonction de la concentration de chitosane

Pour les concentrations de chitosane entre $9,95\text{mgL}^{-1}$ et $49,23\text{mgL}^{-1}$, la quantité de colorant est en chute libre. La concentration de chitosane permet tout l'élimination maximale de colorant réactif YELLOW-ED Everzol est de $144,78\text{mgL}^{-1}$. Pour les concentrations supérieures à $172,91\text{mgL}^{-1}$, la quantité le colorant éliminé reste presque constante.

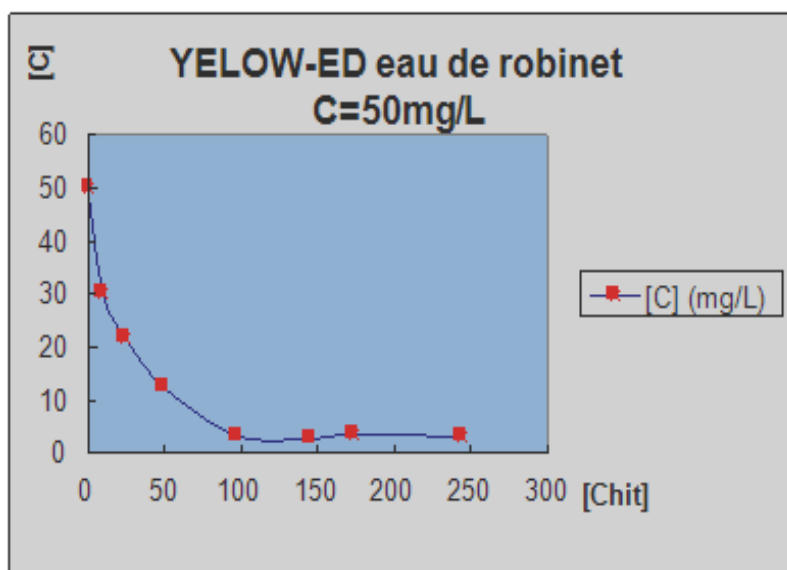


Figure 29 : Variation de la concentration du colorant réactif YELOW-ED Everzol préparée avec l'eau de robinet en fonction de la concentration de chitosane

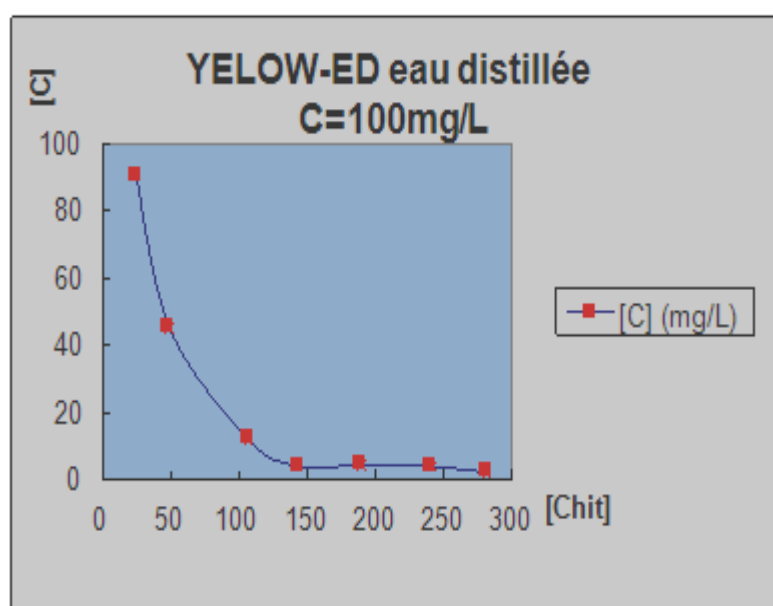


Figure 30 : Variation de la concentration du colorant réactif YELOW-ED Everzol préparée avec l'eau distillée $C_0=100\text{mg.L}^{-1}$ en fonction de la concentration de chitosane

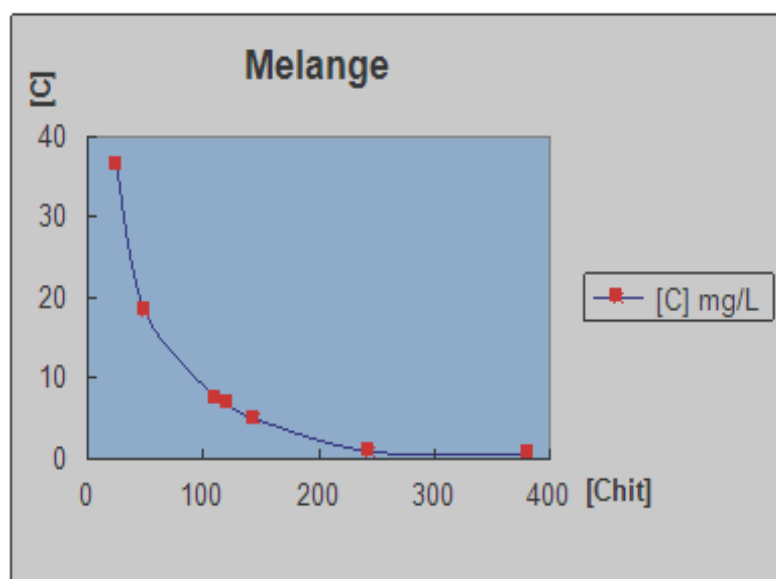


Figure 31 : Variation de la concentration du mélange préparée avec l'eau distillée en fonction de la concentration de chitosane

Les figures 27, 28, 29 et 30 montrent la coagulation-floculation des solutions préparées avec de l'eau distillée, l'eau du robinet et mélange à partir du chitosane à pH 6,5. Le chitosane est impliqué dans un double mécanisme qui provoque la coagulation par la neutralisation de charge et la floculation par le mécanisme de pontage. Les mécanismes d'adsorption et de pontage sont améliorés par l'effet de floculation du chitosane et par les interactions des divers groupes anioniques dans le colorant. Les différents groupes amines protonés qui relient les colorants les uns aux autres formant ainsi des floccs décantables. L'augmentation de la dose de chitosane augmente les groupes amines protonés qui neutralisent les charges négatives des particules de colorants. La concentration de colorant diminue lorsque la quantité de chitosane augmente. La quantité de colorants éliminée reste presque constante quand on augmente la quantité de chitosane au delà de 50 mg.L^{-1} pour le colorant réactif YELOW-ED Everzol préparée avec l'eau distillée $C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$. Mais la taille de flocculat augmente avec la quantité de chitosane, ce qui favorise le décantation du flocculat (figure 17). L'effet de la concentration initiale de colorant sur le processus de coagulation-floculation a été également étudiée, puisque la concentration de colorant est un paramètre important dans le traitement des eaux usées. Pour la solution du colorant réactif YELOW-ED Everzol, préparée avec l'eau distillée et de concentration initiale $C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$, la concentration optimale chitosane est de 50 mg.L^{-1} . A concentration initiale $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$ de colorant réactif YELOW-ED Everzol, la concentration optimale de chitosane

permettant l'élimination maximale est de 150 mg.L^{-1} . Cela signifie que la concentration optimale dépend de la concentration initiale de la solution de colorant. La concentration optimale de chitosane est 50 mg.L^{-1} pour la solution préparée avec l'eau distillée et de concentration initiale $C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$. La concentration de chitosane permettant l'élimination maximale de colorant est de 100 mg.L^{-1} pour la solution de colorant préparée avec l'eau de robinet et de concentration initiale de $C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$. La nature de l'eau à clarifier influe aussi sur la caogulation-floculation avec le chitosane. Les ions contenus dans l'eau de robinet perturbent l'adsorption de colorant par le chitosane. Les ions comme les sulfates augmentent la charge négative dans la solution de colorant, ainsi la quantité d'ion à neutraliser par le chitosane est de plus en plus importante. Alors la concentration de chitosane est élevée. En comparant l'efficacité du chitosane et celle du sulfate d'aluminium (même concentration $114,78 \text{ mg.L}^{-1}$), la concentration de colorant restant en utilisant le sulfate d'aluminium est de $9,94 \text{ mg.L}^{-1}$ ($A=0,096$) tandis qu'avec le chitosane la concentration de colorant restant est de $1,59 \text{ mg.L}^{-1}$ ($A=0,008$). Ces résultats montrent que le chitosane est très efficace par rapport au sulfate d'aluminium pour l'élimination des colorants textiles.

CONCLUSION

A la sortie des usines et des industries surtout les industries chimiques, l'eau usée doit subir des traitements adéquats pour préserver l'environnement. Le déversement de l'eau usée non traité dans la nature nuit à la santé humaine. La réglementation internationale exige alors la clarification des eaux usées contaminées par les colorants textiles.

Le chitosane est un flocculant très efficace en adsorbant les colorants. C'est aussi un coagulant très puissant pour la neutralisation des charges des colorants et la déstabilisation des particules de colorant pour une meilleure adsorption. L'efficacité de coagulation-floculation révèle qu'elle est fortement dépendante de la régulation du pH, de la dose de chitosane, de la concentration initiale de colorant et de la composition ionique de la solution. Les données obtenues à partir des expériences, réalisées au Laboratoire d'Analyses et de Contrôles des Aliments et des Eaux du CNRE, ont montré que presque tous les colorants textiles peuvent être éliminés en utilisant le chitosane. Des études comparatives utilisant le sulfate d'aluminium et le chitosane ont été menées et il a été démontré que le chitosane était plus efficace que le sulfate d'alumine pour l'élimination du colorant textile.

Le chitosane permet des applications importantes dans plusieurs domaines (agriculture, santé...) en mettant à profit ses diverses propriétés spécifiques. Il peut aussi être utilisé en tant que coagulant de renfort en le mélangeant avec d'autres coagulants comme le sulfate d'aluminium pour un meilleur traitement des eaux usées textiles.

En plus, le processus ne perturbe pas le traitement biologique car le coagulant résiduel du chitosane devient un élément nutritif pour les micro-organismes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Norzita Ngadi, Nor Aida Yusoff "Treatment of Textile Wastewater using Biodegradable Flocculants of Chitosan and Extracted Pandan Leaves "Faculty of Chemical Engineering, Universiti Teknologi Malaysia, 81310 UTM Johor Bahru, Johor, Malaysia. Année 2013.
- [2] Benaïsse Asma "Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle" Université Abou Bakr Belkaid, Tlemcen - Algérie-Facultés des sciences - Département de Chimie -Master en Chimie. Année 2012.
- [3] Hedi Ben Mansour, Oualid Boughzala, Dorra Dridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira et Ridha Mosrati " Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement " Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 24, n° 3, 2011, p. 209-238. Année 2011.
- [4] Boulal Abdessalam et Bouachema Mustapha "Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation " Université des sciences et de la technologie d'ORAN MOHAMED BOUDIAF-Faculté de chimie-Département de Génie Chimique. Année 2014.
- [5] Chebli Derradji "Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique" Université Ferhat ABBAS-La faculté de technologie -Département de technologie-Doctorat en sciences. Année 2012
- [6] Alain Binette "Transformation chimiques et développement de polyligands chiraux à partir du chitosane, un polysaccharide d'origine marine" Université du QUÉBEC - Année 2008.
- [7] Colin Lafleur-Julien Fortier-Lynda Kharoune-Mourad Kharoune "Évaluation d'un procédé de coagulation-floculation au chitosane pour l'enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles "Décanat à la Recherche et au Transfert Technologique École de Technologie Supérieure (ÉTS) 1100, rue Notre-Dame Ouest Montréal (Québec) H3C 1K3-Février 2008.
- [8] Jacques Desbrières CERMAV (CNRS), BP 53,38041 Grenoble Cedex 9 "Chitine et chitosane"-Année 2002.
- [9] Elias Assaad "Étude du processus de coagulation-floculation du système montmorillonite-chitosane dans l'élimination de métaux de transition " Université du QUÉBEC à MONTRÉAL -MAÎTRISE EN CHIMIE. Année 2006.

- [10] Union des professeurs de physique et de chimie -Olivier Mignotte, Philippe Herin, Arnaud Bihan, Clarisse Randria et Yves Talneau "Dépolluer une eau avec des carapaces de crevettes? Pas si complexe..." USTL - UFR de chimie 59655 Villeneuve-d'Ascq Cedex. Année 2012.
- [11] Gidas Marie-Béatrice "Etude de la performance du chitosane comme coagulant pour enlèvement du cuivre et de la tzirbid eaux usées " Université de MONTRÉAL-Département des génies civil, géologie et des mines-Janvier 1998.
- [12] AFPP "Chitosane " -Version 1 du 26 novembre 2007.
- [13] Abdulhadi Aljawish "Fonctionnalisation enzymatique du chitosane par des composés phénoliques : évaluation des propriétés biologiques et physico-chimiques de ces nouveaux biopolymères" Université de LORRAINE (UL). Année 2013.
- [14] Ma Pei Lian " Formation et caractérisation physico-chimique des complexes ADN/Chitosane pour la thérapie génique" Université de MONTRÉAL-École polytechnique de MONTRÉAL -Année 2010.
- [15] IFREMER-AOUT 2010-v1-BIBLIOMER-[Http://www.BIBLIOMER.com/](http://www.BIBLIOMER.com/). Année 2010.
- [16] S. Achour, N. Guesbaya "Coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium de composants organiques phénoliques et de substances humiques"Laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface LARHYSS, Université de Biskra, B.P. 145, R.P., 07000, Biskra, Algérie - 2005.
- [17] Hubert Cabana "Chapitre 3 –La coagulation, la floculation et l'agitation" - Année 2011.
- [18] Randriamampianina Rova Mendrika " Contribution à des essais de floculation avec l'alun de Madagascar et de la plante moringa oleifera-Application au traitement par floculation de l'eau de surface du lac Mandrozeza Antananarivo " Université d'Antananarivo-Faculté des sciences-Département de chimie minérale et de chimie physique - Année 2007.
- [19] Dikenane Kombila " Développement d'une filière physico-chimique de traitement du lisier bovin " Université du Québec-Institut national de la recherche scientifique-Centre Eau Terre Environnement-Thèse de doctorat - Année 2013.
- [20] Rajaona Nantenaina Anjara Rotsy « Etude et mise en place d'une fontaine à eau pour l'élimination des impuretés physico-chimiques» Université d'Antananarivo-Faculté des sciences-Département de chimie minérale et de chimie physique - Année 2014.

WEBOGRAPHIE

- [21] Site EPA <http://www.epa.gov/pesticides/biopesticides/ingredients>>consulté en octobre 2015.
- [22] Safe Science Corporation www.safescience.com>consulté en octobre 2015
- [23] Dumont, M. *Les argiles*. Ressources naturelles Canada.{En ligne}
« http://www.nrcan.gc.ca/ms/cmy/contenu/2003/c1aY_f.pdf>> consulté en septembre 2015.
- [24] www.passeportsante.net/fr/> consulté en septembre 2015.
- [25] www.societechimiquedefrance.fr/prod....> consulté en septembre 2015.

Auteur : Avotraina Nomeny ANDRIANAMPOINA

Adresse : Lot IVH 134 A Mandialaza Ankadifotsy

Téléphone : +261332041547

Titre : Amélioration de coagulation-floculation de colorants textiles dans l'eau usée avec le chitosane

Nombre de pages : 51

Resumé

Cette étude porte sur l'élimination de colorants textiles par coagulation-floculation avec le chitosane. Ce mémoire se divise en deux grandes parties. La première partie présente les généralités sur le colorant textile, le chitosane-chitine et la coagulation-floculation. Le second est la partie expériences, résultats et discussions; elle traite la méthodologie utilisés pour déterminer les différents paramètres physico-chimiques influence le processus coagulation-floculation.

Le réactif YELOW-ED Everzol, le réactif RED ED3B Everzol, l'everzol Bleu C-R S/P et le Bleu HFRL ont été choisis comme modèles de colorants textiles pour la vérification de la capacité du chitosane pour le traitement les eaux usées textiles. Le chitosane est un amino polysaccharide qui peut être utilisé pour le traitement de solutions colorées par coagulation-floculation. Sa charge positive partielle, dûe à la protonation des groupements amines en solution, lui confère ainsi d'intéressantes propriétés en termes d'adsorption de composés organiques. L'efficacité de chitosane en tant que coagulant et flocculant dépend principalement de la quantité de chitosane ajoutée, du pH, des caractéristiques de l'eau, et de la concentration initiale de colorant.

L'élimination de colorants textiles peut atteindre 98% pour le pH optimum environ 6,5. La quantité optimale de chitosane est de 50 mg.L-1 pour le réactif YELOW-ED Everzol préparée avec l'eau distillée de concentration initiale $C_0=50$ mg.L-1, de 100 mg L-1 pour le réactif YELOW-ED Everzol de concentration initiale de $C_0=50$ mg.L-1 préparée avec l'eau de robinet et 150 mg.L-1 pour le réactif YELOW-ED Everzol préparée avec l'eau distillée de concentration initiale $C_0=100$ mg.L-1.

Mots clés: coagulation-floculation- coagulant-flocculant-chitosane-chitine-colorant textile-eau

Abstract

This study focuses on the optimization of coagulation-flocculation with chitosan for dye removal textile. The coagulation flocculation process is treatment that helps rid wastewater of impurities they contain through the reaction of emulsion. The yellow ED Everzol reagent, the reagent, the reagent RED ED 3B Everzol the everzolBlue CR /P and HFRL Blue were chosen as model textile dyes for the verification of the ability of chitosan to the treatment wastewater textiles. Those dyes pose hazards to human health and causes pollution when discharged into nature. Chitosan is a chitine derivative which is the most amino concentrated; It's polysaccharide biopolymer which can be used for the treatment of colored solutions by coagulation flocculant. Its partial positive charge, due to protonation of the groups solution in amines, and gives it good properties in terms of adsorption of organic compounds. Chitosan is a biodegradable product. It does not present any risk of pollution.

Experience has shown that chitosan is very effective in removing textile dyes. The effectiveness of chitosan as a coagulant and flocculant depends mainly on the added amount of chitosan, pH, the characteristics, of the water, and the concentration of dye textile dye. Elimination can reach up to 98% the optimum pH from about 6.5. The optimal quantity of chitosan is 50 mg. L-1 and 100 mg L-1 for the solution réactif YELOW –ED Everzol prepared with tap water of initial concentration $C_0 = 50$ mg.L-1.

Key words : coagulation –floculation –coagulation – flocculant –chitosan-chitine-textile dye water

ENCADRANT : Docteur Andriamanjato RAJAOARISON