

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEEN

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement



**MEMOIRE :**

*En vue de l'obtention du*

**DIPLOME DE MASTER**

*Spécialité : Chimie*

*Option : Chimie Inorganique et Environnement*

**Thème :**

**ADSORPTION DES METAUX LOURDS EN SOLUTION  
AQUEUSE PAR LA CHITINE ET LE CHITOSANE**

Présenté par :

M<sup>elle</sup> LANSARI Imane

Soutenu le : 18/06/2017 devant le jury composé de :

Présidente : M<sup>me</sup> KAID SLIMANE Nacéra      Professeur      U.A.B.B.Tlemcen

Examinatrice : M<sup>me</sup> MERGHACHE Salima      Professeur      U.A.B.B.Tlemcen

Encadreur : M<sup>r</sup> BENGUELLA Belkacem      Professeur      U.A.B.B.Tlemcen

Année Universitaire 2016-2017

## **Remerciement :**

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE) de l'Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.

Je tiens tout particulièrement à exprimer mes sincères remerciements à Mme MOKHTARI Malika, Professeur à l'université de Tlemcen et directrice du laboratoire de chimie inorganique et environnements, de m'avoir accepté au sein de son laboratoire ainsi que pour son aide, ses conseils et ses encouragements.

J'exprime ma profonde reconnaissance à celui qui a dirigé ce travail, à celui qui a été patient et m'a aidé par ses encouragements et n'a pas cessé une seconde à me donner ses conseils, et m'a offert son savoir sur un plateau en or, à Mr BENGUELLA Belkacem, qu'il accepte mes remerciements pour l'aide bien vaillante qu'il m'a fait bénéficier.

Mes vifs remerciements vont à Mme KAID SLIMANE Nacéra, Professeur à l'université de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle nous a fait en acceptant de présider le jury.

De même, je remercie Mme MERGHACHE Salima, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour avoir accepté de participer en tant que jury et pour son aide et ses conseils.

Je tiens à remercier tout particulièrement mon binôme, Mr BOUAYAD AGHA Fethallah pour son aide dont j'ai pu bénéficier au début de ce travail, mais qui, pour des raisons professionnelles a dû abandonner.

Je remercie vivement celle qui n'a cessé de m'aider tout au long du travail ; son dynamisme et sa compétence furent un soutien moral autant que scientifique, à celle qui m'a donné la force de terminer ce travail avec succès, à M<sup>elle</sup> TIZAOUI Khadidja.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude à toutes l'équipe de formation du master "LCIE" pour tout le savoir qu'ils nous ont transmis.

Mes remerciements vont également à Mr BOUZIANI Mohammed et Mme GUETTAIA Djallila pour leur disponibilité et leur aide tout au long de ce travail ; ainsi qu'à toute l'équipe de chercheurs du laboratoire LCIE pour leurs gentillesse et leur soutien.

Je suis spécialement reconnaissante envers ma famille qui a toujours été présente, et n'a cessé de m'encourager et me soutenir, en espérant que j'étais à la hauteur de leurs attentes.

# SOMMAIRE

<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	<b>IV</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>VI</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>2</b>
PARTIE I : METAUX LOURDS .....	2
<i>1.1- Définitions des métaux lourds .....</i>	2
<i>1.2- Toxicité des métaux lourds .....</i>	2
1.2.1- Effets des métaux lourds sur l'être humain.....	3
1.2.2- Effets des métaux lourds sur le milieu aquatique .....	3
<i>1.3- Le manganèse .....</i>	4
1.3.1- Généralités sur le manganèse.....	4
1.3.2- Sources du manganèse .....	4
1.3.3- Utilisations du manganèse.....	4
1.3.4- Effets du manganèse sur l'environnement.....	5
<i>1.4- Le cobalt.....</i>	5
1.4.1- Généralités sur le cobalt .....	5
1.4.2- Sources du cobalt.....	5
1.4.3- Utilisations du cobalt .....	5
1.4.5- Effets du cobalt sur l'environnement .....	5
<i>1.5- Le nickel :.....</i>	6
1.5.1- Généralités sur le nickel .....	6
1.5.2- Sources du nickel.....	6
1.5.3- Utilisations du nickel .....	6
1.5.5- Effets du nickel sur l'environnement.....	6
1.5.6- Paramètres physico-chimiques de quelques métaux lourds.....	7
PARTIE II : CHITINE ET CHITOSANE .....	8
<i>II.1- Introduction .....</i>	8
<i>II.2- Sources de la chitine et du chitosane.....</i>	8
<i>II.3- Structures chimiques de la chitine et du chitosane .....</i>	9
<i>II.4- Procédés d'extraction de la chitine et sa transformation en chitosane .....</i>	10
<i>II.5- Propriétés physico-chimiques de la chitine et du chitosane .....</i>	12
11.5.1- Degré de désacétylation (DD) .....	12
11.5.2- Solubilité.....	12
11.5.3- Viscosité .....	12
11.5.4- Poids moléculaire (PM) .....	12
<i>II.6- Applications générales de la chitine et du chitosane.....</i>	13
<i>II.7- Quelques travaux réalisés par la chitine et le chitosane dans l'eau.....</i>	13

<b>PARTIE III : ADSORPTION.....</b>	<b>14</b>
<i>III.1- Introduction .....</i>	<i>14</i>
<i>III.2- Types d'adsorption.....</i>	<i>14</i>
III.2.1- Adsorption physique (ou physisorption) .....	14
III.2.2- Adsorption chimique (ou chimisorption).....	14
<i>III.3- Mécanisme d'adsorption .....</i>	<i>15</i>
<i>III.4- Les facteurs qui influent sur l'adsorption.....</i>	<i>15</i>
III.4.1- Propriétés de l'adsorbat.....	15
III.4.2- Propriétés de l'adsorbant .....	16
<i>III.5- Cinétique d'adsorption.....</i>	<i>16</i>
<i>III.6- Thermodynamique d'adsorption .....</i>	<i>17</i>
<b>CHAPITRE II : ETUDE EXPERIMENTALE .....</b>	<b>18</b>
<i>II.1- Introduction .....</i>	<i>18</i>
<i>II.2- Spectrométrie d'absorption atomique.....</i>	<i>18</i>
II.2.1- Définition.....	19
<i>II.3- Spectroscopie d'absorption infrarouge.....</i>	<i>19</i>
<i>II.4- Adsorbants utilisés.....</i>	<i>20</i>
<i>II.5- Métaux utilisés.....</i>	<i>20</i>
<i>II.6- Techniques d'analyses .....</i>	<i>20</i>
II.6.1-Préparation des solutions métalliques .....	20
II.6.2-Test en BATCH.....	20
II.6.2.1- Cinétique d'adsorption.....	20
II.6.2.2- Effet de la concentration initiale de la solution .....	21
II.6.2.3- Effet de la température de la solution .....	21
II.6.2.4- Effet du pH initial de la solution .....	21
II.6.2.5- Etude de la sélectivité .....	22
<b>CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....</b>	<b>23</b>
<i>III.1- Cinétique d'adsorption des métaux lourds .....</i>	<i>23</i>
III.1.1-Détermination des constantes de vitesses.....	24
<i>III.2- Effet de la concentration initiale des solutions métalliques.....</i>	<i>28</i>
<i>III.3- Effet de la température.....</i>	<i>30</i>
III.3.1-Détermination des paramètres thermodynamique .....	31
III.3.2-Analyse infrarouge de la chitine et du chitosane .....	33
<i>III.4- Effet du pH initial de la solution métallique .....</i>	<i>36</i>
<i>III.5- Etude de la sélectivité .....</i>	<i>39</i>
<i>III.6- Etude des facteurs influents : Application d'un plan d'expérience.....</i>	<i>41</i>
III.6.1-Optimisation des paramètres .....	42
III.6.2-Conception de l'expérience .....	43
III.6.3- Calcul et amélioration du modèle.....	44
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>47</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>49</b>

## LISTE DES FIGURES

### Figures du chapitre I :

Figure I-1: Comparaison des structures de la chitine et du chitosane _____	9
Figure I-2: Procédés de fabrication de la chitine et du chitosane _____	10
Figure I-3: Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain _____	15

### Figures du chapitre II :

Figure II-1: Spectromètre d'adsorption atomique de type PERKIN ELMER PinAAcle 900H du laboratoire de recherche Chimie Inorganique et Environnement _____	18
--	----

### Figures du chapitre III :

Figure III-1: Cinétique d'adsorption des métaux lourds sur la chitine _____	23
Figure III-2: Cinétique d'adsorption des métaux lourds sur le chitosane _____	23
Figure III-3: Constante de vitesse du premier ordre d'adsorption des métaux par la chitine_	25
Figure III-4: Constante de vitesse du premier ordre d'adsorption des métaux par le chitosane _____	25
Figure III-5: Constante de vitesse du pseudo second ordre d'adsorption des métaux par la chitine _____	26
Figure III-6: Constante de vitesse du pseudo second ordre d'adsorption des métaux par le chitosane _____	26
Figure III-7: Constante de vitesse du second ordre d'adsorption des métaux par la chitine _	27
Figure III-8: Constante de vitesse du second ordre d'adsorption des métaux par le chitosane	27
Figure III-9: Effet de la quantité de manganèse fixée à l'équilibre en fonction de la concentration initiale de la solution métallique _____	29
Figure III-10: Effet de la quantité de cobalt fixée à l'équilibre en fonction de la concentration initiale de la solution métallique _____	29
Figure III-11: Effet de la quantité de nickel fixée à l'équilibre en fonction de la concentration initiale de la solution métallique _____	29
Figure III-12: Effet de la quantité de manganèse fixée à l'équilibre en fonction de la température _____	30
Figure III-13: Effet de la quantité de cobalt fixée à l'équilibre en fonction de la température	30
Figure III-14: Effet de la quantité de nickel fixée à l'équilibre en fonction de la température	31
Figure III-15: Enthalpie et entropie d'adsorption des métaux lourds sur la chitine _____	31
Figure III-16: Enthalpie et entropie d'adsorption des métaux lourds sur le chitosane _____	32
Figure III-17: Spectre Infrarouge de la chitine _____	33
Figure III-18: Spectre Infrarouge chitine-Cobalt _____	34
Figure III-19: Spectre Infrarouge du chitosane _____	35
Figure III-20: Spectre Infrarouge chitosane-Cobalt _____	35

## **LISTE DES FIGURES (SUITE)**

<i>Figure III-21: Effet de la quantité de manganèse fixée à l'équilibre en fonction du pH de la solution métallique</i>	<u>37</u>
<i>Figure III-22: Effet de la quantité de cobalt fixé à l'équilibre en fonction du pH de la solution métallique</i>	<u>37</u>
<i>Figure III-23: Effet de la quantité de nickel fixé à l'équilibre en fonction du pH de la solution métallique</i>	<u>38</u>
<i>Figure III-24: Evolution du pH de l'eau distillée en présence d'adsorbants</i>	<u>39</u>
<i>Figure III-25: Sélectivité d'adsorption des métaux lourds par la chitine</i>	<u>39</u>
<i>Figure III-26: Sélectivité d'adsorption des métaux lourds par le chitosane</i>	<u>41</u>

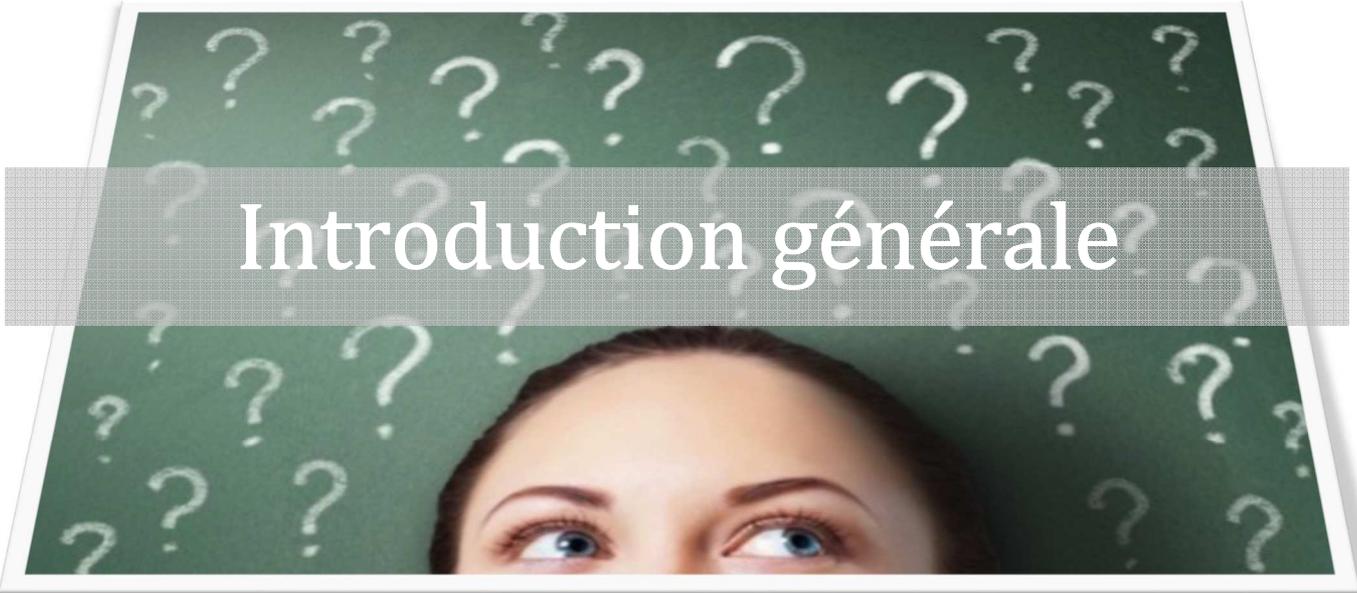
## LISTE DES TABLEAUX

### Tableaux du Chapitre I :

<i>Tableau I-1: Principaux effets indésirables et toxiques des métaux lourds</i>	<u>3</u>
<i>Tableau I-2: Valeurs limites de rejets d'effluents liquides industriels</i>	<u>4</u>
<i>Tableau I-3: Propriétés physico-chimiques de quelques métaux lourds</i>	<u>7</u>
<i>Tableau I-4: Différences entre physisorption et chimisorption</i>	<u>14</u>

### Figures du chapitre III :

<i>Tableau III-1: Valeurs des quantités de métaux fixés à l'équilibre par la chitine et le chitosane en mg/g</i>	<u>24</u>
<i>Tableau III-2: Constante de vitesse <math>K_v</math> du premier ordre</i>	<u>25</u>
<i>Tableau III-3: Constante de vitesse <math>K'</math> du pseudo second ordre</i>	<u>26</u>
<i>Tableau III-4: Constante de vitesse <math>K</math> du second ordre</i>	<u>27</u>
<i>Tableau III-5: Comparaison des quantités fixées des différents métaux à l'équilibre par la chitine et le chitosane entre l'expérience et les modèles étudiés</i>	<u>28</u>
<i>Tableau III-6: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des métaux lourds par la chitine et le chitosane</i>	<u>32</u>
<i>Tableau III-7: Valeurs de l'enthalpie libre à différentes températures</i>	<u>32</u>
<i>Tableau III-8: Principales bandes des spectres Infrarouge de la chitine et de la chitine après 180min de contact avec une solution métallique de cobalt</i>	<u>34</u>
<i>Tableau III-9: Principales bandes des spectres Infrarouge du chitosane et du chitosane après 180min de contact avec une solution métallique de cobalt</i>	<u>36</u>
<i>Tableau III-10: Paramètres physico-chimiques des trois métaux étudiés</i>	<u>40</u>
<i>Tableau III-11: Niveaux des facteurs utilisés dans la conception factorielle</i>	<u>42</u>
<i>Tableau III-12: Résultats de la conception expérimentale du couple</i>	<u>43</u>
<i>Tableau III-13: Coefficients du modèle étudié</i>	<u>44</u>
<i>Tableau III-14: Résultats du modèle étudié</i>	<u>45</u>
<i>Tableau III-15: Valeurs optimales des paramètres</i>	<u>46</u>

A photograph of a woman with dark hair and blue eyes looking upwards. The background is a green chalkboard filled with white question marks. A semi-transparent grey banner is overlaid across the middle of the image.

# Introduction générale

## **INTRODUCTION GENERALE**

Avec le développement rapide et la croissance de l'industrie, la contamination de l'eau par les métaux lourds est devenue un problème environnemental majeur, et a suscité de nombreuses inquiétudes dans la communauté internationale.

Ainsi, il est nécessaire de rechercher de nouvelles techniques efficaces afin traiter les problèmes des eaux usées. Il existe de nombreuses méthodes traditionnelles pour éliminer ces métaux de l'eau, y compris les procédés de précipitation chimique, d'échange d'ions, d'osmose inverse, de filtration membranaire, et d'évaporation qui ont fait l'objet de plusieurs études au cours des dernières années.

Cependant, l'adsorption est considérée comme l'un des procédés les plus efficaces et les plus attrayants qui est d'une efficacité d'élimination élevée par rapport à ces technologies classiques.

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

C'est dans le but de fixer ces ions métalliques sur des supports naturels peu coûteux et respectueux pour l'environnement, que notre étude a été orientée vers l'utilisation de supports issus du recyclage des rejets de produits halieutiques pour l'adsorption de ces derniers.

Ce présent manuscrit est présenté en 3 chapitres :

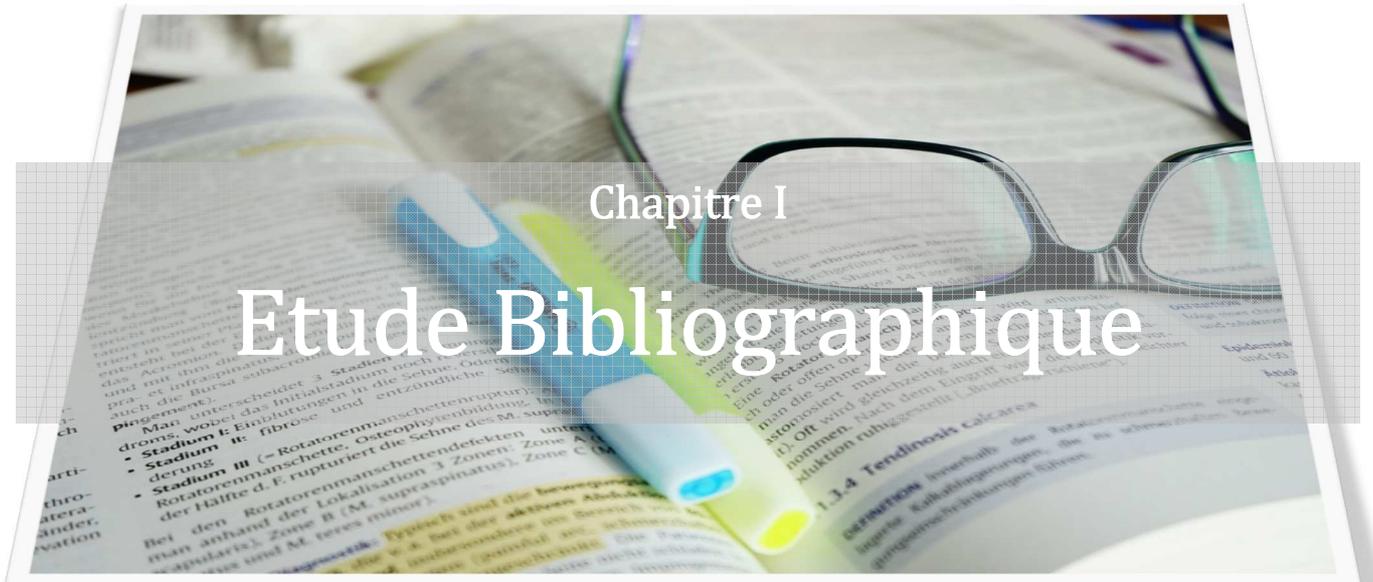
Le premier est consacré à l'étude bibliographique sur :

- Les métaux lourds, leurs sources ainsi que leurs conséquences sur l'homme et sur l'environnement ;
- Les propriétés de la chitine et du chitosane, leurs sources ainsi que les différents procédés d'obtentions et différents domaines d'utilisation ;
- Généralités sur l'adsorption, ainsi que les types et le mécanisme de ce procédé.

Le deuxième consiste à présenter les matériaux utilisés ainsi que les méthodes opératoires.

Le dernier est dédié aux résultats obtenus ainsi que leurs interprétations

Et pour clôturer le travail, une conclusion générale rassemblant les résultats de cette étude avec des propositions de quelques perspectives.



Chapitre I

# Etude Bibliographique

Man unterscheidet 3 Stadien  
- Stadium I: Entzündung der Sehne, Ödem  
- Stadium II: (= Rotatorenmanschettenruptur)  
- Stadium III (= Rotatorenmanschettenruptur)  
- Stadium IV: (= Rotatorenmanschettenruptur)  
- Stadium V: (= Rotatorenmanschettenruptur)  
- Stadium VI: (= Rotatorenmanschettenruptur)  
- Stadium VII: (= Rotatorenmanschettenruptur)  
- Stadium VIII: (= Rotatorenmanschettenruptur)  
- Stadium IX: (= Rotatorenmanschettenruptur)  
- Stadium X: (= Rotatorenmanschettenruptur)  
- Stadium XI: (= Rotatorenmanschettenruptur)  
- Stadium XII: (= Rotatorenmanschettenruptur)  
- Stadium XIII: (= Rotatorenmanschettenruptur)  
- Stadium XIV: (= Rotatorenmanschettenruptur)  
- Stadium XV: (= Rotatorenmanschettenruptur)  
- Stadium XVI: (= Rotatorenmanschettenruptur)  
- Stadium XVII: (= Rotatorenmanschettenruptur)  
- Stadium XVIII: (= Rotatorenmanschettenruptur)  
- Stadium XIX: (= Rotatorenmanschettenruptur)  
- Stadium XX: (= Rotatorenmanschettenruptur)  
- Stadium XXI: (= Rotatorenmanschettenruptur)  
- Stadium XXII: (= Rotatorenmanschettenruptur)  
- Stadium XXIII: (= Rotatorenmanschettenruptur)  
- Stadium XXIV: (= Rotatorenmanschettenruptur)  
- Stadium XXV: (= Rotatorenmanschettenruptur)  
- Stadium XXVI: (= Rotatorenmanschettenruptur)  
- Stadium XXVII: (= Rotatorenmanschettenruptur)  
- Stadium XXVIII: (= Rotatorenmanschettenruptur)  
- Stadium XXIX: (= Rotatorenmanschettenruptur)  
- Stadium XXX: (= Rotatorenmanschettenruptur)

## 1.3.4 Tendinitis calcarea

Innerhalb der Rotatorenmanschette, insbesondere im Bereich des M. supraspinatus, kommt es zu einer Kalkablagerung, die zu Schmerzen führt.

## **CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

### **PARTIE I : METAUX LOURDS**

#### **I.1- Définitions des métaux lourds :**

Les métaux lourds sont des éléments métalliques naturels, caractérisés par une densité élevée, supérieure à  $5\text{g/cm}^3$ . Ils englobent l'ensemble des métaux et métalloïdes présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement [1]. Ces derniers sont communément appelés éléments traces métalliques (ETM) puisqu'ils existent en très faible quantité.

En chimie, les métaux lourds sont définis sur la base de leurs propriétés physico-chimiques [2].

En science du sol, il est plus convenable de parler "d'éléments traces métalliques" désignant des composés minérales présents à très faible concentration [3].

En toxicologie, ils peuvent être définis comme métaux à caractère cumulatif ayant essentiellement des effets très néfastes sur les organismes vivant [4].

En nutrition et en agronomie, les métaux lourds peuvent être assimilés à des oligo-éléments indispensables à certains organismes, en particulier par leurs actions catalytiques au niveau du métabolisme [4].

D'un point de vue biologique, on en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques [5]:

- Métaux essentiels (ou oligo-éléments) : éléments indispensables à l'état de trace mais peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil (ex : Cu, Zn, **Mn**, Fe, **Ni**, **Co**, Mo) ;
- Métaux toxiques : éléments ayant un caractère polluant et des effets toxiques pour les organismes vivants même à faibles concentrations et n'ont aucun effet bénéfique (ex : Pb, Hg, Cd).

#### **I.2- Toxicité des métaux lourds :**

Les émissions des métaux lourds dans la nature sont dues aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre, zinc et pesticides) qui représentent 25%.

La toxicité des éléments métalliques dans l'environnement dépend de la forme chimique sous laquelle ils existent, ainsi que de leurs pouvoirs à former des complexes [6].

Elle est due essentiellement à leurs non dégradabilités, leurs toxicités à faibles doses, ainsi que leurs tendances à s'accumuler dans les organismes vivants, et à se concentrer le long des chaînes trophiques [7].

### **I.2.1- Effets des métaux lourds sur l'être humain [5, 8] :**

La quantité de métaux adsorbée par l'homme influe directement sur sa santé. Elle peut présenter une toxicité aiguë, ou une toxicité due à un effet cumulatif.

En effet ces éléments perturbent les équilibres et mécanismes biologiques puisqu'ils s'accumulent dans les organismes vivants, provoquant ainsi des effets toxiques et des effets indésirables mentionnés dans le tableau I-1.

**Tableau I-1: Principaux effets indésirables et toxiques des métaux lourds [9 -17]**

<b>Eléments</b>	<b>Effets indésirables et toxiques</b>
Cr	Cancérogène sous forme de Cr(VI)
Mn	<b>Cirrhose du foie, pneumonies, problèmes neurologiques</b>
Co	<b>Irritations pulmonaires, perte de poids, mutation génétique, cancer</b>
Ni	<b>Allergie de la peau, maladies respiratoires, embolie pulmonaire, problèmes cardiaques, cancérogène possible...</b>
Cu	Toxique envers les plantes et les algues à des niveaux modérés
Zn	Toxique pour les végétaux à fortes teneurs
As	Toxique, possible cancérogène
Se	Essentiel à faibles doses, toxique à doses élevées
Cd	Hypertension, dommage sur le foie
Hg	Toxicité chronique et aiguë
Pb	Cancérogène

### **I.2.2- Effets des métaux lourds sur le milieu aquatique [15, 18, 19] :**

Les effets des métaux lourds observés à des niveaux trophiques supérieurs se manifestent par un retard du développement des embryons, des malformations ainsi qu'une moins bonne croissance des adultes chez les poissons, les mollusques et les crustacés.

En outre, tout au long de la chaîne alimentaire, certains se concentrent dans les organismes vivants. Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme, comme les poissons. Cette bioaccumulation explique leurs très fortes toxicités.

C'est pour cette raison que les valeurs limites de rejets d'effluents liquides industriels ont été fixées comme il est montré dans le tableau I-2.

**Tableau I-2: Valeurs limites de rejets d'effluents liquides industriels [20] :**

Métal	Cd	Cu	Hg	Pb	Cr	Mn	Ni	Zn	Fe
Valeurs limites (mg/L)	0.2	0.5	0.01	0.5	0.5	1	0.5	3	3

### **I.3- Le manganèse :**

#### **I.3.1- Généralités sur le manganèse :**

Le manganèse est un métal assez répandu dans la nature dans divers minerais. C'est un oligo-élément indispensable à la vie, présent dans les tissus végétaux et animaux.

C'est un métal lourd, faisant partie des éléments de transition. Argenté, dur et cassant, il possède des propriétés magnétiques. Il est chimiquement réactif : il s'oxyde à l'air mais il ne réagit pas avec l'eau en conditions normales. Son électronégativité le conduit à former des liaisons ioniques avec les oxydes, les hydroxydes et les carbonates [21].

Chez l'homme, le besoin quotidien est d'environ 3 mg. Certains aliments sont très riches en manganèse (céréales, noix...).

#### **I.3.2- Sources du manganèse [22] :**

Naturelle : 0.1% de la croûte terrestre, Minerais,

Anthropique : Industries, Agriculture : épandages d'engrais et de pesticides.

#### **I.3.3- Utilisations du manganèse [10] :**

Le manganèse est largement utilisé dans :

- L'industrie du verre, la fabrication d'alliages résistants, puisqu'il résiste à la corrosion, les colorants et dans l'industrie chimique (manganates et permanganates).
- La préparation de pesticides et d'engrais, peintures et piles sèches.

### **I.3.4- Effets du manganèse sur l'environnement [23] :**

Pour les plantes, une carence en manganèse se traduit par une brûlure des extrémités des feuilles plus âgées. Une toxicité sévère peut se traduire par une plus grande quantité de taches formant des plaques.

Pour certains animaux, la dose létale est très faible, ce qui veut dire qu'ils ont peu de chance de survivre même à de faibles doses.

## **I.4- Le cobalt :**

### **I.4.1- Généralités sur le cobalt [24] :**

Le cobalt est présent dans la nature où il représente environ 0,002 % de la croûte terrestre.

C'est un métal de transition proche du fer, de couleur blanc argenté avec reflet gris lorsqu'il est pur.

Il est utilisé pour traiter l'anémie car il stimule la production des globules rouges, il est aussi présent dans la vitamine B12 et aide l'organisme à l'assimiler.

### **I.4.2-Sources du cobalt :**

Naturelle : Présence naturelle dans les sols, éruption volcanique, feu de forêt [23, 25].

Anthropique : Fumées de centrales thermiques ou incinérateurs, échappements des véhicules, activités industrielles, rejets humains [23, 26].

### **I.4.3- Utilisations du cobalt :**

Le cobalt et ses sels sont utilisés en médecine nucléaire, les émaux et les semi-conducteurs, la peinture sur verre et porcelaine ; comme séchoir pour laques, vernis et peintures et comme catalyseur pour les réactions chimiques organiques... [27, 28]

### **I.4.5- Effets du cobalt sur l'environnement :**

La concentration du cobalt dans le sol est généralement faible où est habituellement associé à d'autres métaux comme le cuivre, le nickel, le manganèse et l'arsenic et constitue un élément indispensable à de nombreux végétaux.

Suite au lessivage des sols par les eaux de pluies, ce métal peut se retrouver dans l'eau où il reste insoluble [23, 26, 29].

Dans les eaux de surfaces et souterraines, sa concentration est habituellement faible (inférieure à 10µg/L) [25].

**I.5- Le nickel :****I.5.1- Généralités sur le nickel :**

Le nickel est l'un des composants principaux du noyau terrestre, composant environ 7% [30].

C'est un métal dur, gris blanc, qui a des propriétés qui font qu'il est très souhaitable de le combiner avec d'autres métaux pour former des alliages. Il n'a pas d'odeur ou de saveurs caractéristiques [31]. Il est classé en 24<sup>ème</sup> place selon le degré d'abondance dans la nature [32], et il est le 7<sup>ème</sup> élément de transition le plus abondant [33].

**I.5.2- Sources du nickel [22] :**

Naturelle : Présence naturelle 0.8 à 0.9%, activités volcaniques, météorites, minerais.

Anthropique : Activités industrielles, rejets agricoles, engrais phosphatés, batteries de véhicules.

**I.5.3- Utilisations du nickel [31, 34] :**

- Fabrication des aciers inoxydables ainsi que le placage au nickel ;
- Le nickel est allié avec d'autres métaux pour former des alliages afin d'être utilisés pour fabriquer des articles comme les vannes et les échangeurs de chaleurs...
- Les sels de nickel sont utilisés dans différentes industries telles que l'électronique ;
- Divers complexes à base de nickel ont été utilisés avec succès comme agents anti-épileptiques, anti-convulsifs, et d'autres complexes du Ni(II) présentent une activité anti-bactérienne, anti-microbienne et anti-cancéreuse.

**I.5.5- Effets du nickel sur l'environnement [17, 35] :**

- Les sédiments et les particules du sol absorbent la part la plus importante du nickel rejetée dans l'environnement qui devient par conséquent immobile. Cependant, dans les sols acides, le nickel devient plus mobile et peut rejoindre les eaux souterraines.
- Dans les sols sableux, des concentrations élevées en nickel peuvent endommager les plantes, et dans les eaux de surface peuvent diminuer le taux de croissance des algues.
- Pour les animaux, le nickel est un aliment essentiel en petite quantité, mais peut être dangereux lorsqu'on dépasse les quantités maximales tolérées.
- Il peut provoquer différents types de cancers à différents endroits du corps, et ce, principalement chez les animaux vivants près des raffineries.

**I.5.6- Paramètres physico-chimiques de quelques métaux lourds : (Tableau I-3)***Tableau I-3: Propriétés physico-chimiques de quelques métaux lourds*

Propriétés	Manganèse	Cobalt	Nickel
Symbole	Mn	Co	Ni
Classification périodique	VIIIB	VIIIB	VIII B
Numéro atomique	25	27	28
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> à 20°C)	7.21 à 7.44	8.9	8.902
Couche externe électronique	4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>	4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>	4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>
Etat d'oxydation	II, III, IV, VI, VII	I, II, III, IV	II, III
Point de fusion (°C)	1246	1495	1455
Point d'ébullition (°C)	2061	2927	2913
Isotopes	<sup>52</sup> Mn, <sup>53</sup> Mn, <sup>54</sup> Mn, <sup>55</sup> Mn	<sup>56</sup> Co, <sup>57</sup> Co, <sup>58</sup> Co, <sup>59</sup> Co, <sup>60</sup> Co	<sup>56</sup> Ni, <sup>58</sup> Ni, <sup>59</sup> Ni, <sup>60</sup> Ni, <sup>61</sup> Ni, <sup>62</sup> Ni, <sup>63</sup> Ni, <sup>64</sup> Ni

## **PARTIE II : CHITINE ET CHITOSANE**

### **II.1- Introduction :**

La chitine et le chitosane ont été découverts au 18<sup>ème</sup> siècle [16, 36].

Entre 1930 et 1940, ces deux polymères ont suscités beaucoup d'intérêt dans le monde oriental, principalement pour l'application dans le domaine médical et la purification de l'eau [37].

Et depuis 1970, la production industrielle et divers utilisations de ces deux polymères sont en constante augmentation, en particulier dans le cadre de protection de l'environnement du fait de leurs abondances et leurs propriétés intéressantes [38, 39].

La chitine et le chitosane possèdent plusieurs propriétés excellentes comme la biodégradabilité, la non toxicité, les propriétés antimicrobiennes. Par conséquent ils ont été largement étudiés pour la filtration de l'eau et de l'air, l'ingénierie de l'eau...[40, 41]

### **II.2- Sources de la chitine et du chitosane :**

Provenant du mot grec "kitos", la chitine est le polysaccharide le plus abondant dans la nature après la cellulose [37]. Elle est présente principalement dans les coquilles de mollusques, dans les cuticules des insectes et dans les carapaces des crustacés. Associé à des protéines, elle contribue à la cohésion des différentes couches qui constituent les coquilles des mollusques ou les carapaces des arthropodes [37].

Ce polymère se trouve également dans la paroi de la plupart des champignons et dans certaines algues chlorophycées, levures et bactéries. En plus de son rôle dans le maintien de la rigidité de la cellule, il contribue au contrôle de la pression osmotique.

Bien que les sources potentielles de la chitine soient nombreuses, sa principale source exploitée commercialement demeure les carapaces d'invertébrés marins qui sont des sous-produits de la transformation alimentaire des crustacés [42]. Pour les industries, c'est une forme de revalorisation de la biomasse.

La chitine commerciale est souvent isolée des déchets de fruits de mer comprenant les coquilles de crevettes et de crabes, d'écrevisses et de calamars.

Elle est polymorphique, présentant trois formes cristallines différentes :  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$ .

La chitine  $\alpha$  est la forme la plus abondante du polysaccharide, largement distribuée dans les carapaces de crabes et crevettes ainsi que dans les parois cellulaires des champignons.

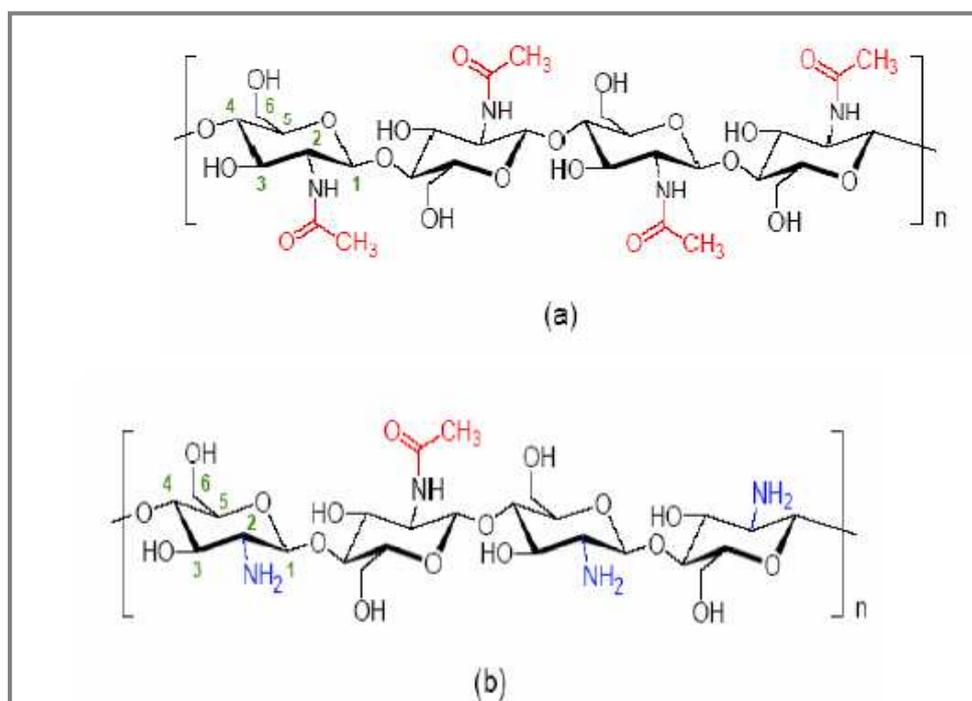
La chitine  $\beta$  est une forme moins abondante, présente chez un nombre limité d'espèces d'animaux et certaines diatomées. Enfin la troisième forme, la chitine  $\gamma$  qui n'apparaît qu'in vitro à la suite de certains traitements chimiques [43].

Etant un dérivé désacétylé de la chitine dans des conditions alcalines, le chitosane est une substance peu répandue dans la nature. Il est présent uniquement dans les parois cellulaires de certains micro-organismes fongiques (champignons zygomycètes) et dans le mycélium, la paroi de certains algues vertes et de façon temporaire, dans la carapace d'arthropodes lors de leurs mue [42]. Ce qui explique qu'il n'y a pas de source primaire exploitable. Néanmoins, la principale source du chitosane demeure la chitine que l'on traite chimiquement par hydrolyse basique.

### **II.3- Structures chimiques de la chitine et du chitosane :**

La chitine est un polysaccharide linéaire formé d'unités de N-acétyl-glucosamines liées entre elles par des liens glycosidiques de type  $\beta$  (1- 4) tandis que le chitosane est un enchainement de monomères  $\beta$ -D-glucosamine reliés par une liaison glycosidique (1- 4) (figure I-1) [42].

Le chitosane est obtenu par désacétylation (totale ou partielle) de la chitine et peut être décrit comme étant un copolymère composé d'unités D-glucosamine et N-acétylglucosamine.



**Figure I-1: Comparaison des structures de la chitine (a) et du chitosane (b) [37]**

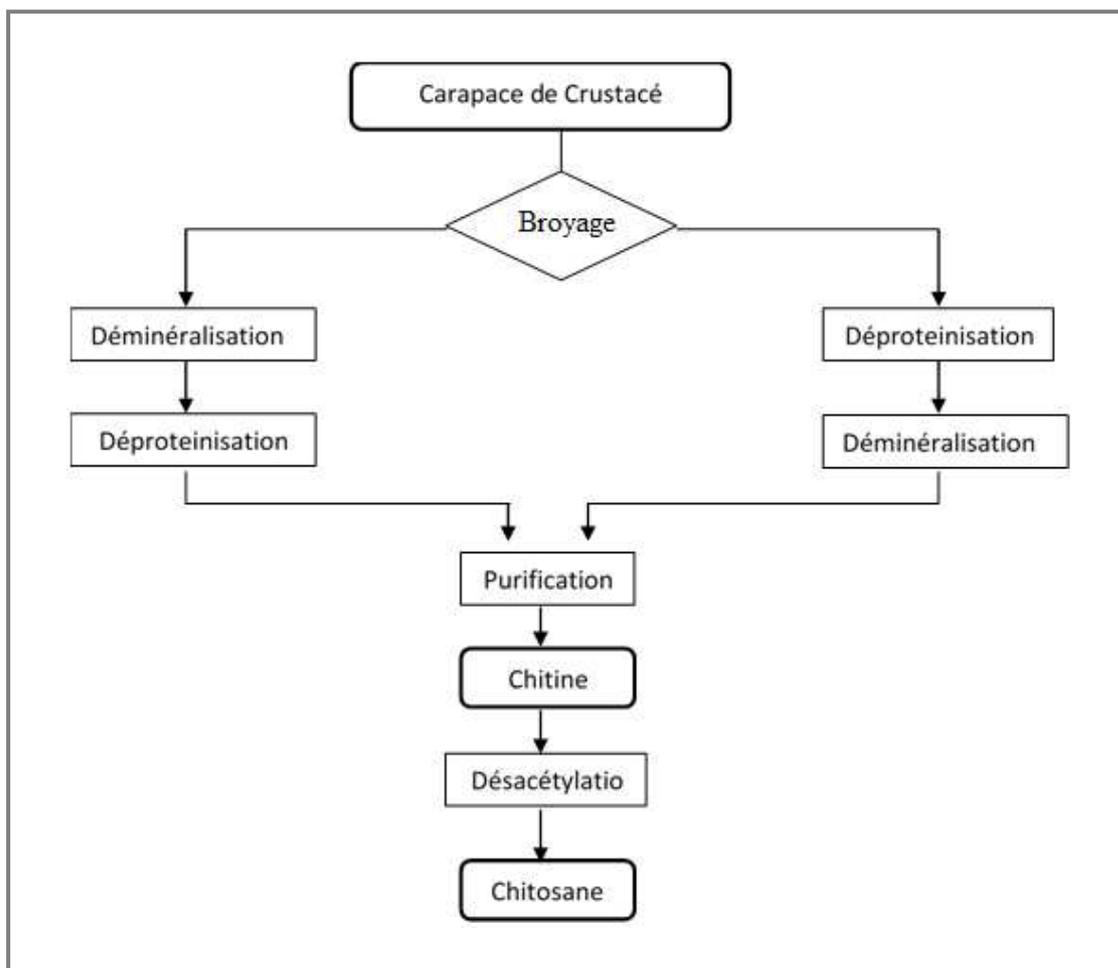
Cependant aucun des deux polymères ne représente une structure chimique unique, puisqu'il n'y a pas vraiment de frontière structurale fixe entre les deux composés.

Il s'agit plutôt d'un ensemble de différents copolymères d'unité N-acétyl-Dglucosamine et d'unité D-glucosamine, où le chitosane se distingue par la solubilité en solution aqueuse d'acide dilué.

La présence de groupements amines et des groupements acétamides caractérisent les structures chimiques de la chitine et du chitosane et la présence de plusieurs fonctions hydroxyles confèrent un fort caractère hydrophile notamment au chitosane. Ces deux biopolymères sont également caractérisés par la longueur de leurs chaînes moléculaires ou leurs masses moléculaires.

#### **II.4- Procédés d'extraction de la chitine et sa transformation en chitosane :**

De nombreuses méthodes ont été développées afin de préparer la chitine à partir des exosquelettes. De manière générale, elles consistent à éliminer les éléments minéraux (démminéralisation), les protéines (déprotéinisation) et la couleur (blanchiment) (figure I-2) [44, 45].



**Figure I-2: Procédés de fabrication de la chitine et du chitosane [37]**

Une fois que les carapaces sont lavées, imputées de leurs pattes puis séchées et broyées, la masse obtenue pourra être utilisée comme suit [16, 36, 46]:

**a) La déminéralisation :**

C'est une étape de traitement de la carapace qui consiste à éliminer la matière minérale liée à la chitine par hydrolyse acide. Les acides les plus fréquemment utilisés sont l'acide chlorhydrique et l'acide formique.

**b) Déprotéinisation :**

A l'état naturel, on retrouve la chitine sous la forme de chitinoprotéine.

Dans cette étape, les protéines liées à la chitine sont éliminées par hydrolyse basique. Ce traitement peut se faire en utilisant des solutions à base de NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, CaSO<sub>3</sub> ou Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

**c) Décoloration, blanchiment ou blanchissement :**

C'est une étape qui comporte à éliminer les pigments qui sont liés à la chitine. En effet, le pigment dans les carapaces de crustacées forme un complexe avec la chitine.

Destinée aux applications industrielles, la chitine doit être décolorée. Le blanchiment est un processus souhaitable, souvent réalisé par un traitement avec des agents oxydants (KMnO<sub>4</sub>, NaOCl, SO<sub>2</sub>, NaHSO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Ce traitement ne doit pas avoir un effet sur les propriétés physico-chimiques de la chitine et du chitosane.

**d) Désacétylation de la chitine :**

Les étapes précédentes débarrassent la chitine de ces impuretés ; et enfin, la masse obtenue peut être utilisée comme matière première pour l'obtention du chitosane qui se fait par hydrolyse basique de la chitine.

L'extraction de la chitine est aujourd'hui facilement réalisable. Toutefois, l'étape la plus délicate reste la désacétylation. Elle nécessite la substitution des groupements acétyles pour aboutir au chitosane, ce qui peut réduire la longueur de la chaîne du polymère.

Une fois que la désacétylation des groupements amines a atteint plus de 70%, on peut dire qu'on a obtenu la chitosane qui pourra être soluble en milieu acide (à pH 6.5) contrairement à la chitine qui est insoluble. En effet c'est le degré de désacétylation qui distingue la chitine du chitosane.

## **II.5- Propriétés physico-chimiques de la chitine et du chitosane :**

### **II.5.1- Degré de désacétylation (DD) :**

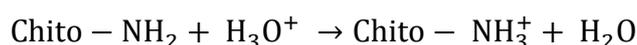
La chitine et le chitosane sont principalement caractérisés par leurs degrés de désacétylation qui est très important et qui représente la proportion d'unité amine-D-glucosamine par rapport au nombre total d'unités glycosidiques [16]. C'est le pourcentage molaire de l'élimination des groupements N-acétyl. Ce paramètre influe sur toutes les propriétés physico-chimiques (masse moléculaire en poids, viscosité, solubilité...) et apparaît donc comme le plus important.

La détermination du DD est l'une des analyses de routine lors de l'extraction de la chitine et la préparation du chitosane. Plusieurs méthodes sont proposées à savoir, le titrage potentiométrique (ou volumétrique), la spectrométrie infrarouge (IR), la spectrométrie ultraviolet visible (UV-VIS), l'analyse élémentaire, et la résonance magnétique nucléaire (RMN) [47].

### **II.5.2- Solubilité :**

La chitine est insoluble dans l'eau et ainsi que dans la plupart des solvants (acides et bases). Par contre, elle se décompose par chauffage (vers 250°C) mais sans se fondre. Elle est soluble dans un mélange de diméthylacétamide/chlorure de lithium [42].

Le chitosane compte à lui, est soluble dans un milieu aqueux d'acide dilué grâce à la protonation de ces fonctions amines selon l'équilibre [16]:



Sa solubilité dépend de son degré de désacétylation.

### **II.5.3- Viscosité :**

La viscosité du chitosane dépend essentiellement de sa concentration, son poids moléculaire, de sa température ainsi que de son DD. En effet, plus il est désacétylé plus il y'a des groupements amines libre et plus il est soluble et plus sa viscosité est importante [48].

### **II.5.4- Poids moléculaire (PM) :**

Etant une caractéristique très importante, le poids moléculaire dépend de la masse du monomère ainsi que du nombre de monomère que constitue un polymère.

Il peut être déterminé par la relation de Mark-HouwinkSakurada [49]:

$$[\eta] = K. (\text{PM})^a$$

Avec :

[ $\eta$ ] : viscosité intrinsèque ;

PM : poids moléculaire ;

a et k : constantes dépendants du système solvant soluté et de sa température.

## **II.6- Applications générales de la chitine et du chitosane [46] :**

La chitine et le chitosane sont largement utilisés dans plusieurs domaines allant du pharmaceutique au alimentaire grâce à leurs caractéristiques et propriétés excellentes.

- Agriculture : Protection des plantes ; augmentation des rendements de récolte...
- Technologie biomédicale : Augmentation de la coagulation du sang ; croissance des tissus ; Peau artificielle...
- Pharmaceutique : Produits dermatologiques (traitement de l'acné) ...
- Cosmétique : Laque pour cheveux ; corps ; shampooing ; crèmes hydratantes...
- Alimentaire : Agent de conservation ; stabilisateur ; additives alimentaires pour les animaux...
- Traitement des eaux : Purification de l'eau (chélation des métaux), pouvoir séquestrant (métaux lourds, colorant...) ; diminution de la DCO (demande chimique en oxygène) et de la turbidité...

## **II.7- Quelques travaux réalisés par la chitine et le chitosane dans l'eau :**

- Etude cinétique de la fixation des métaux lourds en solution sur la chitine [50] ;
- Etude de la fixation d'un colorant sur la chitine [51, 52] ;
- Etude de l'équilibre de biosorption de quelques métaux lourds par la chitine [53] ;
- Elimination des métaux lourds [54, 55] ;
- Elimination du bleu indigo toxique avec des biomatériaux intégrés de carboxyméthyl cellulose sodique et de chitosane [56] ;
- Adsorption du phénol, du p-chlorophénol et du p-nitrophénol sur le chitosane fonctionnel [57] ;
- Elimination des contaminants pharmaceutiques par le chitosane modifié [58] ;
- Purification des eaux domestiques chargées de colorants capillaires par photocatalyse solaire à l'aide de fibres textiles revêtues de TiO<sub>2</sub> couplées à la floculation avec le chitosane [59] ;
- Synthèse de chitine incorporée dans un métal pour la récupération d'huile d'émulsion en utilisant l'adsorption [60] ;

## **PARTIE III : ADSORPTION**

### **III.1- Introduction :**

L'adsorption est un phénomène physico-chimique d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide ; c'est-à-dire entre l'adsorbat (soluté) et l'adsorbant (solide). C'est une opération physique de séparation des mélanges qui permet l'élimination d'une substance par une autre de la phase dans laquelle elle se trouve [61].

Qualitativement l'adsorption est définie comme le passage d'espèce chimique d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Il s'agit donc du passage de l'état dissout à l'état adsorbé. Le processus inverse est la désorption [16].

### **III.2- Types d'adsorption :**

On peut distinguer deux types d'adsorption :

#### **III.2.1- Adsorption physique (ou physisorption) :**

L'adsorption physique ou de "Van Der Waals" est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attractions entre les molécules du solide et celle de la substance adsorbée [61].

Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température [62].

#### **III.2.2- Adsorption chimique (ou chimisorption) :**

L'adsorption chimique ou adsorption activée résulte d'une interaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle génère de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par des températures élevée [63].

**Tableau I-4: Différences entre physisorption et chimisorption [64]**

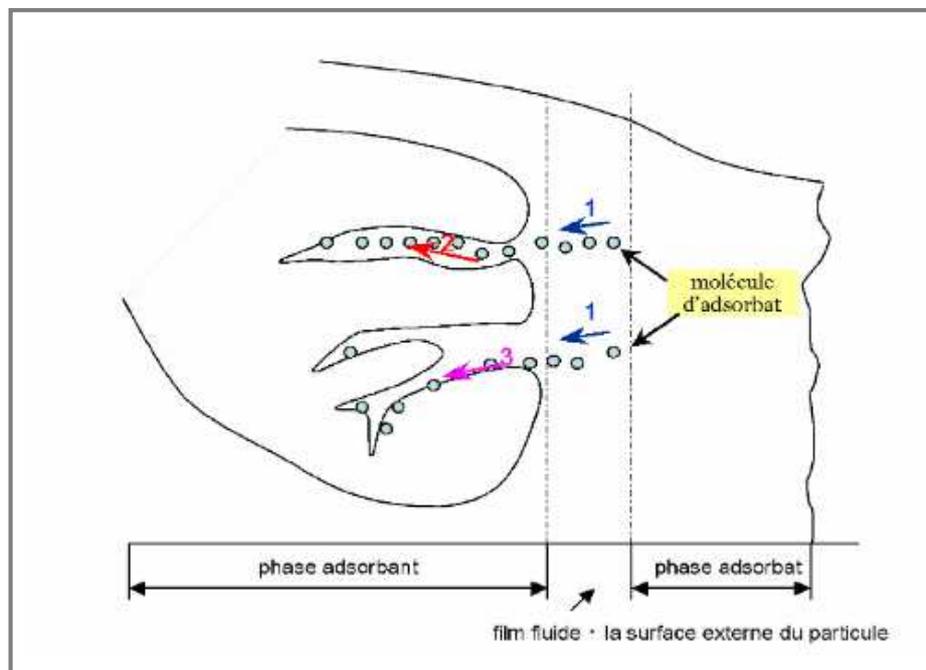
<b>Adsorption physique</b>	<b>Adsorption chimique</b>
Equilibre rapide dans l'établissement entre la phase adsorbée et le milieu	Equilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu adsorbant.
Chaleur d'adsorption faible de l'ordre de 40KJ/mole.	Chaleur d'adsorption comparable aux chaleurs de réactions chimiques (de 50 à 200KJ/mole).
Réversibilité relativement facile	Irréversible

### **III.3- Mécanisme d'adsorption :**

Le processus d'adsorption se déroule en 3 étapes (**Figure I-3**) [61]:

- 1- Diffusion externe : Transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant
- 2- Diffusion interne : Les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.
- 3- Diffusion de surface : Fixation des molécules sur la surface des pores.

Ainsi l'étape de l'adsorption proprement dite pourra s'effectuer.



**Figure I-3: Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain [48]**

### **III.4- Les facteurs qui influent sur l'adsorption [2] :**

#### **III.4.1- Propriétés de l'adsorbat :**

Le taux d'adsorption augmente lorsqu'on a une diminution de la polarité, de la solubilité ainsi que de la dissociation et lorsqu'on a une augmentation de la concentration de l'adsorbat et de la température puisque : l'adsorption chimique est endothermique, le taux est donc plus élevé à haute température (cependant, l'adsorption physique est exothermique).

**III.4.2- Propriétés de l'adsorbant :**

Afin de déterminer si un contaminant sera adsorbé et selon quel ordre de grandeur, les propriétés de l'adsorbant tel que la surface spécifique, la distribution des tailles des pores, la nature physico-chimique de la surface ainsi que le milieu doivent être considérées.

**III.5- Cinétique d'adsorption :**

L'étude de la cinétique d'adsorption conduit à la détermination de la capacité de fixation ( $q_t$ ) en fonction du temps (eq 1). L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbé et la constante de vitesse peut être déduite à partir du modèle établi par Lagergren [65].

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \cdot V \quad (1)$$

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

$$\log \frac{(q_e - q_t)}{q_e} = -\frac{K_v t}{2,3} \quad (2)$$

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

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{2K'q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

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

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + Kt \quad (4)$$

Avec :

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

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

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

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

$V$ : volume de l'adsorbé (L)

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

$t$ : temps de contact (min)

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

### **III.6- Thermodynamique d'adsorption :**

Tout phénomène d'adsorption est accompagné par un échange thermique [66] exothermique (si  $\Delta H < 0$ ) ou endothermique (si  $\Delta H > 0$ ). Le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption est la chaleur de l'adsorption  $\Delta H$  qui est donnée par la relation de Gibbs Helmotz [67] :

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (5)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (6)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (7)$$

Avec :

$$K_c = \frac{C_e}{(C_0 - C_e)} \quad (8)$$

Où :

$K_c$  : Constante d'équilibre

$\Delta G$  : l'enthalpie libre (joule/mole)

$\Delta H$  : L'enthalpie (joule/mole)

$\Delta S$  : L'entropie (joule/mole.K)

T : Température absolue (K)

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbat

$C_e$  : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat

R : constante des gaz parfaits (8.314 Joule/mole K)

Actuellement, l'adsorption est reconnue comme une méthode efficace pour le traitement des eaux usées chargées en métaux lourds. Le procédé d'adsorption offre une grande facilité dans la conception et l'exploitation et dans de nombreux cas, produit des effluents de haute qualité. En outre, puisque l'adsorption est parfois réversible, les adsorbants peuvent être régénérés par les procédés de désorption approprié [16].



Chapitre II

# Etude Expérimentale

## **CHAPITRE II : ETUDE EXPERIMENTALE**

### **II.1- Introduction :**

Dans ce chapitre, nous allons présenter les techniques d'analyse ainsi que les différents protocoles expérimentaux utilisés pour la réalisation de notre travail qui consiste à l'adsorption des métaux lourds dans une solution aqueuse en utilisant deux adsorbants différents (la chitine et le chitosane).

### **II.2- Spectrométrie d'absorption atomique :**

Le spectrophotomètre utilisé est le plus répandu avec atomisation en flamme air acétylène de température égale à 2300°C environ et est de type PERKIN ELMER PinAAcle 900H. Il permet de réaliser le dosage de nombreux éléments [68].

C'est une méthode universelle très sélective qui permet d'analyser très rapidement et avec précision des volumes très faibles d'échantillons métalliques [2].



**Figure II-1: Spectromètre d'absorption atomique de type PERKIN ELMER PinAAcle 900H du laboratoire de recherche Chimie Inorganique et Environnement**

**II.2.1- Définition :**

La spectrométrie d'adsorption atomique est une méthode d'analyse quantitative très sensible qui permet de doser essentiellement les métaux en solution et convient beaucoup mieux à la détermination des éléments à l'état de trace [69].

Cette technique est connue depuis des siècles. Elle est basée sur le principe que les atomes libres peuvent absorber la lumière d'une longueur d'onde spécifique afin de se mettre à un état excité [2].

L'analyse par spectrométrie d'adsorption atomique utilise la loi de Beer Lamber (eq 9) selon laquelle l'absorbance est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser.

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (9)$$

Avec :

$I_0$  : Intensité du faisceau incident,

$I$  : Intensité du faisceau émergeant de la solution,

$\varepsilon$  : Coefficient d'extinction molaire (l /mole.cm),

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

$C$  : Concentration de la solution à analyser.

**II.3- Spectroscopie d'absorption infrarouge :**

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique d'analyse fonctionnelle qui est basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons [70].

Le principe de l'analyse consiste à introduire une quantité d'échantillon à analyser dans l'appareil à infrarouge qui émet par la suite des radiations qui traverse l'échantillon en balayant automatiquement une gamme de fréquence et donne un graphique du pourcentage de radiations transmises en fonction des nombres d'ondes.

Les échantillons sont préparés sous forme de pastille en mélangeant 0,0020g de produit à analyser dans 0,2g de KBr tous deux en poudre. Le bromure de potassium ne présente aucune bande d'adsorption, toutes les bandes enregistrées sont donc propre au composé étudié.

#### **II.4- Adsorbants utilisés :**

Les adsorbants utilisés dans notre travail sont :

- La chitine :  $C_8H_{13}NO_5$  (SIGMA)
- Le chitosane : extrait par désacétylation de la chitine (ALDRICH).

#### **II.5- Métaux utilisés :**

Pour la réalisation de notre travail nous avons choisis les métaux lourds suivants :

- Le manganèse :  $MnN_2O_6$  [ALDRICH CHEMISTRY]
- Le nickel :  $N_2NiO_6.6H_2O$  [SIGMA-ALDRICH]
- Le cobalt :  $CoN_2O_6.6H_2O$  [SIGMA-ALDRICH]

#### **II.6- Techniques d'analyses :**

##### **II.6.1-Préparation des solutions métalliques :**

Les solutions métalliques de Manganèse, Nickel et de Cobalt sont préparées respectivement à partir du  $Mn_2O_6$ ,  $N_2NiO_6.6H_2O$  et du  $CoN_2O_6.6H_2O$  à raison de 100ppm chacune.

##### **II.6.2-Test en BATCH :**

Largement utilisés dans le domaine des sols pollués grâce à leurs facilités de mise en œuvre et leurs cout relativement faible, les tests en batch étaient essentiellement conçus pour déterminer certains paramètres physico chimiques du sol et sont généralement destinés à l'étude de la cinétique du mouvement ainsi qu'à étudier les isothermes d'adsorption et de désorption [2].

Le principe de cette méthode est de mettre une phase solide en contact avec une phase liquide sous agitation pendant un temps suffisant permettant d'atteindre l'équilibre.

Ces tests en batch sont aussi utilisés dans l'évaluation de l'influence spécifiques de certains facteurs comme le pH, la température ainsi que la concentration initiale... [68]

##### **II.6.2.1- Cinétique d'adsorption :**

Afin d'effectuer l'étude de la cinétique d'adsorption des trois métaux lourds à savoir le manganèse, le nickel ainsi que le cobalt dans différentes solutions sur la chitine et le chitosane à température ambiante, un volume de 0,3 litres de solution métallique à la concentration de 100 mg/L (ppm) est mis en contact à  $t = 0$  min avec 1g d'adsorbant dans un bécher de 0,6 litres, et ce dans un intervalle de temps allant de 0 jusqu'à 180min.

Un agitateur magnétique permet d'assurer un bon contact des mélanges et une grande homogénéisation de la solution avec une vitesse d'agitation moyenne.

La quantité du métal adsorbée est déterminée par la relation suivante :

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \cdot V \quad (1)$$

Avec :

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

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

$C_t$ : Concentrations du métal à un temps  $t$  (mg/L)

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

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

#### **II.6.2.2- Effet de la concentration initiale de la solution :**

L'influence de la concentration initiale en solutions métallique a été effectuée en mettant en contact à  $t = 0$ min, 0,3 litres de solution de différentes concentrations allant de 30 mg/L jusqu'à 500 mg/L dans un bécher de 0,6 litres avec 1g de support tout en maintenant une agitation moyenne à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 180min.

#### **II.6.2.3- Effet de la température de la solution :**

Dans le but d'évaluer l'effet de la température sur l'adsorption des trois métaux lourds, une quantité de 0,3 litres de solution métallique à différentes températures allant de 10°C à 50°C a été mise en contact avec 1g de support dans un bécher de 0,6 litres pendant 180min tout en maintenant la température constante et une agitation moyenne tout au long de l'expérience.

#### **II.6.2.4- Effet du pH initial de la solution :**

Afin d'évaluer l'effet du pH initial sur l'efficacité de l'adsorption et pour éviter l'hydrolyse et la précipitation des métaux, l'adsorption des trois métaux sur la chitine et le chitosane a été réalisée à des pH acides à légèrement alcalins (de 2 à 8) et ce en mettant en contact 0,3 litres de solution métallique de 100 mg/L avec 1g de support dans un bécher de 0,6 litres pendant 180min tout en maintenant une agitation moyenne.

A l'équilibre, le pH final est prélevé afin de déceler un éventuel changement du pouvoir tampon de l'adsorbant en présence de ces métaux.

La concentration résiduelle en ion métallique est à son tour mesuré par spectroscopie d'adsorption atomique pour chaque échantillon.

#### **II.6.2.5- Etude de la sélectivité :**

Afin de déterminer l'affinité des deux adsorbants vis-à-vis des trois métaux étudiés séparément précédemment, nous avons mélangé les trois solutions métalliques de 100ppm à raison de 0,1L chacune dans un bécher de 0,6L avec 1g d'adsorbant et ce, dans un intervalle de temps allant de 0 à 180min tout en maintenant une agitation moyenne tout au long de l'expérience.



Chapitre III

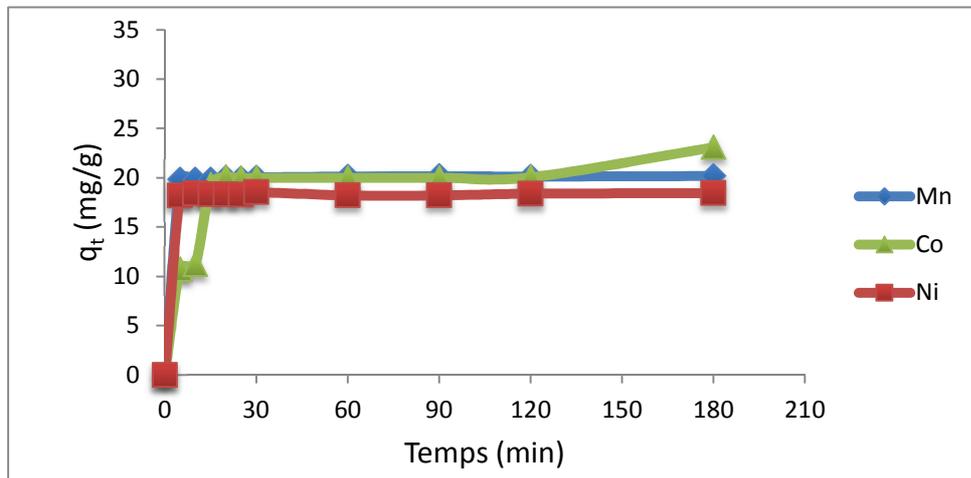
# Résultats et Discussions

## CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

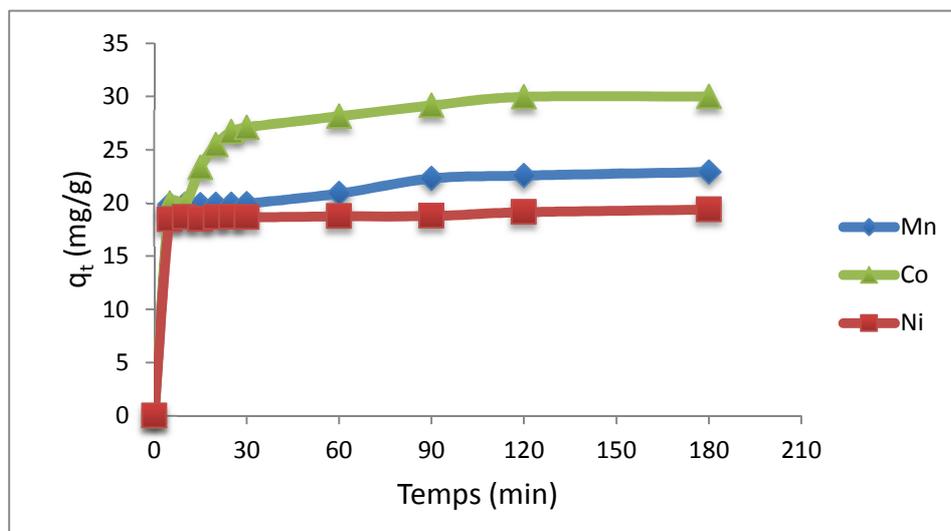
### III.1- Cinétique d'adsorption des métaux lourds :

La **Figure III-1** et la **Figure III-2** représentent l'évolution des quantités de métaux adsorbés en fonction du temps de contact des deux supports à savoir la chitine et le chitosane avec les solutions métalliques contenant le manganèse, le nickel ainsi que le cobalt.

On remarque que les cinétiques d'adsorption présentent les mêmes allures caractérisées par une forte adsorption des différents métaux par les deux adsorbants dès les premières minutes de contacts des solutions métalliques avec la chitine et le chitosane, suivi d'une augmentation relativement lente jusqu'à atteindre l'état d'équilibre.



**Figure III-1: Cinétique d'adsorption des métaux lourds sur la chitine**



**Figure III-2: Cinétique d'adsorption des métaux lourds sur le chitosane**

L'évolution rapide de la courbe pendant les premières minutes d'adsorption, peut être expliquée par le fait qu'au début d'adsorption il y'a plus de site actifs disponible à la surface des adsorbants qu'après un certain temps de contact.

A l'état d'équilibre la chitine et le chitosane fixent d'avantage de cobalt que de manganèse, qui à son tour, est mieux adsorbé que le nickel.

Le temps d'équilibre d'adsorption des métaux lourds par la chitine et le chitosane est le même et est de 180 min.

Les résultats obtenus concernant les quantités fixées à l'équilibre en mg/g sont résumés dans le **Tableau III-1** :

**Tableau III-1: Valeurs des quantités de métaux fixés à l'équilibre par la chitine et le chitosane en mg/g**

Métal	Chitine	Chitosane
Cobalt	23.09	30
Manganèse	20.19	22.91
Nickel	18.45	19.38

Nous remarquons d'après le **Tableau III-1** que les quantités adsorbées des métaux étudiés par le chitosane sont supérieures à celle par la chitine.

### **III.1.1-Détermination des constantes de vitesses :**

Les constantes de vitesses d'adsorption des différents métaux lourds sur la chitine et le chitosane sont déterminées graphiquement comme suit :

- 1<sup>er</sup> ordre :  $\log (q_e - q_t)/q_e = f(t)$  pour la détermination de  $K_v$  ;
- Pseudo 2<sup>ème</sup> ordre :  $t/q_t = f(t)$  pour la détermination de  $K'$  ;
- 2<sup>ème</sup> ordre :  $1/(q_e - q_t) = f(t)$  pour la détermination de  $K$ .

Les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure III-3** jusqu'à la **Figure III-8** pour le premier ordre, pseudo second ordre ainsi que le second ordre respectivement.

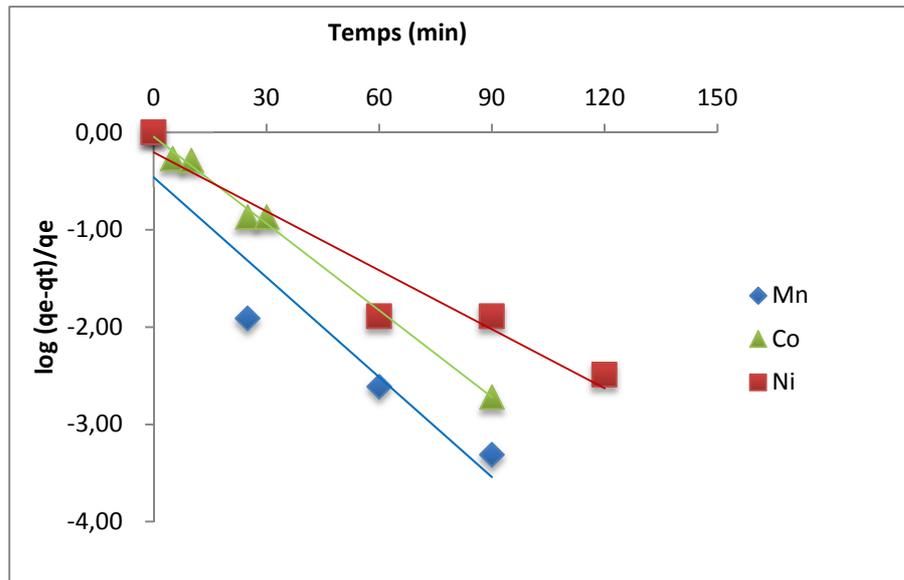


Figure III-3: Constante de vitesse du premier ordre d'adsorption des métaux par la chitine

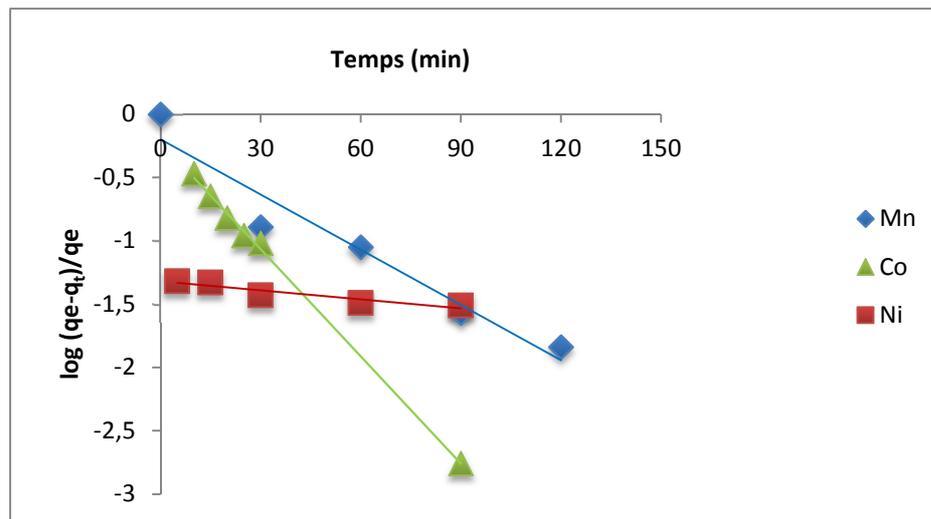


Figure III-4: Constante de vitesse du premier ordre d'adsorption des métaux par le chitosane

Tableau III-2: Constante de vitesse  $K_v$  du premier ordre

Métal	Chitine		Chitosane	
	$R^2$	$K_v$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$K_v$ ( $\text{min}^{-1}$ )
Mn	0,95	$78,66 \cdot 10^{-3}$	0,97	$33,42 \cdot 10^{-3}$
Co	0,98	$68,31 \cdot 10^{-3}$	0,98	$64,86 \cdot 10^{-3}$
Ni	0,96	$46,46 \cdot 10^{-3}$	0,94	$5,47 \cdot 10^{-3}$

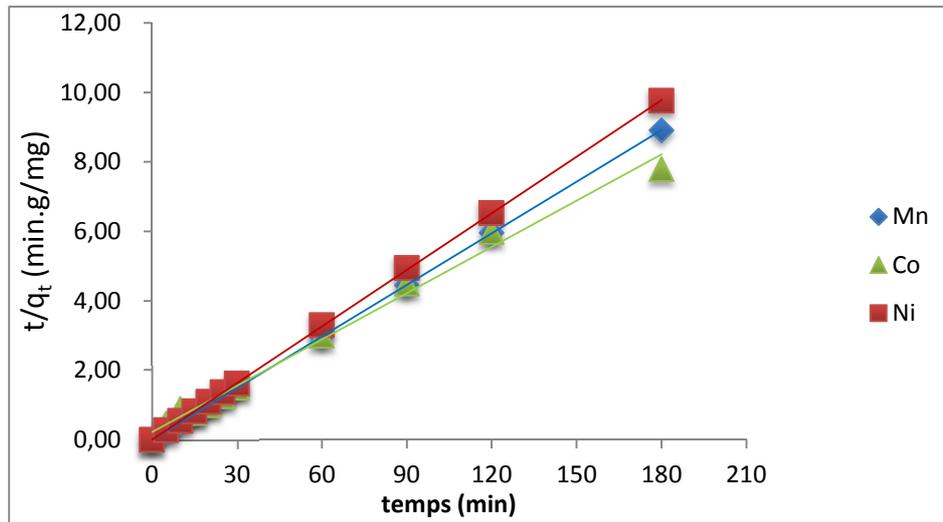


Figure III-5: Constante de vitesse du pseudo second ordre d'adsorption des métaux par la chitine

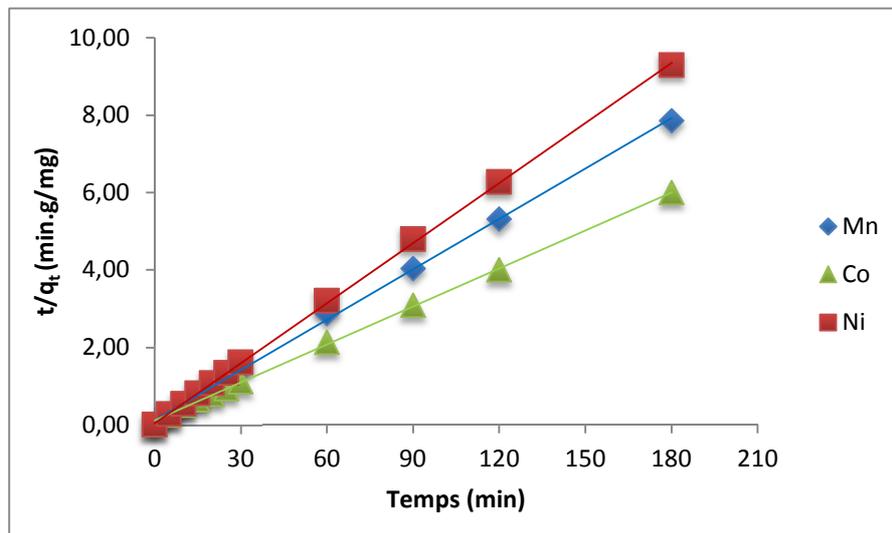


Figure III-6: Constante de vitesse du pseudo second ordre d'adsorption des métaux par le chitosane

Tableau III-3: Constante de vitesse  $K'$  du pseudo second ordre

Métal	Chitine			chitosane		
	$q_e$ (mg/g)	$K'$ ( $\text{min}^{-1} \cdot \text{g}/\text{mg}$ )	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$K'$ ( $\text{min}^{-1} \cdot \text{g}/\text{mg}$ )	$R^2$
Mn	20,20	$13,57 \cdot 10^{-2}$	1	23,04	$81,23 \cdot 10^{-4}$	0,99
Co	22,53	$4,29 \cdot 10^{-4}$	0,99	30,53	$4,65 \cdot 10^{-3}$	0,99
Ni	18,41	$18,30 \cdot 10^{-2}$	0,99	19,31	$32,79 \cdot 10^{-2}$	0,99

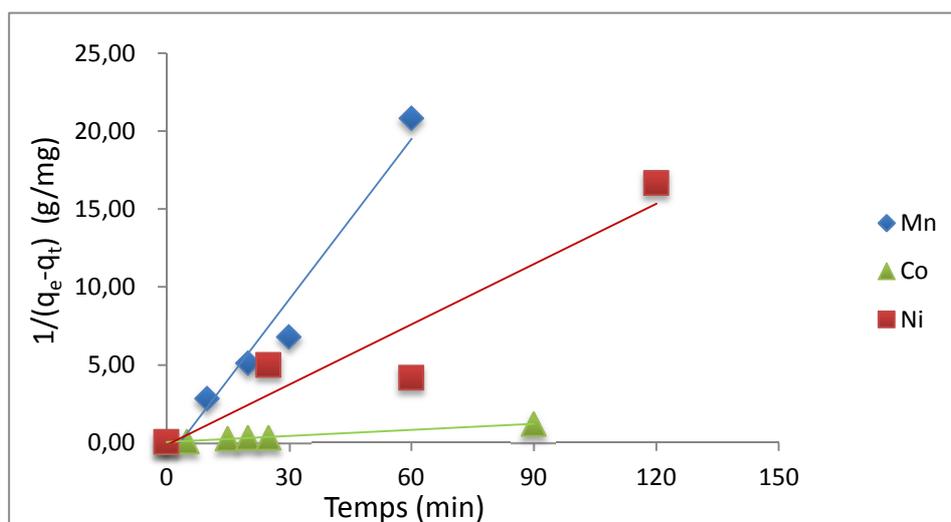


Figure III-7: Constante de vitesse du second ordre d'adsorption des métaux par la chitine

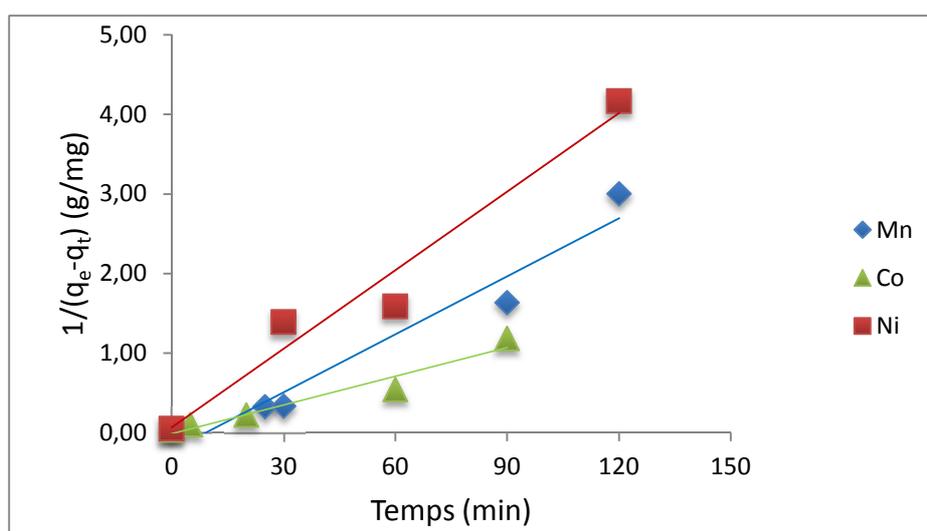


Figure III-8: Constante de vitesse du second ordre d'adsorption des métaux par le chitosane

Tableau III-4: Constante de vitesse K du second ordre

Métal	chitine			Chitosane		
	q <sub>e</sub> (mg/g)	K (min <sup>-1</sup> .g/mg)	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg/g)	K (min <sup>-1</sup> .g/mg)	R <sup>2</sup>
Mn	-0,89	34,39.10 <sup>-2</sup>	0,98	-4,59	24,26.10 <sup>-3</sup>	0,97
Co	24,5	12,86. 10 <sup>-3</sup>	0,97	-102,04	12,03. 10 <sup>-3</sup>	0,98
Ni	-6,77	12,92.10 <sup>-2</sup>	0,94	14,29	32,95.10 <sup>-3</sup>	0,98

**Tableau III-5: Comparaison des quantités fixées des différents métaux à l'équilibre par la chitine et le chitosane entre l'expérience et les modèles étudiés**

Métal	$q_e$ exp (mg/g)		$q_e$ cal (mg/g) Pseudo second ordre		$q_e$ cal (mg/g) Second ordre	
	Chitine	chitosane	Chitine	chitosane	Chitine	chitosane
Mn	20,19	22,91	20,10	23,04	-0,89	-4,59
Co	23,09	30	22,53	30,53	24,5	-102,04
Ni	18,45	19,38	18,41	19,31	-6,77	14,29

D'après les résultats obtenus dans le **Tableau III-2**, le **Tableau III-3**, le **Tableau III-4**, ainsi que la comparaison effectuée dans le **Tableau III-5**, on peut déduire que le modèle du pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorptions des différents métaux lourds par la chitine et le chitosane. De même, les valeurs de  $q_e$  obtenus sont proches de ceux déterminées expérimentalement et le coefficient de corrélation est de 0.99.

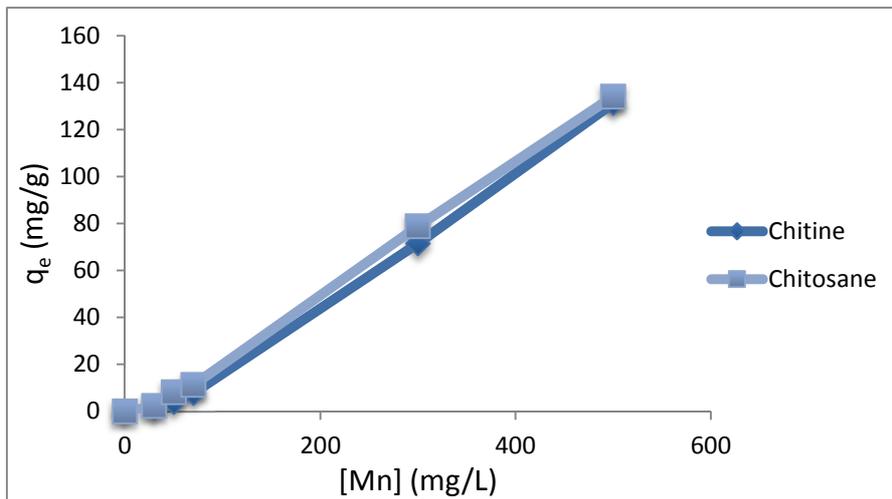
### **III.2- Effet de la concentration initiale des solutions métalliques :**

Afin d'étudier l'influence de la concentration initiale des solutions métalliques sur l'adsorption des métaux lourds sur la chitine et le chitosane nous avons choisis les concentrations suivantes : 30, 50, 70, 100, 300, 500.

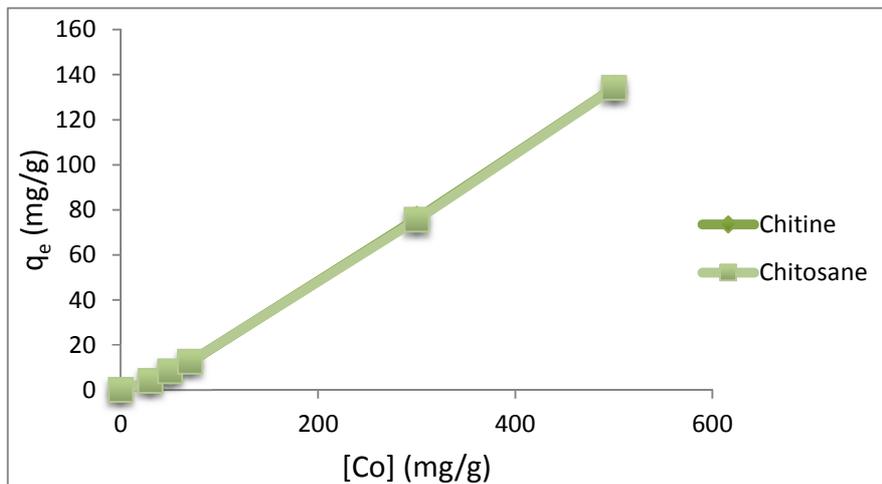
Les courbes représentées dans la **Figure III-9**, la **Figure III-10** et la **Figure III-11** montrent les mêmes allures caractérisées par une augmentation linéaire rapide de la quantité de métal fixée à l'équilibre en fonction de sa concentration.

Nous remarquons que la quantité maximale atteinte du métal adsorbé augmente lorsque sa concentration initiale augmente. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à partir d'une certaine quantité de métal fixé les sites d'adsorption de l'adsorbant sont saturés.

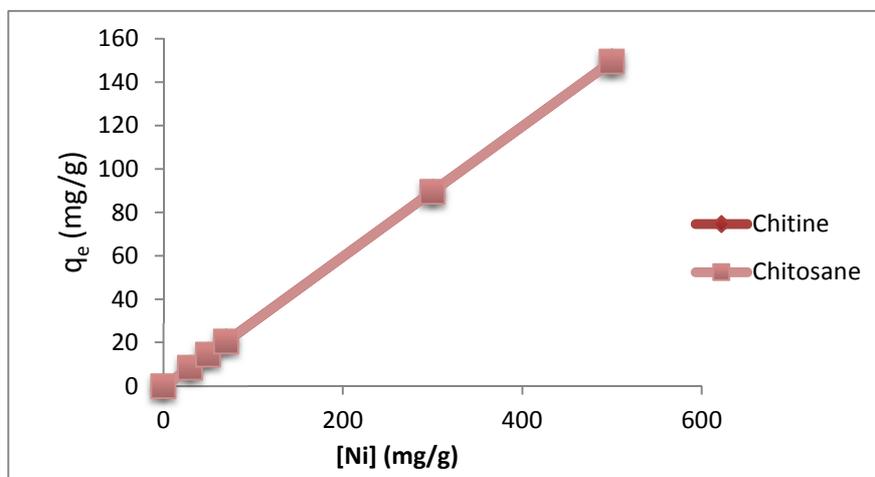
Les courbes d'adsorption sur la chitine et sur le chitosane sont pratiquement superposées puisque les quantités du métal fixés à l'équilibre par les deux supports utilisés sont pratiquement les mêmes pour chaque métal.



**Figure III-9: Effet de la quantité de manganèse fixée à l'équilibre en fonction de la concentration initiale de la solution métallique**



**Figure III-10: Effet de la quantité de cobalt fixée à l'équilibre en fonction de la concentration initiale de la solution métallique**

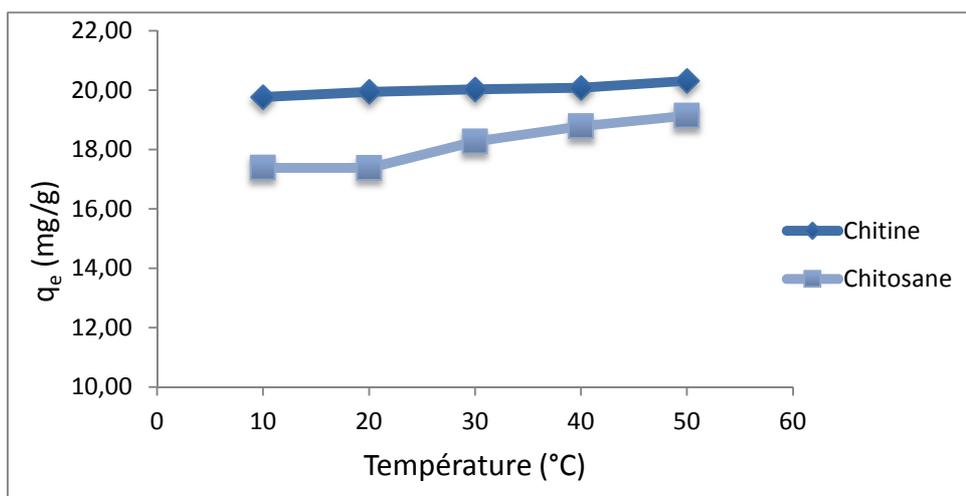


**Figure III-11: Effet de la quantité de nickel fixée à l'équilibre en fonction de la concentration initiale de la solution métallique**

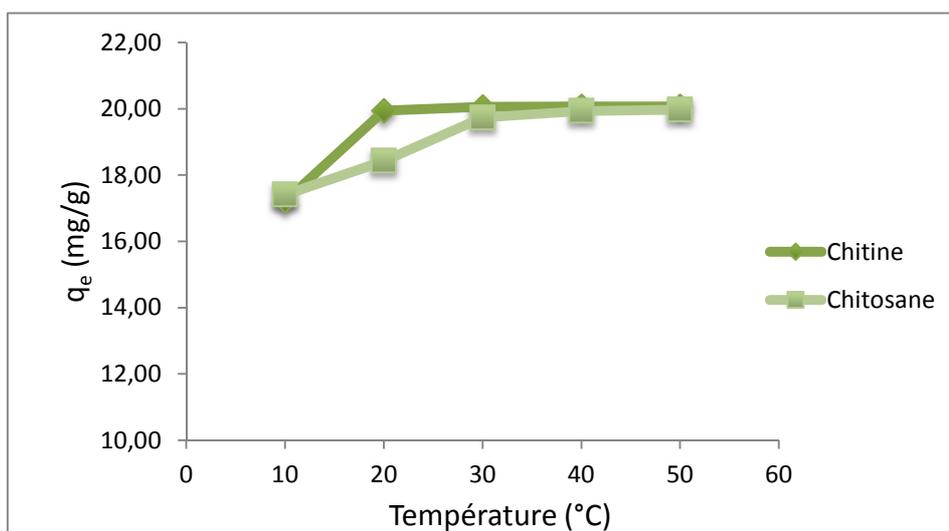
### **III.3- Effet de la température :**

Pour l'étude de l'influence de la température sur la capacité d'adsorption des métaux lourds sur la chitine et le chitosane, nous avons choisis les températures suivantes : 10, 20, 30, 40 et 50 °C.

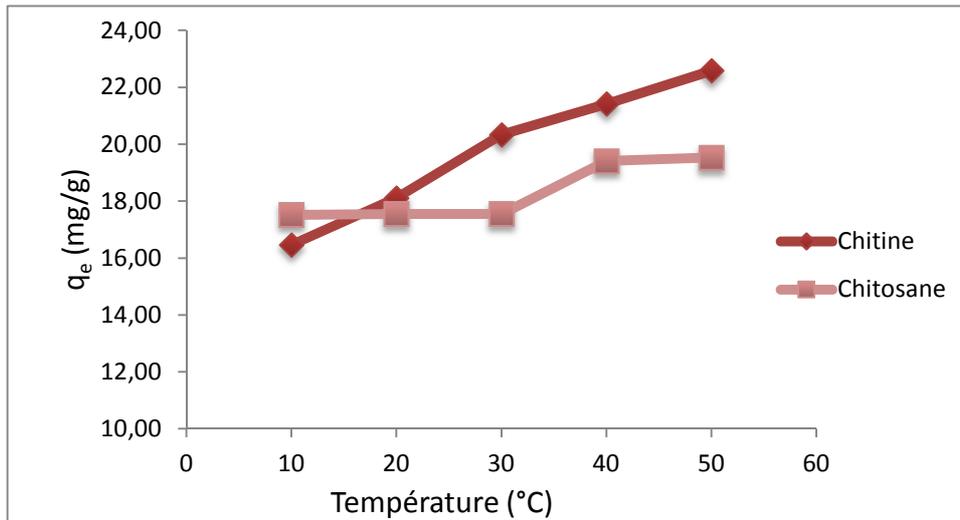
Les résultats de cette étude représentés dans la **Figure III-12**, la **Figure III-13** et la **Figure III-14** montrent une légère augmentation dans la capacité de fixation des différents métaux avec l'augmentation de température.



**Figure III-12: Effet de la quantité de manganèse fixée à l'équilibre en fonction de la température**



**Figure III-13: Effet de la quantité de cobalt fixée à l'équilibre en fonction de la température**

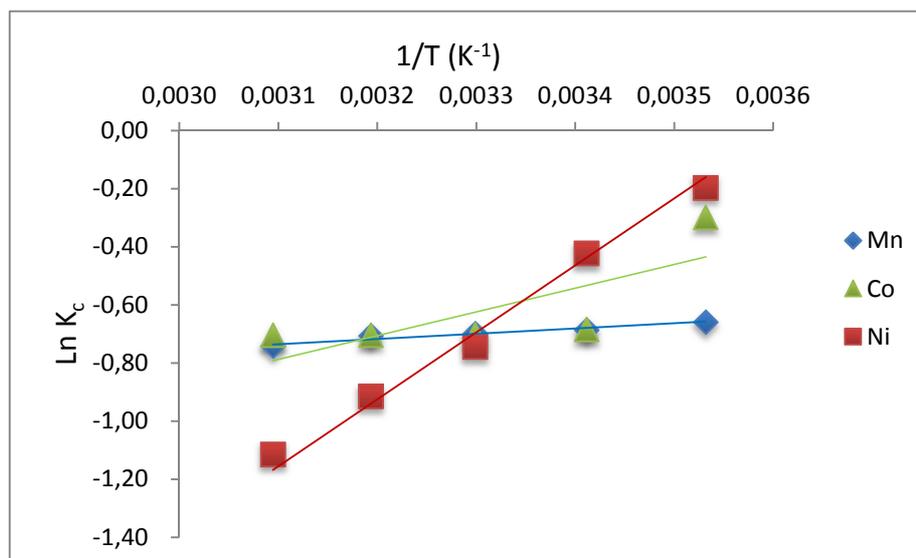


**Figure III-14: Effet de la quantité de nickel fixée à l'équilibre en fonction de la température**

### **III.3.1-Détermination des paramètres thermodynamique :**

Les chaleurs d'adsorption des différents métaux lourds sur la chitine et le chitosane sont déterminées dans la **Figure III-15** et la **Figure III-16**, qui représentent  $\ln K_c = f(1/T)$  où la température est en Kelvin.

$\Delta H$  est déterminée à partir de la pente et  $\Delta S$  à partir de l'ordonnée à l'origine.



**Figure III-15: Enthalpie et entropie d'adsorption des métaux lourds sur la chitine**

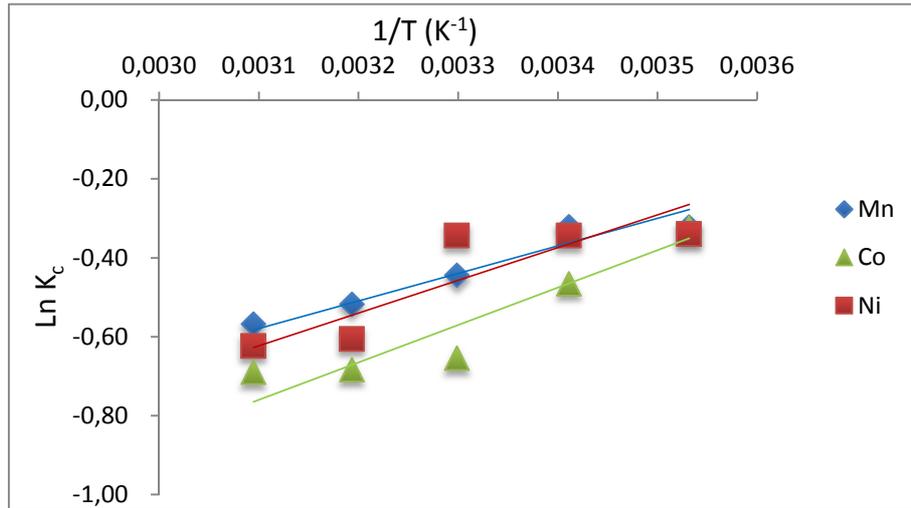


Figure III-16: Enthalpie et entropie d'adsorption des métaux lourds sur le chitosane

Tableau III-6: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des métaux lourds par la chitine et le chitosane

Métal	Chitine			Chitosane		
	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (KJ/mol.K)	R <sup>2</sup>	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (KJ/mol.K)	R <sup>2</sup>
Mn	-1,49	-0,011	0,98	-5,82	-0,023	0,97
Ni	-19,21	-0,069	0,99	-6,9	-0,026	0,87
Co	-6,82	-0,027	0,73	-7,90	-0,031	0,93

Tableau III-7: Valeurs de l'enthalpie libre à différentes températures

Métal	T(°C)	Chitine					Chitosane				
		10	20	30	40	50	10	20	30	40	50
Mn	$\Delta G$ (KJ/mol.K)	1,62	1,73	1,81	1,95	2,06	0,69	0,92	1,15	1,38	1,61
Ni	$\Delta G$ (KJ/mol.K)	1,32	1,02	1,71	2,40	3,10	0,46	0,72	0,98	1,24	1,50
Co	$\Delta G$ (KJ/mol.K)	0,83	1,09	1,36	1,63	1,91	0,88	1,19	1,50	1,81	2,12

D'après les résultats obtenus dans le **Tableau III-6**, on remarque que les valeurs de  $\Delta H$  sont négatives, ce qui signifie que l'adsorption des métaux lourds par la chitine et le chitosane est exothermique. Ceci montre que le système dégage de la chaleur dans le milieu externe. Ces valeurs faibles montrent qu'il s'agit d'une adsorption physique.

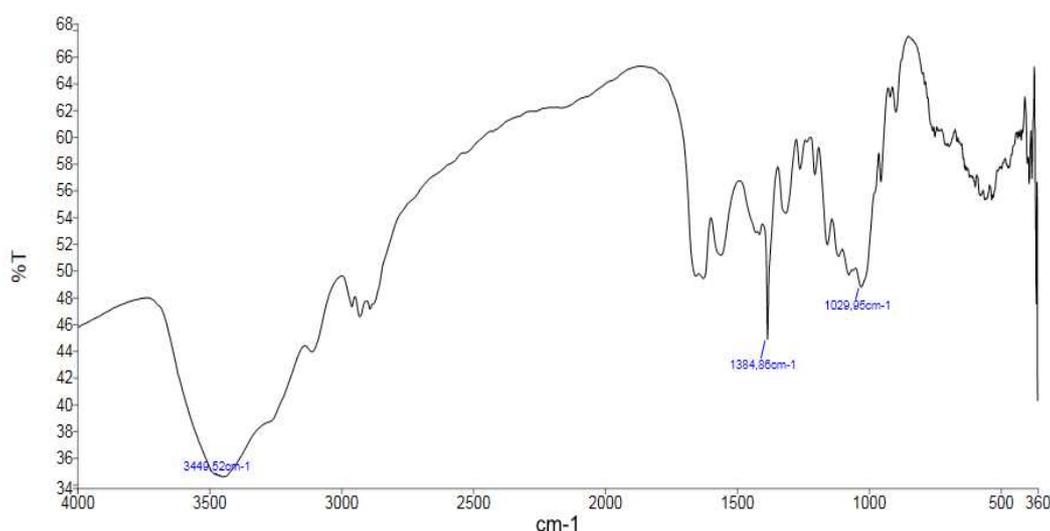
Les valeurs de  $\Delta S$  obtenus sont négatives aussi ce qui signifie que l'adsorption des différents métaux sur la chitine et le chitosane est accompagnée par un ordre du milieu, ce qui veut dire que les molécules des métaux adsorbées sur la surface des adsorbants sont organisées par rapport à la situation dans la phase aqueuse.

### **III.3.2-Analyse infrarouge de la chitine et du chitosane :**

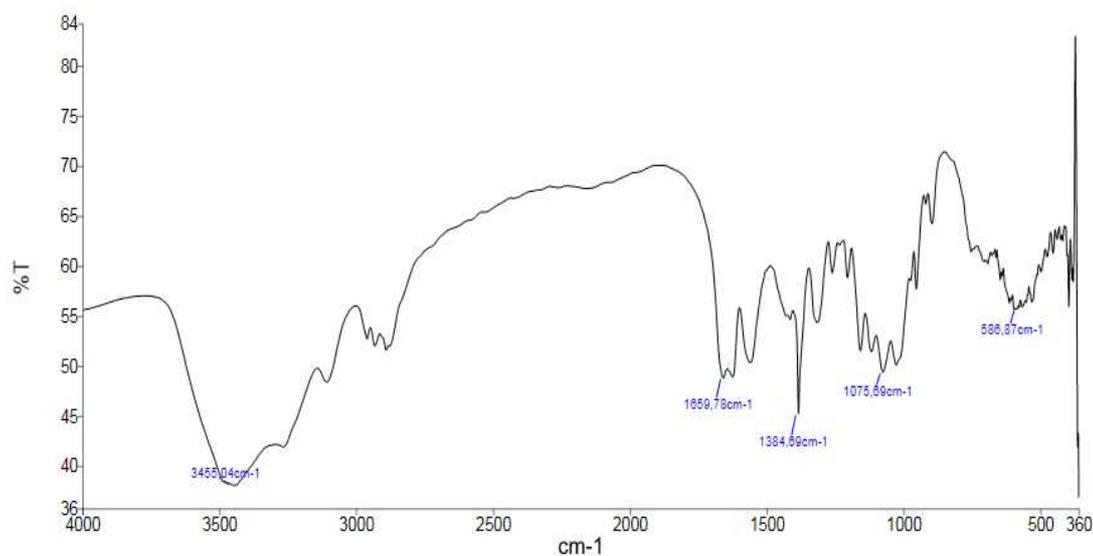
Le spectre obtenu par spectroscopie Infrarouge de la chitine (**Figure III-17**) est comparé à celui de la chitine récupérée après 180min d'agitation dans une solution métallique contenant du cobalt à 100ppm puis séchée dans une étuve et broyée (**Figure III-18**).

De même pour le chitosane dont le spectre infrarouge obtenu (**Figure III-19**) est comparé à celui du chitosane après 180min d'agitation dans une solution métallique contenant du cobalt à 100ppm puis séchée dans une étuve et broyée (**Figure III-20**).

Les principales bandes de ces spectres sont montrés dans le **Tableau III-8** et le **Tableau III-9**.



**Figure III-17: Spectre Infrarouge de la chitine**

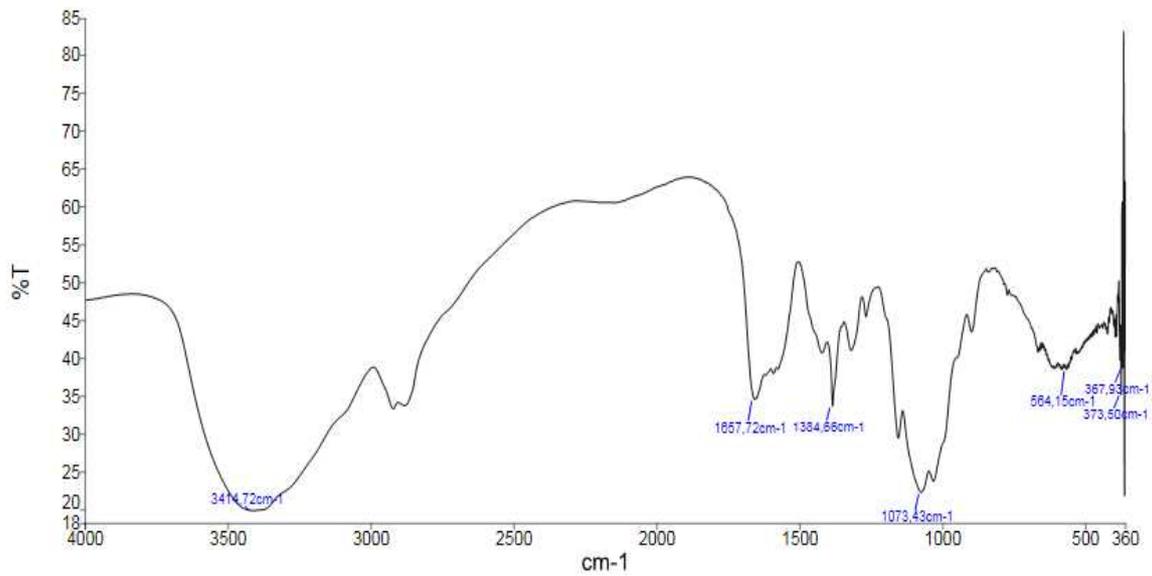


**Figure III-18: Spectre Infrarouge chitine-Cobalt**

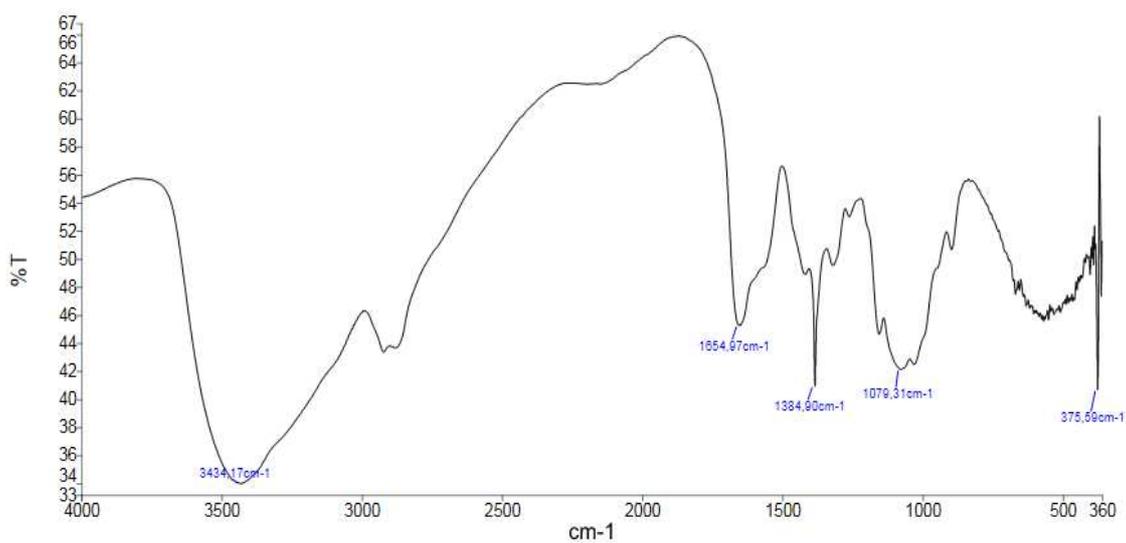
**Tableau III-8: Principales bandes des spectres Infrarouge de la chitine et de la chitine après 180min de contact avec une solution métallique de cobalt**

Bandes d'absorption $\text{cm}^{-1}$		Attribution
Chitine	Chitine-Cobalt	
3449	3455	Elongation de la liaison N-H et O-H
2925-2975	2925-2965	Vibrations d'étirement des liaisons C-H dans le groupement $\text{CH}_2$ ou $\text{CH}_3$
1384	1384	Vibration de déformation de la liaison C-H dans le groupement $\text{CH}_3$
1450	1430	Vibration de déformation de la liaison C-H dans le groupement $\text{CH}_2$
1658	1659	Vibration de valence de C=O (Amide I)
1560	1555	Vibration de déformation de la liaison N-H (Amide II)
1318	1305	Vibration de valence de la liaison C-N
1105-1152	1075-1115	Vibration de valence de la liaison C-O-C
1029	1010	Vibration de valence de la liaison C-OH

D'après le **Tableau III-8**, nous remarquons que les bandes d'absorption des deux spectres sont pratiquement identiques. On n'a pas de changement dans la structure de la chitine après adsorption du cobalt dans le domaine allant de 360 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure III-19: Spectre Infrarouge du chitosane**



**Figure III-20: Spectre Infrarouge chitosane-Cobalt**

**Tableau III-9: Principales bandes des spectres Infrarouge du chitosane et du chitosane après 180min de contact avec une solution métallique de cobalt**

Bandes d'absorption (cm <sup>-1</sup> )		Attribution
Chitosane	Chitosane-Cobalt	
3414	3434	Elongation de la liaison N-H et O-H
2880 et 2920	2880 et 2918	Vibrations d'étirement des liaisons C-H dans le groupement CH <sub>2</sub> ou CH <sub>3</sub>
1384	1384	Vibration de déformation de la liaison C-H dans le groupement CH <sub>3</sub>
1420	1410	Vibration de déformation de la liaison C-H dans le groupement CH <sub>2</sub>
1657	1654	Vibration de valence de C=O (amide I).
1580	1560	Vibration de déformation de la liaison N-H (amide II).
1312	1308	Vibration de valence de la liaison C-N
1073 et 1150	1079-1148	Vibration de valence de la liaison C-O-C
1030	1040	Vibration de valence de la liaison C-OH

D'après le **Tableau III-9**, nous remarquons que les bandes d'absorption des deux spectres sont proches, donc pas de changement dans la structure du chitosane dans le domaine allant de 360 à 4000 cm<sup>-1</sup> après adsorption du cobalt.

D'après l'interprétation des spectres infrarouges, nous avons obtenus des spectres identiques. Donc, soit le spectre du cobalt n'est pas apparu à cause de la limitation de l'appareil (360-4000cm<sup>-1</sup>), soit l'adsorption s'est faite à la surface des deux supports ce qui veut dire qu'il y a adsorption physique, ce qui confirme les résultats obtenus précédemment.

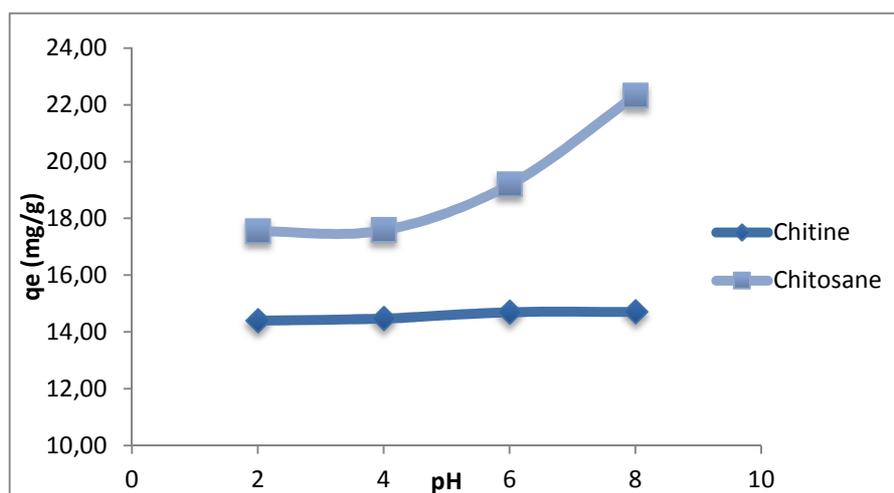
#### **III.4- Effet du pH initial de la solution métallique :**

Pour l'étude de l'influence du pH sur l'adsorption des métaux lourds sur la chitine et le chitosane nous avons choisis les pH suivants :

- Pour le manganèse : 2, 4, 6, 8 ;
- Pour le nickel : 2, 4, 6, 7 ;
- Pour le cobalt : 2, 4, 6, 7.

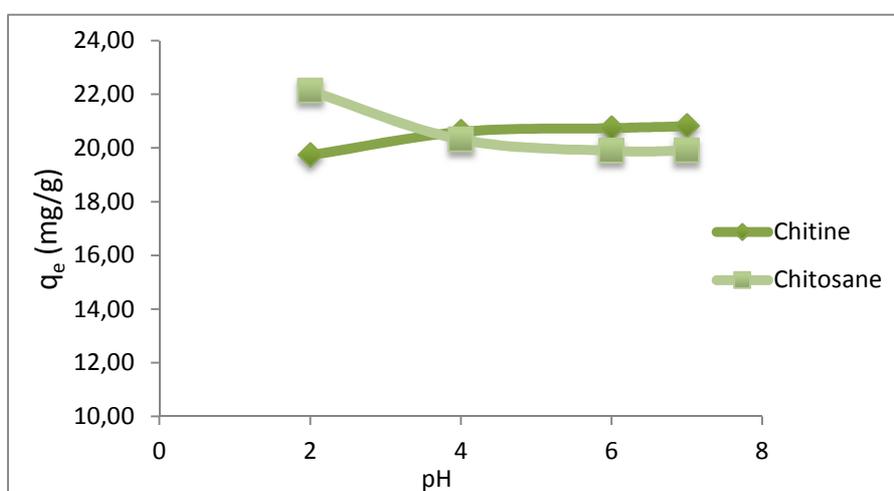
La **Figure III-21**, la **Figure III-22** et la **Figure III-23** représentent la quantité des différents métaux fixés à l'équilibre en fonction du pH.

La **Figure III-21** montre clairement que l'adsorption du manganèse par la chitine n'est pas affectée par le pH, puisqu'à l'équilibre, le taux de fixation du métal est pratiquement le même (14,5mg/g) contrairement au chitosane, qui présente le même taux d'adsorption (17,5mg/g) dans un intervalle de pH entre 2 et 4, puis augmente jusqu'à atteindre le taux d'adsorption le plus élevé (23,3mg/g) à pH=8.



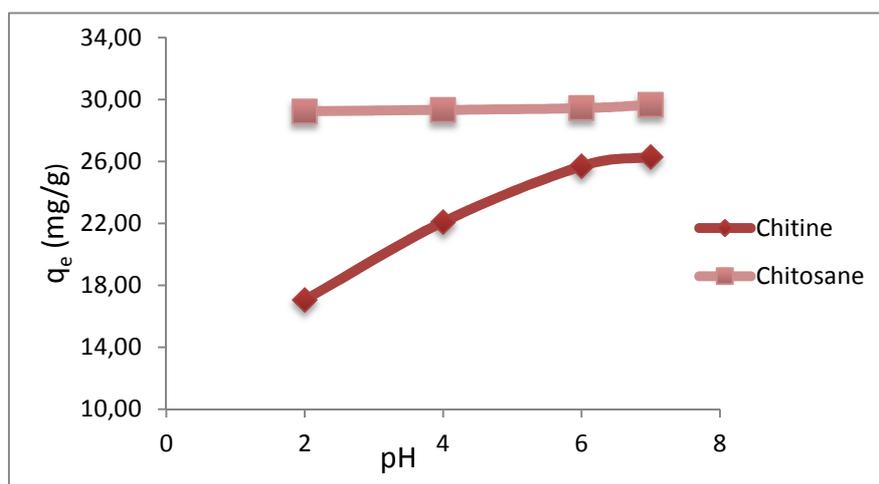
**Figure III-21: Effet de la quantité de manganèse fixée à l'équilibre en fonction du pH de la solution métallique**

Pour le cobalt, le phénomène d'adsorption est différent comme il est montré dans la **Figure III-22**. Pour la chitine, le taux de fixation du métal à l'équilibre varie de 1mg/g (19,74mg/g à pH=2 jusqu'à 20,82mg/g à pH=7). Par contre, pour le chitosane le taux d'adsorption du cobalt diminue en augmentant le pH (22,13mg/g à pH=2 jusqu'à 19,91mg/g à pH=7).



**Figure III-22: Effet de la quantité de cobalt fixée à l'équilibre en fonction du pH de la solution métallique**

La **Figure III-23** montre que l'adsorption du nickel par le chitosane n'est pas influencée par le pH. Ceci est clairement représenté par une courbe montrant pratiquement le même taux d'adsorption (29,5mg/g) à différents pH à l'équilibre. Contrairement à la chitine qui est influencée par ce paramètre et qui adsorbe d'avantage le métal avec augmentation du pH, puisque le taux de fixation du nickel a augmenté (17,07mg/g à pH=2 jusqu'à 26,31mg/g à pH=7).



**Figure III-23: Effet de la quantité de nickel fixé à l'équilibre en fonction du pH de la solution métallique**

Ce phénomène peut être expliqué comme suit [37] :

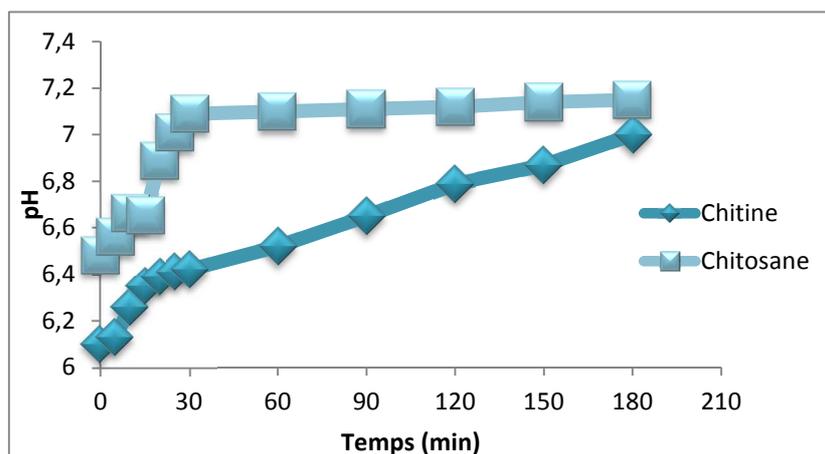
On suppose qu'à des pH acides, les ions métalliques sont en compétition avec les ions  $H_3O^+$  présents dans la solution, ces ions hydroniums sont plus adsorbés que les ions métalliques vu leurs grandes mobilités.

A des pH légèrement acide (entre 4 et 7), l'effet compétitif des ions  $H_3O^+$  diminue d'autant plus que le pH augmente, ce qui explique l'adsorption élevée des métaux lourds par les deux supports dans cette gamme de pH.

Afin de mieux comprendre le phénomène d'adsorption avec variation du pH, nous avons étudié l'évolution du pH d'une eau distillée en contact avec la chitine et avec le chitosane dans les mêmes conditions opératoires que précédemment.

La **Figure III-24** montre une augmentation dans les valeurs du pH avec le temps de contact de l'eau distillée avec la chitine (6,1mg/g jusqu'à 7mg/g à  $t=180$ min).

On remarque aussi une augmentation de pH avec le temps de contact de l'eau distillée avec le chitosane (6,48mg/g à 7,14mg/g à  $t=180$ min).

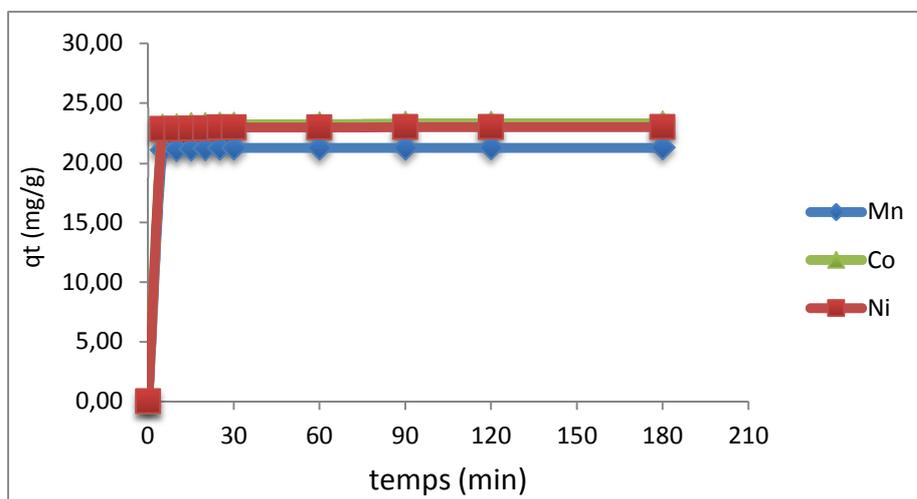


**Figure III-24: Evolution du pH de l'eau distillée en présence d'adsorbants**

### **III.5- Etude de la sélectivité :**

La **Figure III-25** et la **Figure III-26**, montrent la sélectivité d'adsorption du manganèse, du cobalt et du nickel par la chitine et le chitosane.

Elles présentent des allures similaires caractérisées par une forte augmentation de la quantité d'adsorption du métal dès les premières minutes de contact solution-adsorbant, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre.



**Figure III-25: Sélectivité d'adsorption des métaux lourds par la chitine**

La **Figure III-25** montre que le temps d'équilibre d'adsorption des métaux lourds par la chitine est de 120min pour le Mn (21,26mg/g), 180min pour le cobalt (23,3mg/g) et 90min pour le nickel (22,98mg/g).

L'adsorption des métaux étudiés par la chitine a lieu avec l'ordre d'affinité suivant : Co (II) > Ni (II) > Mn (II).

Pour expliquer cet ordre d'affinité, nous avons essayé d'avoir des paramètres propres aux métaux qui interviennent dans leurs aptitudes à se fixer sur la chitine et qui sont représentés dans le **Tableau III-10**.

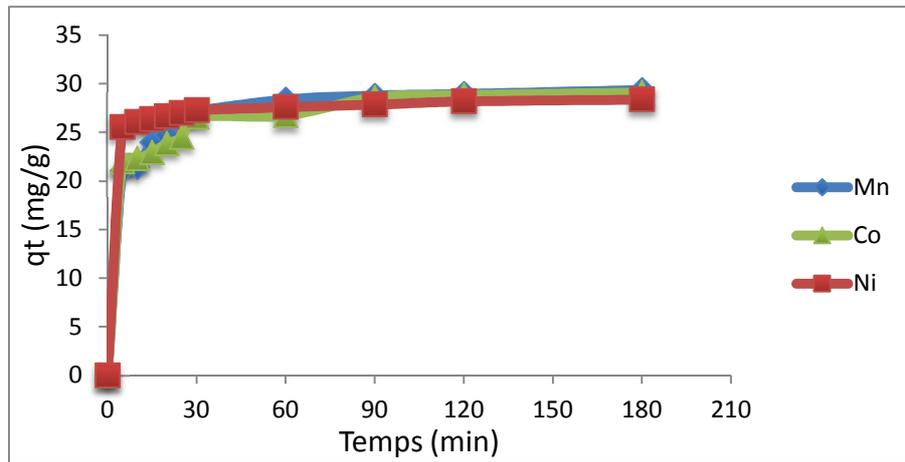
**Tableau III-10: Paramètres physico-chimiques des trois métaux étudiés**

Métal	Mn (II)	Co (II)	Ni (II)
Masse atomique (g)	54,93	58,93	58,69
Rayon atomique (Å)	1,79	1,67	1,62
Rayon ionique (Å)	0,67	0,65	0,69
Charge	2	2	2
Densité de charge (/Å <sup>3</sup> )	3	3,1	2,9

La densité de charge, qui est égale au rapport (charge du cation) / (rayon ionique), est un paramètre important pour comparer les possibilités que possèdent des ions métalliques à se fixer sur des supports. En effet, ce paramètre représente la force d'attraction des molécules d'eau pour le cation : un rapport élevé, reflet d'une force d'attraction importante, indique que le métal impliqué reste plutôt sous forme solvatée. Dans ce cas, les possibilités d'adsorption sont plus faibles par rapport à un métal dont le rapport serait inférieur [71].

En comparant les valeurs de la densité de charge des trois métaux, le cobalt serait plus sélectif que le manganèse et le nickel vis-à-vis de la chitine, ce résultat est bien prouvé expérimentalement pour le cobalt.

Pour les deux autres métaux, l'affinité peut être expliquée en comparant les masses atomiques. En effet la masse atomique du nickel est supérieure à celle du manganèse, ce qui explique la sélectivité du nickel par rapport au manganèse.



**Figure III-26: Sélectivité d'adsorption des métaux lourds par le chitosane**

La **Figure III-26** montre que le temps d'équilibre d'adsorption des métaux lourds par le chitosane est de 180min pour les trois métaux (29,36mg/g pour le manganèse, 29,1mg/g pour le cobalt et 28,37 mg/g pour le nickel).

Donc l'adsorption des métaux étudiés par le chitosane a lieu avec l'ordre d'affinité suivant : Mn (II) > Co (II) > Ni (II).

D'après le Tableau III-10, l'affinité du chitosane ne peut être expliquée par la densité de charge ni par la masse atomique mais plutôt par le rayon atomique.

### **III.6- Etude des facteurs influents : Application d'un plan d'expérience :**

D'après les expériences effectuées précédemment, l'adsorption des métaux lourds par la chitine et le chitosane est influencée par les paramètres étudiés (concentration initiale, pH et température).

Pour cela, nous avons appliqué un plan d'expérience dans lequel nous avons fait varier les paramètres, et ce, dans le but d'optimiser ces derniers et d'étudier l'interaction entre eux.

Ce plan d'expérience va être appliqué sur le couple qui a donné les meilleurs résultats d'adsorbance : cobalt-chitosane.

### **III.6.1-Optimisation des paramètres :**

Nous allons utiliser dans notre cas un modèle de plan factoriel  $3^n$ , où 3 représente le nombre de niveau de variation de chaque paramètre, et  $n=3$  le nombre de paramètres.

Les résultats obtenus liant ces trois paramètres (concentration initiale, pH et température) correspondent à la capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$ .

Dans notre étude, une série de 27 expériences a été faite selon une conception factorielle  $3^3$ , en variant la concentration  $X_1$ , le pH  $X_2$  et la température  $X_3$  dans des gammes bien appropriées. 3 niveaux pour chaque paramètre ont été considérés comme le montre le **Tableau III-11**.

**Tableau III-11: Niveaux des facteurs utilisés dans la conception factorielle**

Facteurs	Symboles des variables	Niveau bas (-1)	Niveau moyen (0)	Niveau haut (+1)
Concentration mg/L	$X_1$	80	100	120
pH	$X_2$	1.8	2	2.5
Température (°C)	$X_3$	40	50	60

L'équation du modèle empirique en variables réduites est représentée comme suit :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 + a_{123}X_1X_2X_3$$

Les coefficients figurant dans cette équation sont déterminés à partir des résultats expérimentaux.

**III.6.2-Conception de l'expérience :**

Les résultats obtenus de l'adsorption du cobalt sur le chitosane sont rassemblés dans le **Tableau III-12**.

**Tableau III-12: Résultats de la conception expérimentale du couple**

N° d'expérience	Niveaux des facteurs			Fonction de réponse
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	q <sub>e</sub> (mg/g)
1	-1	-1	-1	26,79
2			0	27,08
3			+1	24,22
4		0	-1	23,44
5			0	23,96
6			+1	26,34
7		+1	-1	24,52
8			0	25,26
9			+1	25,82
10	0	-1	-1	25,95
11			0	26,07
12			+1	26,27
13		0	-1	26,35
14			0	26,54
15			+1	26,45
16		+1	-1	26,73
17			0	26,72
18			+1	26,79
19	+1	-1	-1	27,53
20			0	27,5
21			+1	26,84
22		0	-1	26,92
23			0	27,11
24			+1	27,05
25		+1	-1	27,13
26	0		26,76	
27	+1		26,52	
(28 ; 29 ; 30) <sup>a</sup>	0	0	0	26,57 ; 26,42 ; 26,36

Trois essais additionnels (28, 29, 30) au point (0, 0, 0) ont été réalisés pour le calcul du « test student's » du « test Fisher's ».

D'après le **Tableau III-12**, la valeur de q<sub>e</sub> la plus élevée est de 27,53 mg/g et a été obtenue avec l'utilisation de concentration élevée et d'un pH et une température faible.

**III.6.3- Calcul et amélioration du modèle :**

En utilisant le modèle polynomial de Taylor du 2<sup>ème</sup> ordre, la modélisation du pouvoir adsorbant est réalisable sur la base de 27 valeurs mesurées [72].

Les valeurs des coefficients du modèle censé décrire les différents effets individuels des paramètres et leurs interactions possibles sont récapitulées dans le **Tableau III-13**.

**Tableau III-13: Coefficients du modèle étudié**

Variable	Modèle	
	Coefficient	Valeur
$X_0$	$a_0$	26,288
$X_1$	$a_1$	00,885
$X_2$	$a_2$	-00,111
$X_3$	$a_3$	00,052
$X_1X_2$	$a_{12}$	00,086
$X_1X_3$	$a_{13}$	- 00,233
$X_2X_3$	$a_{23}$	00,308
$X_1^2$	$a_{11}$	- 00,275
$X_2^2$	$a_{22}$	00,343
$X_3^2$	$a_{33}$	- 00,130
$X_1X_2X_3$	$a_{123}$	- 00,474

La fonction de réponse du modèle complet s'écrira comme suit :

$$Y = 26,288 + 0,885 X_1 - 0,111 X_2 + 0,052 X_3 + 0,086 X_1X_2 - 0,233 X_1X_3 + 0,308 X_2X_3 - 0,275 X_1^2 + 0,343 X_2^2 - 0,130 X_3^2 - 0,474 X_1X_2X_3.$$

Afin de s'assurer d'une bonne reproductibilité des résultats et de vérifier si notre modèle décrit parfaitement le processus étudié, il faut déterminer quels coefficients pourraient être négligés et cela en procédant par le calcul du « test Student's » et du « test Fisher's » [72, 73].

L'adéquation du modèle dépend de l'exactitude des différentes mesures. Pour cela, trois expériences au point (0, 0, 0) ont été effectuées pour estimer l'erreur moyenne en valeur de chaque coefficient sur la base d'un modèle de variance aléatoire. Les calculs effectués sont récapitulés dans le **Tableau III-14**.

Tableau III-14: Résultats du modèle étudié

	Symbole / Equation	valeur
Nombre de paramètre	P	3
Nombre de niveau	L	3
Nombre des expériences	N	27
Nombre d'essais au point (0, 0, 0)	n	3
Modèle de variance	$\nu$	2
Réponse au point (0, 0, 0)	$y_{01}, y_{02}, y_{03}$	26,57 ; 26,42 ; 26,36
Valeur moyenne au point (0, 0, 0)	$y_0 = \sum y_{0i} / 3$	26,54
La variance	$S^2 = \sum [y_{0i} - y_0]^2 / \nu$	0,0117
L'écart type	S	0,108
Facteur de risque	A	0.05 (95%)*
Le facteur du test Student's	$t_{\nu, 1-\alpha/2}$	4,3
Erreur moyenne sur les coefficients	$\Delta a_i = \pm t_{\nu, 1-\alpha/2} \cdot S / N^{0.5}$	$\pm 0,089$
Nombre des coefficients restants	R	9
Réponse du modèle au point (0, 0, 0)	$a_0 (y_{000})$	26,288
Anomalie sur le rendement moyen	$d = y_0 - a_0$	0,252
Erreur sur l'anomalie moyenne	$\Delta d = \pm t_{\nu, 1-\alpha/2} \cdot S \cdot (1/N + 1/n)^{0.5}$	$\pm 0,283$
Moyennes des 27 expériences	$y_m = \sum y_i / 27$	26,247
Variance résiduelle	$S_r^2 = \sum [y_i - y_m]^2 / (N-R)$	5333,3
Test de Fisher's	$F = S_r^2 / S^2$	455840

\* le facteur de risque ( $\alpha = 0.05$ ) est choisi arbitrairement. Dans notre cas, un intervalle de confiance de 95% est considéré comme satisfaisant.

Pour un modèle de variance égal à 2 et après une confiance de 95% ( $\alpha = 0,05$ ), pour les trois expériences au point central, le facteur du test Student's ( $t_{\nu, 1-\alpha/2}$ ) est égal à (4,3).

Par conséquent, l'intervalle de confiance pour tous les coefficients estimés en utilisant les 27 expériences, serait  $\Delta a_i = \pm 0,089$  à 95%.

D'après le calcul du test Student's, on a obtenu  $|a_i| < |\Delta a_i|$  pour les coefficients  $a_3$  et  $a_{12}$ . Puisque leurs effets sur la fonction de réponse est peu significatif, ces coefficients doivent être enlevés du modèle mathématique. Le nouveau modèle résultant sera le suivant :

$$Y = 26,288 + 0,885 X_1 - 0,111 X_2 - 0,233 X_1 X_3 + 0,308 X_2 X_3 - 0,275 X_1^2 + 0,343 X_2^2 - 0,130 X_3^2 - 0,474 X_1 X_2 X_3.$$

La valeur  $d=0,25$  de l'anomalie entre  $q_e$  moyen du chitosane et la réponse du modèle pour les trois expériences additionnelles au point (0,0,0) est plus petite que l'erreur sur l'anomalie moyenne ( $\pm 0,28$ ), cela veut dire que le modèle est valide dans le domaine des paramètres étudiés [74].

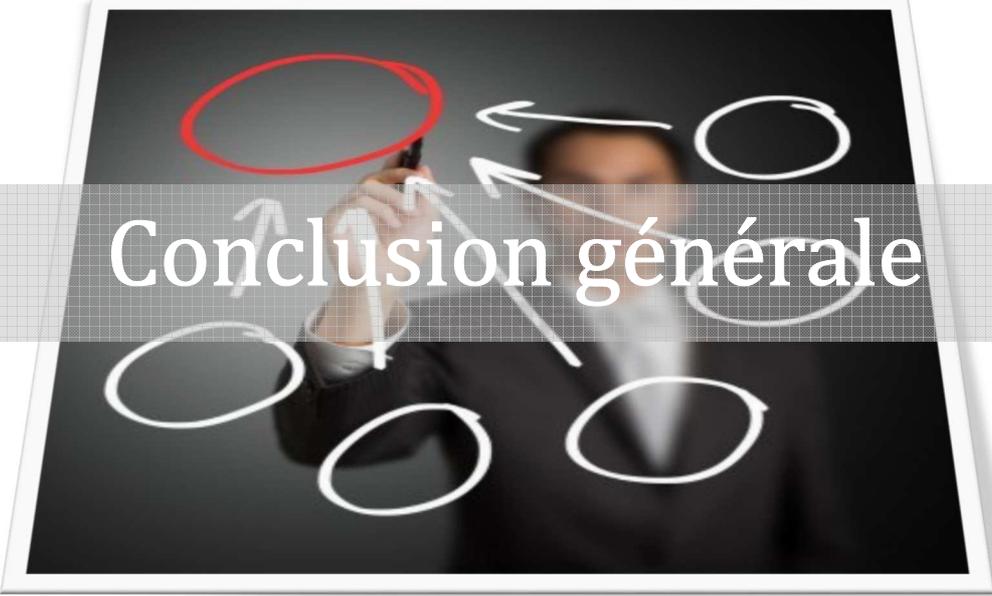
La détermination des valeurs de paramètres optimales est réalisée par la dérivation du modèle polynomial à chaque variable codée fixée ( $X_i = 0$ ).

Les résultats obtenus sont récapitulés dans le **Tableau III-15**.

**Tableau III-15: Valeurs optimales des paramètres**

Paramètres	Variable codée	Valeurs adimensionnelles	Valeurs optimales réelles
Concentration (mg/L)	$X_1$	-0,67	87
pH	$X_2$	0,23	2,11
Température (°C)	$X_3$	0,36	53,6

Les calculs d'optimisation ont donné des valeurs dans les domaines choisis (concentration du cobalt = 87mg/L pH = 2,11, température = 53,6°C), ce qui confirme encore une fois le choix judicieux des gammes des paramètres et l'exactitude du modèle développé pour décrire la corrélation entre les facteurs étudiés et son application dans l'adsorption des métaux lourds.



Conclusion générale

## CONCLUSION GENERALE

Ce présent travail a pour but l'application de supports naturels (la chitine et le chitosane) dans l'adsorption des métaux lourds présents dans les eaux.

D'après l'étude bibliographique, ces adsorbants ont été efficaces et peu coûteux pour la rétention des ions métalliques.

Les différentes expériences effectuées ont montré que :

- Les métaux étudiés (Mn, Co, Ni) s'adsorbent sur les deux supports ;
- Les études cinétiques d'adsorptions des métaux lourds par la chitine et le chitosane étudié séparément ont montrées que les deux adsorbants ont plus d'affinité pour le cobalt que pour le manganèse et le nickel. L'ordre d'affinité est le suivant :  $\text{Co(II)} > \text{Mn(II)} > \text{Ni(II)}$
- Or l'étude cinétique d'adsorption des métaux lourds en même temps a montré que la chitine à l'ordre d'affinité suivant :  $\text{Co(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Mn(II)}$  et le chitosane :  $\text{Mn(II)} > \text{Co(II)} > \text{Ni(II)}$
- Les cinétiques d'adsorptions de différents métaux lourds sur la chitine et le chitosane étudiées séparément sont rapides et de l'ordre du pseudo second ordre ;
- Les capacités d'adsorptions des métaux lourds à l'équilibre sont influencées par différents paramètres : concentration initiale de l'adsorbat, température et pH du milieu ;
- Le processus d'adsorption des métaux lourds sur les deux supports est exothermique et le type d'adsorption est physique ;
- Les cinétiques d'adsorptions ont permis de sélectionner le chitosane comme meilleur adsorbant vis-à-vis des métaux lourds étudiés ;

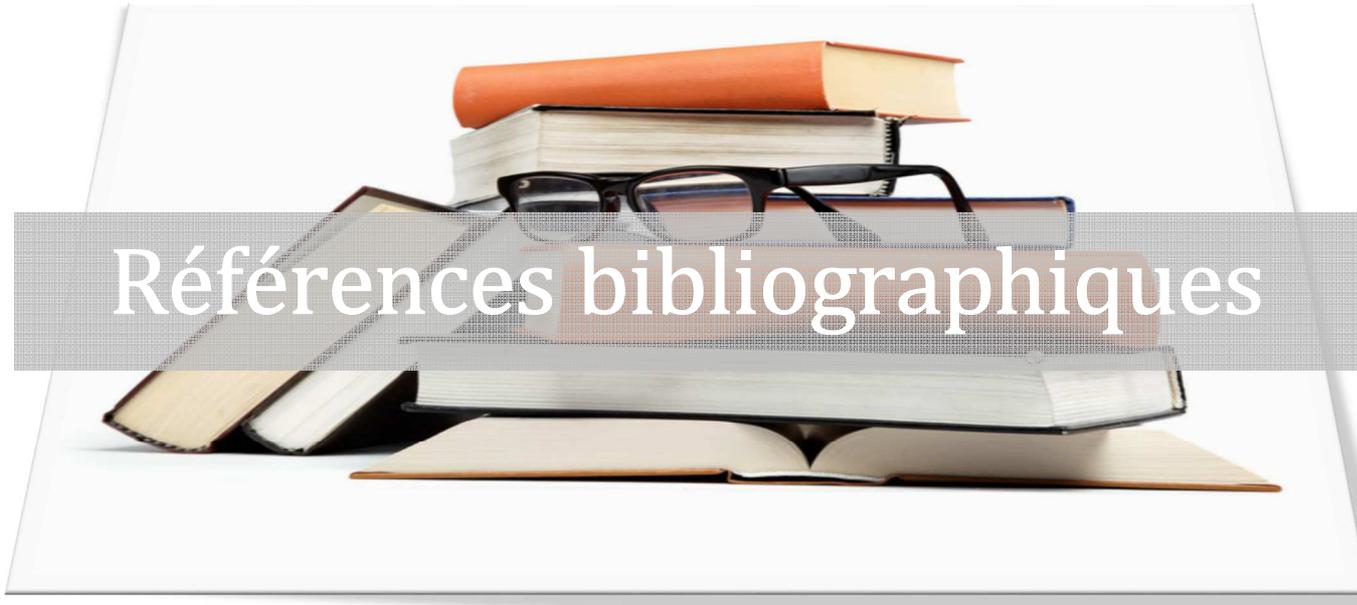
Après avoir effectué l'étude de l'influence des divers paramètres liés au milieu réactionnel, un plan d'expérience a été appliqué sur le couple qui a donné les meilleurs résultats d'adsorption (Cobalt-Chitosane) afin de connaître les paramètres optimaux de l'élimination de ce métal. Le meilleur rendement d'élimination a été obtenu avec une concentration initiale de 120mg/L, une température de 40°C et un pH de 1,8.

Les résultats obtenus confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation de la chitine et du chitosane dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds,

**Perspectives :**

Comme perspective à cette étude, nous incitons à :

- Mettre en pratique ces résultats par l'investigation de la faisabilité du traitement en continu, puis l'essai de traitement d'effluents industriels réels par les mêmes matériaux utilisés.
- L'application de notre modèle sur des solutions réelles.
- Etudier d'autres métaux lourds sur les mêmes supports étudiés.

A photograph of a stack of books and a pair of glasses on a white surface. The stack consists of several books, with one book having a prominent orange cover. A pair of black-rimmed glasses is placed on top of the books. The entire scene is set against a plain white background.

# Références bibliographiques

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :**

1. D. C. Adriano, Trace elements in the environment. Springer Verlag, New York, 1986.
2. K. Tizaoui, Mémoire magister: Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles algériennes. Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2013.
3. D. Baize, Teneurs totales en métaux lourds dans les sols français, 1er résultat du programme ASPITET. Unité science du sol INRA n°22.
4. J. E. Fergusson, Heavy metals pollution by traffic in Choustchurch, New Zealand: Lead and cadmium content of dust, soil, and plants. New Zetland journal of science, 1980. **23**: p. 2830.
5. T. M. D. Huynh, Thèse de doctorat: Impact des métaux lourds sur l'interaction plante/ verre de terre/ microflore tellurique. Université Paris Est, 2009.
6. J. J. Morgan and W. Stumm, Chemical process in the environment Edition Merian E, VCH, Weinheim, Germany, 1991. p. 67-103.
7. M. Crini, Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Turbune de l'eau n°561, 1993. p. 3-19.
8. E. Bekaert, Thèse de doctorat: Gestion des chlorures des métaux lourds, stabilisation d'un phosphate d'étain dans un vitrifiat silicate. Université de Lille France, 2004.
9. J. M. Brignon, L. Malherbe and S. Soleille, Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau. Fiche de données technico-économiques, Rapport final, INERIS, DRC-MECO-, 2005. **2004-59520**.
10. M. M. S. Aranguren, Thèse de doctorat: Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique. Université de Toulouse III -Paul Sabier, 2008.
11. A. M. Lzarine and C. Airoidi, Thermodynamics of the nickel and cobalt removal from aqueous solution by layered crystalline organofunctionalized barium phosphate. The journal of Chemical Thermodynamics, 2009. **41**(1): p. 21-25.
12. M. A. Khan, E.Gee, J. Choi, M. Kumar, W. Jung and T.C. Timmes, Chem. Eng. Commun, 2014. **201**: p. 403-418.
13. M. He, Y.Zhu, Y. Yang, B. Han and Y. Zhang, Adsorption of cobalt (II) from aqueous solution by palygorskite. Applied Clay Science, 2011. **54**(3-4): p. 292-296.
14. T. S. Anirudhan, J. R. Deepa and J. Crista, Nanocellulose/nanobentonite composite anchored with multi-carboxyl functional groups as an adsorbent for the effective removal of Cobalt (II) from nuclear industry wastewater samples. Journar of Colloid and Interface Science, 2016. **467**: p. 307-320.

15. I. E. Ghellai, *Memoire master: Evaluation des teneurs des elements traces des eaux et chez une espèce de poisson vivant dans le barrage Hammam Boughrara*. Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2015.
16. S. Kadouche, *Thèse de doctorat: Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux*. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2013.
17. Z. Derrag, *Memoire magister: Recherche de quelques métaux lourds chez la carpe commune (ciprinus 1758) du barrage El Izdihar de Sidi Abdelli Wilaya de Tlemcen*. Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2010.
18. F. Z. Selka, *Mémoire master: Contribution à l'évaluation de la pollution marine par les métaux lourds chez les algues de la baie de Honaine*. Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2015.
19. S. E. Asri, *Thèse de doctorat: Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marroccain à applications environnementales*. Université de Mohammed V-Agdal Rabat-Maroc, 2009.
20. *Journal officiel de la Republique Algerienne n°26*, 2006.
21. (IRSN) *Institut de Radioprotection et de Sureté Nucléaire*, 2001.
22. INERIS (Institut National de l'Environnement industriel et des RISques), 2013.
23. INERIS (Institut National de l'Environnement industriel et des RISques). 2006.
24. J. C. Amiard, *Les risques chimiques environnementaux: Méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes*. Edition LAVOISIER, 2011.
25. INVS (Institut National de Veille Sanitaire), 2001.
26. ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry).
27. F. Fang, L.Kong, J. Huang, S. Wu, K. Zhang, X. Wang, B. Sun, Z. Jin, j. Wang, X.J. Huang and J. Liu, *Removal of cobalt ions from aqueous solution by an amination graphene oxide nanocomposite*. *Journal of Hazardous Materials*, 2014. **270**: p. 1-10.
28. L. Tofan, C.Teodosiu, C. Paduraru and R. Wenkert, *Cobalt (II) removal from aqueous solutions by natural hemp fibers: Batch and fixed-bed column studies*. *Application of surface science*, 2013. **285**: p. 33-39.
29. InVS (Institut National de Veille Sanitaire), 2011.
30. F. Fananir, *Mémoire magister: Synthèse et caractérisation de nouvelles molécules effet thérapeutique contenant des ligands (base de schiff)*. Université Ferhat ABBAS Sétif, 2009.
31. F. Darkebira, *Mémoire magister: synthèse, caractérisation et étude structurale des complexes de Nickel et de Cuivre* Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2013: p. 8.

32. M. Fay, S. Wilbur, H. Abdin, L. Ingerman and S.G. Swart, Toxicological profile for Nickel. S. Research, 2005: p. 1-185.
33. R. J. Lancashire, Nickel Chemistry University of West Indies, 2006: p. 1-17.
34. K. C. Skyrianou, V. Psycharis, C. P. Raptopoulou, D. P. Kessissoglou and G. Psomas, Nickel-quinolones interaction. Part 4 - structure and biological evaluation of nickel (II)-enrofloxacin complexes compared to zinc (II) analogues. Journal of Inorganic Biochemistry, 2011. **105**(1): p. 63-74.
35. D. Gaujous, La pollution des milieux aquatiques, aide mémoire. Edition technique et documentaire Lavoisier, Paris, 1995.
36. H. P. Brack, S. A. Tirmizi, and W. M. Risen, A spectroscopic and viscometric study of the metal ion-induced gelation of the biopolymer chitosan. Polymer, 1997. **38**(10): p. 2351-2362.
37. M. Ferhat, Mémoire magister: Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculents minéral et biologique. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2012.
38. J. Roussy, Influence of chitosan characteristics on the coagulation and the flocculation of bentonite suspensions. Water research, 2005. **39**(14): p. 3247-3258.
39. J. Roussy, M.V.Vooren, B. A. Dempsey and E. Guibal, Influence of chitosan characteristics on the coagulation and the flocculation of bentonite suspensions. Water research, 2005. **39**(1-2): p. 183-193.
40. M. Brikani, E. Oliaoi, H. Seddiqi and H. Hanarkan, Iran Polym, 2014. **23** (4): p. 307-326.
41. S. I. Fuku and H. Saimoto. Nanoscale, 2012. **4**: p. 3308-3318.
42. G. Crini, P. M. Badot and E. Guibal, Chitine et Chitosane: du biopolymère à l'application Presse Université de Franche-Comté, 2009.
43. I. Bedreddine, Thèse de doctorat: Etude des surfaces cellulaires d'Aphanomyces euteiches, parasite majeur de légumineuses. Université de Toulouse III -Paul Sabier, 2008.
44. H. K. No and S.P.Mayers, Preparation and characterization of chitin and chitosan. Journal of Aquatic Food Product Technology, 1995. **4**: p. 27-52.
45. H. K. No, J. W. Nah and S. P. Meyers, Effect of time/ temperature treatment parameters on depolymerization of chitosan. Journal of Applied Polymer Science, 2003. **87**: p. 1890-1894.
46. M. Keddou, Mémoire magister: Elaboration, Caractérisation et application de membranes polymères à base de chitosane. Université M'Hamed Bouguera Boumerdes, 2008.

47. C. Onesippe, Thèse de doctorat: Etude des systèmes polyélectrolytes/Tensioactif en phase aqueuse et l'interface liquide/gaz. Application à l'élaboration de micro-capsules. . Ecole doctorale: Sciences chimiques et physiques, Université de Montpellier II, France, 2005.
48. W. Wang and D. Xu, Viscosity and flow properties of concentrated solutions of chitosan with different degree of desacetylation. *International journal of biological macromolecules*, 1994. **16**(3): p. 149-152.
49. M. Amiali, Thèse: Caractérisation des films de chitosane par la perméabilité à la vapeur d'eau et aux gaz (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>). Faculté d'agriculture, alimentation et consommation. Université Laval, 1999.
50. D. Kebour and H. Benhadj, Etude cinétique de la fixation de métaux lourds en solution sur un matériau biosorbant: la chitine. Université de Tlemcen, 1995.
51. FZ. Bouzidi and H. Menaâ, Etude de la fixation d'un colorant sur la chitine: cas du Bleu Solophenyl BFF. Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, 1997.
52. A. Khaldi, Etude de la fixation d'un colorant sur la chitine: cas du bleu de méthylène. Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 1998.
53. A. Hamdi and K. Lakermi, L'étude de l'équilibre de biosorption du cuivre, zinc et cadmium par un biosorbant: la chitine. Université de Tlemcen, 1995.
54. B. Benguella, Mémoire magister: Elimination du cadmium en solution aqueuse par un matériau biosorbant: la chitine. Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 1999.
55. S. R. Popuri, R. Frederick, C. Y. Chang, S. S. Fang, C.C. Wang and L. C. Lee, Removal of copper (II) ions from aqueous solutions onto chitosan/carbon nanotubes composite sorbent. *Desalination and Water Treatment*, 2014. **52**(4-6): p. 691-701.
56. X. Y. Zhu, L. P. Bao, Y. Wei, J. Q. Ma and Y. Kong, Removal of toxic indigo blue with integrated biomaterials of sodium carboxymethyl cellulose and chitosan. *International journal of biological macromolecules*, 2006. **91**: p. 409-415.
57. J. M. Li, X. G. Meng, C. W. Hu and J. Du, Adsorption of phenol, p-chlorophenol and p-nitrophenol onto functional chitosan. *Bioresource Technology*, 2009. **100**(3): p. 1168–1173.
58. G. Z. Kyzasa, M. Kostogloua, N. K. Lazaridisa, D. A. Lambropouloub and D. N. Bikiarisc, Environmental friendly technology for the removal of pharmaceutical contaminants from wastewaters using modified chitosan adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 2013. **222**: p. 248–258.
59. I. Grčić, D. Vrsaljko, Z. Katančić and S. Papić, Purification of household greywater loaded with hair colorants by solar photocatalysis using TiO<sub>2</sub>-coated textile fibers coupled flocculation with chitosan. *Journal of Water Process Engineering*, 2015. **5**: p. 15–27.

60. S. S. Elanchezhiyan and S. Meenakshi, Facile synthesis of metal incorporated chitin for the recovery of oil from oil-in-water emulsion using adsorptive method. *JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION*, 2016. **139**: p. 1339-1350.
61. H. Bendiaf, Adsorption du Thorium(IV) par la Bentonite sodique et la bentonite sodique fonctionnalisée par la maghemite. Master Science Séparative et Environnement UABBT. p. 12.
62. S. Arris, Thèse de doctorat: Etude expérimentale de l'élimination des polluants organique et inorganique par adsorption sous produit de céréales. Université de Constantine Algérie, 2008.
63. S. Mouaziz, Mémoire master: Préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de bis-imidazolium application à l'adsorption du bleu télon. Université de TLEMCEM, 2012. p. 24.
64. B. Benguella, Thèse de doctorat: Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution. Université de Tlemcen Algérie, 2009.
65. S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Vetenskapsakad. Handbook*, 1898. 24: p. 1-39.
66. G. Rytwo and E. Ruiz-Hitzky. Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013. 71: p 751-759.
67. B. Makhoukhi, Thèse de doctorat : Modification de la bentonite par divers sels organiques- application à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants de textiles. Université de Tlemcen-Algérie, 2008.
68. A. Bounacer, Mémoire master : Adsorption du fer, cobalt et nickel par la marne argileuse en solution aqueuse. Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2015.
69. M. Ibn Ghazal, Thèse de doctorat : Synthèse des complexes organo et inorgano pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en m'aux lourds. Université Mohammed V- Agdal, Rabat, 2009.
70. S. P. Wolf and R. T. Dean. *Journal of biochemistry*. 1996, 234-399
71. L. Bibliane, Thèse de Doctorat : production en masse du champignon filamenteux *Rhizopus arrhizus* et études des capacités de biosorption du Mycelium à l'égard du cadmium. Université Joseph Fourier-Grenoble 1, France, 1990.
72. J. C. Bergonzini and C. Duby. *Analyse et planification des expériences*. Edition Masson, Paris, 1995.
73. W. E. Duckworth. *Méthodes statistiques de la recherche technologique*. Edition Dunod, Paris, 1973.
74. G. Sado and M. C. Sado. *Les plans d'expérience : de l'expérience à l'assurance qualité*. Edition Afnor, Paris, 2000.

## ملخص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة فعالية الكيتين والكيروزان في تثبيت بعض المعادن الثقيلة كالمغنيز والكوبالت والنيكل من أجل التخلص منها. التقنية التي استعملت هي الامتصاص التي تعتمد فعاليتها على عدة عوامل (كالتركيز، درجة الحرارة ودرجة الحموضة...). ترتب المعادن الثقيلة من حيث امتصاصها على الكيتين والكيروزان كالتالي: الكوبالت < المغنيز < النيكل. النتائج المتحصل عليها تثبت فائدة الكيتين والكيروزان في إزالة المعادن الثقيلة من المياه الملوثة. الكلمات المفتاحية: التثبيت، المعادن الثقيلة، المغنيز، الكوبالت، النيكل، الكيتين، الكيروزان.

## Résumé :

L'objectif de cette étude est de tester l'efficacité de deux supports naturels issus des rejets de produits halieutiques (la chitine et le chitosane) dans la rétention des métaux lourds, à savoir le manganèse, le cobalt et le nickel pour le traitement des eaux résiduaires contenant des substances métallifères. La technique utilisée pour la dépollution est l'adsorption dont la performance dépend d'un certain nombre de paramètres (concentration, température, pH...). L'affinité des métaux lourds étudiés séparément sur la chitine et le chitosane est la suivante : Co > Mn > Ni.

Les résultats obtenus ont montré l'intérêt pratique de l'utilisation de la chitine et du chitosane dans la dépollution des eaux chargée en métaux lourds.

Mots clés : Adsorption, métaux lourds, manganèse, cobalt, nickel, chitine, chitosane.

## Summary:

The aim of this study is to test the effectiveness of two natural supports resulting from the discharges of fish products (chitin and chitosan) in the retention of heavy metals, namely manganese, cobalt and nickel for water treatment residues containing metalliferous substances. Adsorption is the technic used for depolluting; its performance depends on a certain number of parameters (Concentration, temperature, pH, etc.).

The affinity of the heavy metals studied on chitin and chiosan: Co > Mn > Ni

The results obtained showed the practical interest of the use of chitin and chitosan in the depolluting of metalliferous waters.

Keywords: Adsorption, heavy metals, manganese, cobalt, nickel, chitin, chitosan.