

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Abderrahmane MIRA de Bejaia



FACULTÉ DE TECHNOLOGIE  
DÉPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

Mémoire de Master en Génie des Procédés  
Option : Génie chimique

Thème

**ETUDE DE L'ADSORPTION DU NICKEL  
DIVALENT SUR LE CHITOSANE,  
OPTIMISATION PAR PLAN D'EXPERIENCE**

Présenté par  
Melle YOUNSIOUI Meriem  
Melle ZEMOURI Dihia

Devant le jury composé de :

Mr M. Azzoug

Mme Z. Bouariche

Mme H. Belkacemi

Mlle F. Djabelkhir

Président

Examinatrice

Promotrice

Co- promotrice

Année Universitaire : 2018/2019

## *Remerciement*

*Ce travail a été achevé grâce à la volonté d'Allah et nous ne sommes que ses humbles serviteurs.*

*Nous remercions au premier lieu notre encadreur bienveillant Mme BELKACEMI Hayet e ; qui ; grâce à ces connaissances était la clé de voute qui soutenait notre travail.*

*Ce travail n'aurait jamais été entrepris sans la patience assistance, les savants conseils et orientations, les méticuleux contrôles et suivis, que nous a prodigués notre co-promotrice Mlle DJABELKHIR Fatine, qui nous a inculqué les valeurs du travail avec sa simplicité et son enthousiasme, nous voulons également saluer ses qualités « humaines », son humour mais aussi sa compréhension et son soutien dans les moments difficiles.*

*Nous tenons à exprimer notre reconnaissance envers ceux qui nous ont fait l'honneur de juger notre travail Mr M. Azzoug et Mme Z. Bouariche.*

*Nous remercions aussi, tous ceux et toutes celles qui nous ont aidé ou encouragé, à quelque titre ou degré que ce soit, à entreprendre et achever ce mémoire*

# *Dédicace*

Nous dédies ce travail à :

Nos chers parents que nulle dédicace ne puisse exprimer mes sincères sentiments pour leur patience illimité leur encouragement contenu leur aide en témoignage de mon profond amour et respect pour leurs grandes sacrifices.

Nos frères et sœur pour leur grand amour et leurs soutiens qu'ils trouvent ici l'expression de nos hautes grâtitudes.

Nos agréables amis qui sans leur encouragement ce travail n'aura jamais su le jour et à tous ceux qui me sont chers.

Merci à tous !

**Abréviations :**

Abs: Absorbance

BB: Box-Behnken

DD : Degré de désacétylation

DDL : Degré de liberté

DMG : Dimethylglyoxime

IR : Spectroscopie infrarouge

MM : Masse molaire

MSR : Méthodologie des surfaces de réponses

PF : Plan factoriel

SAA : La spectrophotométrie d'absorption atomique

SEC : Chromatographie d'exclusion stérique

UV : Ultra-Violet



**Symboles :**

A : Concentration de  $\text{Ni}^{2+}$

B : Masse de l'adsorbant

C : pH

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbat

$C_0$  : Concentration initiale du soluté adsorbat en (mg/l)

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

$C_e$  : Concentration d'acide à l'équilibre dans la solution en (mg/l)

$k_1$  : Constante de vitesse d'absorption pour le premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )

$k_2$  : Constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre

$K_c$  : Constante d'équilibre

m : Masse de l'adsorbant

N : Nombre d'expériences

n : Degrés de liberté

$q_e$  : Capacité d'adsorption à l'instante (mg /g)

$q_m$  : Quantité du métal adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g)

$q_t$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg /g)

R : Rendement d'adsorption (%)

$R^2$  : Coefficient de détermination

$\beta_0$  : Constante du modèle

$\beta_i$  : Coefficient linéaire du facteur i



$\beta_{ii}$  : Coefficient quadratique

$\beta_{ij}$  : Coefficient de l'interaction

T : Température absolue (K)

t : Test de Student

t : Temps de contact (min)

V : Volume de la solution (l)

X1 : Temps(h)

X2 : Température (°C)

$\alpha$  : Risque de périmer espèce

$\Delta H^\circ$  : Variation de l'enthalpie (cal/mole)

$\Delta S^\circ$  : Variation de l'entropie (cal /mole K<sup>-1</sup>)

$\epsilon_{\max}$  : Coefficient d'absorption

$\lambda$  : Longueur d'onde (nm)

$\lambda_{\max}$  : Longueur d'onde d'absorption maximale



**Liste des tableaux :**

**Tableau I.1 :** Corrélation entre les valeurs DD et la solubilité du chitosane à pH 6 (Thanou et Junginger, 2005).

**Tableau I.2 :** Propriétés physico-chimique du chitosane.

**Tableau I.3 :** Principales applications du Chitosane.

**Tableau I.4 :** avantages et inconvénients du chitosane.

**Tableau I.5 :** Les propriétés physico-chimiques du Nickel.

**Tableau I.6 :** Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

**Tableau II.1. :** Réactifs chimiques utilisés.

**Tableau II.2. :** Caractéristiques et structure chimique du nickel.

**Tableau II.3.:** concentrations et absorbances des étalons de  $\text{Ni}^{2+}$  dans l'eau distillée à 468nm.

**Tableau II.4 :** facteurs et niveau du plan d'expérience par Box behnken.

**Tableau II.5 :** Domaines de variation des paramètres étudiés.

**Tableau II.6 :** résultat de la cinétique de l'adsorption de  $\text{Ni}^{2+}$  de l'essai optimisé de Box Behnken par SAA.

**Tableau III.1.** Principales bandes IR du spectre infrarouge du chitosane.

**Tableau III.2 :** Plan d'expériences de BB/ Facteurs étudiés et domaines de variation.

**Tableau III.3 :** Résultats expérimentaux de l'adsorption du Nickel sur le chitosane obtenus avec le plan d'expériences de BB (Température ambiante,  $t_c = 60$  mn).

**Tableau III.4 :** Analyse statistique des résultats expérimentaux de l'adsorption du  $\text{Ni}^{2+}$  sur le chitosane obtenus avec le plan d'expériences de BB.

**Tableau III.5 :** matrice du plan d'expérience BB et les coefficients de l'équation du modèle de l'adsorption du nickel divalent sur le chitosane

**Tableau III.6 :** Facteurs étudiés et domaines de variation / Plan de PF.

**Tableau III.7 :** Facteurs étudiés et domaines de variation / Plan d'expériences de PF.



**Tableau III.8 :** Analyse statistique des résultats expérimentaux de l'adsorption du Nickel sur le chitosane.

**Tableau III.9:** Modèle cinétique pseudo premier ordre.

**Tableau III.10:** Paramètres cinétiques du modèle cinétique de pseudo second ordre.

**Tableau III.11 :** Comparaison des constantes des modèles de Langmuir et de Freundlich de l'adsorption du nickel sur le chitosane.



**Liste des figures :**

**Figure I.1 :** structure chimique de la chitine(a), du chitosane(b)

**Figure I.2:** les étapes de la production de la chitine et sa modification chimique en chitosane

**Figure I.3 :** structures du chitosane en milieu acide (A)et en milieu neutre(B)d'après (vazquez-duhalt et al.,2001)

**Figure I.4 :** Différentes formes de matériaux à base de chitosane

**Figure. I. 5 :** Photo montrant un nodule de Nickel pur (99,9 %), raffiné par électrolyse, à côté d'un cube d'1cm

**Figure. I. 6 :** Photo montrant un bloc de Nickel pur

**Figure I.7 :** Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide

**Figure I.8 :** Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain

**Figure I.9 :** Isothermes d'adsorption de  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  par ZG2p

**Figure I.10 :** Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al

**Figure II.1 :** spectre UV-visible du complexe Ni-DMG dans l'eau distillée

**Figure II.2 :** Courbe d'étalonnage de  $Ni^{2+}$  à 468nm dans l'eau distillée

**Figure.II.3 :** appareillage de spectrophotométrie d'adsorption atomique

**Figure II.4 :** Courbe d'étalonnage de  $Ni^{2+}$  par SAA à  $\lambda= 468nm$

**Figure II.5 :** Photo montrant la méthodologie expérimentale suivie pour la réalisation des cinétiques et des essais d'adsorption par plans d'expériences

**Figure .III.1:** Spectres IR du chitosane

**Figure III.2 :** représentation graphique des effets des facteurs de l'adsorption de  $Ni^{2+}$  sur le chitosane par le

plan d'expériences de BB

**Figure III.3 :** représentation graphique des effets des interactions des facteurs de l'adsorption de  $Ni^{2+}$  sur le chitosane par plan d'expériences de BB



**Figure III.4** : représentation des contours par le modèle de surface de réponse (MSR) du rendement en fonction de la concentration du Nickel et de la masse du chitosane

**Figure III.5** : représentation des contours par le modèle de surface de réponse (MSR) du rendement en fonction de la concentration du Nickel et du pH

**Figure III.6** : représentation des contours par le modèle de surface de réponse (MSR) du rendement en fonction de la masse du chitosane et le pH

**Figure III.7** : Diagramme d'optimisation

**Figure III.8** : représentation graphique des effets des facteurs de l'adsorption de  $\text{Ni}^{2+}$  sur le chitosane par le plan d'expériences de PF

**Figure III.9** : Graphique des effets principaux de l'adsorption de  $\text{Ni}^{2+}$  sur le chitosane par Plan d'expériences de PF

**Figure III.10** : représentation graphique des effets des interactions pour R(%) de l'adsorption de  $\text{Ni}^{2+}$  sur le chitosane par Plan d'expériences de PF

**Figure III.11** : Contours des surfaces de réponse (MSR) de l'adsorption du Nickel sur le chitosane en fonction de la température et du temps

**Figure III.12** : modèle du premier ordre de la cinétique d'adsorption du Nickel sur le chitosane :  $[\text{Ni}^{2+}] = 55\text{mg/l}$ , masse de chitosane = 55mg, pH = 9

**Figure III.13** : le modèle du pseudo second ordre de l'adsorption du nickel sur le chitosane :  $[\text{Ni}^{2+}] = 55\text{mg/l}$  ; masse de chitosane = 55mg ; pH = 9

**Figure III.14** : Isothermes d'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  sur le chitosane

**Figure III.15** : Isotherme d'adsorption du nickel selon le modèle de Langmuir

**Figure III.16** : Isotherme d'adsorption du nickel selon le modèle de Freundlich

**Figure III.17** : courbe de cinétique d'adsorption de  $\text{Ni}^{2+}$  en fonction du temps dans les conditions de l'essai optimisé :  $\text{Ni}^{2+} = 55\text{mg/l}$ , pH = 9, masse de chitosane = 100mg



# Sommaire

*Remerciement*

*Dédicace*

*Liste des abréviations*

*Liste des symboles*

*Liste des tableaux*

*Liste des figures*

<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I. REVUES BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	<b>3</b>
<b><i>I.1. LE CHITOSANE</i></b> .....	<b>3</b>
<i>I.1.1. Sources</i> .....	3
<i>I.1.2. Définition</i> .....	3
<i>I.1.3. Procédés de fabrication et composition du Chitosane</i> .....	4
<i>I.1.4. Propriétés physico-chimiques du Chitosane</i> .....	7
<i>I.1.4.1. Degré de désacétylation</i> .....	7
<i>I.1.4.2. Masse moléculaire</i> .....	7
<i>I.1.4.3. Cristallinité</i> .....	7
<i>I.1.4.4. Comportement du Chitosane en milieu acide</i> .....	7
<i>I.1.4.5. Solubilité</i> .....	8
<i>I.1.4.6. Viscosité</i> .....	9
<i>I.1.4.7. Flexibilité</i> .....	9
<i>I.1.4.8. Autres propriétés physico-chimiques</i> .....	9
<i>I.1.5. Principales applications du Chitosane</i> .....	10

<i>I.1.5.1. Dans le domaine médical</i> .....	11
<i>I.1.5.2. En cosmétique</i> .....	11
<i>I.1.5.3. En agriculture</i> .....	11
<i>I.1.5.4. Dans le traitement des eaux</i> .....	11
<i>I.1.6. Aspects économiques relatifs au Chitosane</i> .....	13
<b>I.2. LE NICKEL</b> .....	<b>13</b>
<i>I.2.1. Généralités sur le Nickel</i> .....	13
<i>I.2.1. Sources de Nickel</i> .....	15
<i>I.2.2. Composés du Nickel</i> .....	15
<i>a. Sulfures de Nickel</i> .....	15
<i>b. Sesquioxyde de Nickel</i> .....	16
<i>c. Acétate de Nickel</i> .....	16
<i>d. Oxalate de Nickel</i> .....	16
<i>e. Bromure de Nickel</i> .....	16
<i>f. Iodure de Nickel</i> .....	16
<i>g. Protoxyde de Nickel</i> .....	16
<i>I.2.3. Toxicité du Nickel</i> .....	16
<i>I.2.4. Utilisation du Nickel</i> .....	17
<i>I.2.5. Impact sur l'environnement</i> .....	17
<i>I.2.6. Impact sur la santé dans le domaine de l'écotoxicité</i> .....	17
<b>I.3. L'ADSORPTION</b> .....	<b>18</b>
<i>I.3.1. Généralités</i> .....	18
<i>I.3.2. Types d'adsorption</i> .....	19
<i>I.3.2.1. Physisorption</i> .....	20
<i>I.3.2.2. Chimisorption</i> .....	20

<i>1.3.3. Différents types d'adsorbants</i>	21
<i>1.3.4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption</i>	21
<i>1.3.5. Description du mécanisme d'adsorption</i>	21
<i>1.3.5.1. Isothermes d'adsorption</i>	22
<i>1.3.5.2. Classification des isothermes d'adsorption</i>	23
<i>1.3.6. Application de l'adsorption</i>	24
<i>1.3.7. Cinétique d'absorption</i>	24
<i>1.3.7.1. Modèle de la cinétique du premier ordre</i>	24
<i>1.3.7.2. Modèle cinétique du deuxième ordre</i>	25
<i>1.3.7.3. Modèle de diffusion intra-particulaire</i>	25
<i>1.3.8. Thermodynamique d'absorption</i>	25
<b>I.4. PLANS D'EXPERIENCES</b>	<b>26</b>
<i>1.4.1. Définition d'un plan d'expérience</i>	26
<i>1.4.2. Types des plans d'expériences</i>	26
<i>1.4.3. Intérêts des plans d'expériences</i>	27
<i>1.4.4. Principe des plans d'expériences</i>	27
<b>CHAPITRE II. MISE EN ŒUVRE ET METHODOLOGIE EXPERIMENTALE</b>	<b>29</b>
<b>II.1. REACTIFS CHIMIQUES</b>	<b>29</b>
<i>II.1.1. Adsorbant</i>	29
<i>II.1.1.1. Spectroscopie Infrarouge FTIR</i>	29
<i>II.1.1.2. Principe de la Spectroscopie Infrarouge FTIR</i>	30
<i>II.1.1.3. Protocole de caractérisation</i>	30
<i>II.1.2. Adsorbat</i>	30

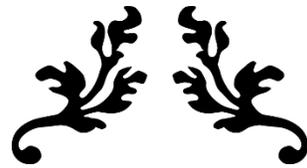
<b>II.2. METHODE DE CARACTERISATION ET PROTOCOLE EXPERIMENTAUX .....</b>	<b>31</b>
<i>II.2.1. Analyse Spectrophotométrique UV-Visible .....</i>	<i>31</i>
<i>II.2.1.1. Principe de la Spectrophotométrie UV-Visible .....</i>	<i>31</i>
<i>II.2.1.2. Méthode de dosage du Nickel par UV-Visible .....</i>	<i>32</i>
<i>a. Courbe d'étalonnage .....</i>	<i>32</i>
<i>b. Protocole expérimental .....</i>	<i>32</i>
<i>II.2.1.3. Détermination de la longueur d'onde maximale .....</i>	<i>34</i>
<i>II.2.1.4. Courbe d'étalonnage .....</i>	<i>35</i>
<i>II.2.2. Spectrophotométrie d'adsorption atomique (SAA).....</i>	<i>36</i>
<i>II.2.2.1. Courbe d'étalonnage de Ni<sup>2+</sup> .....</i>	<i>37</i>
<b>II.3. OPTIMISATION DE L'ADSORPTION PAR PLAN D'EXPERIENCE .....</b>	<b>38</b>
<i>II.3.1. Plan d'expérience de Box-Behnken .....</i>	<i>38</i>
<i>II.3.2. Cinétique de l'adsorption du Ni<sup>2+</sup> sur le Chitosane .....</i>	<i>39</i>
<i>II.3.3. Cinétique d'adsorption du Ni<sup>2+</sup> par SAA dans les conditions optimales du plan d'expérience de Box-Behnken .....</i>	<i>40</i>
<i>II.3.4. Etude des paramètres de l'adsorption du Ni<sup>2+</sup> sur le Chitosane par plan factoriel .....</i>	<i>40</i>
 <b>CHAPITRE III. RESULTAT ET DISCUSSION .....</b>	<b>42</b>
 Partie I : Optimisation par plan d'expérience .....	42
<b>III.1. CARACTERISATION DU CHITOSANE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE .....</b>	<b>42</b>
<b>III.2. OPTIMISATION DES FACTEURS INFLUENTS ET MODELISATION DU RENDEMENT .....</b>	<b>44</b>
<i>III.2.1. Facteurs étudiés et leurs domaines de variation .....</i>	<i>44</i>
<i>III.2.2. Rendement d'adsorption et analyses statistiques .....</i>	<i>44</i>

1°/ Résultats expérimentaux obtenus .....	44
2°/ Analyse statistique des résultats expérimentaux .....	45
III.2.3. Analyse statistique .....	47
1°/ Résultats expérimentaux obtenus .....	48
III.2.4. Les effets des facteurs .....	49
III.2.5. Représentation des contours et des surfaces de réponse .....	51
III.2.6. Optimisation des réponses .....	53
<b>III.3. PLANS FACTORIEL COMPLET 2<sup>2</sup> .....</b>	<b>54</b>
III.3.1. Facteurs étudiés et domaines de variation .....	54
III.3.2. Rendement d'adsorption et résultats des analyses statistiques .....	54
1°/ Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux .....	54
2°/ Analyse statistique des résultats .....	55
<b>III.4. ESSAI D'OPTIMISATION .....</b>	<b>58</b>
III.4.1. Caractérisation par UV-Visible .....	58
III.4.2. Caractérisation par SAA .....	59
<b>Partie II : Etude de la cinétique de l'adsorption .....</b>	<b>60</b>
<b>III.1. MODELES CINETIQUE .....</b>	<b>60</b>
III.1.1. Modèle cinétique du 1 <sup>er</sup> ordre .....	60
III.1.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre .....	61
<b>III.2. ISOTHERMES D'ADSORPTION .....</b>	<b>63</b>
III.2.1. Analyse de l'isotherme d'adsorption .....	63
III.2.2. Modélisation des isothermes .....	63
III.2.2.1. Modèle de Langmuir .....	64
III.2.2.2. Modèle de Freundlich .....	64

**Conclusion générale ..... 66**

***Références Bibliographiques***

***Annexe***



---

***INTRODUCTION GENERALE***

---



## Introduction générale :

Le traitement des effluents de l'industrie qui, de par la nature de leurs productions, sont de grandes consommatrices d'eau. Ces effluents sont caractérisés par la présence de substances toxiques et leur rejet dans les milieux naturels peut provoquer des problèmes de santé et d'environnement. Le traitement idéal, serait celui qui consomme le moins d'énergie et qui ne rejeterait rien de nocif dans le milieu récepteur.

Parmi les matières qui représentent un risque potentiel pour la nature, figure les métaux lourds qui sont des micropolluants de nature à entraîner des nuisances même lorsqu'ils sont rejetés en quantités très faibles car leurs toxicités se développent par bioaccumulation. Les métaux lourds sont omniprésents dans la nature et dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantité très faibles.

Ainsi, il est nécessaire de nouvelles techniques efficaces afin de 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.

Parmi tous les traitements proposés, l'adsorption est l'une des méthodes la plus largement utilisée pour l'élimination de polluants des eaux contaminées. L'adsorption est un procédé de choix pour traiter les effluents industriels et un outil utile pour protéger l'environnement.

Récemment, les recherches ont été orientées vers la recherche de nouveaux adsorbants vers les produits chitineux, en particulier le chitosane qui apparaît le plus attractif économiquement. Ses propriétés intrinsèques, son abondance et son faible coût. En plus, il est biodégradable, son rendement élevé et respectueux pour l'environnement.

L'utilisation de la méthode des plans d'expériences dans le but de réaliser un nombre d'essais limité. Pour diminuer le nombre d'expériences, il faut faire varier les niveaux de tous les facteurs à la fois à chaque expérience. Ceci permettra d'étudier un grand nombre de facteurs, de détecter les interactions entre les différents facteurs, et de trouver les facteurs influents. L'application des techniques de plans d'expériences pour le développement du processus

d'adsorption peut aboutir à une optimisation des facteurs et, par conséquent, à une modélisation du rendement d'adsorption dans le domaine expérimental étudié. Il existe plusieurs plans de modélisation. Dans notre cas, nous avons utilisé la Méthodologie des Surfaces de Réponse basée sur la matrice de Box-Behnken de 3 facteurs à 3 niveaux.

L'objectif de ce travail est l'étude de l'adsorption du nickel sur le Chitosane, l'utilisation de la planification expérimentale pour l'optimisation du procédé d'adsorption.

Ce présent manuscrit est présent en 4 chapitres :

Le premier est consacré à l'étude bibliographique sur :

- le Chitosane, ses propriétés et son utilisation dans divers domaines.
- Généralités sur le nickel dans l'environnement.
- Généralités sur l'adsorption, ainsi que les types et le mécanisme de ce procédé.
- Plan d'expériences, ses types et son Intérêts et le principe.

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*

---

*REVUE  
BIBLIOGRAPHIQUE*



## **I.1. Le Chitosane :**

### **I.1.1. Sources :**

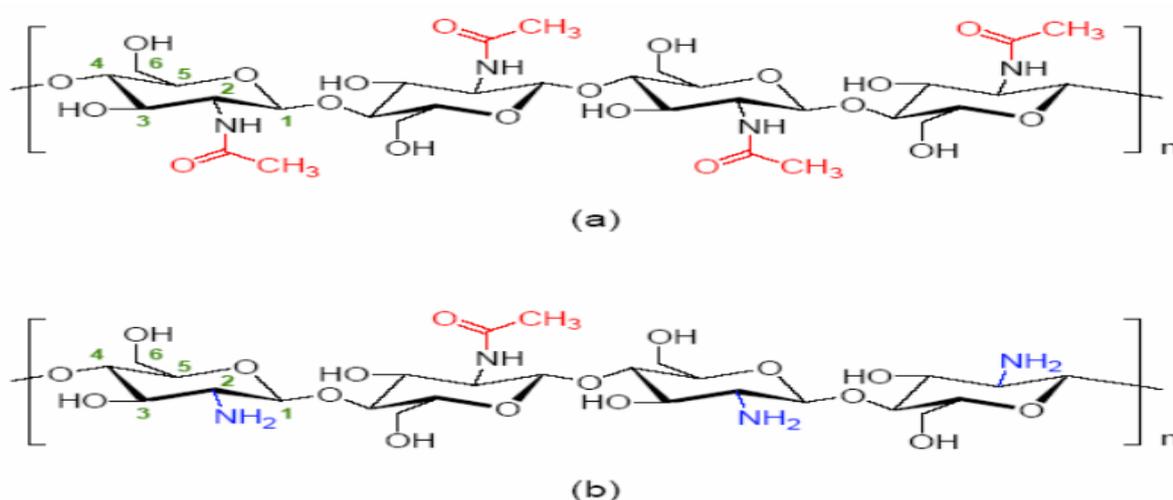
En 1811, le Pr. Henri Braconnot, Directeur du jardin biologique à Nancy (France) a isolé une substance fibreuse d'un certain type de champignon, qu'il a appelée "fongine". De plus, il a observé que cette substance n'est pas soluble dans les solutions aqueuses acides. Une décennie plus tard, en 1823, la même substance a été trouvée dans certains insectes (coléoptère) et a été ensuite nommée Chitine (provient du mot grec "kitos" qui signifie « enveloppe ». En 1859, le Pr. C. Rouget a soumis la Chitine à un traitement alcalin et a observé les différentes solubilités de la Chitine. La substance, résultat du traitement alcalin, a pu être dissoute dans les acides. Cependant, c'est seulement en 1894 que cette substance a été nommée Chitosane par Hoppe-Seyler. La production du Chitosane a débuté en 1920, mais sa structure chimique n'a été identifiée que 50 ans plus tard grâce à la cristallographie et à la spectroscopie infrarouge (Muzzarelli et al., 2001). Depuis quelques années, les biotechnologies marines ont suscité un intérêt croissant qui s'est notamment centré sur la Chitine et ses dérivés, le Chitosane étant le principal. Il s'agit donc d'une source renouvelable de matériau biodégradable. Les récents progrès réalisés dans l'étude de la fabrication du Chitosane et de ses propriétés, ainsi que la découverte d'un grand nombre d'applications potentielles, ont favorisé cet engouement. Actuellement, il est connu que la Chitine et le Chitosane (collectivement appelés les substances Chitineuses), sont des sources renouvelables que l'on peut trouver en abondance dans la nature. Ce fait a attiré plus d'intérêt pour le développement durable. Du fait que la Chitine et le Chitosane sont deux biopolymères produits par certains animaux. Ils sont donc biodégradables et biorésorbables. Ces deux propriétés sont primordiales à notre époque où la protection de l'environnement joue un rôle important.

### **I.1.2. Définition :**

Le Chitosane est un copolymère composé de 2-acétamido-2-désoxy- $\beta$ -D-glucose et de 2-amino-2-désoxy- $\beta$ -D-glucose en proportions variables. En fonction du degré de désacétylation, la molécule est appelée Chitine ou Chitosane. La Chitine, à l'état naturel, est elle-même désacétylée à 5 ou 15 %. Il est généralement admis qu'une quantité d'amine supérieure à 7 % permet de distinguer le Chitosane de la Chitine. Le Chitosane est dérivé de la Chitine, le deuxième composant très abondant dans la nature après la cellulose. Elle est la

composante principale d'exosquelette des arthropodes (crustacés) ou de l'endosquelette des céphalopodes (calamards, ...), des cuticules des insectes. Ce polymère se trouve également dans la paroi de la plupart des champignons et dans certaines algues chlorophycées, levures et bactéries (Tolaimate et al., 2003). En plus de son rôle dans le maintien de la rigidité de la cellule, elle contribue au contrôle de la pression osmotique.

Le Chitosane ne diffère de la Chitine que par les groupes amines ( $-NH_2$ ), chargés positivement (**Fig. I.1**). Ces derniers confèrent au Chitosane une nature cationique, intéressante dans un milieu acide. Ces groupements sont également responsables de son activité floculante. Le Chitosane comporte plus d'un centre réactif, grâce à ses fonctions alcool et amine (shahidi et abuzaytoun, 2005).



**Figure I.1** : Structure chimique de la Chitine(a), du Chitosane(b) (olteanu et Enescu, 2007).

### I.1.3. Procédés de fabrication et composition du Chitosane :

La production de crevettes augmente chaque année et les échanges internationaux sur ce produit de mer sont les plus importants en valeurs. Les co-produits de crevettes (têtes et carapaces) représentent 50% du poids frais du crustacé. Leur utilisation est donc un enjeu important étant donné leur lente biodégradabilité naturelle. La Chitine est le principal produit dérivé de ces co-produits. Elle est en effet un constituant majoritaire des carapaces de crustacés (de 17 à 33%), ainsi que des os de seiche et des plumes de calmars. Elle est aussi présente dans la cuticule des insectes et dans les champignons (Andrieux, 2004). Ainsi elle est présente dans les co-produits sous forme de complexe Chitine-protéines-minéraux (principalement du carbonate de calcium (Aranaz et al., 2010).

Le Chitosane est le produit de la désacétylation (enlèvement de groupements acétyles remplacés par des groupements amino) chimique en milieu alcalin ou enzymatique de la Chitine. Cette dernière subit au préalable une déminéralisation à l'acide chlorhydrique, une déprotéinisation par la soude ou la potasse, et enfin un blanchiment par la présence d'un agent oxydant. En jouant sur la durée du traitement alcalin et sur la température, il est possible d'obtenir différents Chitosane à partir d'une même Chitine. Elle est extraite en 3 étapes (fig.I.2) :

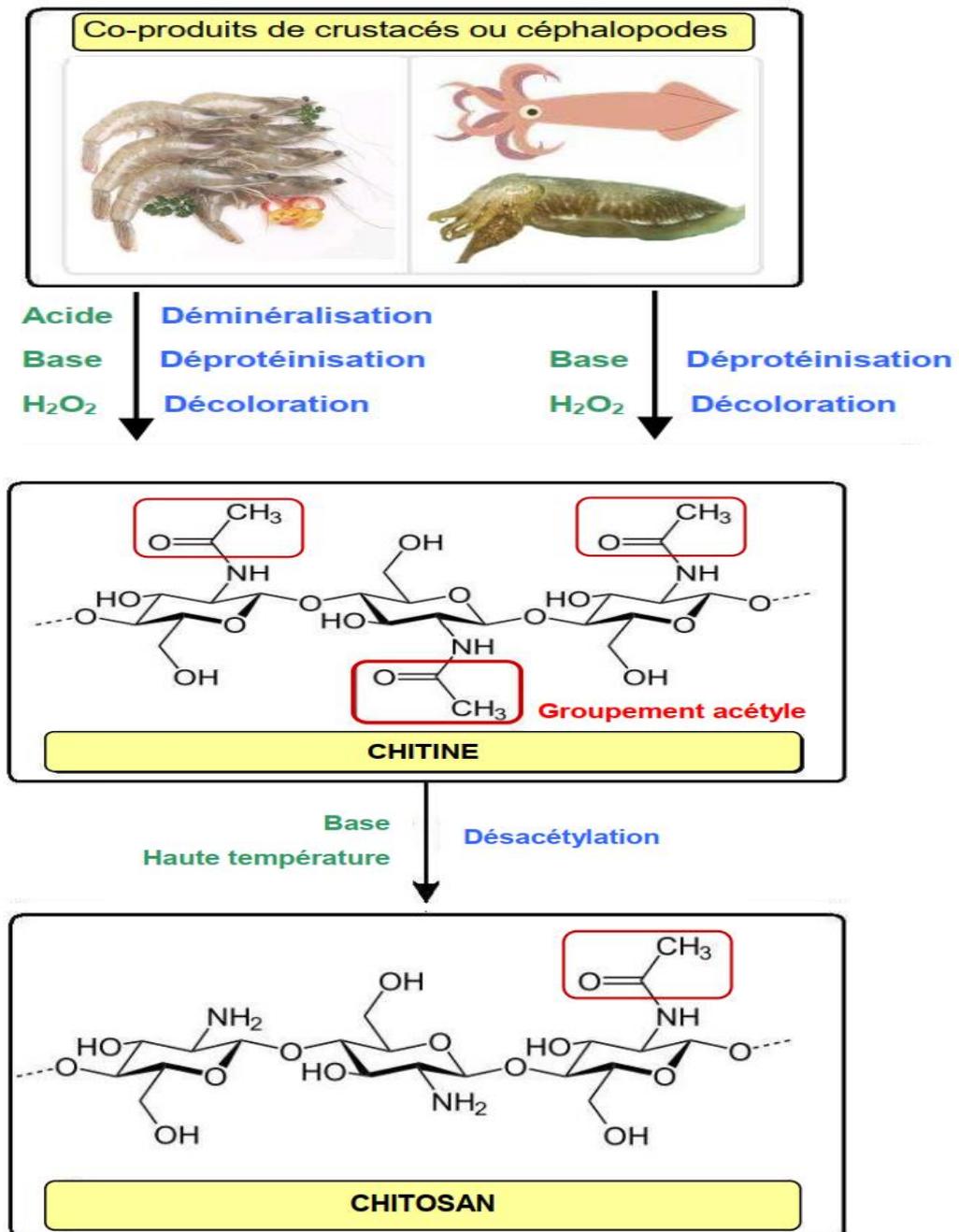
- **Déminéralisation** par hydrolyse acide pour éliminer les minéraux.
- **Déprotéinisation** par hydrolyse basique pour éliminer les protéines.
- **Décoloration** (ou blanchiment) : étape Facultative pour éliminer les pigments.

Entre ces différentes étapes, des opérations de Lavage sont nécessaires. La Chitine peut ensuite être dés-acétylée pour obtenir le Chitosane appelée également « Chitosane ».

- Par voie chimique : à haute température par une base concentrée (soudre par exemple).
- Par voie enzymatique : avec la Chitine- désacétylase.

La frontière entre Chitosane et Chitine correspond à un degré de désacétylation(DD) De 60-70% : en-deçà le composé est nommé Chitine, au-delà, Chitosane.

Le Chitosane soluble en milieu acide ( $\text{PH} < 6.5$ ) contrairement à la Chitine qui est insoluble. De très nombreux dérivés bioactifs peuvent être Obtenus à partir de la Chitine et du Chitosane Par diverses réactions chimiques ou enzymatiques (Kim et Mendis, 2006).



**Figure I.2 :** Les étapes de la production de la Chitine et sa modification chimique (Kim et Mendis,2006).

#### **I.1.4. Propriétés physico-chimiques du Chitosane :**

##### **I.1.4.1 Degré de désacétylation :**

Le degré de désacétylation (DD) du Chitosane est extrêmement important car il influence les propriétés des chaînes macromoléculaires des polymères et leur comportement en solution (Pa et Yu, 2001) comme la solubilité du Chitosane, la flexibilité des chaînes macromoléculaires, la conformation du polymère et par conséquent la viscosité des solutions. De nombreuses méthodes ont été proposées pour déterminer le DD sur des échantillons solides : la spectroscopie IR (Brugnerotto *et al.*, 2001), l'analyse élémentaire (Kasaai *et al.*, 1999), la RMN du solide (Heux *et al.*, 2000), ou sur des échantillons en solution : le dosage par UV (Lou *et al.*, 2011), la RMN du liquide (Yun Yang et Montgomery, 1999).

##### **I.1.4.2 Masse moléculaire :**

Les Chitosanes obtenus industriellement ont une masse molaire (MM) de l'ordre de 100-500 kDa. La détermination de la MM peut se faire par des mesures viscosimétriques, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) couplée à différentes techniques de détection (MALLS) (réfractométrie, microviscosimétrie, diffusion statique de la lumière multi-angle) (Nystrom *et al.*, 1999). Les masses de Chitosane dépendent, en fait, du type d'application désirée.

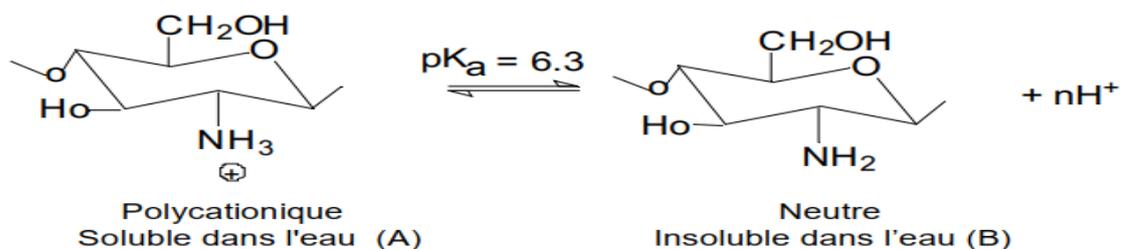
##### **I.1.4.3 Cristallinité**

La cristallinité est, en général, déterminée par des mesures de diffraction de rayon X (Roberts, 1992). En fait, le Chitosane est généralement une substance semi-cristalline. Il cristallise dans le système orthorhombique et deux types de produits sont connus : le Chitosane I (faible DD, sous forme de sel) est plus désordonné que le Chitosane II (fort DD, forme amine libre) (Kurita, 2006).

##### **I.1.4.4 Comportement du Chitosane en milieu acide**

Le Chitosane est l'un des rares polyélectrolytes naturels cationiques et il est une base faible présentant un pKa voisin de 6,3 (**fig.I.3**). Il se dissout en milieu acide, par protonation des fonctions amine présentes sur la macromolécule (Sorlier *et al.*, 2001). En dessous de ce pKa, les groupements amines sont protonés et font du Chitosane un polyélectrolyte cationique, soluble dans l'eau acidifiée (Shepherd *et al.*, 1997). Au-dessus du pKa, les groupements

amines sont déprotonés et le Chitosane est insoluble dans l'eau (**Fig.I.3**). Le pKa du Chitosane dépend du degré de neutralisation des groupes  $\text{NH}_3^+$  et du DD. En général, la valeur du pKa augmente quand le DD diminue (Sorlier *et al.*, 2001).



**Figure I.3** : Structures du Chitosane en milieu acide (A) et en milieu neutre (B) d'après (vazquez-duhalt *et al.*, 2001).

#### I.1.4.5 Solubilité

En général, la solubilité du Chitosane dépend de la valeur de DD, de la force ionique, du pH, de la nature de l'acide utilisé et de la distribution des groupes acétyles le long de la chaîne macromoléculaire (Rinaudo, 2006). En général, un Chitosane avec un DD supérieur à 70 % est utilisé pour augmenter sa solubilité. Le (**Tableau I.1**) présente la corrélation entre les valeurs de DD et la solubilité du Chitosane (Thanou et Junginger, 2005). De plus, la solubilité du Chitosane augmente lorsque la masse molaire diminue (Grabovac *et al.*, 2005).

**Tableau I.1** : Corrélation entre les valeurs DD et la solubilité du Chitosane à pH 6 (Thanou et Junginger, 2005).

DD (%)	Solubilité du chitosane
> 75	parfaite
= 50	moyen
< 40	faible

Le Chitosane est soluble dans les acides dilués grâce à la protonation de ses fonctions amines suivant l'équilibre (1) :  $-\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow -\text{NH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$  **Équation 1**

tel que la constante d'acidité est :  $K_a = \frac{[-NH_2].[H_3O^+]}{[-NH_3^+]}$

Plus le milieu est acide, plus les groupements amines sont protonés, donc cela favorise la solubilité de Chitosane. En effet, il est insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines concentrées ou diluées (Kurita, 2006). L'acide le plus utilisé pour préparer une solution de Chitosane est l'acide acétique dilué (0,1-2 %).

#### **I.1.4.6 Viscosité**

La viscosité est une caractéristique importante du Chitosane concernant son comportement en solution. Elle dépend, non seulement du DD, du MM, mais aussi du pH car ces paramètres déterminent la densité de charge sur la chaîne de polymère (Pa et Yu, 2001).

#### **I.1.4.7 Flexibilité**

Le Chitosane est souvent considéré comme un copolymère cationique, linéaire et flexible. La flexibilité diminue avec le DD. En effet, les chaînes du Chitosane dont le DD est égal à 85 % sont flexibles seulement pour des pH supérieurs à 3 (Pa et Yu, 2001).

#### **I.1.4.8 Autres propriétés physico-chimiques**

Le Chitosane est un matériau non-poreux, très stable en phase solide (sèche) et il a une conservation quasi infinie. Une autre propriété intéressante du Chitosane concerne son aptitude à interagir avec d'autres substances chimiques (ions, molécules, macromolécules). Ce comportement est essentiellement attribué :

- Aux propriétés hydrophiles des chaînes macromoléculaires dues à la présence de nombreux groupes hydroxyles des unités glucoses ;
- A la présence de groupes fonctionnels (hydroxyle, acétamide et amine) et à leur grande réactivité ;
- A la structure flexible des chaînes de polymères (en fonction du pH et de la température).

Le Chitosane possède ainsi des propriétés (**Tableau. I.2**) de rétention d'eau, de chélation d'ions, de complexation et d'adsorption de molécules ou de polymères (Kurita, 2006). Comme la plupart des polysaccharides, le Chitosane, en raison de la liaison glycosidique  $\beta$ -(1~4), est un polymère semi-rigide, d'où il augmente fortement la viscosité de la solution.

En particulier, la possibilité de formation de ponts hydrogènes inter-chaînes augmente encore ses performances. En plus de ces interactions, la nature des liaisons glycosidiques confère au Chitosane d'excellentes propriétés filmogènes (Tual *et al.*, 2000).

**Tableau I.2 :** Propriétés physico-chimique du Chitosane (Vanson Chemical).

Propriétés	Valeurs
Taille des particules	Fine
Pourcentage d'humidité	<10,0%
Pourcentage de cendres (base sèche)	<1,0%
Couleur	Claire, jaune blanchâtre
Pourcentage de désacétylation	Entre 70,0 et 82.0%

### I.1.5 Principales applications du Chitosane :

La Chitine et le Chitosane possèdent de nombreuses propriétés physico-chimiques et biologiques intéressantes (biocompatibilité, bioactivité, et biodégradabilité), qui ont permis d'entrevoir de nombreuses applications potentielles (**fig.I.4**). Le Chitosane a suscité un intérêt plus vif que la Chitine. Les premières applications ont été développées en pharmacologie, cosmétologie et surtout en médecine (**Tableau.I.3**).



**Figure I.4 :** Différentes formes de matériaux à base de Chitosane (Djelad amal,2011).

**I.1.5.1 Dans le domaine médical :**

Le Chitosane a démontré son efficacité pour toutes formes de pansements : peau artificielle, pansements cornées, fil de suture... En chirurgie dentaire, le Chitosane est utilisé dans les implants ou dans la cicatrisation des gencives. En outre, c'est un bon support pour le transport et le relargage lent de principes actifs médicamenteux pour des applications à la santé humaine et animale (Ghen et al.,2007). Ainsi que le Chitosane permet de diminuer le taux de cholestérol et est devenu le numéro un des produits amincissants naturels. En plus, le Chitosane se comporte comme antimicrobien, antiviral, anticancer,...etc (Gades et stern,2005).

**I.1.5.2 En cosmétique :**

La Chitine est utilisée comme agent hydratant. Le Chitosane forme à la surface de la peau un film protecteur et tenseur, capable de fixer d'autres principes actifs pour la peau. Il est aussi utilisé comme filtre solaire et rentre dans la composition de la pâte des dentifrices, crème de soins, shampooing. De nombreux brevets ont été déposés dans ce domaine (Dutta et al.,2002).

**I.1.5.3 En agriculture :**

La Chitine et le Chitosane ont des propriétés phytosanitaires et antifongiques. Ils sont capables de déclencher chez les plantes des mécanismes de défense contre les infections et les agressions parasitaires et ceci avec des doses extrêmement faibles, de l'ordre de quelques milligrammes par mètre cube d'eau. Ils peuvent être utilisés en solution, en poudre ou en enrobage de semences (Li et dunn,1997).

**I.1.5.4 Dans le traitement des eaux :**

Le Chitosane est utilisé pour ses propriétés coagulantes et son pouvoir chélatant, qui lui permettent de fixer les métaux lourds comme le mercure, le cuivre, le plomb, etc. (Gubal et al.,1994).

**Tableau I.3** : Principales applications du Chitosane (Rinaudo, 2006).

<b>Domaine médical</b>	Sutures chirurgicales
	Implants dentaires
	Peaux artificielles
	Reconstructions osseuses
<b>Agriculture</b>	Mécanisme défensive
	Stimule la croissance des plantes
	Enrobage (protection)
	Libération de fertilisants et nutriments
<b>Traitement des eaux</b>	Polymère écologique
	Pouvoirs séquestrants (métaux lourds, colorants etc.)
	Diminution de la turbidité
	Diminution des odeurs
	Bactéricides
<b>Alimentaire</b>	Non digestible (diète aux fibres)
	Hypocholestérolémiant
	Agent de conservation
	Stabilisateur Antimicrobien
	Enrobage protecteur (fruits)
<b>Cosmétiques</b>	Crèmes de traitement de l'acné
	Produits hydratants
	Formulation de dentifrices
	Formulation de shampoings
<b>Biopharmaceutique</b>	Immunostimulants
	Antitumoraux
	Anticoagulants
	Libérations contrôlées (matrices)

### I.1.6 Aspects économiques relatifs au Chitosane :

Le Chitosane est coûteux mais il a un excellent potentiel en ce qui concerne la production d'eau à des fins industriels, puisqu'il génère des produits alimentaires pour les animaux (protéines soluble concentrées) et permet une réutilisation ou une valorisation des boues produites plus économiques que les méthodes classiques d'évacuation (Murcott et Harleman, 1992).

La Chitine et le Chitosane sont produits commerciaux au Japon (KyowaYushi Co. And Katakura Chikkarin Co.) et aux États-unis (Vanson Chernical cie., BiosheU Inc., and Protan Laboratories hc.). Le coût de vente du Chitosane varie entre 6 et 32\$ US/kg, selon la qualité du produit et des procédés de fabrication. Le prix du Chitosane diminue à mesure que la demande augmente (Kawamura, 1991). Le (**Tableau I.4**) montre quelques avantages et inconvénients du Chitosane.

**Tableau I.4** : Avantages et inconvénients du Chitosane (Kawamura, 1991).

Les avantages	Les inconvénients
Polymère naturel peu coûteux	Capacité de sorption dépend de l'origine du polysaccharide et du degré de désacétylation
Capacités exceptionnelles pour les liaisons métalliques et les colorants	Dépend du pH
Rendement et sélectivité élevés en détoxification des solutions très diluées ou concentrées	Exige de la modification chimique pour améliorer sa capacité d'adsorption
Excellentes propriétés de diffusion effluente traitée de haute qualité	

## I.2. Le Nickel :

### I.2.1. Généralités sur le Nickel :

Le Nickel est isolé et reconnu comme élément par Cronstedt depuis 1751, puis dérive en forme pure par Richter en 1804. Le métal prend son nom de l'allemand Nickel de deux mots et de « kupferNickel », qui signifient vieux Nick et vieux cuivre de Nick respectivement.

L'abondance du Nickel dans la croûte terrestre est seulement 84mg/kg, le 24<sup>ième</sup> élément le plus abondant, il est le septième élément de transition le plus abondant (**Fig.I.5**), on le trouve dans la plupart des

météorites. Le Nickel est l'un des composants principaux du noyau terrestre, comportant environ 7% (Farnier, 2009).

Le Nickel pur est un métal dur, gris blanc (**Fig.I.6**), qui a des propriétés qui font qu'il est très souhaitable de combiner avec d'autres métaux pour former des alliages. Le Nickel et ses composés n'ont pas d'odeur ou de saveur caractéristique. Dans la nature, il se trouve combiné avec l'oxygène ou le soufre comme principalement des oxydes ou des sulfures, le Nickel possède 5 isotopes Tableau  $^{58}\text{Ni}$  (68,08 %),  $^{60}\text{Ni}$  (26,22 %),  $^{61}\text{Ni}$ ,  $^{62}\text{Ni}$  et  $^{64}\text{Ni}$  (Darkebira, 2013).



**Figure I. 5 :** Photo montrant un nodule de Nickel pur (99,9%), raffiné par électrolyse, à côté d'un cube d'1 cm (Wikipédia,2016).



**Figure I. 6 :** Photo montrant un bloc de Nickel pur (Wikipédia,2016).

Les propriétés physico-chimiques de Nickel sont regroupées dans le (**Tableau I.5**) suivant :

**Tableau I.5** : Les propriétés physico-chimiques du Nickel (Darkebira,2013).

Nom, Symbole, Nombre atomique	Nickel, Ni, 28
Masse molaire	58 ,71 g/mole
Configuration électronique	[Ar] 4s2 3d8
Densité (g /dm <sup>3</sup> )	8902(298)
Volume molaire (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	6.59 (298K)
Enthalpie de fusion	17.6 kJ .mol <sup>-1</sup>
Etat physique	Solide
Rayon atomique	124.6 A°
Point de fusion	1455°C
Point d'ébullition	2913°C
Etat d'oxydation	2 et 3
Electronégativité	1.91eV
Enthalpie d'évaporation	374.8 kj.mol <sup>-1</sup>
Structure cristalline	Cubique à face centrée

### I.2.1. Sources de Nickel :

-Naturelle : présence naturelle de 0,8 à 0,9%, activités volcaniques, météorites, minerais.

-Anthropique : activités industrielles, rejets agricoles, engrais phosphatés, batteries de véhicule (Lansari, 2017).

### I.2.2. Composés du Nickel

#### a. Sulfures de Nickel :

On connaît plusieurs sulfures de Nickel, parmi lesquels nous signalerons les suivants :

- Sulfures de Nickel NiS noir.
- Sous-sulfure de Nickel Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>.
- Sulfure de fer et de Nickel.

**b. Sesquioxyde de Nickel :**  $(\text{Ni}_2\text{O}_3)$ 

La calcination modérée de l'azotate de Nickel donne du sesquioxyde, qui tend à perdre de l'oxygène à une température plus élevée.

**c. Acétate de Nickel :**  $((\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 

Cristaux clinorhombiques, solubles dans parties d'eau, insolubles dans l'alcool.

**d. Oxalate de Nickel :**  $(\text{C}_2\text{O}_4\text{Ni} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 

Précipité vert clair, insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque et les sels ammoniacaux.

**e. Bromure de Nickel :**  $(\text{NiBr}_2)$ .

Le bromure anhydre s'obtient par l'action de la bruine en vapeurs sur la limaille de Nickel.

Le bromure hydraté,  $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  se prépare par l'action du brome sur le Nickel en présence de l'eau.

**f. Iodure de Nickel :**  $(\text{NiI}_2)$ .

L'iode en vapeurs attaque le Nickel réduit par l'hydrogène, en donnant un iodure qui se sublime au rouge sans décomposition, pourvu que l'on opère à l'air.

**g. Protoxyde de Nickel :**  $(\text{NiO})$ .

On le connaît à l'état anhydre et s'obtient par calcination modérée de l'hydrate, c'est une poudre verte (Moissane, 1996).

**I.2.3. Toxicité du Nickel :**

Le Nickel est essentiel, mais un surdosage provoque la consommation alimentaire due à la contamination des sols, il peut présenter un risque pour la santé (Bounaceur, 2015) :

-Risque de développer un cancer des poumons, du larynx et de prostate.

-Nausées, vomissements et vertige après une exposition au gaz.

-Embolies pulmonaires.

-Echec de naissance.

-Asthme et bronchite chronique.

-Réactions allergiques telles que des éruptions cutanées.

#### **I.2.4. Utilisation du Nickel :**

-Le Nickel est employé pour fabriquer des creusets de laboratoires, plus économique que les creusets d'argent.

-il est utilisé pour fabriquer de l'acier inoxydable.

-Les composés du Nickel sont utilisés pour le placage au Nickel, pour couleurs dans les céramiques, pour faire des batteries et des substances connues comme le catalyseur.

-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 chaleur (Darkebira, 2013).

-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 antiépileptiques, anticonvulsifs, et d'autres complexes de Ni(II) présentent une activité antibactérienne, antimicrobienne et anti-cancéreuse (Moissane, 1996).

#### **I.2.5. Impact sur l'environnement :**

Le Nickel est relâché dans l'air par les centrales et les incinérateurs de déchets. Ensuite, il se dépose sur les sols ou retombe après réaction avec l'eau de pluie. Il faut en général un certain temps pour éliminer le Nickel de l'air. Il peut aussi finir dans les eaux usées.

Les sédiments et les particules du sol adsorbent 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 il peut rejoindre les eaux souterraines.

Pour les animaux, le Nickel est un aliment essentiel en petite quantité mais peut être dangereux si on dépasse les quantités maximales (Lansari, 2017).

#### **I.2.6. Impact sur la santé dans le domaine de l'écotoxicité :**

Le nickel et ses composés sont absorbés par les voies respiratoires et dans une moindre mesure par le tube digestif. Environ 20 à 35 % du nickel inhalé (sous forme de composés peu solubles) sont absorbés dans le sang à partir des voies respiratoires (ATSDR, 1997). Les composés solubles du nickel (chlorure, sulfate) sont plus facilement absorbés par le tractus respiratoire. Par voie orale, quarante fois plus de nickel sont absorbés par le tractus gastro-intestinal, lorsque le sulfate de nickel est administré dans l'eau de boisson ( $27 \pm 17$  %) par rapport à son administration par la nourriture ( $0,7 \pm 0,4$  %) (Sunderman et al., 1989). La

biodisponibilité du nickel est diminuée lorsqu'il est administré dans du lait entier, du café, du thé ou du jus d'orange (ATSDR, 1997), lors de la présence de nourriture (Christensen et Lagesson, 1981) ou quand de l'acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA) est ajouté dans la nourriture (Solomons et al., 1982). La biodisponibilité du nickel est augmentée quand il est administré dans des boissons gazeuses (ATSDR, 1997). L'absorption du nickel existe également par voie cutanée. Cette voie est peu significative quantitativement mais importante cliniquement dans la pathogénie de la dermatite de contact (OMS IPCS, 1991). Il n'existe pas de différence d'absorption du nickel par voie cutanée entre les sujets hypersensibles et les autres (RIVM, 2001).

Selon les normes de L'OMS sur l'eau potable la concentration maximale trouvée dans l'eau de surface  $>0.2$  mg/l, ainsi que sur les lignes directrices fixée par L'OMS = 0.07 mg/l.

### **I.3. L'adsorption :**

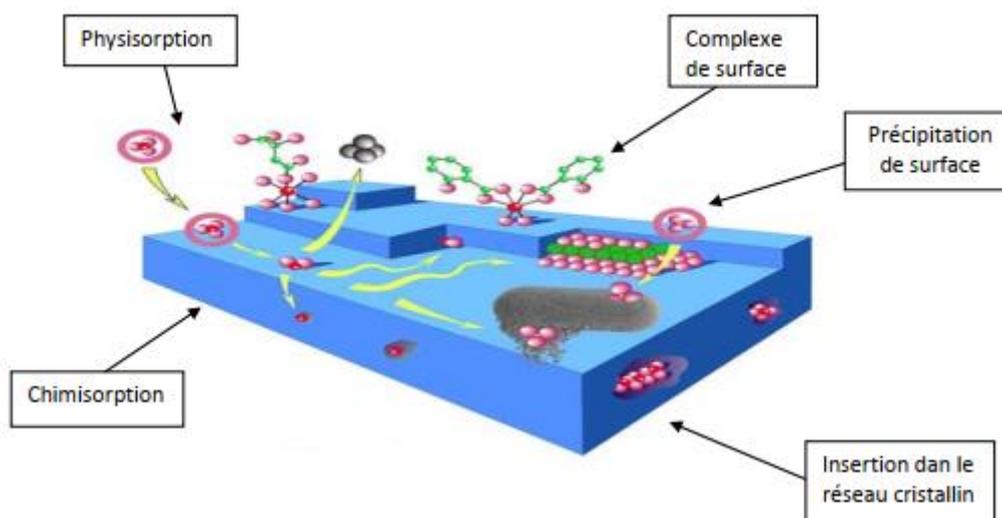
#### **I.3.1. Généralités :**

L'adsorption est un phénomène physico-chimique inter-facial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide ou solide-gaz (Arris,2008).

Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Elle implique dans tous les cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions.

Quantitativement, l'adsorption (**Fig.I.7**) est caractérisée par une concentration de surface (Gherbi,2008). Cette technique permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu. L'adsorption est certainement impliquée, mais on ne peut pas écarter les autres phénomènes de rétention (Arris,2008).

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement (Bouziane,2007).



**Figure I.7 :** Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide (Magali,2007).

### I.3.2 Type d'adsorption :

Selon les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons mises en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Tableau.I.6).

**Tableau I.6 :** Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Chitour,2004).

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol environ	10 Kcal/mol environ
Liaisons	Physiques : Van der Waals	Chimiques
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches

### I.3.2.1 Physisorption :

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant, composant la surface du solide, et les molécules du soluté de la phase fluide. Ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van Der Waals, ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles, qui sont de l'ordre de quelques kJ par mole. 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 (Arris,2008).

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre, entre la phase adsorbée (liquide) et la phase solide, qui dépendent de la température du milieu et de la concentration de l'adsorbat.
- La diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température.
- Une chaleur d'adsorption faible de l'ordre de 40 kJ/mole.
- Une réversibilité relativement facile (Benguella, 2009).

### I.3.2.2 Chimisorption :

Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ces forces attractives de nature chimique provoquent un transfert ou mise en commun d'électrons et en conséquence, destruction de l'individualité des molécules et formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée (Arris,2008). Il se caractérise par (Benguella, 2009) :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée (liquide) et le milieu adsorbant (solide).
- Une chaleur d'adsorption comparable aux chaleurs de réactions chimiques (de 50/200kJ/mole).
- Irréversible.

### I.3.3. Différents types d'adsorbants :

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse, qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité.

Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitement des eaux sont les suivants : Argile, charbon actif, gel de silice, zéolite et les oxydes métalliques (Benguella, 2009).

### I.3.4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption :

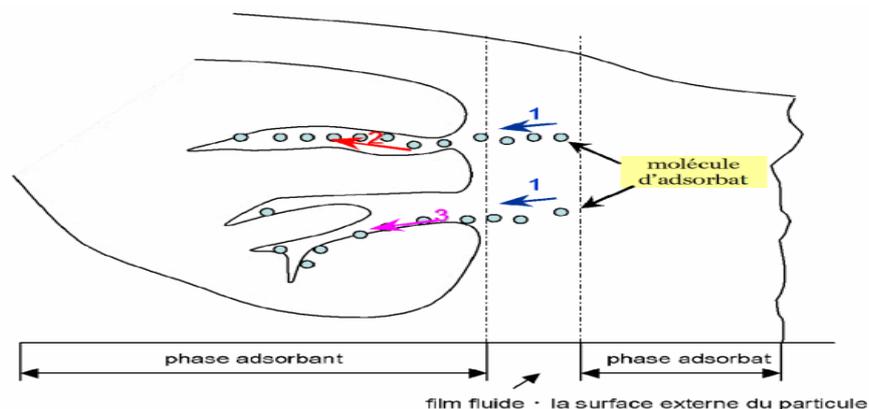
L'équilibre d'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles ;
- Les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, solubilité et poids moléculaire ;
- Les paramètres physico-chimiques du milieu : température, pH, temp de contact, vitesse d'agitation, masse ainsi que la concentration (Reffas, 2010).

### I.3.5. Description du mécanisme d'adsorption :

A chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide (**Fig.I.8**) ; celui-ci par les atomes superficiels du solide se concentre à sa surface. Ce processus se déroule en trois étapes (Amirouche, 2011) :

- Diffusion externe : elle correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) 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.
- Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.
- Diffusion de surface : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.



**Figure I.8** : Mécanisme de transport de l'adsorbant au sein d'un grain (Bendhiaf, 2014).

### I.3.5.1 Isothermes d'adsorption :

Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existant à l'équilibre d'adsorption, entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

On peut calculer la quantité adsorbée à l'aide de l'équation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / m \dots \dots \dots (2)$$

Où :

$C_0$  : concentration initiale du soluté adsorbant en (mg/l);

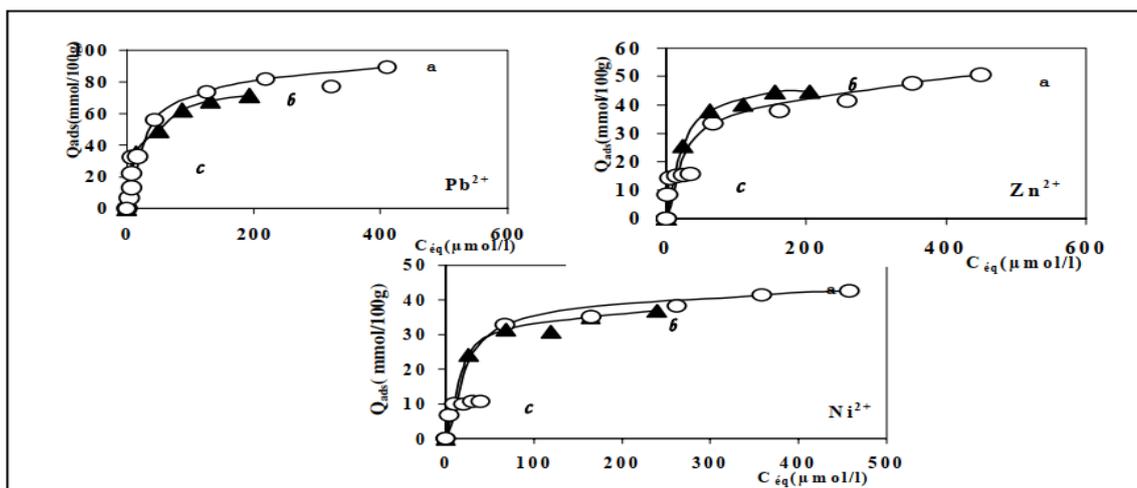
$C_e$  : concentration d'acide à l'équilibre dans la solution en (mg/l);

$m$  : masse de l'adsorbant ;

$q_e$ : quantité du métal adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g);

$V$  : volume de la solution (l).

Les isothermes les plus connues (**Fig.I.9**) sont celles de Langmuir qui reposent sur des hypothèses rarement satisfaisantes notamment en ce qui concerne l'homogénéité de la surface mais elles restent les plus utilisées. L'isotherme de Freundlich est assez proche de celle de Langmuir à des concentrations moyennes. Les deux modèles Langmuir et Freundlich sont convenablement appliqués pour l'adsorption monocouche. Par contre l'isotherme de BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T) est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches (Gaombalet, 2004).



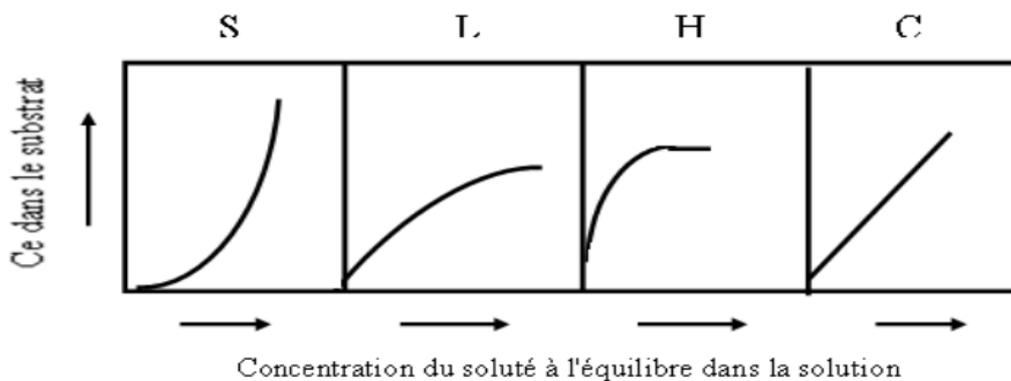
**Figure I.9 :** Isothermes d'adsorption de  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  par ZG2p (Baccouche et Srasra ;2000).

Exemple :

a =  $[Pb]_0 = [Zn]_0 = [Ni]_0 = 10^{-2}M$ ; b =  $[Pb]_0 = [Zn]_0 = [Ni]_0 = 5 \cdot 10^{-3}M$ ; c =  $[Pb]_0 = [Zn]_0 = [Ni]_0 = 10^{-3}M$

**I.3.5.2. Classification des isothermes d'adsorptions :**

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La (FigI.10) illustre la forme de chaque type d'isothermes.



**Figure I.10 :** Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al (Amirouche, 2011).

### I.3.6. Application de l'adsorption :

Les nombreuses applications de l'adsorption on cite (Koller, 2004) :

- Le raffinage des produits pétroliers ;
- Le séchage, la purification, la déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- La catalyse ;
- La récupération de solvants et d'alcool dans le processus de fermentation ;
- La décoloration des liquides ;
- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné) ;

### I.3.7. Cinétique d'absorption :

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation ( $q_t$ ) en fonction du temps. L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat

(Lagergren,1898).Donc le phénomène d'adsorption contrôle par la diffusion des molécules atteint son équilibre relativement rapidement. Mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimension voisines du diamètre des molécules du fluide (Creanga,2007).

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, ceux qu'on a testés dans notre étude sont les suivants :

#### I.3.7.1. Modèle de la cinétique du premier ordre :

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimée par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{Equation 2})$$

$q_e$  : la capacité d'adsorption à l'instante (mg /g)

$q_t$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg /g)

$t$  : temps de contact (min)

$k_1$  : constante de vitesse d'absorption pour le premier ordre (min<sup>-1</sup>)

L'intégrale de l'équation (eq 1) donne l'équation (eq 2)(Creanga,2007).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (\text{Equation 3})$$

### I.3.7.2. Modèle cinétique du deuxième ordre :

Le modèle du deuxième ordre suggère l'existence d'une chimio sorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide (Creanga,2007). Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Equation 4})$$

$k_2$  : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre

$q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant  $t$

$q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre

L'intégration de l'équation (eq3) donne (eq4) :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e^2} t \quad (\text{Equation 5})$$

### I.3.7.3 Modèle de diffusion intra-particulaire :

De nombreux travaux faisant référence à cette approche cinétique de diffusion intraparticulaire s'appuient généralement sur des travaux de weber et Morris portant sur l'adsorption de composés aromatiques simples sur charbon actif(Weber et Morris 1963). Ces travaux montrent que la concentration en adsorbat ( $q_t$ ) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact  $t^{1/2}$ . Dont la pente est assimilée à la valeur de  $k$  et les paramètres expérimentaux :

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (\text{eq5})$$

$K_{int}$  : est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $g/g.mn^{1/2}$ ).

$C$  : L'ordonnée à l'origine, renseigne sur l'épaisseur de la couche limite.

### I.3.8. Thermodynamique d'adsorption :

Tout phénomène d'adsorption accompagné par un échange thermique, exothermique (si  $\Delta H < 0$ ) ou endothermique (si  $\Delta H > 0$ ). Le principal critère qui permet de différencier la

chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption ( $\Delta H$ ) est donnée par la relation de Helmholtz (Makhoukhi ,2008) :

$$\Delta G = -RT \ln K_c$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\ln K_c = \Delta S/R - \Delta H/RT$$

$$K_c = C_e / (C_0 - C_e)$$

$K_c$  : Constante d'équilibre.

$\Delta H^\circ$  : Variation de l'enthalpie (cal/mole).

$\Delta S^\circ$  : Variation de l'entropie (cal /mole  $K^{-1}$ ).

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbat.

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

T : Température absolue (K).

#### **I.4. Plans d'expériences :**

##### **I.4.1 Définition plan d'un d'expérience :**

Le plan d'expérience est une technique qui permet de quantifier les effets de divers facteurs sur une réponse dans des domaines expérimentaux bien déterminés dans le but de les optimiser (Fadil et al ., 2003). L'élaboration d'un plan d'expérience commence par l'extraction d'un nombre suffisant de combinaisons à partir du domaine d'étude, pour estimer avec une incertitude, à la fois minimale mais aussi homogène, les coefficients du modèle polynomiale en respectant les contraintes qui peuvent être liées à l'étude que ce soit technique ou bien économique (Rabier, 2007).

##### **I.4.2.Types des plans d'expériences :**

Il existe de nombreux plans d'expériences classiques adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur, les plus utilisés sont (Goupy,2006) (Goupy,2000):

- Plans de criblage : pour trouver les facteurs les plus influents sur une réponse.

- Plans de modélisation ou plans pour surfaces de réponse : modèles du 1er ou 2ième degré.
- Plans de mélange : adaptés aux facteurs dépendants.
- Plans factoriels complets : toutes les combinaisons des niveaux de facteurs sont présentes.
- Plans factoriels fractionnaires : tous les niveaux de chaque facteur sont présents, mais pas toutes les combinaisons possibles de facteurs.

Le choix d'un plan dépend essentiellement de la nature des questions à traiter, du degré de généralité recherché pour les conclusions et des ressources disponibles (matériau expérimental, personnel, contraintes de temps...) (Goupy,2006).

#### **I.4.3. Intérêts des plans d'expériences :**

Les plans d'expériences sont utilisés dans les études industrielles en recherche développement. Ils interviennent dans de nombreux domaines industriels.

On peut notamment citer :

- Industries chimiques, pétrochimiques et pharmaceutiques
- Industries mécaniques et automobiles
- Industries métallurgiques

Leur utilisation vise aux buts suivants :

- Détermination des facteurs clés dans la conception d'un nouveau produit ou d'un nouveau procédé
- Optimisation des réglages d'un procédé de fabrication ou d'un d'appareil de mesure
- Prédiction par modélisation du comportement d'un procédé (triboulet,2008).

#### **I.4.4. Principe des plans d'expériences :**

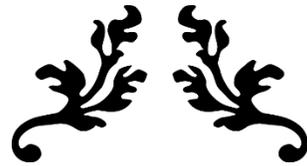
La technique des plans d'expériences consiste à faire varier simultanément les niveaux d'un ou plusieurs facteurs (qui sont les variables, discrètes ou continues) à chaque essai. Ceci va permettre de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le

nombre de facteurs étudiés, en détectant les interactions entre les facteurs et les optimaux par rapport à une réponse, c'est-à-dire une grandeur utilisée comme critère et en permettant de modéliser facilement les résultats. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le plus possible le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision des résultats.

Il existe actuellement un nombre important de plans différents. Chacun, par ses propriétés, permet de résoudre certains problèmes particuliers. Nous pouvons cependant diviser les plans d'expériences en deux grandes catégories :

- les plans pour étudier (estimer et comparer) les effets des paramètres,
- les plans pour régler les paramètres afin d'atteindre un optimum.

L'expérimentateur doit concevoir le plan d'expérience adéquat afin de répondre à une problématique bien précise. Il faut donc choisir ou construire le plan qui donnera les informations recherchées. On ne pourra donc pas utiliser le même plan pour étudier efficacement les effets des paramètres tout en cherchant un optimum (Ayad ,2013).



---

## *CHAPITRE II*

---

# *Mise en Œuvre et Méthodologie expérimentale*



Le but de ce chapitre est de présenter les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux suivis pour la réalisation de notre travail. Nous présentons en premier lieu, les réactifs chimiques utilisés, l'adsorbant et l'adsorbat étudiés. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la description de la méthode d'analyse appliquée dans l'adsorption du Nickel sur le Chitosane.

## II.1. Réactifs chimiques :

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons été amenées à utiliser les réactifs dont les données sont récapitulées dans le (Tableau II.1).

**Tableau II.1.** Réactifs chimiques utilisés.

Réactif	Structure chimique	Marque
Acétone 99,5%	$C_3H_6O$	BIOCHEM Chemophrama
Ethanol 96%	$C_2H_6O$	PROLABO
Acide chlorhydrique 35-38%	HCl	BIOCHEM Chermopharma
Ammoniaque 30-35%	$NH_3$	SIGMA-ALDRICH
Persulfate de potassium	$K_2S_2O_8$	E.Merck Darmstadt
Diméthylglyoxime (1%) (DMG)	$CH_3C(NOHC)(NOHC)CH_3$	BIOCHEM Chemophrama

### II.1.1. Adsorbant :

Au cours de ce travail, nous avons utilisé le Chitosane comme adsorbant, qui est un polysaccharide non toxique, biocompatible et biodégradable. Il est fourni par CAPBRETON (France).

#### II.1.1.1. Spectroscopie infrarouge (FTIR) :

La spectrométrie infrarouge est l'une des techniques les plus utilisées pour la caractérisation et l'identification structurale des molécules organiques. La spectrométrie infrarouge permet la mesure de la diminution de l'intensité du rayonnement (appelée transmittance ou pourcentage de transmission) qui traverse un échantillon d'une concentration donnée, en fonction de la longueur d'onde ou du nombre d'onde.

C'est une méthode d'analyse à la fois qualitative et quantitative (la loi de Beer-Lambert est applicable).

Le rayonnement infrarouge dispense suffisamment d'énergie pour stimuler les vibrations moléculaires à des niveaux d'énergies supérieurs, la spectrométrie infrarouge s'utilise pour l'analyse qualitative d'une molécule en mettant en évidence la présence de liaison entre les atomes (wolf,1996).

### II.1.1.2. Principe de la Spectroscopie Infrarouge (FTIR) :

Le principe de l'analyse consiste à introduire une infime quantité (quelques mg) d'échantillon à l'état solide (poudre ou film), ou liquide (pur ou solution) ou gazeux pour l'analyser par spectroscopie 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.

### II.1.1.3. Protocole de caractérisation :

Les échantillons sont préparés sous forme de pastille en mélangeant 2mg de produit à analyser (le Chitosane) dans 80 mg de KBr anhydre et sec, le mélange est pulvérisé dans un mortier en agate. Le bromure de potassium n'absorbe en infrarouge (transparent).

### II.1.2.Adsorbat :

Le choix du Nickel comme élément adsorbat est motivé. C'est un métal (**tableau II.2**), les sels de Nickel divalent sont cancérigènes et doivent être manipulés avec précaution hygroscopiques et absorbant l'humidité de l'air pour former une solution.

**Tableau II.2.** Caractéristiques et structure chimique du Nickel.

Nom commercial	Formule Chimique	Solubilité dans l'eau	Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur
Chlorure de Nickel hexahydraté	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Soluble	98 %	237,71	BIOCHEM Chemophrama

## II.2. Méthodes de caractérisation et protocoles expérimentaux :

Les méthodes de caractérisation utilisées dans ce mémoire sont :

- **Spectrométrie UV-visible.**

- **La spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) :**

Pour l'analyse quantitative et le contrôle de la concentration des cations  $Ni^{2+}$  au cours de l'adsorption.

-**Spectroscopie infrarouge(IR) :**

Pour l'analyse qualitative et la détermination de la structure chimique du chitosane utilisé.

### II.2.1.Analyse spectrophotométrique UV- Visible :

La technique de spectrophotométrie ou d'absorptiométrie UV-Visible est fondée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certains rayonnements de longueurs d'ondes du spectre UV-visible, par transitions électroniques des électrons des couches externes des molécules ou des ions. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert, qui est une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration. L'étude des spectres d'absorption électroniques permet de préciser les structures de certains composés organiques, des complexes et les états énergétiques des ions en solution.

Cette méthode met en application un spectrophotomètre qui permet la détermination de l'absorption d'une solution à une longueur d'onde donnée et spécifique à la substance analysée dans une plage de longueurs d'ondes choisie.

Les deux grandeurs caractéristiques d'une molécule en spectroscopie UV-visible sont sa longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{max}$ ) et son coefficient d'absorption ( $\epsilon_{max}$ ) à  $\lambda_{max}$  donnée. Celle-ci correspond à la longueur d'onde où l'absorption de la molécule est maximale, et  $\epsilon_{max}$  l'aptitude plus ou moins importante à absorber les photons à cette même longueur d'onde (Roggo,2003).

#### II.2.1.1.Principe de la spectrophotométrique UV- Visible :

Le spectrophotomètre UV-Visible est un appareil permettant de mesurer l'absorbance d'une solution pour différentes longueurs d'ondes. Pour cela, on fait passer une lumière polychromatique dans la gamme de longueurs d'onde 200-700 nm qui couvre le domaine de l'UV-visible, et à la longueur d'onde sélectionnée ( $\lambda_{max}$ ) par le monochromateur, qui est

spécifique de la substance à doser, à travers une cuve d'analyse contenant la solution de l'analyte placée dans le trajet optique du faisceau du rayonnement.

### II.2.1.2 Méthode de dosage du Nickel par UV- Visible :

Les solutions métalliques de Nickel sont dosées par spectrophotométrie UV-Visible, après complexation avec le diméthylglyoxime (DMG). C'est une méthode très sélective et précise pour doser les ions  $\text{Ni}^{2+}$  en solution dans l'eau.

Elle nécessite l'emploi d'un oxydant fort, le persulfate de potassium ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), qui forme avec le Nickel en milieu alcalin ammoniacal, un complexe rouge-brun très stable, pouvant être dosé à une longueur spécifique de 468 nm.

Il est nécessaire de mesurer l'absorbance d'une substance en solution d'un étalon ou d'un standard, par balayage de longueurs d'onde dans le domaine l'UV-visible ou le composé est susceptible d'absorber le plus, pour obtenir le spectre ou la bande d'absorption  $A = f(\lambda)$  de l'élément chimique considéré (Aziri, 2012).

#### a-Courbe d'étalonnage :

Elle consiste à préparer des solutions étalons diluées de différentes concentrations connues de la substance à doser. Puis on mesure leurs absorbances, en fixant la longueur d'onde maximale de la substance considérée, par rapport à une solution de référence (blanc).

Les valeurs des absorbances permettent d'établir un tracé  $A=f(C)$  qui doit être linéaire.

L'équation de la courbe d'étalonnage permet de calculer les concentrations des solutions inconnues de la même substance, sous les mêmes conditions d'analyse que les étalons.

#### b- Protocole expérimental :

##### ✓ Réactifs utilisés :

- ✚ Diméthylglyoxime (DMG) à 1% dissout dans l'éthanol
- ✚ Persulfate de potassium ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) à 4% dans l'eau distillée
- ✚ Solution d'ammoniaque de concentration 4M
- ✚ Solution standard de  $\text{Ni}^{2+}$  à 100mg/l
- ✚ Solution fille du  $\text{Ni}^{2+}$  à 10mg/l

✓ **Matériels :**

- ✚ Balance analytique de précision  $\pm 0,1$  mg
- ✚ Etuve
- ✚ Spectrophotomètre UV-Scan
- ✚ Agitateur magnétique
- ✚ ph-mètre
- ✚ Boîtes de pétrie
- ✚ 08 fioles jaugées de 25 ml
- ✚ 03 fioles jaugées de 100ml
- ✚ Pipettes de 2ml, de 5ml et de 10ml
- ✚ 30 tubes à essai de 25 ml
- ✚ Entonnoirs
- ✚ Bêchers de 100ml, de 250 ml, de 500 ml.
- ✚ 02 cuves de mesure identiques pour spectrophotomètre uv-visible de trajet optique 10mm
- ✚ Barreaux magnétiques
- ✚ Thermomètre à alcool de  $110^{\circ}\text{c}$
- ✚ Porte tubes à essai de  $25\text{cm}^3$
- ✚ Papier filtre
- ✚ Parafilm

• **Préparation de la solution mère à 100mg/l de  $\text{Ni}^{2+}$  :**

Une masse de 0.0413g de sel de chlorure de Nickel (II) hexahydraté est pesée avec la balance de précision sur un verre de montre propre et sec. La prise d'essai est dissoute dans une fiole de 100ml, munit d'un entonnoir. On complète avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

• **Préparation de la solution fille à 10mg/l de  $\text{Ni}^{2+}$  :**

10ml de la solution mère de  $\text{Ni}^{2+}$  à 100mg/l sont prélevés avec une pipette de 10ml puis transvasés dans une fiole de 100ml et complétée jusqu'au trait de jauge avec l'eau distillée.

• **Préparation d'une solution complexante de diméthylglyoxime (DMG) à 1% :**

On prépare 250ml de solution à 1% de diméthylglyoxime (DMG) dans l'éthanol. Nous pesons 2,5g de DMG qu'on dissout dans une fiole de 250ml, puis celle-ci est complétée avec l'éthanol jusqu'au trait de jauge.

- **Préparation de la solution d'ammoniaque 4M :**

Nous prélevons 122.9ml de la solution Ammoniaque concentrée à 30% dans une fiole de 500ml, et nous complétons jusqu'au trait de jauge avec l'eau distillée.

- **Préparation de la solution de  $K_2S_2O_8$  à 4%:**

Nous pesons 4g de la solution de  $K_2S_2O_8$  pur, cette prise d'essai est dissoute par la suite dans une fiole de 100ml qui sera complétée avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

- **Préparation des étalons de  $Ni^{2+}$  :**

On prépare une série d'étalons de  $Ni^{2+}$  diluées à partir de la solution fille de  $Ni^{2+}$  à 10mg/L de concentrations : de 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 2,4 mg/L dans des fioles de 25ml, comme suit :

	<b>blanc</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
[Ni] (mg/l)	0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	2	4
Vp (ml) (sol. fille à 10 mg/L de $Ni^{2+}$ )	0	0.25	0.5	1	1.5	2	5	10
V (ml) $K_2S_2O_8$	1	1	1	1	1	1	1	1
V (ml) Ammoniaque 4M	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
V (ml) DMG	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
V(ml) Eau distillée	21	20.75	20.5	20	19.5	19	16	11

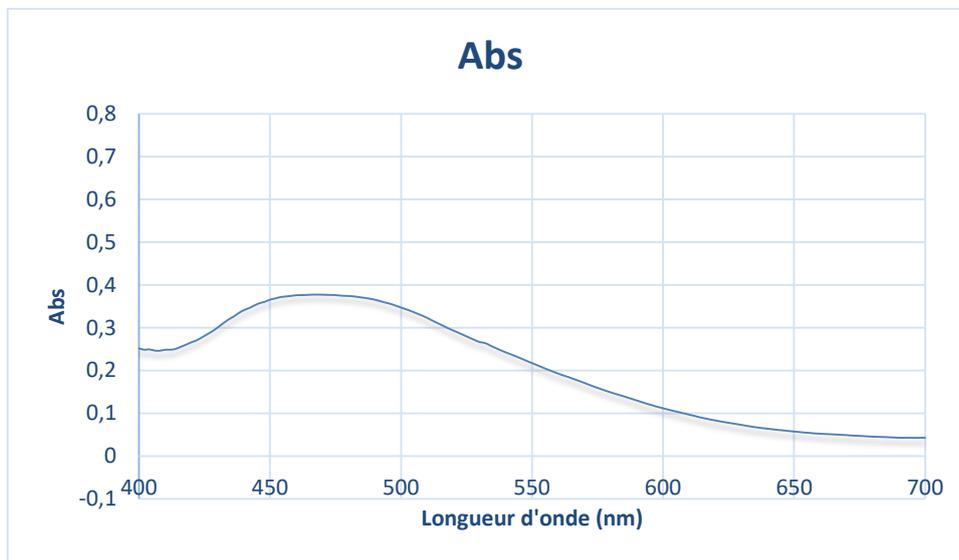
On ajoute à un volume d'une solution de  $Ni^{2+}$  à 10mg/L dans une fiole de 25ml, 1 ml de  $K_2S_2O_8$  à 4%. Puis on laisse réagir pendant 10 min. On ajoute ensuite 5ml d'ammoniaque de concentration 4M et 1ml de DMG à 1%. On complète avec l'eau distillée au trait de jauge.

On laisse réagir pendant au moins 30 mn, puis on mesure l'absorbance de la solution à la longueur d'onde maximale  $\lambda_{max} = 468$  nm, d'absorption du complexe Ni-DMG de couleur rouge brun, en utilisant un spectrophotomètre UV-visible.

### II.2.1.3. Détermination de la longueur d'onde maximale :

On doit d'abord déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption du complexe Ni-DMG correspondant à 468 nm, par balayage en longueurs d'onde dans le domaine du visible

(400-700nm), effectué sur une solution étalon de 0.2 mg/L de  $\text{Ni}^{2+}$ , par rapport au blanc (**fig.II.1**).



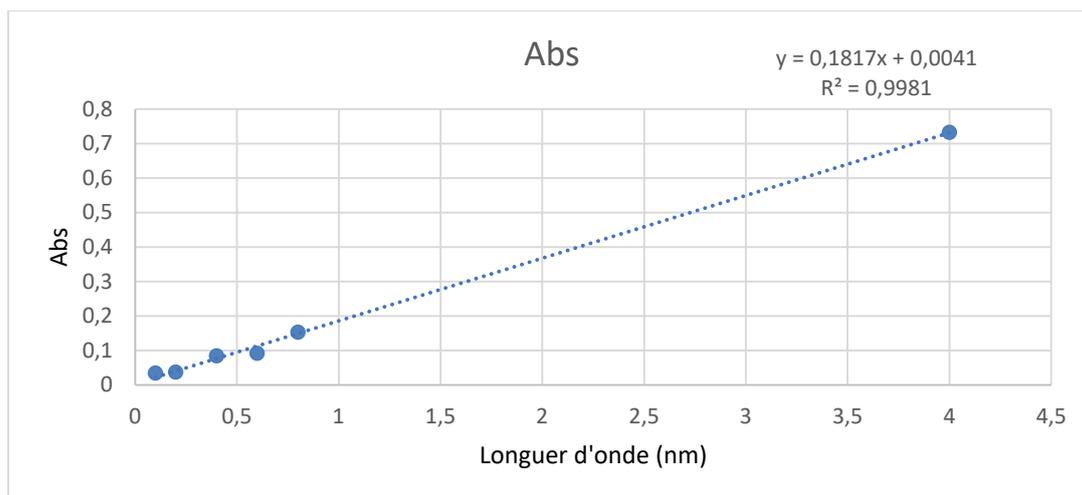
**Figure II.1** : Spectre UV-visible du complexe Ni-DMG dans l'eau distillée.

#### II.2.1.4. Courbe d'étalonnage :

Elle est obtenue en faisant varier la concentration des cations  $\text{Ni}^{2+}$ . Les mesures des absorbances des solutions étalons sont effectuées à 468 nm par rapport au blanc (**Tableau. II.3** et **fig.II.2**).

**Tableau II.3** : Concentrations et absorbances des étalons de  $\text{Ni}^{2+}$  dans l'eau distillée à 468nm.

C(mg/l)	Blanc	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	4
Abs	0	0.0192	0.0369	0.0842	0.0918	0.1534	0.7325



**Figure II.2 :** Courbe d'étalonnage de  $\text{Ni}^{2+}$  à 468nm dans l'eau distillée.

### II.2.2. Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) :

C'est une technique d'analyse précise et quantitative utilisée pour doser les métaux en solution aqueuse, à des longueurs d'onde spécifiques de chaque élément dans le domaine de l'UV-visible. Elle étudie l'absorption de la lumière par l'atome libre, c'est-à-dire lorsque celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'orbitales externes, de l'état fondamental au premier niveau excité, correspondant à la raie de résonance de l'élément considéré (Abdellaoui, 2007).

On utilise pour cela une lampe à cathode creuse de même nature que l'élément à doser. L'absorbance de ce faisceau est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser.

$$\text{Loi de Beer-lambert : } \mathbf{A = \log I_0/I = \epsilon.L.C}$$

A : l'absorbance.

$I_0$  : Intensité de la radiation incidente.

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

$\epsilon$  : Coefficient d'absorption molaire (l /mole.cm),

L : Longueur du chemin optique (cm).

C : Concentration de l'élément ( $\text{mol.l}^{-1}$  ou mg/L).



**Figure II.3 :** Appareillage de spectrophotométrie d'adsorption atomique.

### II.2.2.1 Courbe d'étalonnage de $\text{Ni}^{2+}$ :

- **Solution mère de  $\text{Ni}^{2+}$  à 100mg/l :**

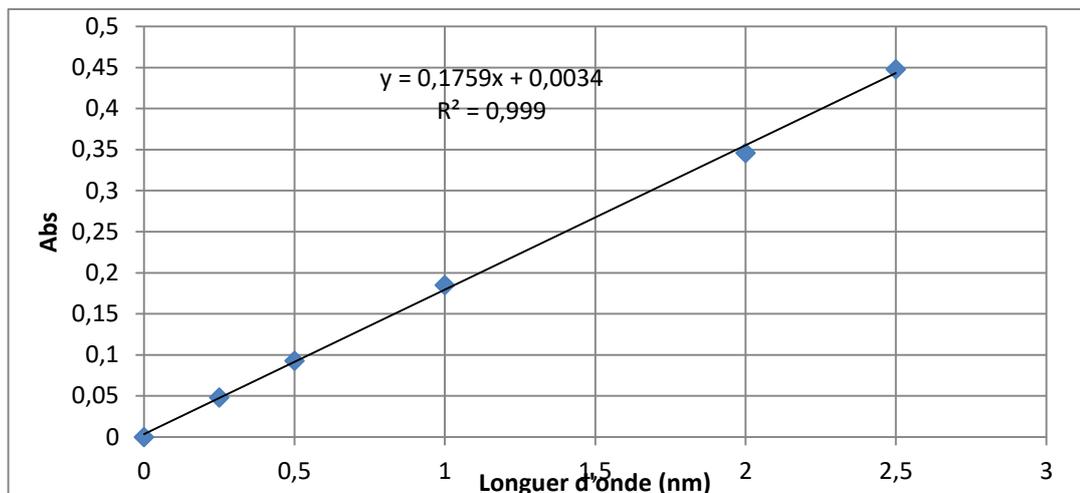
On suit les mêmes étapes que pour l'UV-visible, pour la préparation de la solution mère à 100mg/L de  $\text{Ni}^{2+}$ , sauf qu'à la fin on doit acidifier la solution mère et étalons en ajoutant une goutte de  $\text{HNO}_3$  concentrée dans chacune des fioles.

- **Préparation des étalons de  $\text{Ni}^{2+}$  :**

Dans une série de 5 fioles de 25ml, on effectue les dilutions par différents prélèvements de la solution mère à 100mg/l comme suit :

<b>Etalons</b>	<b>blanc</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
$[\text{Ni}^{2+}]$ (mg /l)	0	1	2	4	8	10
$V_{\text{sol}}$ (ml)	0	0.25	0.5	1	2	2.5
$V_{\text{eau distillée}}$ (ml)	25	24,75	24,5	24	23	22,5
$\text{HNO}_3$ (goutte)	1	1	1	1	1	1
Abs	0	0,048	0,093	0,185	0,364	0,448

On trace par la suite l'absorbance des étalons A en fonction de la concentration en  $\text{Ni}^{2+}$  des étalons (**fig.II.4**).



**Figure II.4 :** Courbe d'étalonnage de  $\text{Ni}^{2+}$  par SAA à  $\lambda = 468\text{nm}$ .

### II.3.Optimisation de l'adsorption par Plan d'expériences :

#### II.3.1 Plan d'expériences de Box Behnken :

Pour améliorer le pouvoir adsorbant du Nickel sur le Chitosane, nous avons opté pour l'optimisation des conditions opératoires résumés dans le (**Tableau.II.4**).

Durant cette cinétique on a varié les paramètres physico-chimiques suivants :

- La concentration initiale du Nickel
- La masse de l'adsorbant
- Le pH de la solution

**Tableau II.4 :** Facteurs et niveaux du plan d'expérience par Box behnken.

Facteurs	Symboles	Niveaux		
		-1	0	+1
Concentration de métal (mg/l)	$A = [\text{Ni}^{2+}]$	10	55	100
Masse de l'adsorbant (mg)	$B = m$	10	55	100
pH initial du milieu	$C = \text{pH}$	4	6.5	9

L'optimisation de ces facteurs peut ensuite être envisagée. Parmi les plans d'expériences qui permettent de les optimiser dans un domaine d'étude bien déterminé, le plan de Box Behnken à 03 niveaux (niveau bas noté par -1, niveau au centre noté par 0, niveau haut noté par +1) . C'est un plan qui peut comporter jusqu'à huit essais ( $2^3$ ), auxquels on peut ajouter des points au centre pour faire au total 15 essais. L'évaluation de l'efficacité de l'adsorption est réalisée soit par détermination du rendement d'adsorption du  $Ni^{2+}$ , noté R (%); ou encore par le calcul de la capacité d'adsorption à l'équilibre, noté  $q_t$  exprimée en mg de  $Ni^{2+}$  par g d'adsorbant.

Le rendement d'adsorption R (%) est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$R(\%) = ((C_0 - C_e) / C_0) * 100$$

qe est évaluée à l'aide de la formule suivante :

$$q_e = ((C_0 - C_e) / m) * v$$

$C_0$  : Concentration initiale en ion  $Ni^{2+}$  (mg/ L),

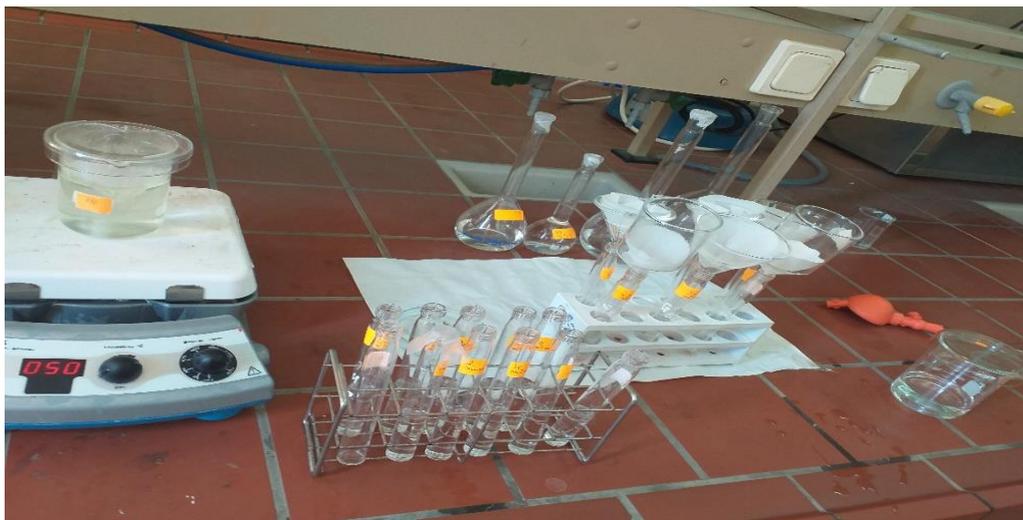
$C_e$  : Concentration résiduelle à l'équilibre en ion  $Ni^{2+}$  (mg/ L),

m : Masse d'adsorbant introduite en solution (g),

V : Volume de la solution métallique (L),

### II.3.2. Cinétique de l'adsorption du $Ni^{2+}$ sur le Chitosane :

On introduit un barreau magnétique dans 200ml de solution de  $Ni^{2+}$  à une concentration donnée, puis on ajoute une masse de Chitosane. On met sous agitation modérée, puis on prélève un volume de  $V_p=1$  ml à chaque instant, avec un pas bien défini pendant un temps de contact maximal de 60mn. Les prélèvements sont d'abord filtrés au dessus d'entonnoirs placés dans les tubes à essai de 25ml (**Fig. II.5**). Le suivi de la cinétique est réalisé essentiellement par UV-visible, par la méthode complexométrique avec le DMG, en utilisant les mêmes étapes du protocole que pour la préparation des étalons. Après ajout des réactifs, les prélèvements sont complétés à 25 ml avec l'eau distillée. Les absorbances sont mesurées après 30 mn au repos à 468nm par rapport au blanc.



**Fig. II.5 :** Photo montrant la méthodologie expérimentale suivie pour la réalisation des cinétiques et des essais d'adsorption par plans d'expériences.

### II.3.3. Cinétique d'adsorption de $\text{Ni}^{2+}$ par SAA dans les conditions optimales du plan d'expériences de Box Behnken :

On refait l'essai d'adsorption du  $\text{Ni}^{2+}$  optimisé dans le plan d'expériences de Box Bohnken, dans le but de comparer les résultats avec ceux précédemment obtenus par la méthode complexométrique par UV-visible. Les conditions optimales de l'essai sont :

- Concentration de  $\text{Ni}^{2+}$  = 55mg/l
- Masse de Chitosane = 100mg
- pH=9

### II.3.4. Etude des paramètres de l'adsorption du $\text{Ni}^{2+}$ sur le Chitosane par plan factoriel :

Les paramètres étudiés sont : la température et le temps d'agitation. Les domaines étudiés, pour chaque paramètre, sont reportés dans le (**Tableau II.5**).

**Tableau II.5 :** Domaines de variation des paramètres étudiés.

Paramètres	Minimum	maximum
Niveaux	-1	1
Temps (h)	1	4
Température (°C)	20	50

Pour étudier l'influence de ces paramètres, nous avons utilisé un plan factoriel de type  $2^k$  où 2 représente le nombre de niveau et k (k=2) le nombre de paramètres. Ce modèle mathématique nécessite la réalisation de quatre expériences.



---

## *CHAPITRE III*

---

### *Résultat et Discussion*



L'objectif de cette partie consiste à évaluer dans un premier temps, à partir d'une analyse statistique des résultats expérimentaux, les effets de cinq variables indépendantes (pH, température, concentration initiale en métal, masse de l'adsorbant et temps d'agitation) sur l'adsorption du Nickel sur le Chitosane. La deuxième étape consiste ensuite à optimiser les facteurs influençant l'adsorption, en appliquant la méthodologie des surfaces de réponses (MSR). Les effets d'interactions entre les variables indépendantes seront également discutés.

Le traitement des résultats expérimentaux permettra également d'élaborer des modèles mathématiques statistiques, donnant le rendement d'adsorption dans les conditions opératoires étudiées.

### Partie I : Optimisation par plan d'expérience

#### III.1. Caractérisation du Chitosane par spectroscopie Infrarouge :

L'ensemble des bandes d'adsorption, l'échantillon Chitosane est examinée et le spectre Infrarouge de l'échantillon est présenté dans la figure : (fig.III.1) L'examen de ce spectre fait apparaître les bandes d'adsorptions mentionnées dans le tableau : (tableau.III.1).

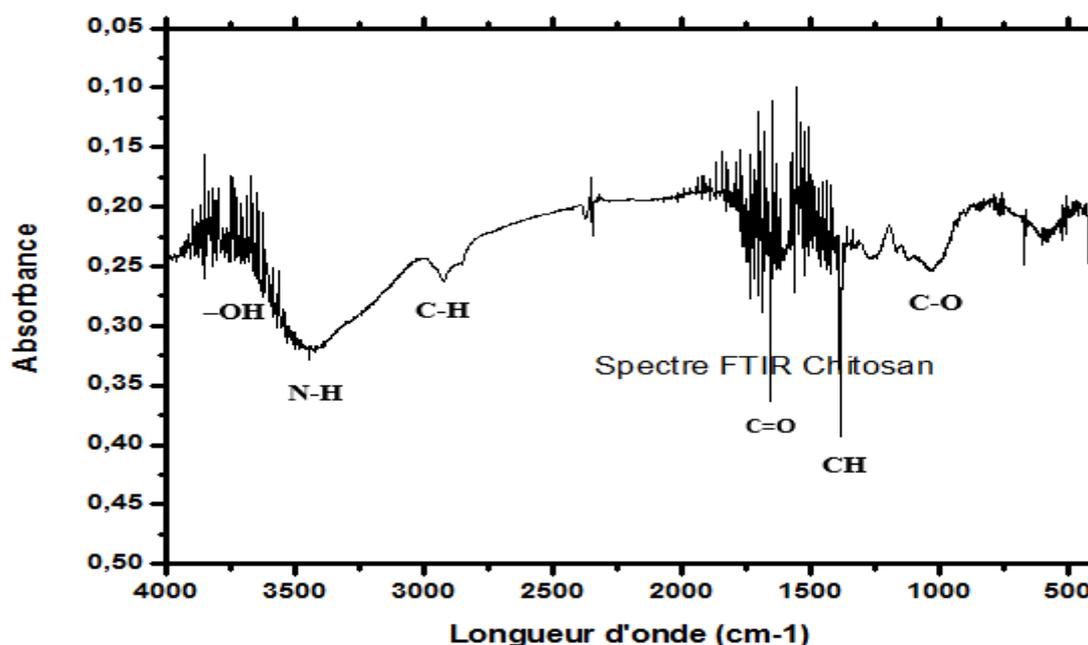


Figure III.1: Spectres IR du Chitosane.

**Tableau III.1.** Principales bandes IR du spectre infrarouge du Chitosane.

Bandes d'adsorption (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
3830,62	Vibration élongation des liaisons –OH libres
3431,36	Vibration d'élongation des liaisons N-H primaires
2920,22	Vibration élongation asymétrique des liaisons C-H harmonique de CH <sub>2</sub>
1635,63	Vibration élongation des liaisons C=O de l'acétyle
1523,76	Vibration de déformation dans le plan des liaisons N-H
1406,10	Vibration de déformation dans le plan symétrique des liaisons CH de CH <sub>2</sub>
1251,80	Vibration d'élongation des liaisons C–O de l'alcool primaire CH <sub>2</sub> -OH
1026,13 – 1203,58	Vibration élongation des liaisons C-O des cycles
596,00 – 819,74	Vibration de déformation asymétrique dans le plan des liaisons C-H de CH <sub>2</sub>

Le spectre FT-IR du Chitosane montre des bandes d'absorption importantes pour identifier les groupes fonctionnels caractéristiques qui ont été enregistrés dans l'infrarouge moyen (4000 cm<sup>-1</sup> à 400 cm<sup>-1</sup>).

Sur la (**Fig.III.1**), nous pouvons observer une bande forte dans la région 3830 cm<sup>-1</sup> correspond à la vibration de la liaison O-H. Les bandes d'absorption aux alentours de 2921cm<sup>-1</sup> peuvent être attribuées aux vibrations C-H symétriques et asymétriques.

Nous n'avons remarqué une vibration de déformation dans le plan symétrique des liaisons CH de CH<sub>2</sub> confirmées par la présence de bandes à environ 1406 cm<sup>-1</sup>, et une bande à 1026,13 – 1203,58 cm<sup>-1</sup> correspondent à l'étirement C-O. L'affectation complète est fournie dans le (**Tableau.III.1**).

### III.2. Optimisation des facteurs influents et modélisation du rendement :

Cette partie de l'étude statistique consiste à optimiser ces facteurs et par conséquent, à modéliser le rendement d'adsorption dans le domaine expérimental étudié pour l'adsorbant. Il existe plusieurs plans de modélisation. Dans notre cas, nous avons utilisé la méthodologie des surfaces de réponse, fondée sur le principe de la construction de la matrice de Box et Behnken (BB) 3 niveaux. Ce modèle comprend 10 termes : 01 terme constant, 03 termes linéaires, 03 termes carrés et 03 termes d'interaction.

#### III.2.1. Facteurs étudiés et leurs domaines de variation :

Les facteurs étudiés accompagnés de leurs domaines de variation, qui sont reportés dans le (Tableau III.2).

**Tableau III.2 :** Plan d'expériences de BB/ Facteurs étudiés et domaines de variation.

Facteurs	Symboles	Niveaux		
		-1	0	+1
Concentration de métal (mg/l)	A=[Ni <sup>2+</sup> ]	10	55	100
Masse de l'adsorbant (mg)	B=m	10	55	100
pH initial du milieu	C= pH	4	6.5	9

#### III.2.2. Rendements d'adsorption et analyses statistiques :

##### 1°/ Résultats expérimentaux obtenus :

Le plan d'expérimentation et les résultats obtenus sont donnés par le (Tableau III.3). Les rendements d'adsorption du métal sur le Chitosane (R%) sont reportés dans la dernière colonne.

**Tableau III.3** : Résultats expérimentaux de l'adsorption du Nickel sur le Chitosane obtenus avec le plan d'expériences de BB (Température ambiante,  $t_c = 60$  mn).

Expériences	[Ni <sup>2+</sup> ]	M	pH	R(%)
1	10	10	6.5	85,69
2	100	10	6.5	83,37
3	10	100	6.5	100,00
4	100	100	6.5	79,93
5	10	55	4	78,12
6	100	55	4	73,05
7	10	55	9	78,12
8	100	55	9	84,05
9	55	10	4	74,76
10	55	100	4	73,51
11	55	10	9	73,51
12	55	100	9	100,00
13	55	55	6.5	61,00
14	55	55	6.5	59,75
15	55	55	6.5	58,50

Les rendements d'adsorption du Nickel sur le Chitosane varient de 73,05% à 100%. Ces grandes variations du rendement, confirment l'influence significative du pH, de la masse de l'adsorbant et de la concentration initiale en métal sur le processus d'adsorption.

## 2°/ Analyses statistiques des résultats expérimentaux :

L'analyse statistique des résultats obtenus a été effectuée avec le logiciel Minitab 17. Elle comprend les coefficients du modèle, les valeurs de l'erreur standard et de t-value et les valeurs de P des facteurs et interactions. Les résultats de l'analyse statistique des résultats expérimentaux sont mentionnés dans le (Tableau III.4).

**Tableau III.4** : Analyse statistique des résultats expérimentaux de l'adsorption du Ni<sup>2+</sup> sur le Chitosane obtenus avec le plan d'expériences de BB.

Facteurs	Coefficients	Erreur Standard	Valeur de t	Valeur de p
A	-2,692	1,75	-1,54<4,30	0,184>0,05
B	4,51	1,75	2,59<4,30	0,049<0,05
C	4,53	1,75	2,60<4,30	0,049<0,05
A*A	12,69	2,57	4,94>4,30	0,004<0,05
B*B	14,80	2,57	5,76>4,30	0,002<0,05
C*C	5,89	2,57	2,29<4,30	0,070>0,05
A*B	-4,44	2,47	-1,80<4,30	0,132>0,05
A*C	2,75	2,47	1,11<4,30	0,316>0,05
B*C	6,94	2,47	1,81<4,30	0,038<0,05

Dans le domaine expérimental étudié, les résultats de l'analyse statistique montrent des valeurs négatives des coefficients du facteur A et de l'interaction A\*B indiquant un effet négatif, c'est-à-dire une diminution de ces derniers entraîne une augmentation du rendement de l'adsorption.

Les coefficients des facteurs B et C et les interactions A\*A, B\*B, C\*C, A\*C et B\*C sont positifs. Par conséquent, ils influent positivement sur le rendement de l'adsorption, cela implique que l'augmentation de ces facteurs et interactions entraîne une augmentation du rendement.

Le test t de Student compare la valeur de t observée à une valeur critique sur la loi t avec (N-1) degrés de liberté, pour déterminer si la différence entre les valeurs estimée et hypothétisée du paramètre de la population est statistiquement significative.

Pour réaliser le test de Student, on se réfère à une table de Student en choisissant un risque de première espèce (le plus souvent 5%) et on lit dans cette table la valeur t ( $\alpha$ , n).  
 $t(\alpha, n) = t(0,05, 2) = 4.3027$

D'où :

$\alpha$  : le risque (0.05)

n : degrés de liberté (N-1) = (3-1) = 2.

Selon le tableau ci-dessus, la majorité des valeurs de t sont significatives, car elles sont en dessous de la valeur critique **4,3027**. Par contre les termes carrés A\*A et B\*B ne sont pas significatifs.

Chaque valeur de P a été comparé au risque de 5%, les valeurs de P du facteur A, du terme carré C\*C et des interactions doubles A\*B et A\*C ne sont pas significatives, car elles dépassent le risque de 0,05.

Ce qui montre que l'influence de la concentration du Nickel seul, ou des effets des interactions de deux facteurs, concentration de Ni et masse d'adsorbant d'une part ou bien concentration de Ni et pH d'autre part, sont moins prédis par le modèle.

Par contre, les autres facteurs et interactions sont significatifs. Cela est approuvé à travers le (**Tableau III.4**). Le modèle mathématique en fonction de tous les facteurs en variables non codées s'écrit :

$$R\% = 59,75 - 2,69 A + 4,51 B + 4,53 C + 12,69 A*A + 14,80 B*B + 5,89 C*C - 4,44 A*B + 2,75 A*C + 6,94 B*C$$

S	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> ajuste
4,93	94,39%	84,28

La valeur du R<sup>2</sup> = 0.9439, signifie que la réponse est assez bien expliquée par le modèle proposé.

### III.2.3. Analyse statistique :

Dans cette partie, l'objectif est d'illustrer les résultats obtenus par le plan d'expérience d'où on a traité 15 essais à 3 facteurs (**Tableau III.5**).

**Tableau III.5** : matrice du plan d'expérience BB et les coefficients de l'équation du modèle de l'adsorption du Nickel divalent sur le Chitosane.

Moyenne	A	B	C	A*A	B*B	C*C	A*B	A*C	B*C	R(%)
1	-1	-1	0	+1	+1	0	+1	0	0	85.37
1	+1	-1	0	+1	+1	0	-1	0	0	83.37
1	-1	+1	0	+1	+1	0	-1	0	0	100
1	+1	+1	0	+1	+1	0	+1	0	0	79.93
1	-1	0	-1	+1	0	+1	0	+1	0	78.12
1	+1	0	-1	+1	0	+1	0	-1	0	78.12
1	-1	0	+1	+1	0	+1	0	-1	0	78.12
1	+1	0	+1	+1	0	+1	0	+1	0	84.05
1	0	-1	-1	0	+1	+1	0	0	+1	74.46
1	0	+1	-1	0	+1	+1	0	0	-1	73.51
1	0	-1	+1	0	+1	+1	0	0	-1	73.51
1	0	+1	+1	0	+1	+1	0	0	+1	100
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	61.00
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	59.75
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	58.50
Coefficients*	-2.692	4.151	4.530	12.694	14.802	5.89	-4.437	2.752	6.94	

\* : Le premier coefficient est représenté par le terme de la constante  $\beta_0 = 59,75$ .

### 1°/ Résultats expérimentaux obtenus :

Le comportement du système a été expliqué par l'équation quadratique suivante :

$$R = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ii} x_i^2 + \sum \beta_{ij} x_i x_j$$

Où :

R : représente la réponse qui est mesurée au cours de l'expérience,

$x_i, x_j$  : niveau de facteur attribué à chaque facteur,

$\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}$  et  $\beta_{ij}$  : sont les coefficients du modèle, calculés suivant les relations :

$$\beta_0 = \sum \frac{R_i}{N}$$

$$\beta_i = \frac{\sum R_{i+} - \sum R_{i-}}{N}$$

Où :

$R_{i+}$  : représente la réponse du facteur i dans son niveau (+),

$R_{i-}$  : représente la réponse du facteur i dans son niveau (-),

N : nombre d'expériences.

Le test de signification des effets dans notre cas, est effectué au moyen de test t de Student. La valeur t du facteur i est donné par :

$$t_i = \frac{|\beta_i|}{Se}$$

Où :

Se : erreur standard donné par la relation :

$$Se^2 = \frac{S^2}{N}$$

Et  $S^2$  par :

$$S^2 = \frac{\sum e_i^2}{n}$$

n : Nombre de degrés de liberté (N – p)

p : Nombre de facteurs incluant la constante

$e_i$  : Résidus, c'est-à-dire la différence entre la valeur du rendement expérimental et celle prédite par le modèle.

L'effet d'un facteur sur la réponse est obtenu en multipliant son coefficient par 2.

#### III.2.4. Les effets des facteurs :

La représentation graphique des effets des facteurs et interactions sont données par la (Fig III.2, Fig III.3) respectivement.

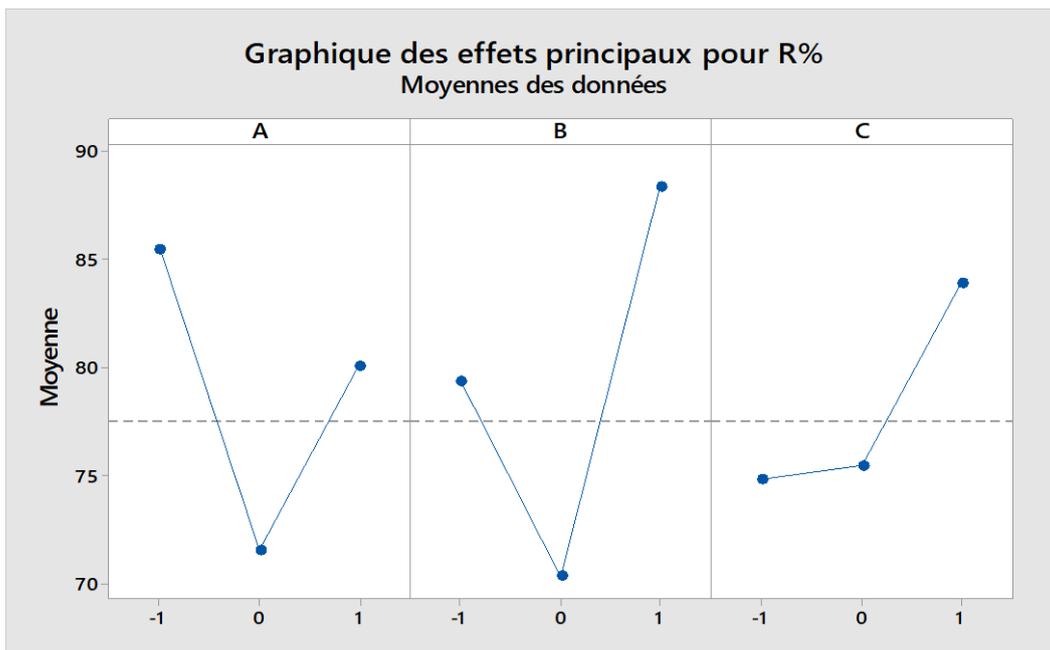


Figure III.2 : Représentation graphique des effets des facteurs de l’adsorption de Ni<sup>2+</sup>sur le Chitosane par le plan d’expériences de BB.

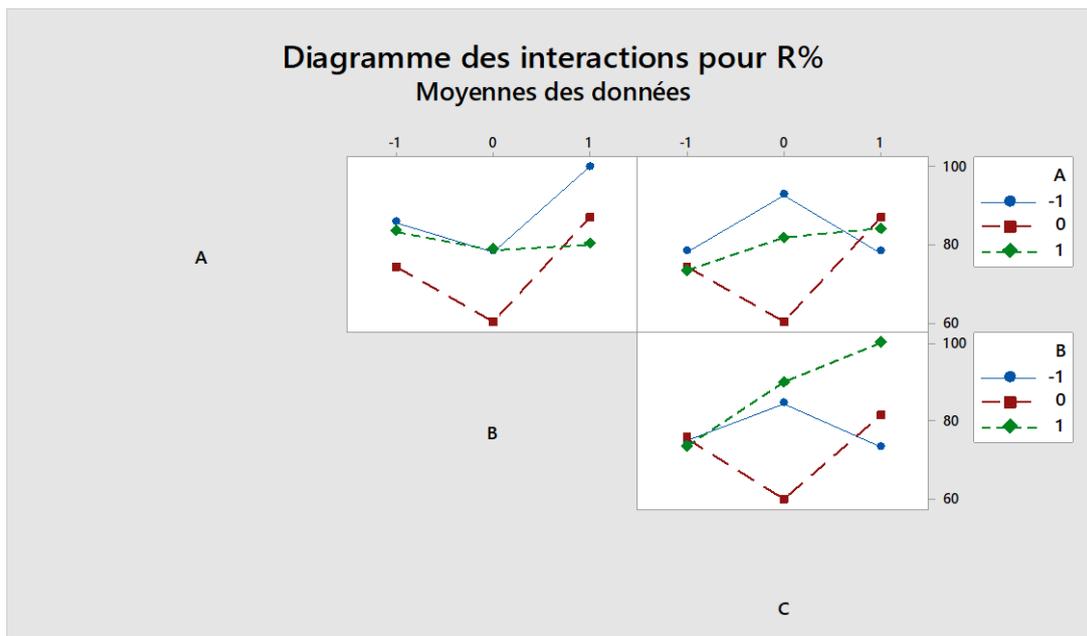


Figure III.3 : Représentation graphique des effets des interactions des facteurs de l’adsorption de Ni<sup>2+</sup>sur le Chitosane par plan d’expériences de BB.

En cohérence avec les valeurs des coefficients représentées dans le (Tableau III.4), l’effet négatif du facteur A, et l’effet positif des facteurs B et C sont montrés clairement à travers l’allure des graphiques des effets principaux.

Le modèle général indique que l'interaction entre les facteurs et les niveaux est statistiquement significative. Aussi, on ne peut pas interpréter les effets principaux sans tenir compte de l'effet d'interaction.

Dans les diagrammes (B, C) des interactions, les lignes ne sont pas parallèles. Cet effet d'interaction indique que la relation entre les facteurs (B, C) et R(%) dépend des niveaux.

Les résultats de la fonction d'ajustement du modèle linéaire général indiquent que l'interaction entre les facteurs et les niveaux est statistiquement significative.

Dans le diagramme (A), Comme la variation de la réponse diffère selon les niveaux en fonction du niveau des facteurs, les deux facteurs semblent avoir une interaction.

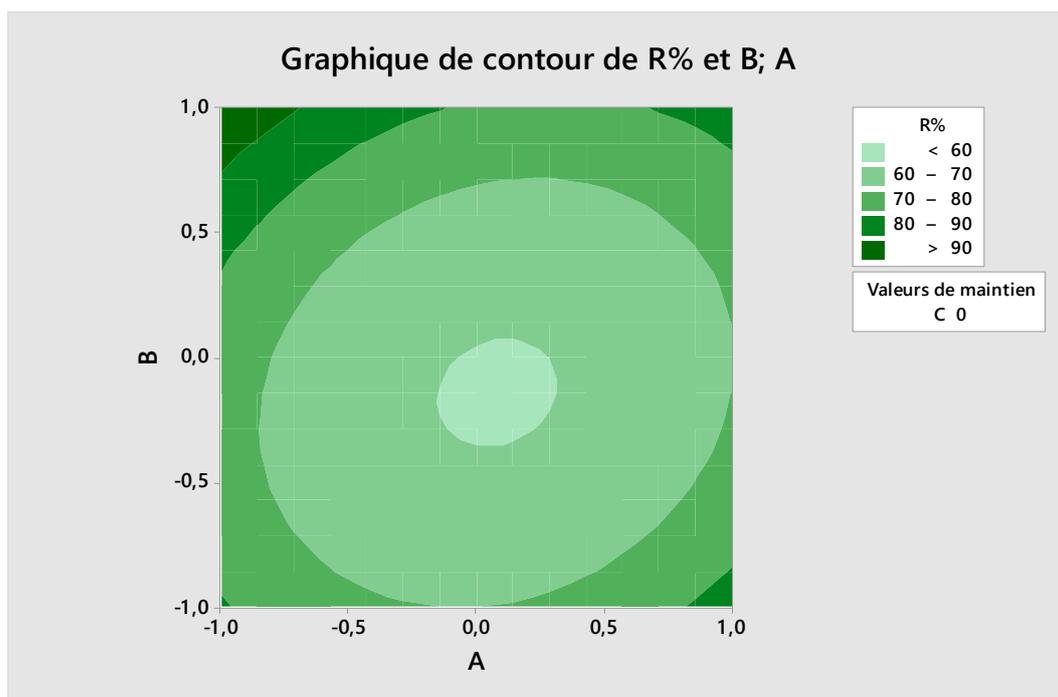
### III.2.5. Représentation des contours et des surfaces de réponse :

Les résultats du plan expérimental étudié pour l'adsorption des cations  $\text{Ni}^{2+}$  sur le Chitosane ont permis d'obtenir les surfaces de réponse et les contours illustrés par les (**Fig III. 4, 5 et 6**). L'exploitation des graphes permet de visualiser et de déterminer les conditions optimales de l'adsorption dans le domaine d'étude défini. En fixant le niveau d'une variable indépendante au centre du domaine expérimental, il est possible de suivre l'évolution des variables et leurs influences sur le rendement d'adsorption.

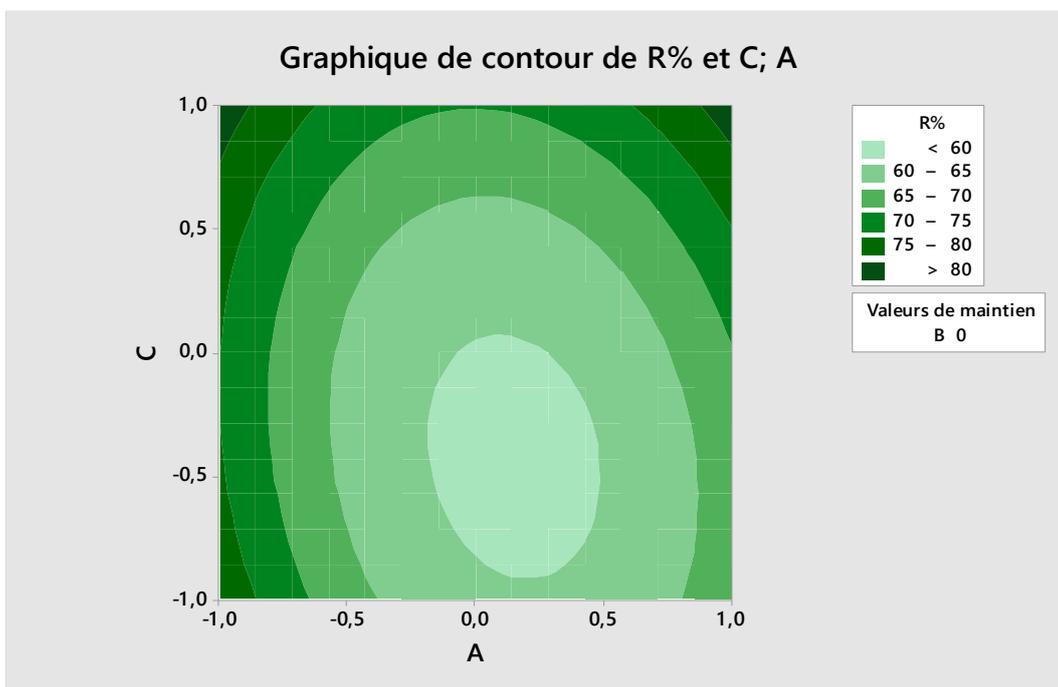
La **Fig.III.4** illustre la relation entre la concentration initiale en métal, la masse du Chitosane et le rendement. Cette figure montre clairement que les meilleurs rendements sont obtenus pour des valeurs élevées de  $m$  et de  $[\text{Ni}^{2+}]$ .

La **fig.III.5** montre que les meilleurs rendements sont obtenus pour des valeurs élevées de pH et des valeurs plus faibles de  $[\text{Ni}^{2+}]$ .

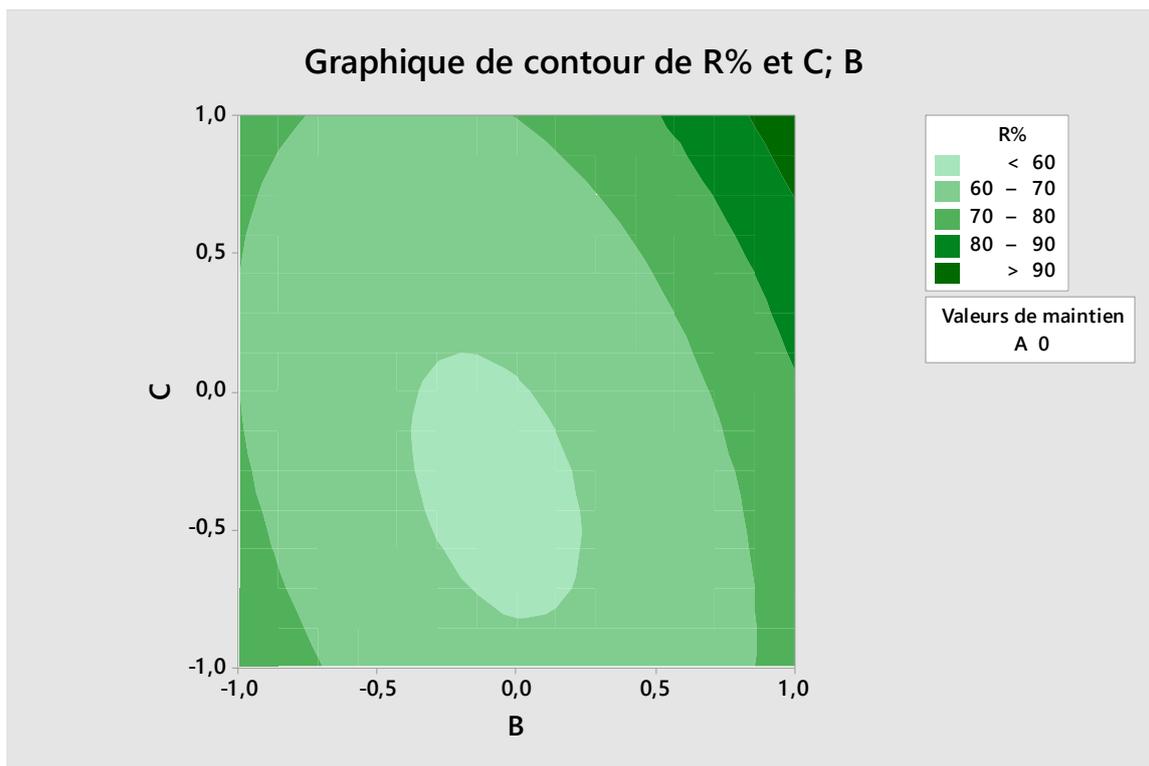
La **fig.III.6** représente la relation entre le pH, la masse de Chitosane et le rendement. On constate que plus le pH initial et la masse de l'adsorbant sont élevés, meilleur est le rendement d'adsorption.



**Figure III.4:** Représentation des contours par le modèle de surface de réponse (MSR) du rendement en fonction de la concentration du Nickel et de la masse du Chitosane.



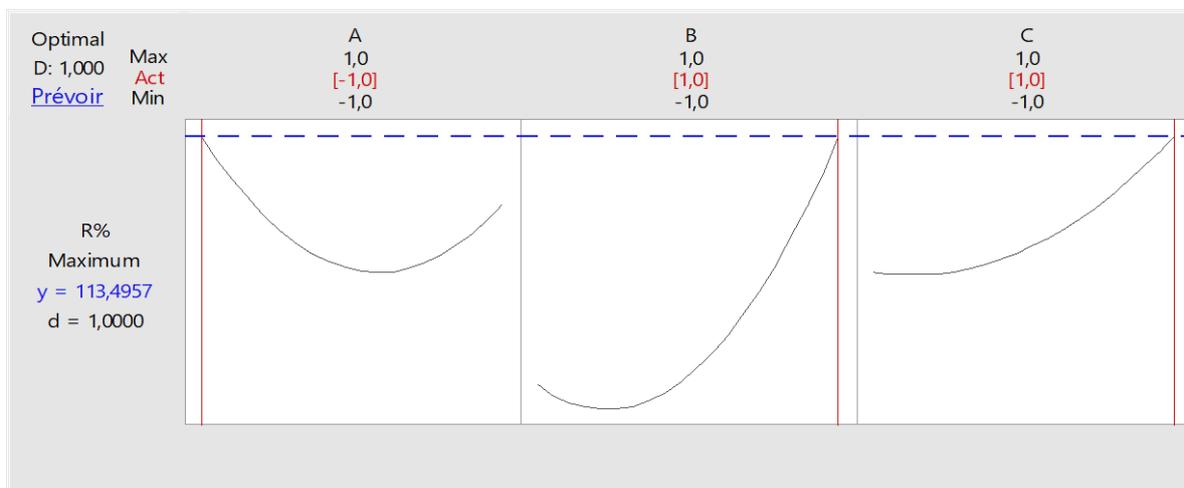
**Figure III.5:** Représentation des contours par le modèle de surface de réponse (MSR) du rendement en fonction de la concentration du Nickel et du pH.



**Figure III.6 :** Représentation des contours par le modèle de surface de réponse (MSR) du rendement en fonction de la masse du Chitosane et le pH.

**III.2.6.Optimisation des réponses :**

Le diagramme d'optimisation indique la manière dont les variables influent sur les réponses prévues et permet de modifier interactivement les paramètres des variables. La (Fig. III.7) présente le diagramme d'optimisation.



**Figure III.7 :** Diagramme d'optimisation.

Le diagramme d'optimisation montre la valeur optimale de chaque paramètre. Pour une concentration en Nickel de 10mg/l, la masse de Chitosane adéquate est de 100mg à pH =9, avec cette combinaison de paramètres, la valeur maximale prévue du rendement est de 113,50.

### III.3. Plan factoriel complet 2<sup>2</sup> :

Les plans qui permettent la recherche les facteurs influents sont les plans factoriels complets à deux niveaux, Chaque variable est représentée par deux niveaux, haut et bas désigné respectivement par (+) (ou +1) et (-) (ou -1). Selon la conception de plan factorielle complète à 2 niveaux et pour l'adsorbant, quatre essais ont été effectués avec comme réponse le rendement d'adsorption du métal.

Nous avons opté pour ce plan factoriel dans le but de compléter le plan de Box-Behnken, et d'avoir la possibilité d'étudier l'influence d'autres paramètres, à savoir, le temps de contact et la température du milieu réactionnel.

#### III.3.1. Facteurs étudiés et domaines de variation :

Les facteurs étudiés accompagnés de leurs domaines de variation sont donnés par le (Tableau.III.6). Notons que, parmi ces facteurs, le temps et la température.

**Tableau III.6** : Facteurs étudiés et domaines de variation / Plan de PF.

Facteurs	Symbole	Niveaux	
		-1	+1
Temps(h)	X1 =t	1	4
Température (°C)	X2 =T	20	50

#### III.3.2. Rendement d'adsorption et résultats des analyses statistiques :

##### 1°/ Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux :

Le plan d'expérimentation et les résultats expérimentaux obtenus du rendement d'adsorption par l'adsorbant sont reportés dans le (Tableau III.7).

**Tableau III.7** : Facteurs étudiés et domaines de variation / Plan d'expériences de PF.

Essai	Temps(h)	Température (°C)	R(%)
1	1	20	<b>100.00</b>
2	4	20	<b>85.02</b>
3	1	50	<b>72.88</b>
4	4	50	<b>90.52</b>

Dans le domaine expérimental étudié, le rendement varie de 72.88 à 100%, ces grandes variations indiquent qu'un facteur au moins a une influence sur le rendement d'adsorption du Nickel par cet adsorbant.

## 2°/ Analyse statistique des résultats :

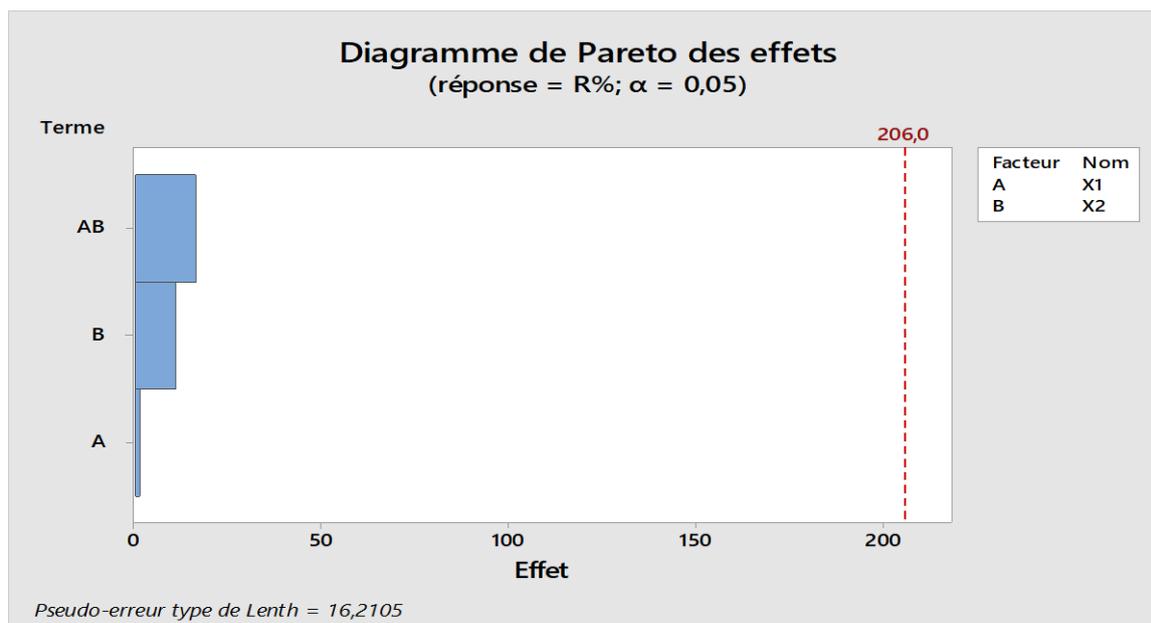
L'analyse statistique permet de déterminer les facteurs qui régissent l'adsorption du Nickel sur l'adsorbant, le (Tableau III.8) de l'analyse statistique comprend les coefficients du modèle de chaque facteur.

**Tableau III.8** : Analyse statistique des résultats expérimentaux de l'adsorption du Nickel sur le Chitosane.

Facteurs	Coefficients
<b>X1</b>	0.6630
<b>X2</b>	-0.5404
<b>X1*X2</b>	8.156

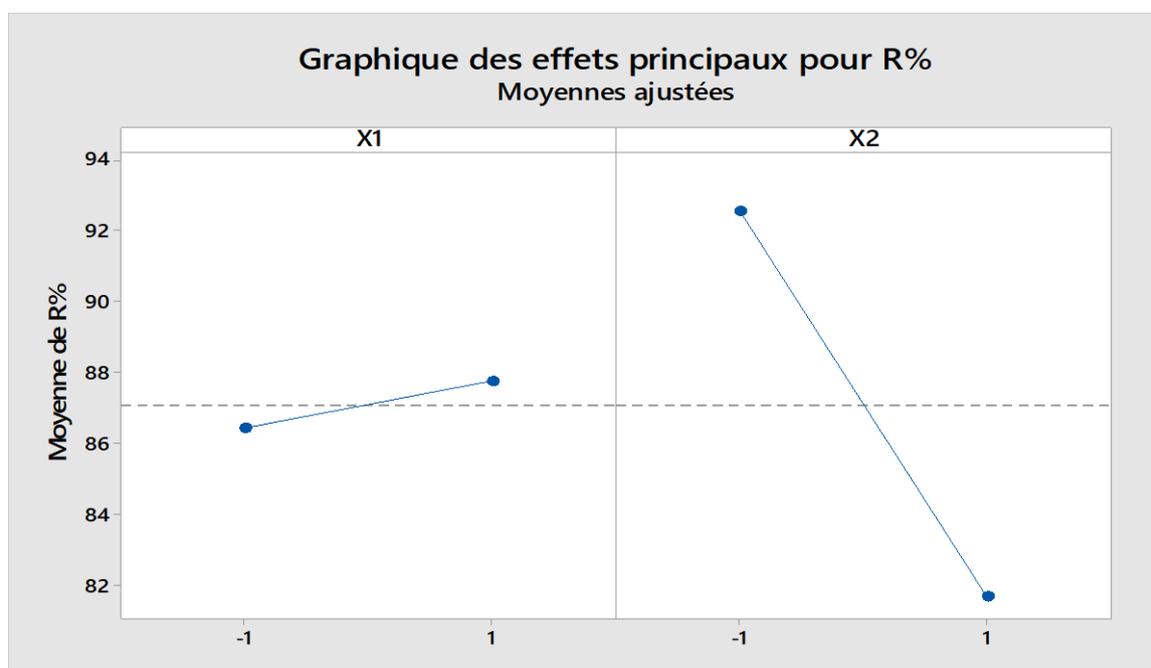
Les coefficients du temps et de l'interaction de temps et la température sont positifs. Leur influence est donc positive sur l'adsorption du Nickel. Les coefficients de la température sont négatifs. Par conséquent, ce paramètre influence négativement sur le processus d'adsorption. Ce montre que plus la température augmente, plus le rendement diminue. Le modèle mathématique statistique basé sur les variables non codées s'écrit dans ce cas :

$$R\% = 87,10 + 0,6630 X1 - 5,404 X2 + 8,156 X1*X2$$



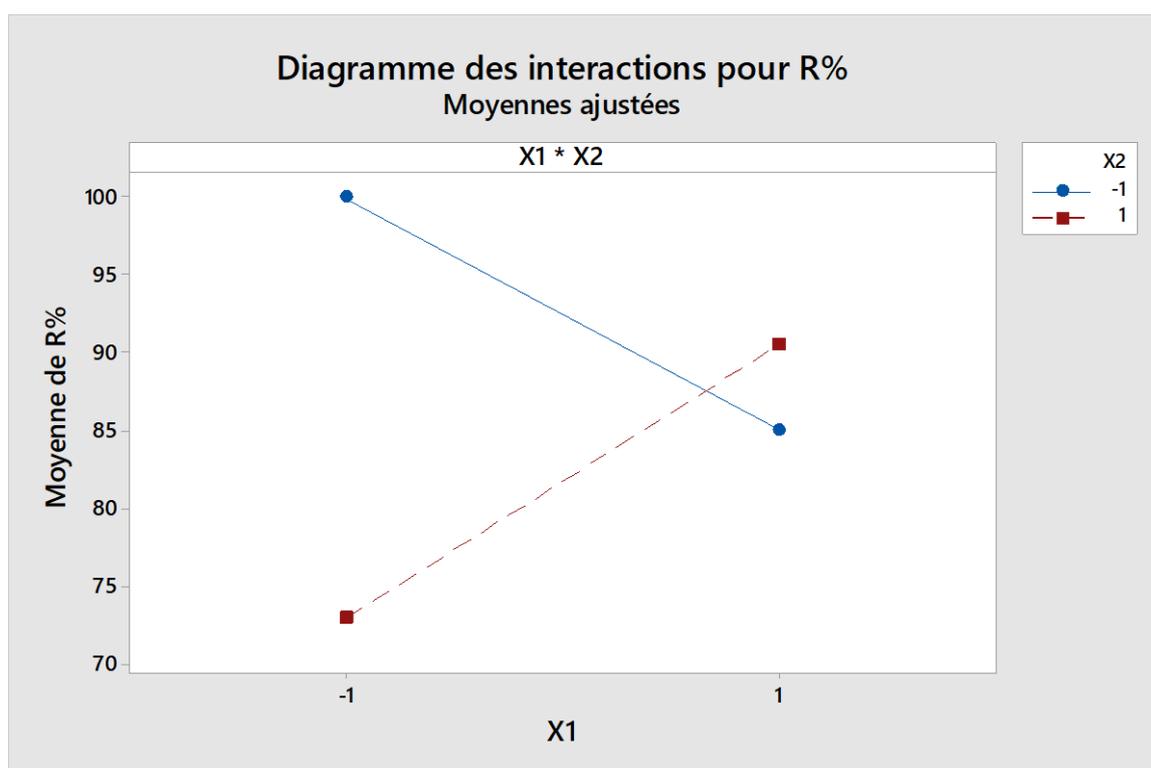
**Figure III.8:** Représentation graphique des effets des facteurs de l'adsorption de  $\text{Ni}^{2+}$  sur le Chitosane par le plan d'expériences de PF.

Les effets de ces facteurs, représentés par la (**Figure III.8**), montrent clairement que l'effet de la température du milieu de la réaction est très important en comparant avec celui du temps de contact. L'effet de l'interaction temps\*température sur le rendement d'adsorption est aussi très élevé.



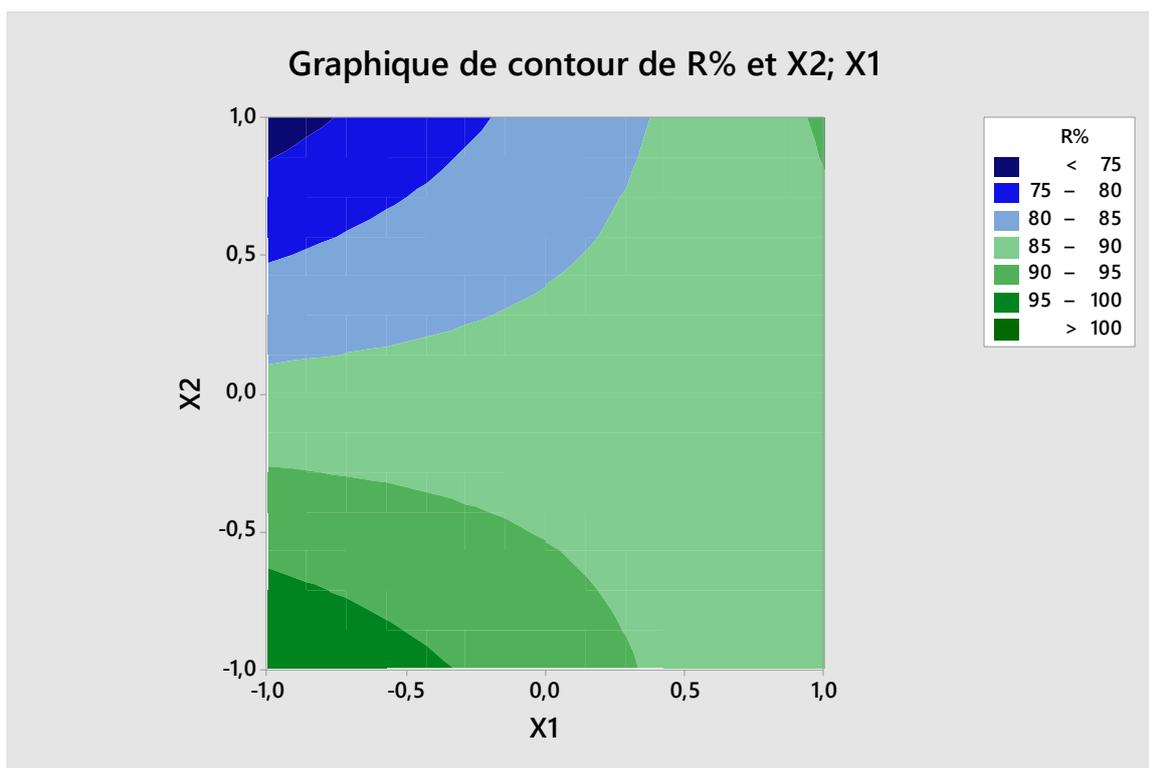
**Figure III.9:** Graphique des effets principaux de l'adsorption de  $\text{Ni}^{2+}$  sur le Chitosane par plan d'expériences de PF.

Les graphiques des effets principaux représentent les moyennes ajustées pour chaque variable continue, tandis que les autres variables du modèle restent constantes. La ligne qui représente l'effet principal du facteur X1 (Temps) est pratiquement horizontale, ce qui explique son faible effet sur le rendement de l'adsorption. Cependant, la pente de la ligne qui représente l'effet principal du facteur X2 (Température) est très important, ceci illustre son effet substantiel sur la réponse.



**Figure III.10:** Représentation graphique des effets des interactions pour R(%) de l'adsorption de Ni<sup>2+</sup> sur le Chitosane par Plan d'expériences de PF.

Le diagramme des interactions indique les moyennes ajustées de R(%) par combinaisons des paramètres de X1 et X2, qui montre un effet d'interaction apparent, car les lignes ne sont pas parallèles, ce qui implique que la relation entre R(%) et le facteur X1 dépend du paramètre X2. Les résultats de l'analyse indiquent que l'effet d'interaction pour X1\*X2 est statistiquement significatif.



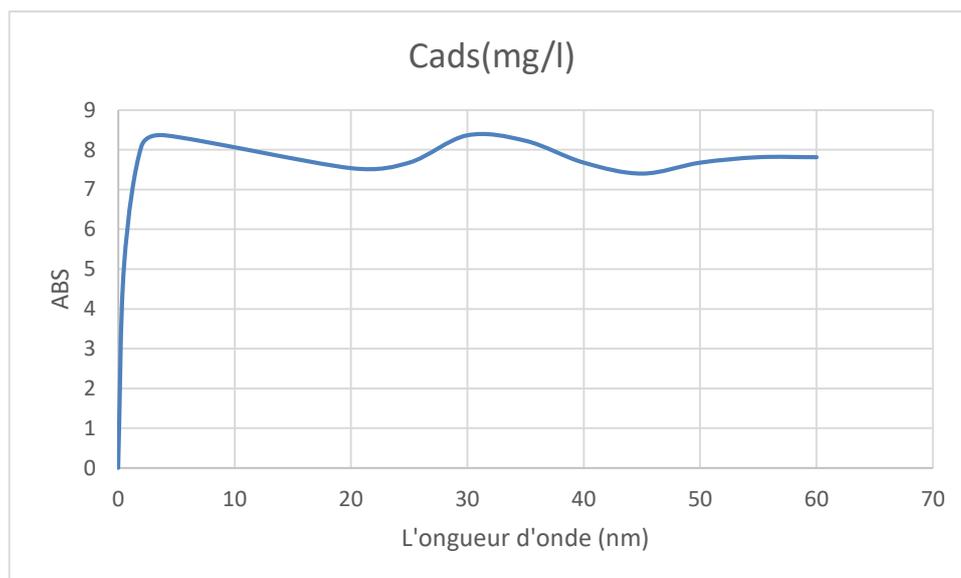
**Figure III.11:** Représentation du contour des surfaces de réponse (MSR) de l'adsorption du Nickel sur le Chitosane en fonction de la température et du temps.

Ce diagramme montre la relation unissant le facteur X1(temps) et le facteur X2 (température) à R(%). Pour maximiser le R(%) à 100%, il faut choisir les paramètres de X1 et de X2 de rafraîchissement dans l'angle inférieur gauche du graphique, ce qui correspond au temps de 1 heure et la température ambiante (20°C).

#### III.4. Essais d'optimisation :

##### III.4.1. Caractérisation par UV-Visible :

Les expériences sont réalisées en fixant les paramètres optimaux suivants :  $Ni^{2+}$ = 10mg/l, pH=9, masse de Chitosane =55mg, T=20°C et t= 60 min. (**Fig. III.12**)



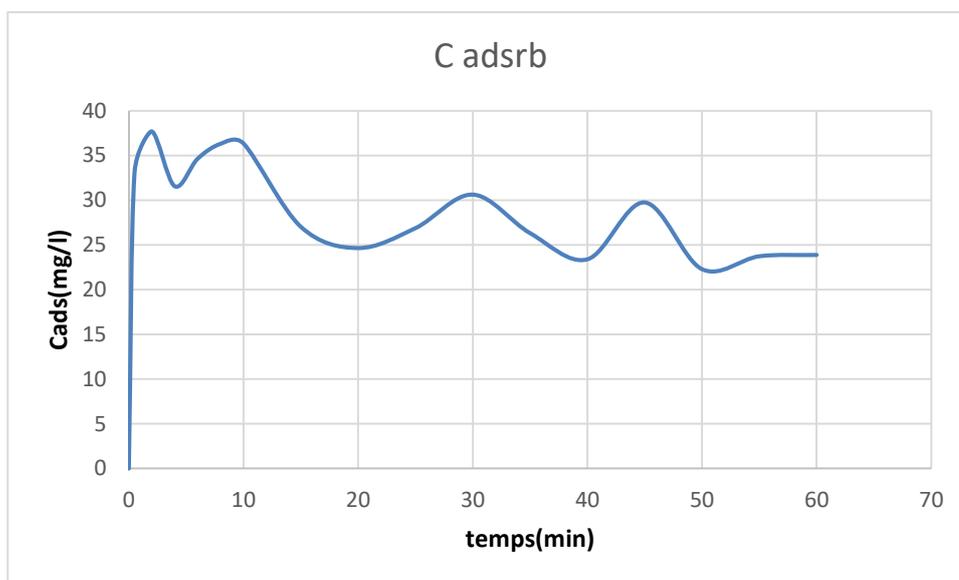
**Fig. III.12:** Courbe de cinétique d'adsorption de  $\text{Ni}^{2+}$  en fonction du temps dans les conditions de l'essai optimisé :  $\text{Ni}^{2+}= 10\text{mg/l}$ ,  $\text{pH}=9$ , masse de Chitosane= $55\text{mg}$ .

#### III.4.2. Caractérisation par SAA :

Pour cela, on réalise le contrôle de la cinétique par dosage du  $\text{Ni}^{2+}$  par SAA à chaque instant. Les résultats obtenus sont portés dans le (**Tableau II.9**).

**Tableau II.9 :** Résultat de la cinétique de l'adsorption de  $\text{Ni}^{2+}$  de l'essai optimisé de Box Behnken par SAA.

<b>Temps (min)</b>	<b>t<sub>0</sub></b>	<b>2mn</b>	<b>4mn</b>	<b>6mn</b>	<b>8mn</b>	<b>10mn</b>	<b>15mn</b>	<b>20mn</b>
Abs	0,04	0 ,032	0,043	0,038	0,035	0,034	0,052	0,056
Cads(mg/l)	33.05	37.67	31.54	34.61	36.28	36.32	27.02	24.64
<b>Temps (min)</b>	<b>25mn</b>	<b>30mn</b>	<b>35mn</b>	<b>40mn</b>	<b>45mn</b>	<b>50mn</b>	<b>55mn</b>	<b>60mn</b>
Abs	0,052	0,045	0,054	0,059	0,048	0,061	0,058	0,052
Cads(mg/l)	26.86	30.61	26.30	23.37	29.73	22.27	23.72	23.85



**Fig. III.13 :** Courbe de cinétique d'adsorption de  $\text{Ni}^{2+}$  de l'essai optimisé de Box Behnken par SAA.

## Partie II : Etude de la cinétique de l'adsorption

### III.1. Modèles cinétiques :

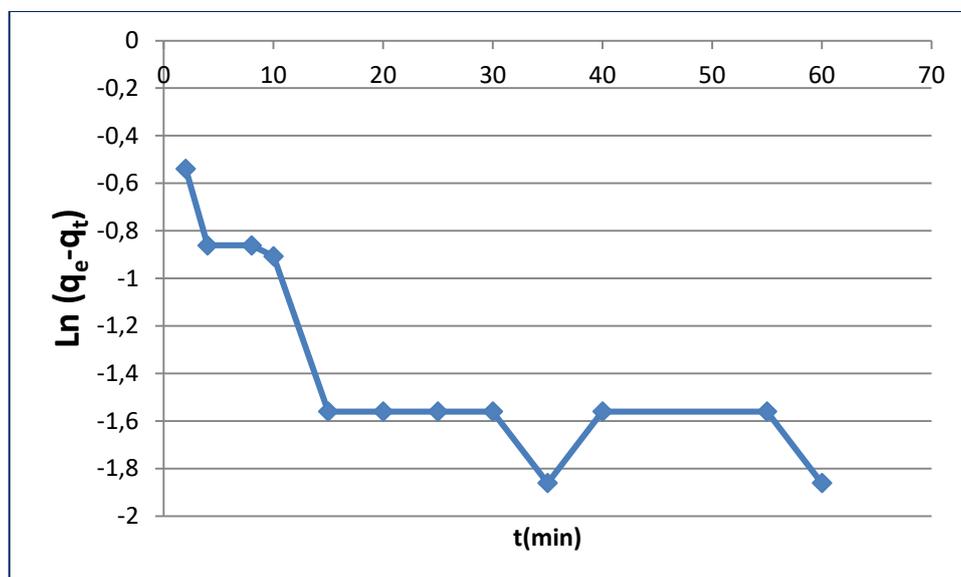
Différents modèles de cinétiques ont été utilisés pour l'évaluation du mécanisme de la cinétique de l'adsorption.

La modélisation cinétique de l'adsorption du Nickel sur le Chitosane a été réalisée selon les deux modèles suivants :

#### III.1.1. Modèle cinétique du premier ordre :

Le premier modèle étudié est le modèle du premier ordre. Les données cinétiques seront calculées et l'applicabilité du modèle sera déterminée pour ce cas. Le (Tableau III.10) montre les données, les et paramètres du modèle cinétique pseudo premier ordre. La (Fig III.14) permet d'obtenir les paramètres du modèle et la régression linéaire.

Les résultats obtenus pour les conditions optimales : concentration de  $\text{Ni}^{2+} = 55\text{mg/l}$  ; masse de Chitosane = 100mg ; pH=9.



**Figure III.14:** Modèle du premier ordre de la cinétique d'adsorption du Nickel sur le Chitosane :  $[\text{Ni}^{2+}] = 55\text{mg/l}$ , masse de Chitosane = 100mg, pH=9.

**Tableau III.10 :** Modèle cinétique pseudo premier ordre.

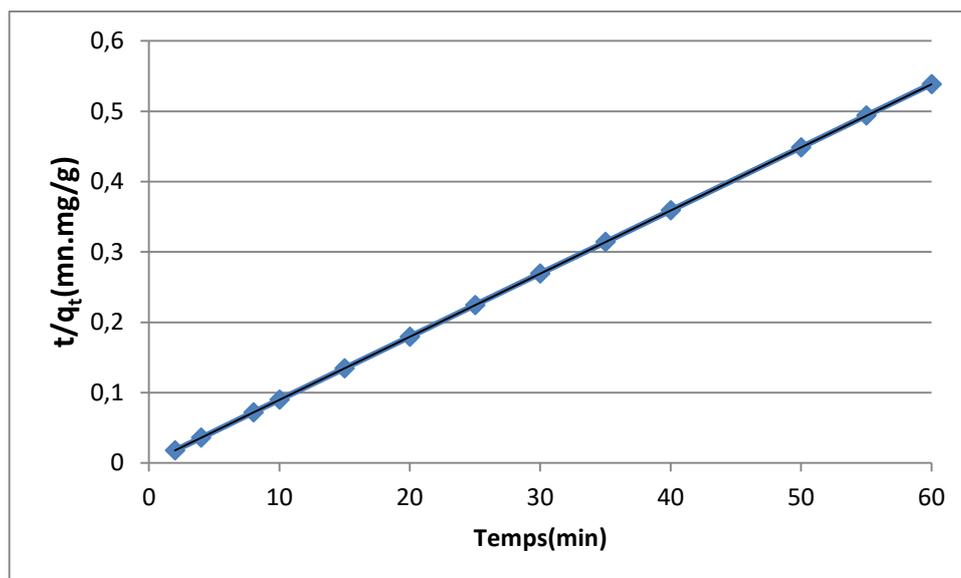
$K_1(\text{min}^{-1})$	$R^2$
0.0419	0.6366

Le coefficient de régression linéaire (0.6366) est très inférieur à 1, ce qui montre que la cinétique de l'adsorption n'obéit pas à un modèle d'ordre 1, et il n'est pas limité par un mécanisme de diffusion.

### III.1.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre :

Ce modèle comme son nom l'indique comporte deux étapes dans le processus d'adsorption.

Le (Tableau III.11) montre les résultats et les paramètres du modèle cinétique du pseudo second ordre. La (Fig.III.15) permet d'obtenir les paramètres du modèle et la régression linéaire.



**Figure III.15:** Modèle du pseudo second ordre de l'adsorption du Nickel sur le Chitosane :  $[Ni^{2+}] = 55 \text{ mg/l}$  ; masse de Chitosane = 100 mg ; pH = 9.

Les valeurs de la constante cinétique et de la quantité adsorbée à l'équilibre ainsi que le coefficient de régression linéaire sont spécifiées dans le (**Tableau III.11**).

**Tableau III.11:** Paramètres cinétiques du modèle cinétique de pseudo second ordre.

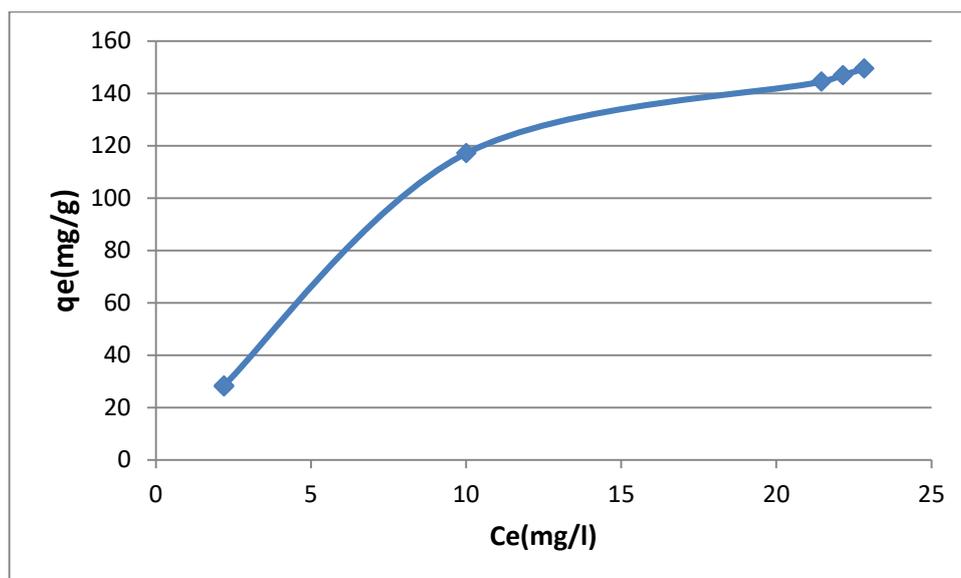
q <sub>e</sub> théorique	K <sub>2</sub> ((g/mg.mn))	q <sub>e</sub> calculé	R <sup>2</sup>
111.43093	1.35	111.111	1

L'allure linéaire de la courbe de la (**fig.III.15**) ainsi que la valeur du coefficient de corrélation de ce modèle qui est égale à 1, confirment que le modèle de l'adsorption du Nickel divalent sur le Chitosane est du type pseudo second ordre. L'estimation de la quantité de  $Ni^{2+}$  adsorbé à l'équilibre q<sub>e</sub> (théorique) montre qu'elle est très proche de la valeur expérimentale. On conclut que le modèle du pseudo second ordre est applicable pour décrire la cinétique d'adsorption du Nickel sur le Chitosane.

### III.2. Isothermes d'adsorption :

#### III.2.1 .Analyse de l'isotherme d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans l'identification du type d'adsorption pouvant se produire. Elles sont obtenues en représentant la quantité de métal adsorbé par g d'adsorbant, en fonction de la concentration à l'équilibre du métal dans la solution (Fig. III.16).



**Figure III.16:** Isothermes d'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  sur le Chitosane

L'allure des courbes représentées par La (Figure.III.16) montre que l'isotherme d'adsorption du Nickel à température ambiante ( $20^{\circ}\text{C}$ ) sur le Chitosane correspond à une isotherme du type L. Ce type d'isotherme indique une augmentation continue du rendement d'adsorption avec la concentration de l'adsorbat jusqu'à atteindre la valeur à l'équilibre (saturation), et dépend du nombre de sites libres restant sur l'adsorbant.

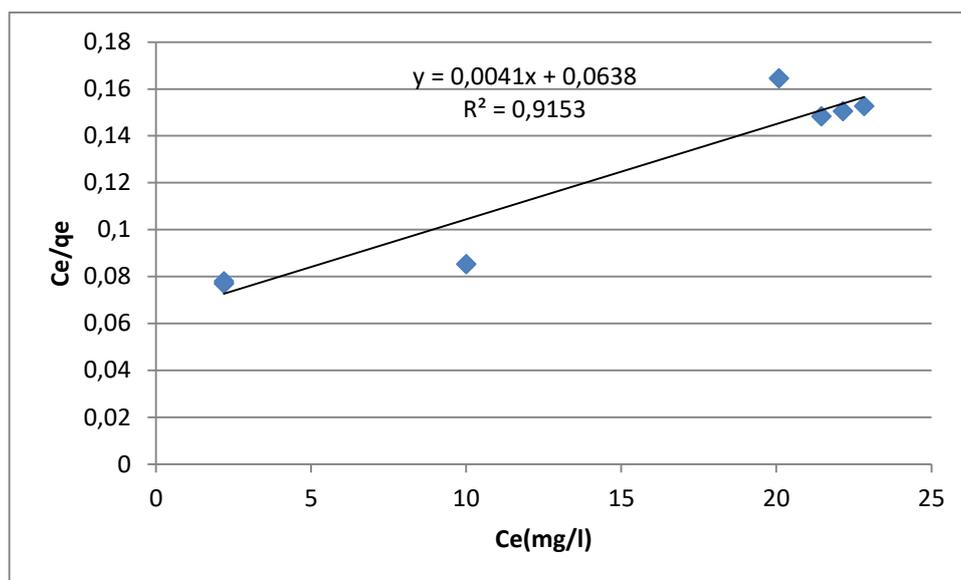
#### III.2.2. Modélisation des isothermes d'adsorption :

Dans cette étude deux modèles d'isotherme d'adsorption sont testés pour les données expérimentales de l'adsorption de Nickel sur le Chitosane. L'isotherme de Langmuir suppose la formation d'une monocouche de l'adsorbat au-dessus d'une surface homogène d'adsorbant, où toutes les molécules ont la même énergie d'activation et n'interagissent pas entre elles. Tandis que l'isotherme de Freundlich suppose que la surface est hétérogène avec une

distribution non uniforme de la chaleur de l'adsorption au-dessus de la surface, où une adsorption multicouche peut avoir lieu.

### III.2.2.1. Modèle de Langmuir :

La courbe  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$  est représentée sur la (fig.III.17), et les valeurs caractéristiques de ce modèle sont rassemblées dans le (Tableau III.12).

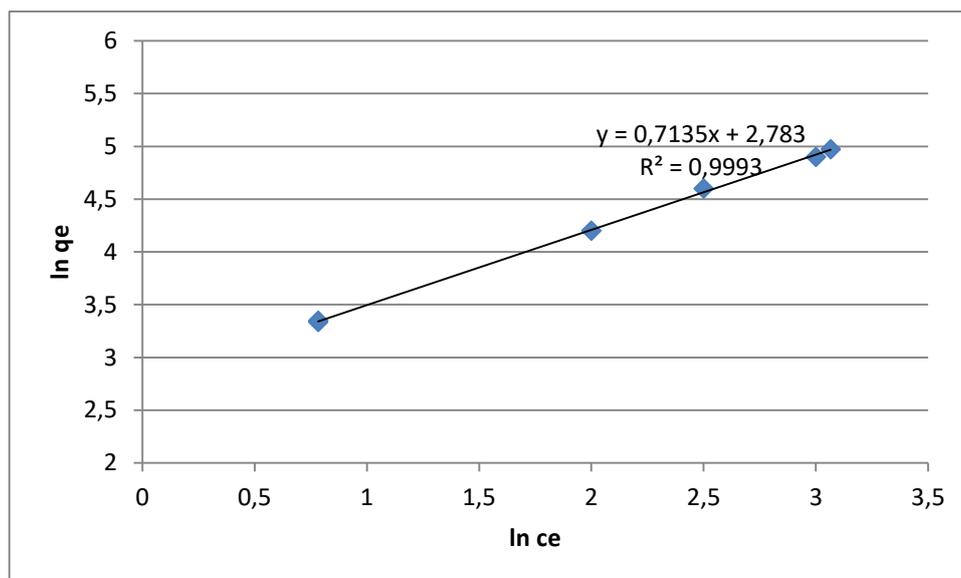


**Figure III.17** : Isotherme d'adsorption du Nickel selon le modèle de Langmuir.

D'après l'allure non linéaire de la courbe, on conclut que l'isotherme d'adsorption ne suit pas le modèle de Langmuir.

### III.2.2.2. Modèle de Freundlich :

Les résultats obtenus sont exprimés selon l'expression linéaire du modèle de Freundlich et sont présentés sur la (fig.III.18). Le tracé de  $(\ln Q_e)$  en fonction de  $(\ln C_e)$  permet la détermination de  $1/n$  et de la constante  $K_F$ , respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine. Les constantes calculées à partir de ce modèle sont résumées dans le (Tableau III.12).



**Figure III.18** : Isotherme d'adsorption du Nickel selon le modèle de Freundlich.

**Tableau III.12** : Comparaison des constantes des modèles de Langmuir et de Freundlich de l'adsorption du Nickel sur le Chitosane.

Paramètres de Langmuir	Paramètres de Freundlich
b=0.064 l/mg-1	Kf=7.56 l/g
qmax=243.90 mg/g	1/n=0.7135
R²=0.915	n=1.40
	R²=0.999

D'après les coefficients de régressions linéaires des deux modèles, il s'ensuit que le modèle qui décrit le mieux l'isotherme d'adsorption est celui de Freundlich, avec un  $R^2=0.999$ . Ce qui signifie que l'adsorption des cations de  $Ni^{2+}$  se fait d'une manière hétérogène sur des sites d'adsorption distincts, correspondant aux différents groupements fonctionnels du Chitosane ( $NH_2CO$ ,  $CH_3CO$ ) plus ou moins chargés et de polarités variables. D'où leurs énergies d'adsorption différent d'un site à l'autre.



---

***CONCLUSION GENERALE***

---



## Conclusion générale :

L'objectif de notre étude est d'appliquer le chitosane comme adsorbant, qui est un biomatériau non toxique et biodégradable, en mettant au point un procédé par plans d'expériences.

La première étape consiste à tester une méthode analytique permettant de doser les cations divalents de nickel avec précision par complexométrie et spectrophotométrie UV-Visible.

La deuxième phase a comporté une étude de l'influence de cinq paramètres, en subdivisant leurs effets, d'abord en trois facteurs principaux qui sont la concentration de Ni<sup>2+</sup>, la masse du chitosane et le pH, en utilisant un plan de Box Behnken, puis en deux facteurs secondaires qui sont la température et le temps de contact par un plan factoriel.

L'optimisation de ces facteurs, en utilisant la méthodologie des surfaces de réponses basée sur la matrice de box Behnken a conduit aux optimums suivants : [Ni<sup>2+</sup>]=100mg/l ; m=100mg ; pH=9 montrant une adsorption maximale de Ni<sup>2+</sup> sur le chitosane, avec un rendement de 100%.

Quant au deuxième plan factoriel, les valeurs des rendements optimaux correspondent aux valeurs minimales des deux facteurs, la température de la solution doit être maintenue à 20°C (ambiante) et le temps de contact à 60 minutes.

Les valeurs du rendement d'adsorption correspondant à la réponse prédite  $\hat{Y}$  par le modèle sont estimées par l'équation de Box Behnken :

$$R\% = 59,75 - 2,69 A + 4,51 B + 4,53 C + 12,69 A*A + 14,80 B*B + 5,89 C*C \\ - 4,44 A*B + 2,75 A*C + 6,94 B*C$$

Et affinées par le plan factoriel dont l'équation du modèle est :

$$R\% = 87,10 + 0,6630 X1 - 5,404 X2 + 8,156 X1*X2$$

Le traitement statistique des modèles montre que :

- le coefficient de détermination est supérieur à 0.943, indiquant un bon ajustement de ces modèles aux résultats expérimentaux.

Les résultats de l'étude cinétique de l'adsorption indiquent que :

- La cinétique d'adsorption des ions de nickel sur le polymère peut être exprimée par une loi cinétique du second ordre.
- Le type d'adsorption est décrit par une isotherme du type L. Ce qui confirme que les cations de  $\text{Ni}^{2+}$  s'adsorbent en monocouche. La modélisation de l'isotherme d'adsorption obtenue, est en accord avec le modèle de Freundlich avec des coefficients de régression linéaire dépassant 98%.

D'après une étude bibliographique et notre travail expérimental, nous pouvons conclure que l'étude du procédé de l'adsorption du nickel divalent sur le chitosane, optimisé par plan d'expérience, est très efficace. Elle contribue à la valorisation du chitosane pour la dépollution d'effluents chargés en métaux toxiques.

**Références bibliographiques:**

**Abdellaoui. C. (2007).** « Etudes des phénomènes d'adsorption et de diffusion des métaux lourds dans les sols argileux- application aux sites de charges » mémoire de magister en génie civil de l'université de Tlemcen-Algérie.

**Amirouche. L,** thèse de magister, Etude de pouvoir de sorption de Cuivre(II), de Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2011.

**Amirouche. L,**( thèse de magister, Etude de pouvoir de sorption de Cuivre(II), de Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, **2011.**

**Andrieux. G. (2004).** La filière française des co-produits de la pêche et de l'aquaculture : état des lieux et analyse. Etude de l'OFIMER. 63 p.

**Aranaz. I, Harris. R et Heras. A. (2010).** Chitosan amphiphilic derivatives. Chemistry and application. Current organic chemistry. 14:308-330.

**Arris. S .(2008)** « Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sous-produits de céréale » Thèse de doctorat de l'université de Constantine- Algérie.

**ATSDR (1997)** - Toxicological Profiles for nickel. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: U.S Department of Health and Human Services, Public Health Services. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp15.html>.

**Ayad .M.y,Brka.,** Mémoire magister : Modélisation des betons ordinaires par plan d'expériences .Universite Abou Bekr Belkaid, Tlemcen,2013 .

**Aziri S.** Mémoire master en chimie : Etude de l'adsorption du Nickel par des biosorbants .université Moloud mammeri ; Tizi ouzou ,2012.

**Baccouche.A et Srasra E.,** Adsorption de Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> et Cu<sup>2+</sup> en solution par la zéoliteNa-P1, Journal de la Société chimique de Tunisie Vol. IV, N8, 837-849, **2000.**



**Bendhiah H.** Adsorption du Thorium(IV) par la Bentonite sodique et la bentonite sodique fonctionnalisée par la maghémite. Sciences séparative et environnement, Laboratoire des technologies de séparation et de purification. Tlemcen : UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAID de TLEMCEN, **2014,23p.**

**Benguella. B.**(2009).« Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution » Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen Algérie.

**BOUGDAH.N.,** Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire Magister, Université de Skikda, P 17 ,18 (2007).

**Bounab.M.** , Mémoire magister : Synthèse de nouveaux complexes de bases de schiff de métaux de transition asymétriques de cuivre et de nickel contenant un résidu pyrrolique électropolymérisable,Ferhat ABBAS ,Sétif,2011 .

**Bounaceur. A.,** mémoire magister :Adsorption du fer ,nickel et cobalt par la marine argileuse en solution aqueuse .université , Abou Bekr Belkaid, Tlemcen,2015 .

**Bouziane N.**(2007).« Elimination du 2-mercaptobenthiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre » Thèse de magister de l'université Mentouri de Constantine-Algérie .

**Brugnerotto J., Lizardi J., Goycoolea F.M., Argaelles-Monal W., Desbriares J. and Rinaudo M. (2001).** An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. Polymer. (42) 3569-3580.

**Chitour Chems Eddine,** Algérie : le passé revisité, Casbah Editions, **2004.**

**Christensen O.B. and Lagesson V. (1981)** - Nickel concentration of blood and urine after oral administration. Ann Clin Lab Sci, 11, 2, 119-125.

**Creanga. (2007),** procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), Thèse de doctorat à l'institut national polytechnique de Toulouse spécialité : génie de procédé et de l'environnement.

**Darkebira.F.,** Mémoire magister : synthèse, caractérisation et étude structurale des complexes de nickel et de cuivre université, Abou Bekr Belkaid, Tlemcen,2013 .

**Duta P. K., Ravikumar M. N. V. et Dutta J.J.** Macromol. Sci. Part C. Polym. Rev. 42 (2002).307.



- Fadil.F,Farah,A.Ihssane,B . ,Haloui,T .,Rachiq,S** .Optimization of parameters influencing the hydrodistillation of *Rosmarinus officinalis* L. by response surface methodology.J. Mater. Environ. Sci,(2015); 6 (8), 2346-2357.
- Fananir.F .** , Mémoire magister : synthèse et caractérisation de nouvelles molécules effet thérapeutique contenant des ligands (base de shiff).université Ferhat ABBAS, Sétif ,2009 .
- Gades .M.et Stern. J** , journal of the American Dietetic Association 105, (2005) 72.
- Gaombalet. J.**, Le gonflement des argiles et ses effets sur les ouvrages souterrains, thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, (2004), P 32.
- Ghen. S., Liu M.,Jin S., Wang B.**.Inter.J.Pharm., 349(2007)180.
- GherbiN.**(2008).« Etude expérimentale et identification des processus de rétention des cations métalliques par matériaux naturels » Thèse de doctorat de l'université Mentouri de Constantine-Algérie.
- Goupy.J.**, « Les plans d'expériences», Revue MODULAD, 2006.
- Goupy.J.**, « Modélisation par les plans d'expériences», Techniques de l'ingénieur , R 275, 2000.
- Grabovac. V., Guggi D. and Bernkop-Schnurch A. (2005)**. Comparison of the mucoadhesive properties of various polymers. *Advanced Drug Delivery Reviews*. (57) 1713-1723.
- Gubal. E. Saucedo I., Roussy J.**, Le Cloirec P. *React. Polym.*,23,(1994)147.
- Heux .L., Brugnerotto J., Desbriares J., Versali M.F. and Rinaudo M. (2000)**. Solid state NMR for determination of degree of acetylation of chitin and chitosan. *Biomacromolecules*. (1) 746-751.
- <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc108.htm>.
- Kasaai. M.R., Arul J., Chin S.L. and Charlet G. (1999)**. The use of intense femtosecond laser pulses for the fragmentation of chitosan. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. (120) 201-205.
- Kawamura, S. (1991)**. Effectiveness of Natural Polyelectrolytes in Water Treatment. *Journal of the American Water Works Association*. 88-91.
- Kim. S.k.et Mendis E.**(2006).Bioactive compounds from marine processing byproducts- A review.*Food Reseqrch Internqtionql* .39.383-393.
- Koller. E.**« Génie chimique aide-mémoire » 2ème édition DUNOD (2004) Paris (France).



- Kurita .K. (2006).** Chitin and chitosan: Functional biopolymers from marine crustaceans. *Marine Biotechnology.* (8) 203-226.
- Lagergren.S.** About the theory of so called, adsorption of soluble substances, *ventens kapsakad handbook*,1898 ,24:p1-39
- Lansari.I.,** Mémoire magister :adsorption des métaux lourds en solutions aqueuse par la chitine et la chitosane, Abou Bekr Belkaid, Tlemcen,2017 .
- Li,Q., E.T. Dunn, E.W. Grandmaison and M.F.A. Goosen,** Goosen, M. F. A. (ed), Technomic Publishing Co., Lancaster, (1997),3.
- Lou M.M., Zhu B., Muhammad I., Li B., Xie G.L., Wang Y.L., Li H.Y. and Sun G.C.(2011).** Antibacterial activity and mechanism of action of chitosan solutions against apricot fruit rot pathogen *Burkholderia seminalis*. *Carbohydrate Research.* (346) 1294-1301.
- Magali S.(2007).**« Spéciation du Cadmium, du Plomb et du Zinc dans les poussieres d'émissions atmosphérique d'origine sidérurgique» Université Paul Cézanne aix-Marseille III.France.
- Makhoukhi. B. (2008)**« Modification de la bentonite par divers sels organiques- application à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants de textiles » Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen-Algérie.
- Moissan.I.,L ,Ouvtard,**le Nickel, Gauthier-Villars et fils, Masson et Cie, 1996 (p. 14 -21).
- Murcott, S. Et Harleman, D-Rf. (1992).** Jar Tests of the Natural Polymer Chitosan, AmeRcan Water Works Association.
- Muzzarelli R.A.A., Jeuniaux C. and Gooday G.W. (1986).** Chitin in Nature and Technalogy. New York: Plenum Publishing Corporation.
- Nystrom. B., Kjaniksen A.L. and Iversen C. (1999).** Characterization of association phenomena in aqueous systems of chitosan of different hydrophobicity. *Advances in Colloid and Interface Science.* (79) 81-103.
- Olteanu C.E. and Enescu D. (2007).** Chitosan involved tissue engineering and regenerative medicine. *Romanian Biotechnological Letters.* (12) 3217-3233.
- OMS IPCS (1991)** - Environmental Health Criteria nà 108 : nickel. World Health Organisation, International Programme on Chemical Safety.
- Pa J.H. and Yu T.L. (2001).** Light scattering study of chitosan in acetic acid aqueous solutions. *Macromoleculare Chemistry and Physics.* (202) 985-991.



- Rabier,F .(2007)** .Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire. Thèse de Doctorat en Génie Mécanique. Ecole doctorale matériaux – structure – mécanique, 181.
- Reffas.A**, Etude de l'adsorption de colorants organique (Rouge nylosan et bleu deméthylène) sur des charbons actifs préparés à partir de marc de café, thèse de doctorat, université de Mentouri Constantine, 2010, p 48.
- Rinaudo. M. (2006)**. Chitin and chitosan: Properties and applications. Progress in Polymer Science (Oxford). (31) 603-632.
- RIVM (2001)** - Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels. National Institute of Public Health and the Environment. 711701 025.78-81.
- Roberts. G.A.F. (1992)**. Chitin chemistry. London: Macmillan Press.
- Roggo.Y**, détermination de la qualité de la betterave sucrière par la spectroscopie proche infrarouge et chimiométrie, Thèse de doctorat de l'université des sciences et technologies, Lille,France, **2003**.
- S.P .Wolf and R . T.Deam**.Journal of biochemistry 1996,234-399.
- Shahidi F., Abuzaytoun R. (2005)**. Chitin, chitosan, and co-products: chemistry,productions, applications, and health effects. Adv. Food Nutr. Res. , 49: 93-135.
- Shepherd. R., Reader S. and Falshaw A. (1997)**. Chitosan functional properties. Glycoconjugate Journal. (14) 535-542.
- Solomons N.W., Viteri F., Shuler T.R. and Nielsen F.H. (1982)** - Bioavailability of nickel in man: effects of foods and chemically-defined dietary constituents on the absorption of inorganic nickel. J Nutr, 112, 1, 39-50.
- Sorlier .P., Denuziare A., Viton C. and Domard A. (2001)**. Relation between the degree of acetylation and the electrostatic properties of chitin and chitosan. Biomacromolecules. (2)765-772.
- Sunderman F.W., Hopfer S.M., Sweeney K.R., Marcus A.H., Most B.M. and Creason J. (1989)** - Nickel absorption and kinetics in human volunteers. Proc Soc Exp Biol Med, 191, 1, 5-11.
- Thanou .M. and Junginger H. (2005)**. Pharmaceutical applications of chitosan and derivativesz in: Polysccharide, Structural diversity and functional versatility New York :Marcel Dekker 2ed. 661-670.



**Tolaimate A., Desbrieres J., Rhazi M., Alagui A., (2003).** Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properti. Polym., 44: 7939-7952.

**Triboulet.N.,** « Notions de bases sur les plans d'experiences »,Lycée Niepce – Chalon sur Saône (France) (2008).

**Tual C., Espuche E., Escoubes M. and Domard A. (2000).** Transport properties of chitosan membranes: Influence of crosslinking. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics. (38) 1521-1529.

**VANSON CHEMICALCIE. (1997).** Metal **Holding Capacity of Chitosan.**

**Vazquez-Duhalt R., Tinoco R., D'Antonio P., Topoleski L.D.T. and Payne G.F. (2001).** Enzyme conjugation to the polysaccharide chitosan: Smart biocatalysts and biocatalytic hydrogels. Bioconjugate Chemistry. (12) 301-306.

**Weber J.R& Morris J.C(1963),**Kinetics of adsorption on carbon from solution journal of sanitary engineering Division, 89(SA2).31.

**Wikipédia.Photo** montrant un nodule de Nickel pur (99,9 %), raffiné par électrolyse, à côté d'un cub d'1cm :Wikipédia :NickelDisponible sur :<http://fr.wikipedia.org/wiki/Nickel> (Consulté le 12/08/2016).

**Yun Yang B. and Montgomery R. (1999).** Degree of acetylation of heteropolysaccharides. Carbohydrate Research. (323) 156-162.



## Annexe 01 : Le matériel utilisé

### Les appareils :

#### a. balance analytique de précision $\pm 0,1$ mg

Dans notre étude on a utilisé une balance de précision  $\pm 0.1$  mg de marque RADWAG.



Figure 1.1: Photo de balance de marque RADAWAG.

#### b. étuve :

L'étuve est un appareil de chauffage fonctionnant le plus souvent à la pression atmosphérique et permettant d'effectuer divers traitements thermique à température réglée.



**Figure1.2** : photo de l'étuve

**c.Spectrophotomètre UVscan :**

Un spectrophotomètre UV-Visible est un appareil qui permet mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée ou dans région du spectre de 190 à 1100 nm.



**Figure 1.3:** Photo montrant spectrophotomètre UV-Visible utilisé.

**d. agitateur magnétique :**



**Figure 1.4** : photo de la plaque chauffante avec agitateur magnétique.



**e. pH-mètre :**

Un appareil permettant de mesurer le pH d'une solution se composant d'un boîtier électronique auquel est raccordé une cellule pH-métrique et une sonde de température.



**Figure 1.5 :** Photo d'un pH mètre.

**f. Le spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA) :**

La spectrométrie d'absorption atomique permet de quantifier les éléments métalliques en solutions. Chaque élément a un nombre spécifique d'électrons associés à son noyau.



**Figure1.6 :** spectrophotomètre d'adsorption atomique  
Flamme/Four de marque thermoscientific

**g. La spectroscopie infrarouge (IR) :**

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule.



**Figure 1.7:** Photos du spectrophotomètre SHIMADZU IRAffinity-1 à transformée de Fourier



**ANNEXE N° 02 : préparation des solutions****1. Préparation de la solution de NaOH 0,1N:**

- NaOH 0.4043g
- Eau distillée 100 ml
- Fiole 100 ml

**2. Préparation d'une solution d'acide chlorhydrique à 1M :**

- acide chlorhydrique 4.25 ml
- Eau distillée 45.75.ml
- Fiole 50 ml

**3. Préparation d'une solution d'acide chlorhydrique à 0.1M :**

- acide chlorhydrique 0.425ml
- Eau distillée 49.575.ml
- Fiole 50 ml



## ANNEXE N° 03 : table de Student

DDL	Seuil de risque $\alpha$									
	0.50	0.20	0.10	0.05	0.02	0.01	0.005	0.002	0.001	0.0001
1	1.000	3.078	6.314	12.706	31.281	63.657	127.32	318.31	636.62	6366.2
2	0.816	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	14.089	22.327	34.599	99.992
3	0.765	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	7.453	10.215	12.924	28.000
4	0.741	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	5.598	7.173	8.610	15.544
5	0.727	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	4.773	5.893	6.869	11.178
6	0.718	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	4.317	5.208	5.959	9.082
7	0.711	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.029	4.785	5.408	7.885
8	0.706	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	3.833	4.501	5.041	7.120
9	0.703	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	3.690	4.297	4.781	6.594
10	0.700	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	3.581	4.144	4.587	6.211
11	0.697	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	3.497	4.025	4.437	5.921
12	0.695	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.428	3.930	4.318	5.694
13	0.694	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.372	3.852	4.221	5.513
14	0.692	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.326	3.787	4.140	5.363
15	0.691	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.286	3.733	4.073	5.239
16	0.690	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.252	3.686	4.015	5.134
17	0.689	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.222	3.646	3.965	5.044
18	0.688	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.197	3.610	3.922	4.966
19	0.688	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.174	3.579	3.883	4.897
20	0.687	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.153	3.552	3.850	4.837
21	0.686	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.135	3.527	3.819	4.784
22	0.686	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.119	3.505	3.792	4.736
23	0.685	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.104	3.485	3.768	4.693
24	0.685	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.091	3.467	3.745	4.654
25	0.684	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.078	3.450	3.725	4.619
30	0.683	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.030	3.385	3.646	4.482
35	0.682	1.306	1.690	2.030	2.438	2.724	2.996	3.340	3.591	4.389
40	0.681	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	2.971	3.307	3.551	4.321
45	0.680	1.301	1.679	2.014	2.412	2.690	2.952	3.281	3.520	4.269
50	0.679	1.299	1.676	2.009	2.403	2.678	2.937	3.261	3.496	4.228
60	0.679	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	2.915	3.232	3.460	4.169
70	0.678	1.294	1.667	1.994	2.381	2.648	2.899	3.211	3.435	4.127
80	0.678	1.292	1.664	1.990	2.374	2.639	2.887	3.195	3.416	4.096
90	0.677	1.291	1.662	1.987	2.368	2.632	2.878	3.183	3.402	4.072
100	0.677	1.290	1.660	1.984	2.364	2.626	2.871	3.174	3.390	4.053
150	0.676	1.287	1.655	1.976	2.351	2.609	2.849	3.145	3.357	3.998
200	0.676	1.286	1.653	1.972	2.345	2.601	2.839	3.131	3.340	3.970
300	0.675	1.284	1.650	1.968	2.339	2.592	2.828	3.118	3.323	3.944
500	0.675	1.283	1.648	1.965	2.334	2.586	2.820	3.107	3.310	3.922
1000	0.675	1.282	1.646	1.962	2.330	2.581	2.813	3.098	3.300	3.906
infini	0.674	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	2.807	3.090	3.291	3.891

DDL : degré de liberté



## ANNEXE N° 04 : résultat de la cinétique

## Par plan de box-behnken

## • Essai 1 :

Temps (min)	0.5	2	4	6	8	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Abs	0.0217	0.0252	0.0273	0.0484	0.273	0.0256	0.0267	0.0271	0.0254	0.0342	0.0238	0.0328	0.0243	0.0262	0.0145	0.0292
Cres (mg/l)	2.42	2.90	3.19	6.09	3.19	2.95	3.10	3.16	2.93	4.14	2.71	3.94	2.77	3.04	1.43	3.45
Cads (mg/l)	7.57	7.09	6.80	3.90	6.80	7.04	6.89	6.83	7.06	5.85	7.28	6.05	7.22	6.95	8.56	6.54
Qads (mg/g)	151	141	136	78	136	140	137	136	141	117	145	121	144	139	171	130

## • Essai02 :

Temps(min)	0.5	2	4	6	8	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Abs	0.175	0.17	0.16	0.165	0.16	0.21	0.12	0.215	0.11	0.115	0.115	0.12	0.12	0.125	0.155	0.16
Cres(mg/l)	23	22	21	22	21	21	28	15	29	14	15	15	15.94	16.63	20.76	21.45
Cads(mg/l)	76	77	78	77	78	78	71	84	70	85	84	84	84	83	79	78
Qads(mg/g)	1529	1543	1570	1557	1570	1570	1433	1681	1419	1708	1694	1694	1681	1667	1584	1570

## • Essai03 :

Temps(min)	0.5	2	4	6	8	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Abs	-0.0026	-0.0095	-0.0055	-0.005	-0.0028	-0.005	-0.0105	-0.0012	-0.0012	0.004	-0.02	-0.011	0.024	-0.0088	-0.0062	-0.0086
Cres(mg/l)	-0.92	-1.87	-1.32	-1.25	-0.94	-1.25	-2	-0.72	-0.72	-0.013	-3.31	-2.07	2.73	-1.77	-1.41	-1.74
Cads(mg/l)	10.92	11.87	11.32	11.25	10.94	11.25	12	10.72	10.72	10.013	13.31	12.07	7.26	11.77	11.41	11.74
Qads(mg/g)	109	118	113	112	109	112	120	107	107	100	133	120	72	117	114	117

## • Essai 04 :

Temps(min)	0.5	2	4	8	10	20	25	35	40	50	55	60
abs	0.16	0.165	0.17	0.17	0.165	0.165	0.155	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
Cres(mg/l)	21	22.13	22.82	22.82	22.13	20	20	20	20	20	20	20
Cads(mg/l)	78	77	77	77	77	79	79	79	79	79	79	79
Qads(mg/g)	157	155	154	154	155	158	159	159	159	159	159	159



- Essai 05 :

Temps(min )	0.5	2	4	6	8	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Abs	- 0.00 6	0.01	0.08 2	- 0.00 4	- 0.00 6	- 0.00 7	- 0.01 2	0.01 2	0.01 4	- 0.00 7	0.01	- 0.00 6	0.01 3	0.02	- 0.00 1	0.02
Cres(mg/l)	-1.38	0.81 1	10.7 1	-1.11	-1.38	-1.52	-2.21	1.08	1.36	-1.52	0.81	-1.38	1.22	2.18	-0.70	2.18
Cads(mg/l)	11	9	-0.7	11.1 1	11.3 8	11.5 2	12.2 1	8.91	8.63	11.5 2	9.18	11.3 8	8.77	7.81	10.7 0	7.81
Qads(mg/g )	41	33	-2.61	40.4 1	41.4 1	41.9 1	44.4 1	32.4 1	31.4 2	41.9 1	33.4 1	41.4 1	31.9 1	28.4 0	38.9 1	28.4 0

- Essai 06

Temps(min)	0.5	2	4	6	8	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Abs	0.165	0.16	0.155	0.14	0.2	0.14	0.21	0.23	0.205	0.14	0.215	0.24	0.22	0.22	0.2	0.2
Cres(mg/l)	22	21	20	18	26	18	28	31	27	18	29	32	29	29	26	26
Cads(mg/l)	77	78	79	81	73	81	71	68	72	81	70	67	70	70	73	73
Qads(mg/g)	283	285	288	295	265	295	260	250	263	295	258	245	255	255	265	265

- Essai07 :

Temps(min)	0.5	2	4	20	25	30	35	40	45	50	55	60
abs	0.04	0.018	0.016	0.022	0.021	0.016	0.017	0.021	0.023	0.021	0.02	0.02
Cres(mg/l)	4	1.9	1.6	2.46	2.32	1.63	1.77	2.32	2.6	2.325	2.18	2.18
Cads(mg/l)	4	1.9	1.6	2.46	2.32	1.63	1.77	2.32	2.6	2.32	2.18	2.18
Qads(mg/g)	18	29	30	27	27	30	29	27	26	27	28	28

- Essai 08 :

Temps(min)	0.5	2	4	6	8	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Abs	0.07	0.115	0.12	0.12	0.15	0.14	0.155	0.14	0.15	0.125	0.13	0.15	0.155	0.12	0.12	0.12
Cres(mg/l)	9.06	15	15	15	20	18	20	18	20	16	17	20	20	15	15	21
Cads(mg/l)	90	84	84	84	79	81	79	81	79	83	82	79	79	84	84	78
Qads(mg/g)	330	308	305	305	290	295	288	295	290	303	300	290	288	305	305	285

- Essai 09 :

Temps(min)	0.5	2	4	6	8	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Abs	0.07	0.082	0.11	0.11	0.084	0.11	0.11	0.11	0.11	0.084	0.045	0.062	0.11	0.1	0.11	0.105
Cres(mg/l)	9	10	14	14	10	14	14	14	14	10	5	7	14	13	14	13
Cads(mg/l)	45	44	40	40	44	40	40	40	40	44	49	47	40	41	40	41
Qads(mg/g)	918	885	808	808	880	808	808	808	808	880	987	940	808	836	808	822

- Essai 10 :

Temps(min)	0.5	2	4	6	8	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Abs	0.12	0.115	0.115	0.11	0.11	0.11	0.15	0.115	0.15	0.15	0.16	0.155	0.12	0.11	0.11	0.15



Cres(mg/l)	15	15	15	14	14	14	20	15	20	20	21	20	15	14	14	20
Cads(mg/l)	39	39	39	40	40	40	34	39	34	34	33	34	39	40	40	34
Qads(mg/g)	78	79	79	80	80	80	69	79	69	69	67	68	78	80	80	69

- Essai 11 :

Temps(min)	0.5	2	4	6	8	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Abs	0.105	0.105	0.041	0.066	0.068	0.044	0.105	0.115	0.11	0.11	0.086	0.11	0.11	0.11	0.15	0.12
Cres(mg/l)	13	13	5	8	8	5	13	15	14	14	11	14	14	14	20	15
Cads(mg/l)	41	41	49	46	46	49	41	39	40	40	43	40	40	40	34	39
Qads(mg/g)	822	822	998	929	924	990	822	794	808	808	874	808	808	808	698	781

- Essai 12 :

Temps(min)	2	4	8	10	15	20	25	30	35	40	50	55	60
ads	-	-	-	-0.00065	-	-	-	-	-0.00105	-	-	-	-0.00105
	0.0005	0.0006	0.0006		0.001	0.001	0.001	0.001		0.01	0.0011	0.001	
Cres(mg/l)	-0.57	-0.64	-0.64	-0.65	-0.70	-0.70	-0.70	-0.70	-0.70	-0.7	-0.71	-0.70	-0.70
Cads(mg/l)	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
Qads(mg/g)	111	111	111	111	111	111	111	111	111	111	111	111	111

- Essai 13 :

Temps(min)	0.5	2	4	6	8	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Abs	0.10	0.08	0.06	0.0	0.0	0.2	0.15	0.11	0.11	0.0	0.06	0.11	0.20	0.1	0.1	0.16
	5	2	2	6	6		5	5	5	4	8	5	5	6	6	5
Cres(mg/l)	13	10	7	7	7	26	20	15	15	4	8	15	27	21	21	22
Cads(mg/l)	41	44	47	47	47	28	34	39	39	50	46	39	27	33	33	32
Qads(mg/g)	149	161	171	172	172	101	124	144	144	182	168	144	99	121	121	119

- Essai 14 :

Temps(min)	0.5	2	4	6	8	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Abs	0.1	0.15	0.15	0.15	0.15	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.20	0.1	0.16	0.2	0.16	0.20
	1	5		5		6		7		5	5	7	5		5	5
Cres(mg/l)	14	20	20	20	20	21	26	22	26	20	27	22	22	26	22	27
Cads(mg/l)	40	34.23	34.9	34.23	34.9	33.5	28.0	32.1	28.0	34.9	27.35	32.1	32.86	28.0	32.86	27.35
			2		2		4	7	4	2		7		4		
Qads(mg/g)	147	124	127	124	127	121	101	116	101	127	99	116	119	101	119	99

- Essai 15 :



Temps(min )	0.5	2	4	6	8	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Abs	0.105	0.125	0.115	0.115	0.115	0.125	0.155	0.155	0.165	0.165	0.175	0.155	0.175	0.165	0.175	0.175
Cres(mg/l)	13	15.94	15	15	15	15.94	20.07	20.76	21	22	22.82	20.07	22.82	22.13	22.82	22.82
Cads(mg/l)	41	39.05	39.74	39.74	39.74	39.05	34.92	34.23	33.54	32.85	32.16	34.92	32.16	32.85	32.16	32.16
Qads(mg/g )	149	142	144	144	144	142	127	124	121	119	116	127	116	119	116	116

- Pour plan factoriel :

- Essai 01

Temps(min)	0	2	4	8	10	15	20	25	30	35	40	50	55	60
abs	0	-0.0005	-0.0006	-0.0006	-0.00065	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.00105	-0.001	-0.0011	-0.001	-0.00105
Cres(mg/l)	0	-0.57	-0.64	-0.64	-0.65	-0.70	-0.70	-0.70	-0.70	-0.70	-0.70	-0.71	-0.70	-0.70
Cads(mg/l)	0	55.57	55.64	55.64	55.64	55.65	55.70	55.70	55.70	55.70	55.70	55.71	55.70	55.7085
Qads(mg/g)	0	111.14	111.29	111.29	111.30	111.40	111.40	111.40	111.40	111.41	111.40	111.43	111.40	111.41

- Essai 02

Temps(min)	2	4	6	8	20	25	30	35	40	45	50	55	60	120	180	240
abs	-0.0115	-0.02025	-0.0115	-0.021	-0.023	0.033	0.032	0.044	0.082	0.032	0.043	0.046	0.062	0.064	0.043	0.065
Cres(mg/l)	-2.14	-3	-2	-3.4	-3.72	3.97	3.83	4.93	10	3	5	5	7	8	5	8
Cads(mg/l)	57.14	58.35	57.14	58.72	58	51	51	50	44	51	49	49	47	46	49	49
Qads(mg/g)	114	116	114	116	117	102	102	100	88	102	99	98	94	93	99	93

- Essai03 :

Temps(min)	0	2	4	6	10	15	30	35	40	45	55
abs	0	0.11	0.11	0.1125	0.1125	0.1125	0.1125	0.109	0.1025	0.081	0.1
Cres(mg/l)	0	14.5	14.5	14.9	14.9	14.9	14.9	14.4	13	10	13
Cads(mg/l)	0	40	40	40	40	40	40	40	41	44	41
80.85	0	80.85	80.85	80.17	80.17	80.17	80.17	81.13	82.92	88.83	83.61

- Essai 04



Temps(min)	4	8	10	15	20	25	30	35	45	50	55	60	120	180
ads	0.123	0.115	0.115	0.1195	0.1175	0.12	0.1063	0.1175	0.1155	0.12	0.1165	0.11	0.042	0.042
Cres(mg/l)	16	15.25	15.25	15.8	15.6	15.94	14.06	15.60	15.32	15.94	15.46	14.57	5.21	5.21
Cads(mg/l)	38	39.74	39.74	39.12	39.39	39.05	40	39.39	39.67	39.05	39	40	49.78	49.78
Qads(mg/g)	77	79	79	78	78	78	81	78	79	78	79	80	99	99



**Résumer :**

Afin de mettre en valeur un procédé de dépollution des eaux usées rejetées par les Industries nous avons choisi la méthode qui semble mieux adaptée qui est l'adsorption. Dans cette étude, la méthodologie des surfaces de réponses a été utilisée pour étudier l'adsorption de Nickel sur le chitosane. La concentration initiale du métal, la masse de l'adsorbant et Le pH du milieu ont été identifiés comme étant les facteurs les plus influents sur l'adsorption. Ces facteurs ont été ensuite optimisés en appliquant le plan expérimental de Box-Behnken.

L'étude cinétique a indiqué que l'adsorption de Nickel est mieux décrite par le modèle du pseudo-second ordre. D'autre part, l'adsorption peut être modélisée convenablement avec les équations de Langmuir, Freundlich.

**Mots clés :** Modélisation et Optimisation, Adsorption, Nickel, Chitosane, Méthodologie de Surfaces de Réponses, Box-Behnken.

**Abstract :**

In order to develop a process for the depollution of wastewater discharged by industries we have chosen the method that seems best suited which is adsorption. In this study, the response surface methodology was used to study nickel adsorption on chitosan. The initial metal concentration, the adsorbent mass and the pH of the medium were identified as the most influential factors on adsorption. These factors were then optimized by applying the experimental plan of Box-Behnken.

The kinetic study indicated that nickel adsorption is better described by the pseudo-second-order model. On the other hand, the adsorption can be modeled appropriately with the Langmuir equations, Freundlich.

**Keywords:** Modeling and Optimization, Adsorption, Nickel, Chitosan, Response Surface Methodology, Box-Behnken.

