الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE D'ORAN Mohamed Boudiaf

Faculté de Chimie

Département de Chimie Physique

Spécialité : Génie Des procédés ***Option : Science De L'environnement Et Gestion Des Déchets***

Thèse

Présentée par

Mr. MOKTAR Mohammed Abdeldjalil

Pour l'obtention du diplôme de Doctorat LMD

Thème

Valorisation des déchets solides d'hydrocarbure de pétrole Algérien. Application à l'adsorption des ions métalliques Cu (II), Zn (II) et Mn (II)

Soutien le .....devant la commission d'examen composée de :

Président	Mr.Hadjel Mohamed	Professeur	USTO - MB
Rapporteur	Mr. DAAOU Mortada	Professeur	USTO - MB
Co-Rapporteur	Mr. BENDRAOUA Abdelaziz	Professeur	USTO - MB
Examinatrice	Mme. DRAOUA Zohra	MCA	USTO - MB
Examinateur	Mr. BOUHADDA Youcef	Professeur	Université de Mascara
Examinateur	Mr. ADJDIR Mehdi	Professeur	Université de Saida
Invité	Mr. Morsli Amine	Professeur	USTO - MB

Année universitaire : 2022-2023

Je dédie cette thèse ...

A mon pays,
A` ceux qui nous ont appris la signification du patriotisme et l' amour de la nation,

A mes parents,

Je commencerai par toi ma chère et tendre Mère, je ne cesserai de te remercier et je profite l' occasion pour te dire merci mille fois pour tout ; merci de m' avoir fait naitre ; merci de m' avoir élevé ; merci de nous avoir épaulés tout au long de notre existence sans jamais baisser les bras ; merci de nous avoir appris le sens du travail et de la responsabilité ; merci de toujours nous pousser à aller de l' avant afin de tirer le meilleur de nous-même et merci pour tout le soutien et l' amour que tu nous a donnée .

À toi mon chers Papa, je ne cesserai de te remercier toi aussi pour tout ce que tu as fait pour tes enfants. Je suis vraiment fier de t' avoir comme père ; merci encore une fois de m' avoir enseigné et me doté d' une éducation digne ; je voudrais te remercier pout ton amour, ta générosité et tout ton soutien.

A la mémoire de ma grand-mère (MAHBIBA) qui nous a quittée voilà sept ans, c' est vrai que tu n' es plus avec nous dans ce monde pour assister à la récolte des fruits de toutes tes sacrifices, mais, tu es et reste toujours la plus présente. Que dieu tout puissant t' accorde sa sainte miséricorde et t'accueille en son vaste paradis.

A mon chers Frère (Reda Hadj-Ali) et mes deux Sœurs (Moufida & Doha)

A tout le moment d' enfance passée avec vous, en gage de ma profonde estime pout l' aide que vous m' avez apporté. Vous m' aviez soutenu, réconforté et encouragé. Puissent nos liens fraternels se consolider encore plus et se pérenniser encore plus. A toi ma petite Doha tu es un symbole de courage et de force. (Rabi Ychafik)

A toi ma chère YAYA que je te considère comme ma deuxième mère je te dédie ce modeste travail pour l' épaule solide, l' œil attentif et compréhensif que tu m' as tant donné. Merci d' être toujours là pour nous, tu es une femme exemplaire, la plus honnête et je voudrais te remercier pour ton amour, ta compréhension et surtout ta générosité.

MOKTAR MOHAMMED ABDELDJALIL

AVANT-PROPOS ET REMERCIEMENTS

Cette thèse est le résultat d'un travail collectif de longue haleine. En effet, cette thèse est l'aboutissement d'un travail de recherche de six ans et quelques mois.La partie experimentale de ce travail a été réalisée au sein du laboratoire de Synthèse organique, Physico-chimie, Biomolécules et Environnement (L.S.P.B.E) sous la direction du **Professeur DAAOU Mortada** et de la co-direction du Professeur **BENDRAOUA Abdelaziz** en collaboration avec Professeur **MORSLI Amine**.

Cette thèse a fait l'objet de différentes participations à différents siménaires nationnaux et internationnaux comme suit:

- Participation durant la journée d'étude: Les sciences applaiquées au service du développement durable qui s'est déroulée le 08 et 09 Décembre 2018 à Tlemecen Algérie avec une présentation intitulée **" Ni (II) removal from aqueos media using Cloud point exttraction in presence of non-ionic surtfactant"**

- Participation au premier séminaire national le 14 et 15 Décembre 2022 meghnia sur l'environnement et gestion durable (SNEGD) avec une présentation intitulée **" Adsorption du cuivre Cu (II) des eaux usées par un dérivé du pétrole à savoir l'Asphaltène"**

- Participation au premier séminaire international le 04 et 05 Juin 2023 Oran sur l'environnement (ICESD1'23) avec une présentation intitulée **" Valorisation d'un dérivé du pétrole à savoir l'Asphaltène dont l'adsorption du Zinc (Zn(II)) des eaux usées"**

Je remercie, en premier lieu, Dieu, le Très Haut, avant tout pour la santé, la patience, le courage et la volonté qu'il m'a donné durant toutes mes années d'études et pour m'avoir aider à réaliser ce travail.Mes remerciements vont au **Professeur DAAOU Mortada** pour l'élaboration de cette thèse, la rédaction du manuscrit et la discussion des résultats. Je remercie une autre fois **Mr. MORSLI Amine** d'avoir aimablement accepté de donner son avis éclairé et ses remarques de valeurs au manuscrit final.

Je remercie tout specialement Professeur DAAOU Mortada, qui a dirigé ma thèse pendant toute la période de formation dans son laboratoire. Je le remercie aussi, pour les conditions très favorables dont j'ai bénéficié, tant sur le plan matériel que sur le plan scientifique. C'est grâce à lui que j'ai eu la chance d'avoir cette expérience.

Je remercie aussi le Professeur BENDRAOUA Abdelaziz qui a co-dirigé ma thèse pendant toute la période de formation . Je le remercie aussi, pour les conditions très favorables dont j'ai bénéficié, tant sur le plan matériel que sur le plan scientifique.

Mes remerciements s'adressent au ***Pr. Hadjel Mohammed***, qui me fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Comme je remercie d'ailleurs vivement les membres du jury : **Dr Mme DRAOUA Zohra, Pr Mr. BOUHADDA Youcef et Pr Mr. ADJDIR Mehdi**, qui me font l'honneur d'évaluer cette thèse et d'assister à la soutenance.

Ma gratitude s'adresse particulièrement à ma bien aimée ***Nesrine*** pour tout ce qu'elle m'apporte tous les jours, son amitié, son amour, son soutien et sa disponibilité, sa rencontre est la plus belle chose qui m'est arrivée ; un grand merci du fond du cœur.

A la fin, ma reconnaissance s'adresse à toutes les personnes, de près ou de loin, qui ont généreusement contribué à l'élaboration de ce travail. Je dois remercier aussi les personnes qui m'ont donné des leçons dans cette vie, le pouvoir et la force pour s'accrocher à mes rêves et réaliser correctement mes premiers pas dans le chemin de la recherche et de la réussite.

MOKTAR MOHAMMED ABDELDJALIL

Abstract

Algerian petroleum asphaltenes deposits were extracted, treated and modified in order to valorize it as adsorbent material. The treated asphaltenes deposit with chitosan biomaterial were used to prepare asphaltenes/chitosan composite beads with the aim of reducing the toxic Cu (II), Zn (II) and Mn (II) metals ions from aqueous solution. The adsorption studies of both asphaltenes and asphaltenes/chitosan composite beads were performed in a batch system, and the effects of various process parameters such as pH, adsorbent dosage, contact time, initial con- centration of metal ions and temperature were considered. The results revealed that the novel composite had higher selectivity and uptake for adsorption of the metal ions than asphaltene. The maximal adsorption capacity of asphaltenes/chitosan composite beads regarding all metal ions was determined to be 60–80 $mg.g^{-1}$ comparing to that of asphaltenes material (52–61 $mg.g^{-1}$). It was also showed that the optimal adsorption pH values of Zn (II) and Mn (II) was 6.0 and that of Cu(II) was 5.0. The adsorption equilibrium data was well fitted with the Sips isotherm for both samples with all metal ions. The kinetic studies indicated that the adsorption process was best described by pseudo-second-order kinetics. The preliminary study of removal selectivity and competitive adsorption in multi-metal systems (binary and ternary mixtures) shows a weak antagonistic effect between ions and the adsorption capacity follows the order Cu (II) > Mn (II) > Zn (II). The temperature effect on the adsorption revealed an exothermic process and a decrease in adsorption capacity when the temperature of aqueous solution was increased. Characterization of chitosan, asphaltenes and composite asphaltenes/chitosan beads were carried out using Fourier Transform Infrared (FTIR), Thermogravimetric analysis (TGA) and Transmission Electron Microscope (TEM). Concentration of metal ions was determined using Atomic Absorption Spectroscopy (AAS).

Keywords: Asphaltenes Chitosan Composite beads Heavy metals Adsorption

Résumé

Un dépôt d'asphaltènes recueilli d'un gisement pétrolier Algérien a été extrait, traité et modifié afin de le valoriser comme matériau adsorbant. Le dépôt d'asphaltènes traité et mélangé avec le biomatériau (chitosane) à différentes rapport massique a été utilisé pour préparer et optimiser des billes composites asphaltènes/chitosane du rapport massique 60/40 (Asph/Chit : 60/40). Ce dernier est utilisé en tant qu'agent adsorbant dans le but de réduire les ions métalliques toxiques : Cu (II), Zn (II) et Mn (II) à partir d'une solution aqueuse. Les études d'adsorption des asphaltènes et des billes (Asph/Chit : 60/40) ont été réalisées dans un système discontinu en tenant en compte divers paramètres influant l'adsorption tels que le pH, le dosage de l'adsorbant, le temps de contact, la concentration initiale des ions métalliques et la température.

Les résultats ont révélé que le nouveau composite (Asph/Chit : 60/40) avait une sélectivité et une absorption plus élevées vis-à-vis l'adsorption des ions métalliques par rapport à celle de l'asphaltène. La capacité d'adsorption maximale des billes (Asph/Chit : 60/40) pour tous les ions métalliques étudiés a été trouvé importante (60 à 80 $mg.g^{-1}$) par rapport à celle des asphaltènes (52 à 61 $mg.g^{-1}$). Il a été également montré que les valeurs optimales de pH d'adsorption étaient de 6,0 pour Zn (II) et Mn (II) et 5,0 pour le Cu (II).

Les données d'équilibre d'adsorption décrivent bien l'isotherme de Sips pour les deux échantillons avec tous les ions métalliques. Les études cinétiques ont indiqué que le processus d'adsorption était mieux décrit par une cinétique de pseudo-second ordre. L'étude préliminaire de la sélectivité d'élimination et de l'adsorption compétitive dans les systèmes multi-métaux (mélanges binaires et ternaires) montre un faible effet antagoniste entre les ions et la capacité d'adsorption suit l'ordre Cu (II) > Mn (II) > Zn (II).

L'effet de la température sur l'adsorption a révélé un processus spontané et exothermique avec une diminution de la capacité d'adsorption lorsque la température de la solution aqueuse augmente.

La caractérisation du chitosane, des asphaltènes et des billes composites asphaltènes/chitosane a été réalisée à l'aide de l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), de l'analyse thermogravimétrique (TGA) et du microscope électronique à transmission (MEB). La concentration des ions métalliques a été déterminée à l'aide de la spectroscopie d'absorption atomique (AAS).

<u>Mots-clés :</u> Asphaltènes, Chitosane, billes de Composite (Asph/Chit : 60/40), métaux lourds, Adsorption.

ملخص

تم استخراج رواسب الأسفلت التي تم جمعها من حقل نفط جزائري ومعالجتها وتعديلها من أجل تثمينها كمادة ممتصة. تم استخدام رواسب الأسفلتين المعالجة والمختلطة مع المادة الحيوية (الشيتوزان) بنسب كتلة مختلفة لتحضير خرز الإسفلت / الشيتوزان المركب وتحسينه بنسبة كتلة 40/60 (Asph / Chit: 60/40). هذا الأخير يستخدم كممتاز لتقليل أيونات المعادن السامة: (II) Cu، (II) Zn و (II) Mn) من محلول مائي. أجريت دراسات الامتزاز للأسفلتين والخرز (Asph / Chit: 60/40) في نظام متقطع مع مراعاة العوامل المختلفة التي تؤثر على الامتزاز مثل الأس الهيدروجيني وجرعة الممتزات ووقت التلامس والتركيز الأولي للأيونات المعدنية ودرجة الحرارة.

أظهرت النتائج أن المركب الجديد (Asph / Chit: 60/40) كان له انتقائية وامتصاص أعلى تجاه امتصاص أيونات المعدن مقارنة مع الأسفلتين. وجد أن السعة القصوى لامتصاص الحبيبات (Asph / Chit: 60/40) لجميع الأيونات المعدنية المدروسة مرتفعة (60 إلى 80 مجم / جرام / 1) مقارنة مع الأسفلتين (52 إلى 61 مجم / جرام). −1). كما تبين أن قيم درجة الحموضة المثلى للامتصاص كانت 6.0 لـ II) Zn) وII) Mn) و5.0 لـ II) Cu).

تصف بيانات توازن الامتزاز بشكل جيد متساوي الحرارة الرشفات لكلتا العينات مع جميع الأيونات المعدنية. أشارت الدراسات الحركية إلى أن أفضل وصف لعملية الامتزاز هو حركية الدرجة الثانية الزائفة. تظهر الدراسة الأولية لانتقائية الإزالة والامتصاص التنافسي في الأنظمة متعددة المعادن (الخلائط الثنائية والثلاثية) تأثيرًا عدائيًا ضعيفًا بين الأيونات وقدرة الامتزاز تتبع ترتيب II) Cu)> II) Mn)> II) Zn).

أظهر تأثير درجة الحرارة على الامتزاز عملية عفوية وطاردة للحرارة مع انخفاض في قدرة الامتصاص مع زيادة درجة حرارة المحلول المائي.

تم إجراء توصيف الكيتوزان والأسفلتين والخرز الأسفلت / الكيتوزان المركب باستخدام Fourier Transform Infrared (FTIR) والتحليل الحراري الوزني (TGA) ومجهر الإرسال الإلكتروني (MEB). تم تحديد تركيز أيونات المعادن باستخدام مطيافية الامتصاص الذري (AAS).

لكلمات الرئيسية: Asphaltènes، الشيتوزان، الخرز المركب (Asph / Chit: 60/40)، المعادن الثقيلة، الامتزاز

Tables des matières

Introduction Générale 01

Chapitre I .Le Pétrole

I. 1. Définition du pétrole 09

I.2. Origine géochimique du pétrole 09

I.3. Classification des bruts pétroliers 11

I.4. Composition chimique du Pétrole 11

I.5.Les principales familles d'hydrocarbures pétroliers 12

I.5.1. Les hydrocarbures 12

I.5.1.1. Les hydrocarbures aliphatiques 12

I.5.1.2. Les hydrocarbures aromatiques 12

I.5.2. Composés autres que les hydrocarbures 13

I.5.3. Composés chimiquement mal définis 13

I.6. Fractionnement du pétrole 14

I.6.1. Fractionnement par distillation 14

I.6.2. Le fractionnement SARA 14

I.6.3. Fractionnement ABAN 16

I.7. Les propriétés physico-chimiques globales des pétroles 17

I.8.La stabilité du pétrole 17

Chapitre II. Asphaltène

II.1. Définition des asphaltènes 21

II.2. Origine des asphaltènes 22

II.3. Séparation des asphaltènes du pétrole brut 22

II.4. Composition Chimique des asphaltènes 22

II.5. Structure des asphaltènes 23

II.5.1. Modèle Pfeiffer et Saal 23

II.5.2. Modèle de Yen 25

II.6. Propriétés des asphaltènes 26

II.7. Solubilité et précipitation des asphaltènes 27

II.8. Problèmes liés aux asphaltènes 28

II.8.1. Localisation des dépôts d'asphaltènes 29

II.9. Facteurs influençant le dépôt d'asphaltènes 29

II.9.1. Effet de la composition chimique 30

II.9.2. Effet de Effet de paramètres thermodynamiques 30

II.9.3. Effet d'électrocinétique 30
II.9.4. Effet Traitement de stimulation acide 30
II.10 Méthodes de prévention de la précipitation / dépôt de l'asphaltène, 31
II.10.1. Traitements mécaniques 31
II.10.2. Traitements chimiques 31
II.10.3. Traitements thermiques 31
II.10.4. Traitement Par revêtement du tube 32

Chapitre III.A. Polysaccharides

III.1. État de l'art 41
III.2. Polysaccharides 42
III.2.1. Généralités sur les polysaccharides 42
III.2.2. Source de la chitine et du chitosane 43
III.2.3. Structure du chitosane 44
III.2.4. Préparation du chitosane à partir de la chitine 44
III.2.5. Propriétés du chitosane 46
III.2.6. Principales applications du chitosane 48
III.2.7. Applications du chitosane dans le traitement des eaux 50
III.2.8. Avantages de l'utilisation des polysaccharides (le chitosane) pour l'adsorption 50
III.3. Conclusion 55

Chapitre III.B. Bibliographie Sur Les Métaux Etudiés

III.1. Introduction 66
III.2. Différence entre la pollution et la contamination 67
III.3. Choix des métaux et intérêt 67
III.4. Réglementation de la présence des métaux dans l'environnement 70
III.5. Impact des métaux lourds sur l'environnement et la santé humaine 71
III.5.1. L'impact des métaux lourds sur l'environnement 71
III.5.1. L'impact des métaux lourds sur la santé humaine 71
III.6. Conclusion 73

Chapitre III .C. Adsorption

III.1. Introduction 76
III.2. Définition 76
III.3.Types d'adsorption 76
III.4.1. Généralités sur le mécanisme d'adsorption 80
III.4.2. Mécanisme d'adsorption dans les polysaccarides 81

III.5. Paramètres influençant l'adsorption 83
III.6. Cinétique d'adsorption 85
III.6.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre 86
III.6.2. Modèle du pseudo second ordre 87
III.7. Isothermes d'adsorption 87
III.7.1. Classification des isothermes d'adsorption 87
III.8. Différents modèles théoriques des isothermes d'adsorption 91
III.8.1. Modèles d'isothermes d'adsorption 91
III.9. Approche thermodynamique 95
III.10. Conclusion 96

Chapitre IV. Aspect Expérimental

IV. 1. Introduction 102
IV.2. Echantillons et réactifs 102
IV.2.1 Echantillons 102
IV.2.2 Réactifs 103
IV.3. Préparation des matériaux 103
IV.3.1. Extraction des asphaltènes 103
IV.3.2. Préparation de billes de chitosane 104
IV.3.3. Préparation de billes de composite asphaltènes-chitosane (Asph/Chi) 104
IV.4. Appareillages et méthodes d'investigation 107
IV.5. Étude du procédé d'adsorption (Étude paramétriques) 111
IV.5.1. Effet de la quantité de sorbant (Effet de masse) 111
IV.5.2.Effet de temps de contact (Cinétique d'adsorption) 111
IV.5.3.Effet de pH 112
IV.5.4.Effet de la concentration initiale et isotherme d'adsorption 113
IV.5.5.Effet de thermodynamique 113
IV.5.6.Effet de la sélectivité 114

Chapitre V. A. Caractérisation des asphaltènes et des billes d'adsorbant composites

V.1. Introduction 119
V.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) 119
V.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) 121
V.4. Méthode thermogravimétrique (ATG) 122
V.5. Détermination du pH de charge nulle (pHpzc) 123
V.10. Conclusion 124

Chapitre V. B. Etude d'Adsorption

V.1. Introduction 126

V.2. Effet de la quantité d'adsorbant 126

V.3.Cinétique d'adsorption 127

V.4.Effet de pH 133

V.5.Effet de la concentration initiale et isotherme d'adsorption 135

V.6.Effet de la température et paramètres thermodynamiques 139

V.7. Teste de sélectivité d'élimination 141

V.8. Conclusion 144

Conclusion générale 147

Liste des figures

Chapitre I. Le Pétrole

Figure.I.1. Formation du pétrole. 09

Figure.I.2. Ressources pétrolières mondiales (Source : International Energy Agency (IEA). 11

Figure.I.3. Structure des composés hydrocarbonés présents dans les produits pétroliers. 12

Figure.I.4. Fractionnement de SARA. 15

Figure.I.5. Le principe du fractionnement ABAN (Acide, Basique, Amphoterique, Neutre). Séparation d'une fraction lourde (Teb – 350° C). 16

Chapitre II. Asphaltène

Figure II.1. Échantillon des asphaltènes adapté aux références. 21

Figure II.2. Model supramoléculaire de la composition chimique des asphaltènes. 23

Figure II.3. Représentation des asphaltènes dans le pétrole selon Pfeiffer et Saal 24

Figure II.4. Représentation de la macrostructure des asphaltènes dans le pétrole selon le modèle de Yen Mullins (Island) [24]. 25

Figure II.5. Empilement de feuillets aromatiques d'une particule d'asphaltènes selon le modèle de Yen 26

Figure II.6. Précipitation des asphaltènes par différents solvants floculant à partir des asphaltes. 28

Figure II.7. Les emplacements possibles de déposition des asphaltènes. 29

Chapitre III .A. Polysaccharides

Figure III.1 Structure de Polysaccharide(a), Chitosane (b). 43

Figure III.2 Structure chimique de la chitine et du chitosane. R = H ou COCH3. 44

Figure III.3 Méthode de production de la chitine et du chitosane. 46

Figure III.4. État d'ionisation du chitosane. 47

Figure III.5 : Quelques formes d'adsorbants préparés à base de chitosane. 51

Chapitre III.C. Adsorption

Figure III.6. Schéma de l'adsorption physique. 77

Figure III.7. Schéma de l'adsorption chimique. 78

Figure III.8. Domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux. 79

Figure III.9. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface adsorbant /adsorbat. 81

Figure III.10. Différentes étapes de transfert d'un adsorbat sur un adsorbant poreux. 85

Figure III.11. Classification des isothermes selon Brunauer et Coll. 88

Figure III.12. Classification des différents types d'isothermes selon Giles e tal. 90
Figure III.13. Modèle d'adsorption de Langmuir. 93
Figure III.14. Modèle d'adsorption de Freundlich. 94

Chapitre IV. Aspect Expérimental

Figure IV.1 : Méthode d'encapsulation de préparation Des billes composites d'asphaltènes- chitosane. 105
Figure IV.2. Optimisation du rapport massique asphaltènes/chitosane pour la formation des billes de composite (Asph/Chi). 106
Figure IV.3. Photo descriptive d'appareil Spectrométrie d`absorption atomique. 109
Figure IV.4. Courbes d'étalonnage pour les différents métaux lourds utilisés. 110
Figure IV.5. Schéma descriptif du procédé d'adsorption en batch. 111

Chapitre V.A. Caractérisation des asphaltènes et des billes d'adsorbant composites

Figure V.1. Les spectres IRTF de l'asphaltène, du chitosane et du composite asphaltène-chitosane (Asph/Chit : 60/40). 120
Figure V.2. Photographies MEB présentant la morphologie de surface du :(a) chitosane, (b) asphaltènes et (c) composite (Asph/Chit : 60/40). 121
Figure V.3. Courbes d'analyse thermogravimétrique du chitosane, des asphaltènes et du composite (Asph/Chit : 60/40). Pourcentage de perte de poids en fonction de la température. 122
Figure. V.4. Détermination de la charge au point zéro (pH_{pzc}) de l'asphaltène et du composite Asph/Chit : 60/40. 123

Chapitre V.b. Etude d'Adsorption

Figure V.5. Effet de la dose d'adsorbant (Asph/Chit : 60/40) sur la capacité d'adsorption des ions métalliques (Cu (II), Zn (II) et Mn (II)). 127
Figure V.6. L'effet du temps de contact sur l'adsorption des ions métalliques (Cu (II), Zn (II) et Mn (II)) par l'asphaltène. 128
Figure V.7.L'effet du temps de contact de l'adsorption des ions métalliques (Cu (II), Zn (II) et Mn (II)) par des billes de composite (Asph/Chit : 60/40). 128
Figure V.8. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (PFORE) pour l'adsorption des ions métalliques (Cu (II), Zn (II) et Mn (II)) sur les asphaltènes. 129
Figure V.9. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (PFORE) pour l'adsorption des ions métalliques (Cu (II), Zn (II) et Mn (II)) sur les billes composite (Asph/Chit : 60/40). 130
Figure V.10. Modèle cinétique du pseudo-second ordre pour l'adsorption des ions métalliques (Cu (II), Zn (II) et Mn (II)) sur les asphaltènes. 131
Figure V.11. Modèle cinétique du pseudo-second ordre pour l'adsorption des ions métalliques (Cu 132

(II), Zn (II) et Mn (II)) sur les billes composites (Asph/Chit : 60/40).
Figure.V.12. Effet du pH sur la capacité de sorption des ions métalliques (Cu (II), Zn (II) et Mn (II)) parle composite Asph/Chit : 60/40. 134
Figure V.13. Données isothermes d'adsorption des métaux sur l'asphaltène 136
Figure V.14. Données sur les isothermes d'adsorption des métaux sur des billes composites d'asphaltène-chitosane. 136
Figure V.15. Isothermes d'adsorption pour la récupération de Cu (II), Zn (II) et Mn (II) à l'aide d'adsorbant d'asphaltène (modèles Sips, Temkin et Langmuir) 137
Figure V.16. Isothermes d'adsorption pour la récupération de Cu (II), Zn (II) et Mn (II) à l'aide de adsorbants composites (Asph/Chit : 60/40). (Modèles : Sips, Temkin et Langmuir). 137
Figure.V.17. Comparaison de l'absorption des ions métalliques sur l'adsorbant composite (Asph/Chit : 60/40) dans des systèmes simples, binaires et ternaires. 142

Liste des Tableaux

Tableau I.1. La composition du pétrole brut et ses propriétés physiques ainsi que les méthodes de séparation ou d'analyse utilisées pour les différents hydrocarbures dans les fractions pétrolières 15

Tableau III.1. Principales applications du chitosane 49

Tableau III.2. Avantages et inconvénients de l'utilisation des matériaux à base de chitosane comme bio-adsorbant pour l'élimination de colorants et de métaux à partir de solutions aqueuses. 52

Tableau III.3. Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement. 68

Tableau III.4. Impact de certains métaux lourds sur la santé humaine. 72

Tableau III.5. Comparaison entre les deux types d'adsorption 79

Tableau III.6. Équations d'isotherme d'équilibre. 92

Tableau IV.1. Caractéristiques physiques générales du pétrole brut du puits Hassi-Messaoud 102

Tableau IV.2. Noms, Fournisseurs et pureté des produits chimiques utilisés. 103

Tableau IV.3. Composition élémentaire de l'échantillon asphalténiques extrait. 103

Tableau IV.4. Solution d'étalonnage des métaux lourds. 110

Tableau V.1. Composition élémentaire de l'échantillon asphalténiques extrait. 119

Tableau V.2. Paramètres cinétiques du modèle de Lagergren, pseudo-premier ordre (PFORE) pour les ions métalliques (Cu (II), Zn (II) et Mn (II)) adsorbés sur les asphaltènes et les billes composites (Asph/Chit : 60/40). 130

Tableau V.3. Paramètres cinétiques du modèle de Blanchard, pseudo-second ordre (PSORE) pour les ions métalliques (Cu (II), Zn (II) et Mn (II)) adsorbés sur les asphaltènes et les billes composites (Asph/Chit : 60/40) 132

Tableau V.4.Paramètres isothermes pour l'adsorption des ions métalliques (Cu, Zn et Mn) sur les asphaltènes et un composite (Asph/Chit : 60/40). 138

Tableau V.5.Effet de la température sur les métaux de concentration adsorbés (C_{ad}) sur les asphaltènes et composite (Asph/Chit : 60/40). 139

Tableau V.6. Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption des ions métalliques sur les asphaltènes et composite (Asph/Chit : 60/40). 140

Tableau.IV.7. Rapports d'évaluation calculée de l'adsorption compétitive des ions de métaux lourds sur les billes composites (Asph/Chit : 60/40). 143

Introduction Générale

Introduction générale

Depuis plusieurs années, l'industrie pétrolière connaît plusieurs problèmes dommageables lors de la production, du transport, du stockage et raffinage dû à la formation de dépôts organiques [1–7]. Les dépôts sont composés principalement d'asphaltènes, de sédiments et de paraffines. Comme le problème de la précipitation des paraffines est simplement lié à leur caractère de cristallisation réversible, il est théoriquement facile d'y remédier par une augmentation de la température. Par contre, le dépôt d'asphaltènes est connu comme un grave problème qui persiste, car il est considéré comme un processus souvent irréversible qui dépend de propriétés physico-chimiques et thermodynamiques du pétrole [8,9]. Les asphaltènes constituent la fraction la plus complexe et la plus lourde du pétrole brut. Il est défini comme la fraction insoluble dans les n-alcanes (comme le n-heptane) et soluble dans le toluène [10–12]. Ils confèrent une structure chimique, constituée de molécules aromatiques polycycliques entourées et liées par des chaînes aliphatiques, des hétéroatomes (soufre, azote et oxygène) ainsi que des traces de métal éléments comme le nickel, le fer et le vanadium.

En dépit du fait que le pétrole brut algérien ne contient que de faibles quantités d'asphaltènes (≤1% poids) [13,14], il est instable vis-à-vis le processus d'agrégation lors de son exploitation son traitement, son production et son stockage [15]. Par exemple, lors de la production de pétrole dans le champ Hassi-Messaoud, environ de 83,4% en poids d'asphaltènes solides se déposent entraînant des réductions et des arrêts potentiels de nombreux gisements et éventuellement des dommages irréparables aux installations industrielles.

Le rejet purs et simple de ces dépôts organiques à l'air libre n'est pas préconisé car pouvant engendrer de grave problèmes écologiques et environnementaux à savoir la pollution de l'eau, de sol et de l'atmosphère.

Plusieurs chercheurs en environnement se sont intéressés à valoriser des déchets solides comme agents adsorbants afin de les appliquer au traitement des eaux polluées [13, 14,16]. La plupart des solides organiques (chitosane, alginate, résines, fibres, polymère synthétique, matériaux carbonés…) sont considérés en tant qu'agent adsorbants utilisés dans les méthodes modernes d'adsorption pour l'élimination ou la réduction des métaux lourds des eaux usées [17-19].

Par ailleurs, il est suggéré que l'utilisation des substances organiques avec des bio-adsorbants comme les polysaccharides (principalement le chitosane) sont considérés comme des matériaux composites qui peuvent être des meilleurs agents favorables à l'adsorption et l'élimination d'une variété d'ions de métaux lourds comme les ions de cuivre (Cu (II)), de cadmium (Cd (II)), de zinc (Zn (II)), de chrome (Cr (II)) et de plomb (Pb (II)) [20–32]. En effet, des composites constitués de charbon actif/chitosane ont été utilisés comme des billes adsorbants pour

éliminer plusieurs ions de métaux lourds (Cu (II), Cd(II), Fe(II)…) à partir des eaux usées [33–38]. Le composite (Biochar/Chitosan) a été récemment utilisé par Tang & al. [39] dans l'adsorption de métaux lourds tels que Pb (II), Cd (II), Cr (II), Zn (II), Cu (II) et Ni (II). D'autres chercheurs [40-42] se sont intéressés aux matériaux graphènes utilisés en composite avec le chitosane afin d'éliminer les agents polluants des eaux usées comme les ions de Pb (II), Cu (II) et Ag (I)). Les résultats obtenus par ces chercheurs confirment que les billes composites élaborés par le chitosane pourraient être utilisées comme meilleurs adsorbants prometteurs appliqués dans le domaine du traitement des eaux usées.

A partir de l'ensemble des travaux antérieurs dans ce domaine, il est suggéré que le composite chitosane-matériau organique peut être utilisé efficacement comme adsorbant et donner un rendement amplement élevé pour l'élimination de plusieurs ions de métaux lourds dans le domaine du traitement des eaux usées.

Dans ce contexte, l'objectif du présent travail est basé sur la valorisation des rejets d'hydrocarbures solides (asphaltènes) en les utilisant avec le chitosane pour l'élaboration d'un composite de asphaltène/chitosane et qui pourrait être un agent adsorbant prometteur utiliser pour la dépollution des eaux usées. En plus, cette valorisation de ce dépôt solide d'asphaltènes comme adsorbant permet d'empêcher leurs rejets et conséquemment éviter leur impact néfaste sur l'environnement

Pour ce faire, un dépôt asphalténiques formé au niveau du puits de forage de gisement pétrolier du Hassi-Messaoud (Algérie) est traité avec un biomatériau de chitosane pour préparer de composites asphaltène/chitosane sous forme de billes et l'utilisé en tant qu'adsorbant pour éliminer les ions métalliques toxiques polluants l'eau. Les trois matériaux : asphaltènes solides, Chitosane et composite asphaltène/chitosane sont, tout d'abord, caractérisés par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), analyse thermogravimétrique (ATG) et microscopie électronique (SEM). Ensuite, une étude expérimentale du potentiel d'adsorption des ions métallique Cu (II), Zn (II) et Mn (II) sur les deux matériaux élaborés (asphaltène et composite) est réalisée en tenant en compte les paramètres contrôlant l'adsorption tels que ; la dose de l'adsorbant, le pH initial de la solution, le temps de contact, la concentration initiale et la température. Des modèles cinétiques, thermodynamiques et des isothermes de l'adsorption sont utilisés pour identifier les mécanismes de l'élimination de ces métaux.

Ce manuscrit s'articule autour de six chapitres, organisés en deux parties : l'une théorique et l'autre expérimentale, de manière à fournir les éléments d'appréciation pour favoriser la compréhension des résultats et de leur interprétation.

La partie théorique est constituée de trois chapitres ; le premier expose de généralités sur le pétrole. Le second chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur les asphaltènes, leurs

structures, leurs caractéristiques ainsi que leurs divers problèmes et leur impact néfaste sur l'environnement. Le troisième chapitre est subdivisé en trois volets, de sorte que le premier volet donne tout d'abord un aperçu sur les polysaccharides et leurs diverses utilisations dans la dépollution des eaux usées, comme en témoignant des travaux récents dans ce domaine. Ensuite le deuxième volet, expose l'impact dangereux des métaux lourds envers l'homme et l'environnement, principalement ceux étudiés dans ce travail (Cu, Zn et Mn). Enfin, le troisième volet de ce chapitre donne un aperçu clair sur l'adsorption et ses différentes étapes dont il clarifie à la fois les théories utilisées pour exploiter les cinétiques et les modèles fondés pour traiter les isothermes.

La partie expérimentale est structurée en deux chapitres : le premier chapitre (chapitre IV.A et B) rapporte les travaux et les expériences effectuées pour le traitement du dépôt asphalténique et l'élaboration du composite ainsi que les différents techniques physico-chimiques et structurales (point de charge zéro(pH, la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la microscopie électronique à balayage (MEB)) utilisées pour leurs caractérisations (chapitre IVA). Il rassemble toutes les expériences d'adsorption appliquées aux matériaux étudiés (chapitre IVB). L'ensemble des résultats établis sont discutés dans le dernier chapitre (chapitre V.A et B), à la lumière de la méthode d'extraction, de formation de composites, de caractérisation (chapitre V.A) et des résultats d'adsorption expérimentaux des ions métalliques toxiques Cu (II), Zn (II) et Mn (II) (chapitre V.B).

Enfin, ce manuscrit est achevé par une conclusion générale qui récapitule l'essentiel des résultats de caractérisation et d'adsorption obtenues et des recommandations envisagées ainsi quelques perspectives nécessaires pour une éventuelle amélioration de ce travail.

Référence

[1] A.S. Kurup, F.M. Vargas, J. Wang, Development and application of an asphaltene deposition tool (ADEPT) for well bores, Energy Fuels 25 (10) **(2011)** 4506–4516, https://doi.org/10.1021/ef200785v.

[2] R.N. Thawer, C.A. David, G. Dick, Asphaltene deposition in production facilities, Spe Prod. Eng. 5 (04) **(1990)** 475–480, https://doi.org/10.2118/18473-PA.

[3] J.G. Speight, The Chemistry and technology of petroleum, CRC Press, s.l., **2006**, https://doi.org/10.1201/9781420008388.

[4] E.Y. Sheu, O.C. Mullins, Fundamentals and Applications, New York: Plenum Press, New York, **1995**, https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9293-5.

[5] R. Mahmoud, P. Gierycz, R. Solimando, Calorimetric probing of n- alkane-petroleum asphaltene interactions, Energy Fuels 19 (6) **(2005)** 2474–2479, https:// doi.org/10.1021/ ef050161u.

[6] M.D.C. Garcia, Crude oil wax crystallization. The effect of heavy n-paraffins and flocculated asphaltenes. Energy Fuels 14 (5) **(2000)** 1043–1048, https://doi.org/ 10.1021/ef0000330.

[7] P.Kriz, S.I.Andersen, Effect of asphaltenes on crude oil wax crystallization, Energy Fuels 19 (3) **(2005)** 948–953, https://doi.org/10.1021/ef049819e.

[8] H. Alboudwarej, J. Beck, W.Y. Svrcek, Sensitivity of asphaltene properties to separation techniques, Energy Fuels 16 (02) **(2002)** 462–469, https://doi.org/ 10.1021/ef010213p.

[9] J.H. Pacheco-Sanchez, G. Ali Mansoori, Prediction of the phase behavior of asphaltene micelle/aromatic hydrocarbon systems, Pet. Sci. Technol. 16 (3–4) **(1998)** 377–394, https://doi.org/10.1080/10916469808949789.

[10] S.E. Friberg, H. Yang, Ø. Midttun, J. Sjoblom, P.A. Aikens, Location of crude oil resin molecules at an interface-model system, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 136 (1–2) **(1998)** 43–49. 〈https://doi.org/10.1016/S0927-7757〉(97) 00337- 3.

[11] L. Goual, M. Sedghi, H. Zeng, F. Mostowfi, R. McFarlane, O.C. Mullins, On the formation and properties of asphaltene nanoaggregates and clusters by DC- conductivity and centrifugation, Fuel 90 (07) **(2011)** 2480–2490. 〈https://doi. org/10.1016/j.fuel〉. 2011.02.025.

[12] A. Demirbas, Deposition and flocculation of asphaltenes from crude oils, Pet. Sci. Technol. 34 (01) **(2016)** 6–11. 〈https://doi.org/10.1080/10916466〉. 2015.1115875.

[13] T. Sasaki, Y. Sakai, T. Hongo, A. Iizuka, A. Yamasaki, Preparation of a solid adsorbent derived from concrete sludge and its boron removal performance, Ind. Eng. Chem. Res. 51 (16) **(2012)** 5813–5817, https://doi.org/10.1021/ie2024646.

[14] H. Merrikhpour, M. Jalali, Waste calcite sludge as an adsorbent for the removal of cadmium, copper, lead, and zinc from aqueous solutions, clean. Technol. Environ. Policy 14 (5) **(2012)** 845–855, https://doi.org/10.1007/s10098-012-0450-0.

[15] F.Saad, B.Bounaceur, M.Daaou, J.R.Avil ´es-Moreno, B.Martínez-Haya, Molecular characterization of nonvolatile fractions of Algerian petroleum with high-resolution mass spectrometry, Energy Fuels 35 (10) **(2021)** 8699–8710, https://doi.org/ 10.1021/acs.energyfuels.1c00333.

[16] M.Iqbal, A.Saeed, N.Akhtar, Petiolarfelt-sheath of palm: a new biosorbent for the removal of heavy metals from contaminated water, Bioresour. Technol. 81 (2) **(2002)** 151–153, https://doi.org/10.1016/S0960-8524 (01)00126-2.

[17] M.J.Ahmed,B.H.Hameed,E.H.Hummadi, Review on recent progress in Chitosan/ Chitin-carbonaceous material composites for the adsorption of water pollutants, Carbohydr. Polym. 247 **(2020)**, 116690, https://doi.org/10.1016/j. carbpol.2020.116690.

[18] F.Lu,A.Dong,G.Ding,K.Xu,J.Li,L.You,Magneticporouspolymercompositefor high performance adsorption of acid red 18 based on melamine resin and chitosan, J. Mol. Liq. 294 **(2019)**, 111515. 〈https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019〉.111515.

[19] N. Baig, M. Sajid, T.A. Saleh, Graphene-based adsorbents for the removal of toxic organic pollutants: a review, J. Environ. Manag. 244 **(2019)** 370–382, https://doi. org/10.1016/j.jenvman.2019.05.047.

[20] T. Nur, P. Loganathan, J. Kandasamy, S. Vigneswaran, Removal of strontium from aqueous solutions and synthetic seawater using resorcinol from aldhyde polycondensate resin, Desalination 420 **(2017)** 283–291. 〈https://doi.org/ 10.1016/j.desal〉. 2017.08.003.

[21] M. Hasan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed, Adsorption of reactive dye onto cross-linked chitosan/oil palm ash composite beads, Chem. Eng. J. 136 (2–3) **(2008)** 164–172, https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.038.

[22] E.F.Lessa,M.L.Nunes,A.R.Fajardo,Chitosan/wastecoffee-groundscomposite:an efficient and eco-friendly adsorbent for removal of pharmaceutical contaminants from water, Carbohydr. Polym. 189 **(2018)** 257–266. 〈https://doi.org/10.1016/j. carbpol〉. 2018.02.018.

[23] A. Veksha, A. Giannis, Y.N. Liang, G. Lisak, X. Hu, T.T. Lim, Insights into the speciation of heavy metals during pyrolysis of industrial sludge, Sci. Total Environ. 691 **(2019)** 232–242, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.095.

[24] M. Auta, B.H. Hameed, Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue, Chem. Eng. J. 237 **(2014)** 352–361, https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.066.

[25] F. Marrakchi, W.A. Khanday, M. Asif, B.H. Hameed, Cross-linked chitosan/sepiolite composite for the adsorption of methylene blue and reactive orange 16, Int. J. Biol. Macromol. 93 **(2016)** 1231–1239, https://doi.org/10.1016/ j. ijbiomac.2016.09.069.

[26] Y. Lu, Z. Li, Z. Bai, H. Mi, C. Ji, H. Pang, J. Qiu, High energy-power Zn-ion hybrid supercapacitors enabled by layered B/N co-doped carbon cathode, Nano Energy 66 **(2019)**, 104132, https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104132.

[27] B. Tang, L. Shan, S. Liang, J. Zhou, Issues and opportunities facing aqueous zinc-ion batteries, Energy Environ. Sci. 12 (11) **(2019)** 3288–3304.< https://doi.org/10.103 9/C9EE02526J >

[28] F. Marrakchi, M.J. Ahmed, W.A. Khanday, M. Asif, B.H. Hameed, Mesoporous- activated carbon prepared from chitosan flakes via single-step sodium hydroxide activation for the adsorption of methylene blue, Int. J. Biol. Macromol. 98 **(2017)** 233–239, https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.01.119.

[29] J. Ghourbanpour, M. Sabzi, N. Shafagh, Effective dye adsorption behavior of poly (vinyl alcohol)/chitin nanofiber/Fe (III) complex, Int. J. Biol. Macromol. 137 **(2019)** 296–306, https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.213.

[30] M.A. Islam, Y.L. Tan, M.A. Islam, M. Romi´c, B.H. Hameed, Chitosan–bleaching earth clay composite as an efficient adsorbent for carbon dioxide adsorption: Process optimization, Colloids Srfaces a Physicochem. Eng. Asp. 554 (9–15) **(2018)**, https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.06.021.

[31] H. Qiu, X. Du, J. Zhao, Y. Wang, J. Ju, Z. Chen, G. Cui, Zinc *anode-compatible* in-situ solid electrolyte interphase via cation solvation modulation, Nat. Commun. 10 (1) **(2019)** 1–12, https://doi.org/10.1038/s41467-019-13436-3.

[32] N.N. Abd Malek, A.H. Jawad, A.S. Abdulhameed, K. Ismail, B.H. Hameed, New magnetic Schiff's base-chitosan-glyoxal/fly ash/Fe3O4 biocomposite for the removal of anionic azo dye: an optimized process, Int. J. Biol. Macromol. 146 **(2020)** 530–539, https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.020.

[33] S. Dandil, D.A. Sahbaz, C. Acikgoz, Adsorption of Cu (II) ions onto crosslinked chitosan/Waste Active Sludge Char (WASC) beads: kinetic, equilibrium, and thermodynamic study, Int. J. Biol. Macromol. 136 **(2019)** 668–675, https://doi. org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.063.

[34] R. Nurfatimah, Preparation of polyethylene glycol diglycidyl ether (PEDGE) crosslinked chitosan/activated carbon composite film for Cd*2+ removal*, Carbohydr. Polym. 199 **(2018)** 499–505, https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.07.051.

[35] L. Niazi, A. Lashanizadegan, H. Sharififard, Chestnut oak shells activated carbon: preparation, characterization and application for Cr (VI) removal from dilute aqueous Solutions, J. Clean. Prod. 185 **(2018)** 554–561, https://doi.org/10.1016/ j.jclepro.2018.03.026.

[36] H. Yadaei, M.H. Beyki, F. Shemirani, S. Nouroozi, Ferrofluid mediated chitosan@ mesoporous carbon nanohybrid for green adsorption/preconcentration of toxic Cd (II): modeling, kinetic and isotherm study, React. Funct. Polym. 122 **(2018)** 85–97, https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.10.011.

[37] D. Yuan, C. Zhang, S. Tang, X. Li, J. Tang, Y. Rao, Q. Zhang, *Enhancing CaO2 fenton- like process by Fe (II)-oxalic acid complexation for organic wastewater treatment*, Water Res. 163 **(2019)**, 114861, https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114861.

[38] H. Ilyas, I. Masih, The effects of different aeration strategies on the performance of constructed wetlands for phosphorus removal, Environ. Sci. Pollut. Res. 25 (6) **(2018)** 5318–5335, https://doi.org/10.1007/s11356-017-1071-2.

[39] L. Zhang, S. Tang, F. He, Y. Liu, W. Mao, Y. Guan, Highly efficient and selective capture of heavy metals by poly (acrylic acid) grafted chitosan and biochar composite for wastewater treatment, Chem. Eng. J. 378 **(2019)**, 122215, https:// doi.org/10.1016/j.cej.2019.122215.

[40] X. Li, Hi Zhou, W. Wu, Studies of heavy metal ion adsorption on Chitosan/ Sulfydryl-functionalized graphene oxide composites, J. Colloid Interface Sci. 448 **(2015)** 389–397, https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.039.

[41] M.S. Samuel, S.S. Shah, J. Bhattacharya, K. Subramaniam, N.P. Singh, Adsorption of Pb (II) from aqueous solution using a magnetic chitosan/graphene oxide composite and its toxicity studies, Int. J. Biol. Macromol. 115 **(2018)** 1142–1150, https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.185.

[42] J. Luo, C. Fan, Z. Xiao, T. Sun, X. Zhou, Novel graphene oxide/carboxymethyl chitosan aerogels via vacuum-assisted self-assembly for heavy metal adsorption capacity, Colloids Surf. APhysicochem.Eng.Asp.123 **(2019)** 578–584. 〈https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123584〉.

Chapitre I
Le Pétrole

I. 1. Définition du pétrole

Le pétrole est un mélange complexe d'hydrocarbures formés au cours de millions d'année ; par la décomposition anaérobique graduelle d'animaux ensevelis et de matière végétale.

Il s'agit en effet d'un mélange liquide noir visqueux composé principalement de carbone et d'hydrogène mais contenant également d'autres éléments tels que l'oxygène, l'azote, le soufre et quelques traces de métaux lourds tels que le plomb, le cuivre, le vanadium, le cadmium et le nickel [1].

Ce liquide noir visqueux dont on parle s'accumule en effet dans un endroit bien précis appelé un réservoir. Les réservoirs peuvent se trouver sous la terre sous forme souterrains creusé dans la roche sédimentaire [2] ou au fond de l'océan ou ils ne sont pas répartis de manière égale sur le globe [3].

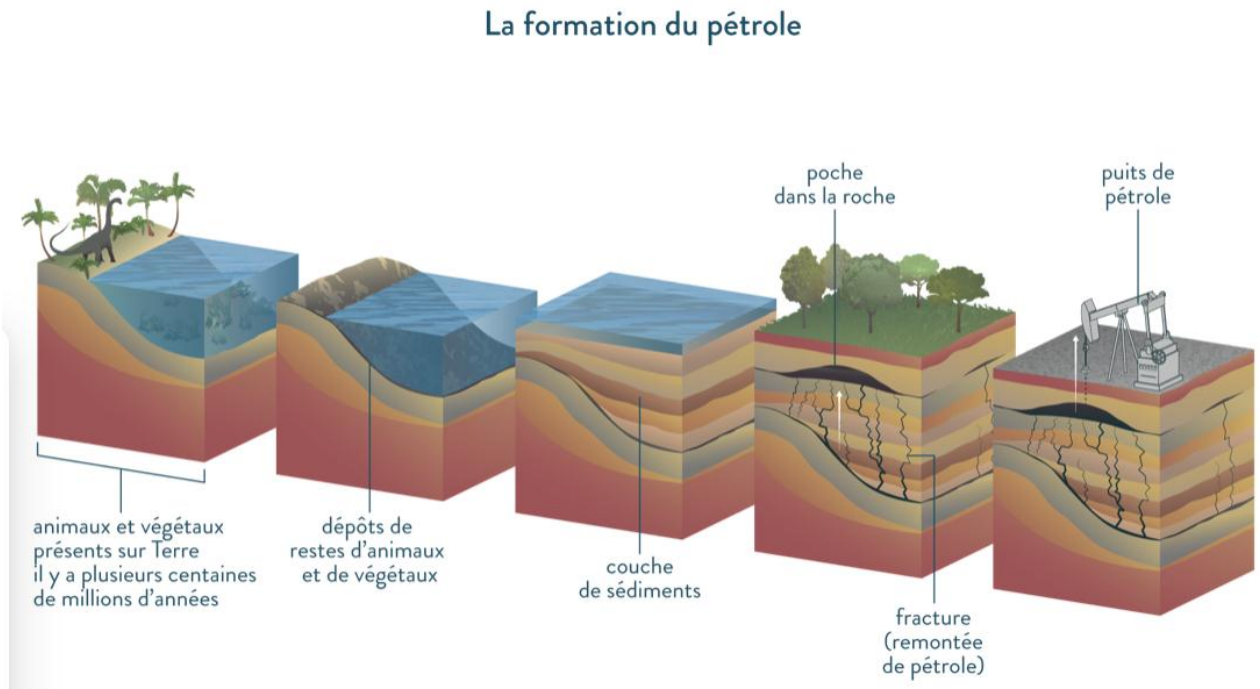


Figure .I.1. Formation du pétrole. [4]

I.2. Origine géochimique du pétrole

L'aspect géochimique est très important car il permet de préciser la nature du pétrole et peut donc donner des indications sur son comportement chimique et/ou physique. Les géochimistes classent les pétroles par des méthodes qui rendent compte de leur maturité, de leur origine, de leur histoire géologique ou bien évidemment d'autres paramètres géochimiques.

L'évolution de la matière organique sédimentaire est caractérisée par trois étapes successives qui sont : la catagenèse, la diagénèse et la métagenèse. Ces étapes permettent la transformation de la matière Organique d'abord en kérogène puis en pétrole et en gaz. Elles sont contrôlées par de facteurs très important tels que l'enfouissement (mettant en jeu le temps de séjour)

et la température. L'origine de la matière Organique est aussi un paramètre très important pour la formation d'hydrocarbures.

Durant la catagenèse, L'huile sera formée dans cette étape. Aussi, nous indiquant que le rapport gaz/huile augmentant tandis que les molécules fossiles sont détruites.

Lors de la diagénèse, la matière Organique subit des transformations physico-chimiques et microbiologiques. L'activité bactérienne est un élément important de cette étape durant laquelle la matière organique perd les groupements fonctionnels. La formation du kérogène a lieu à la fin de la diagénèse.

Le kérogène est alors appelé géo macromolécule organique très complexe insoluble dans les solvants usuels [5]. Il existe trois types de kérogène différents :

- ***Type I :*** d'origine continentale, issu des plantes terrestres. Il est constitué de structures aromatiques et se caractérise par les nombreuses fonctions oxygénées qu'il contient. Il est comparativement le moins favorable à la génération de pétrole car son rapport H/C, qui est représentatif du potentiel de production d'huile, est le plus faible des trois types.
- ***Type II :*** d'origine marine. Il a tendance à être aliphatique avec plus de composés naphténiques et plus de noyaux poly aromatiques que le type I. Il aussi une teneur plus élevée en souffre et en oxygène et est d'ailleurs à l'origine des pétroles bruts riches en souffre.
- ***Type III :*** d'origine lacustre. Il a tendance à être très aliphatique avec une teneur en paraffines supérieure à la teneur en naphtènes et contient assez peu de structures aromatiques. Il est considéré comme « le meilleur » pétrole du fait de sa plus forte teneur en hydrogène.

  Enfin, la formation des hydrocarbures gazeux a lieu pendant la métagenèse à partir du kérogène restant. En parallèle, le kérogène résiduel est soumis à des mécanismes d'aromatisation et de polycondensation.

Deux autres facteurs permettent de caractériser l'origine d'un pétrole :

- La maturation **:** qui correspond à l'enfouissement (d'environ 30°C/Km en moyenne). Plus la maturation augmente, plus il y a des pertes de structures fonctionnalisées, c'est-à dire polaires, de type poly aromatiques. Le pétrole brut à tendance à devenir de plus en plus léger.
- La biodégradation **:** cette étape correspond à la perte de paraffines par dégradation biochimique, qui induit une hausse de la viscosité du pétrole. Plus le niveau est élevé, moins il y a de paraffines. La polarité du pétrole est alors augmentée dû à l'enrichissement en hétéroatomes [6].

I.3. Classification des bruts pétroliers

Différences caractéristiques permettent de comparer les hydrocarbures entre eux. Parmi les plus importantes on peut citer la densité, la viscosité et la teneur en soufre.

Les pétroles bruts sont classés suivant leur degré API comme suit :

- Les pétroles bruts de moins de 20°API considérés comme non-conventionnels sont : lourds (10-20° API), extra-lourds (8 -10°API) et les bitumes (< 8° API).
- Légers (>30°API) ou moyens (de 20 à 30° API), ce sont ceux qu'on appelle conventionnels.

Une autre propriété importante dans la production pétrolière est la viscosité du brut à la température du gisement. Les bruts lourds se caractérisent par une forte viscosité, comprise entre 100 et 10000 cP en condition de réservoir.

La teneur en soufre varie considérablement d'un brut à l'autre de 0.03% à 5%. Le soufre est polluant que les raffineurs doivent retirer car il diminue la valeur du brut.

Les ressources totales de pétrole dans le monde sont d'environ 9 à 13 x 10^{12} de barils ; les réserves de pétrole conventionnel ne représentent qu'environ 30% de ce total, le reste concernant les bruts lourds, les extra-lourds et les bitumes.(figure.I.2)

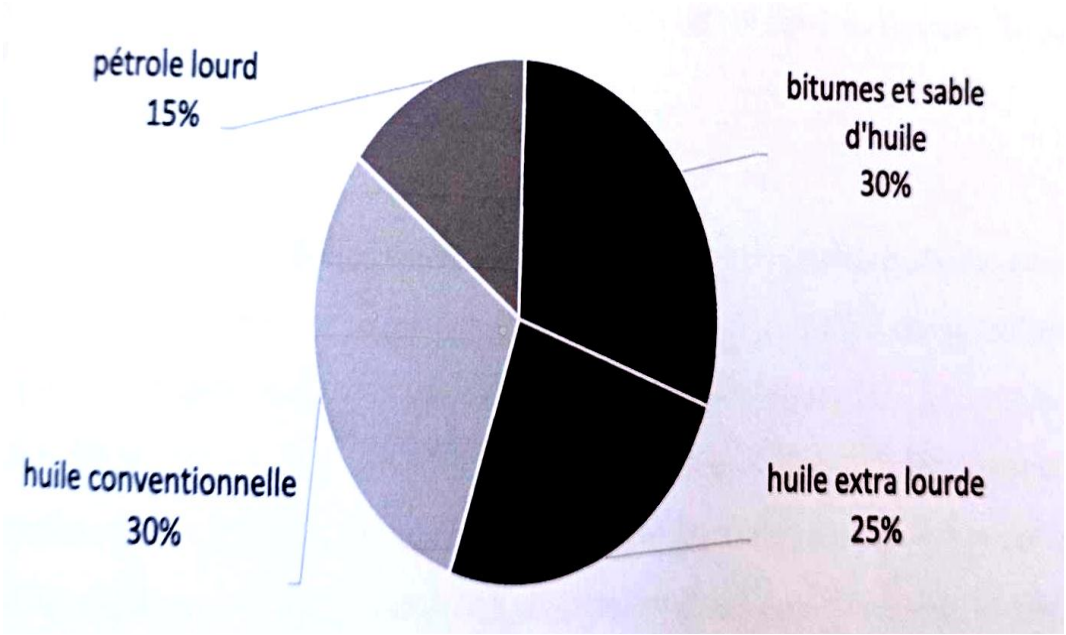


Figure.I.2. Ressources pétrolières mondiales (Source : International Energy Agency (IEA) [7].

I.4. Composition chimique du Pétrole

Le pétrole brut est un mélange complexe d'hydrocarbures qui comprend des centaines d'espèces moléculaires contenant de carbone (83-87%), d'hydrogène (11-14%), des hétéroatomes (6-7%) tels que le soufre, l'oxygène et l'azote ainsi que des constituants métalliques, en particulier le vanadium, le nickel, le fer et le cuivre. La complexité du fluide hydrocarboné augmente encore

du fait que sa composition chimique peut varier non seulement avec l'emplacement et la périodicité du champ pétrolifère, mais aussi avec la profondeur des puits individuels.

I.5. Les principales familles d'hydrocarbures pétroliers

I.5.1. Les hydrocarbures

I.5.1.1. Les hydrocarbures aliphatiques

Une distinction des hydrocarbures par familles chimiques peut être effectuée en fonction du degré d'instaurations de la structure des molécules (Figure.I.3) :

- **Les hydrocarbures aliphatiques saturés :**

  - Les paraffines normales dites N-paraffines (alcanes linéaires) ou iso-paraffines (alcanes ramifiés).
  - Les naphtènes qui sont des cycles carbonés de 5 ou 6 atomes pouvant comporter un ou plusieurs cycles et des chaines ramifiées

- **Les hydrocarbures aliphatiques instaurés :** oléfines (alcènes) qui ne se rencontrent pas ou très peu dans le pétrole brut du fait de leur réactivité.

Cependant ; les oléfines peuvent être produites lors des procédés de raffinage et notamment lors des procédés de conversion des coupes lourdes.

I.4.1.2. Les hydrocarbures aromatiques : Composés cycliques polyinsaturés présents en forte quantité dans les coupes les plus lourdes. Ils peuvent contenir un ou plusieurs cycles aromatiques et/ou naphténiques et/ou des chaines ramifiées [8].

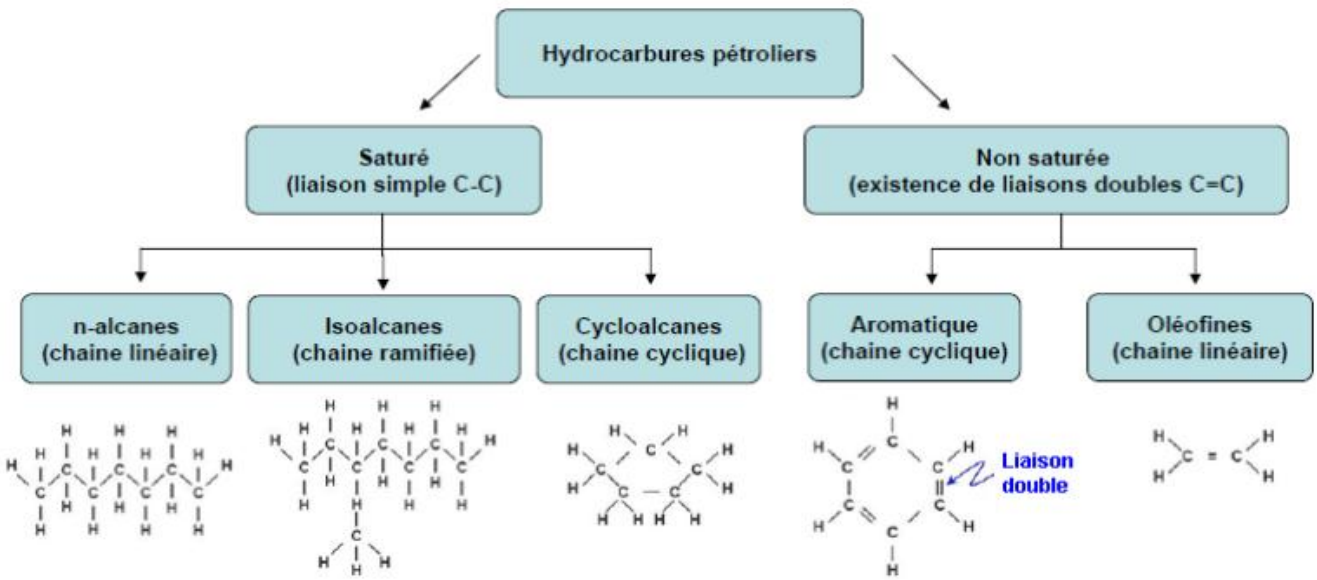


Figure I.3. Structure des composés hydrocarbonés présents dans les produits pétroliers [8].

I.5.2. Composés autres que les hydrocarbures

Cette catégorie comporte les molécules contenant d'autres atomes que le Carbonne et l'hydrogène. On y distingue les composés organiques et les organométalliques.

A-Composés organiques (hétérotopiques)

- **Composés soufrés:**

Le souffre est l'hétéro élément le plus répandu dans les pétroles bruts dans les pétroles bruts où sa concentration peut aller de 0.1 à plus de 8% en poids. Cette tendeur est d'ailleurs corrélée avec la densité du brut et donc sa qualité (légère ou lourde).

Le souffre peut-être présent sous forme inorganique : S élémentaire, hydrogène sulfuré H_2S, Oxysulfure de Carbonne COS ; ou engagé dans des molécules organiques telles que : les sulfures où il s'intercale dans une chaine saturée tels : les disulfures, les thiols ou mercaptans, les thiophènes et leurs dérivés. La connaissance de ces produits est importante car ils sont nocifs à divers titres : odeur désagréable, production de SO_2 par combustion, empoisonnement des catalyseurs.

- **Composés oxygénés :**

Les bruts contiennent généralement moins de d'oxygène que de souffre. Bien que peu abondant, l'oxygène peut jouer un rôle non négligeable, en particulier, il est responsable de l'acidité des pétroles.

- **Composés azotés :**

Dans les pétroles bruts, l'azote se retrouve préférentiellement dans les fractions de point d'ébullition supérieur à 250° C et est particulièrement concentré dans les résines et les asphaltènes. On trouve l'azote sous forme : d'amides qui soient saturées ou aromatique, d'amines, de carbazoles, de pyridines (Azote Basique).

Après certains procédés de raffinage (craquage catalytique par exemple), une fraction notable de l'azote pourra se retrouver dans les coupes légères et en détériorer la qualité : instabilité au stockage, couleur brune, gommes.

B -Composés organométalliques

Dans les fractions les plus lourdes telles que les résines et les asphaltènes, se trouvent des atomes métalliques comme le Nickel et le Vanadium. Ils appartiennent en partie à des molécules de la famille des porphyrines où le motif de base est constitué par un ensemble de quatre cycles pyrroliques, le métal étant au centre de cet ensemble sous la forme Ni ou V.

I.5.3. Composés chimiquement mal définis

L'analyse des fractions les plus lourdes des pétroles est aujourd'hui impuissante à isoler et donc à caractériser parfaitement les molécules présentes. Faute de mieux, l'analyse sépare ces

fractions lourdes en différences classes, conduisant ainsi à des définitions purement opératoires et non plus en termes de structures exactes tels que l'asphaltène et la résine.

I.6. Fractionnement du pétrole

Il existe trois principales méthodes de fractionnement de pétroles bruts : par différence de volatilité (distillation), par la méthode SARA et la méthode ABAN (acides, basiques amphotères et neutres).

I.6.1. Fractionnement par distillation

Grace à la distillation, on sépare le pétrole en différentes fractions suivant leur température d'ébullition (Teb) croissante. Par distillation à pression atmosphérique, on obtient d'abord trois coupes principales ; les gaz et les essences en tête de la colonne de distillation (Teb < 180° C), les distillats moyens (fuel-oil, gasoil et kérosène) (180 < Teb < 350-370° C), et le résidu de distillation qui reste en fond de colonne. Ce dernier est soumis à une deuxième distillation à température de fond jamais plus élevée (380-390° C) mais sous une pression réduite. La fraction récupérée est appelée distillat sous vide alors que la fraction restante en fond de colonne constitue le résidu sous vide.

I.6.2. Le fractionnement SARA

La chimie s'est avérée essentielle pour comprendre les variations de composition affectent la formation des sédiments, en particulier les saturés, aromatiques, résines et asphaltènes (SARA) ainsi que leurs propriétés physiques comme montre dans la figure I.4. La composition peut être estimée en utilisant l'analyse individuelle de chaque composant (analyse SARA, ASTM D4224) Le tableau I.6.2.1 montre une tendance de la polarité, du poids moléculaire et de l'aromaticité d'un pétrole brut [9].

Dans le fractionnement SARA, les asphaltènes sont séparés des autres composants hydrocarbonés en ajoutant un n-alcane tel que le n-heptane ou le propane. Les composants restants appelés maltènes, sont ensuite fractionnées en faisant passe le mélange à travers une colonne. Chaque composant est retiré de la colonne par rinçage avec divers solvants. Les hydrocarbures saturés ou saturés sont éliminés par balayage avec du n-alcène. Saturé signifie que la molécule contient le nombre maximum d'atomes d'hydrogène possibles, sans doubles ou triples liaisons entre les atomes de carbone et d'hydrogène, les saturées sont également appelées alcanes. La plus simple de ces molécules est le méthane [CH_4]. Les aromatiques incorporent un ou plusieurs cycles de six atomes de carbone et six atomes d'hydrogène. La plus simple aromatique est le benzène [C_6H_6]. Les résines sont une classe de solubilité, et quelque peu similaire aux asphaltènes. Ce sont les composants polaires non volatils du pétrole brut qui sont solubles dans les n-alcanes et insolubles dans le propane liquide [10].

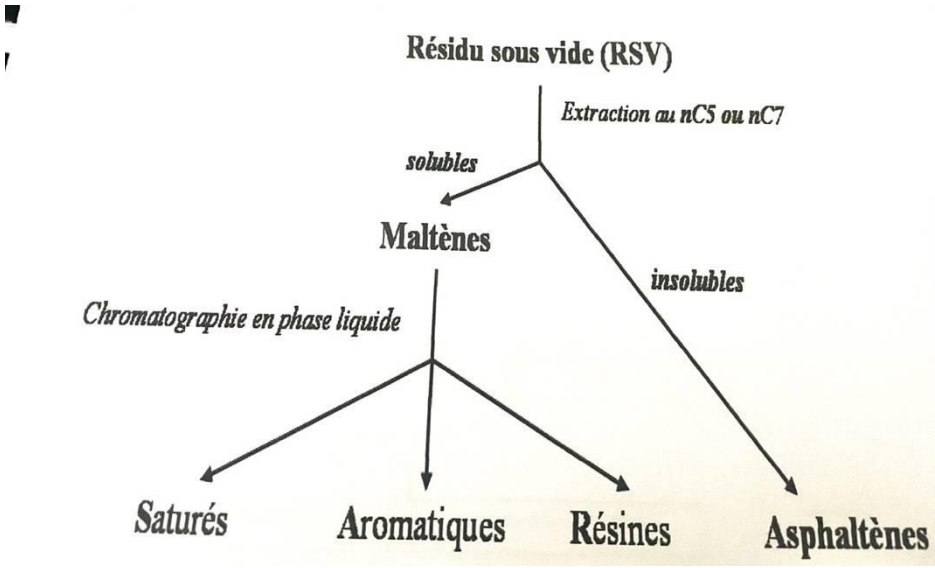


Figure I.4 : Fractionnement de SARA [11].

Tableau I.1. La composition du pétrole brut et ses propriétés physiques ainsi que les méthodes de séparation ou d'analyse utilisées pour les différents hydrocarbures dans les fractions pétrolières [9].

Composant du pétrole		Méthodes	Propriétés physiques			Méthodes d'analyse ou de séparation	
			Non polaire	Poids léger	Aromaticité faible		
Saturés	MALTENES	S				ASTM D 4124 ASTM D 2007	n-C_7 comme solvant dans une colonne garnie d'alumine n-C_5 comme solvant dans une colonne garnie de silice/argile
Aromatiques		A				ASTM D 4124	Toluène comme solvant dans une colonne garnie d'alumine
Résines		R				ASTM D 4124	Méthanol/Toluène (1/1) et trichloroéthylène dans une colonne garnie d'alumine
Asphaltènes		A	Plus polaire	Poids lourd	Aromaticité élevée	ASTM D 893 ASTM D 4124	n-C_5 comme solvant à 65 ± 5°C, centrifugation pendant 20 ± 1 min n-C_7 comme solvant à la température d'ébullition et agitation pendant 1 h

I.5.3. Fractionnement ABAN

Cette méthode est utilisée pour séparer les produits pétroliers en fractions Acides, Basiques Amphotères et Neutres (ABAN). Les fractions neutres sont ensuite séparées en saturés et aromatiques. Plusieurs méthodes ont été développées [12,13], pour réaliser le fractionnement ABAN. Le principe du fractionnement ABAN [13] est montré sur la Figure 5.

Dans le cas du fractionnement ABAN, la séparation dépend des propriétés chimiques des matériaux absorbants utilisés et en particulier, de leur capacité à former une liaison hydrogène (fractions acide et basique) ou complexe par transfert de chargeΠ-donneur (fraction amphotères). En conséquence, la méthode ABAN permet de concentrer trois fractions riches en composés polaires hétéro-atomiques, capables de s'agréger par formation d'une liaison hydrogène.

La fraction acide peut contenir des phénols, pyrroles et des espèces avec le groupe carbonyle. Le composé de l'azote comme amides sont identifiés dans la fraction basique. Les espèces présentes dans la fraction amphotère sont des composés aromatiques poly condensés enrichis en hétéroatomes. Les asphaltènes sont distribués entre la fraction acide et la fraction basique.

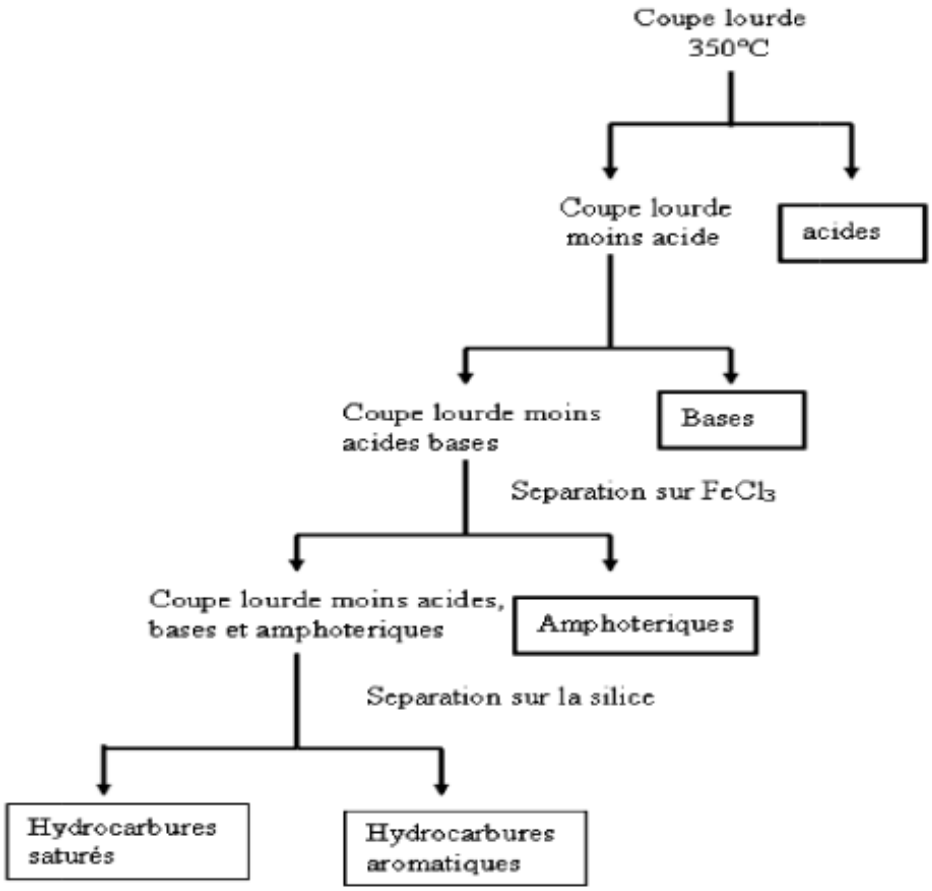


Figure I. 5. Le principe du fractionnement ABAN (Acide, Basique, Amphoterique, Neutre). Séparation d'une fraction lourde (Teb – 350° C) [14].

I.6. Les propriétés physico-chimiques globales des pétroles

- **La masse volumique :** elle est déterminée par deux méthodes en fonction de l'état du produit à 70°C (liquide ou solide). Dans les deux cas, le résultat est exprimé en densité d^{15} , qui est le rapport de la masse volumique du produit à 15°C par rapport à celle de l'eau mesurée) 4°C.

- **La densité :** elle est très utilisée dans l'industrie pétrolière car elle donne une indication rapide, fiable et reproductible de la qualité d'une coupe pétrolière. En effet, plus la densité ne sera faible, plus la coupe aura un caractère paraffinique. Inversement, plus elle sera élevée, plus le caractère aromatique sera prédominant. Ainsi, la densité est fortement corrélée à un grand nombre de propriétés telles les teneurs en carbones instaurés, en hydrogène, en SARA.

- **L'indice de réfraction :** la reproductibilité sur les produits les plus visqueux est de 6.10^{-4}. Il peut donc servir à la différenciation de deux produits très proches. En revanche, l'indice de réfraction des produits les plus lourds ne peut être déterminé du fait de leur opacité, il représente l'une des déterminations les plus précises qui puisse être conduite sur un produit pétrolier.

- **La viscosité :** est la capacité d'un fluide à s'écouler à une température donnée c'est une des propriétés les plus difficiles à déterminer et aucune méthode n'est vraiment satisfaisante pour tous les intervalles de température et de viscosité. En pratique, la viscosité des produits pétroliers se détermine par deux méthodes : la viscosité dynamique (ou absolue) et la viscosité cinématique.

- **Le point d'écoulement :** est la température la plus basse à laquelle un produit pétrolier peut encore s'écouler dans des conditions normalisées. Sa connaissance peut être très importante pour caractériser les propriétés à froid des produits pétroliers. Cette propriété est essentielle dans l'industrie automobile ou aéronautique (carburants, lubrifiants) mais également dans les problématiques de transport des produits pétroliers (pipelines) [8].

I.7.La stabilité du pétrole

La stabilité de pétrole vis-à-vis leurs propriétés physico-chimique et thermodynamique peut être contrôlé principalement par les composés lourds du pétrole tels que les asphaltènes [15]. La stabilité du pétrole est mesurée par son seuil de floculation, qui est définie comme étant la quantité minimale de floculant qui précipite les asphaltènes dans le pétrole brut.

Dans un réservoir, les asphaltènes floculés sont susceptibles de se déposer dans les propres de la matrice poreuse réduisant ainsi sa perméabilité. Il est à noter que la floculation d'asphaltènes peut se produire sans perturber la production du pétrole. Dans ce cas, les particules d'asphaltènes restent en suspension sans former le dépôt. Une bonne compréhension des aspects thermodynamiques et cinétiques du processus de floculation est à la base de toutes les méthodes permettant de prévenir la formation de dépôt.

On trouve dans la littérature de nombreuses techniques de détermination du seuil de floculation tel que : La microscopie optique ainsi que la spectroscopie UV-visible et la fluorescence permettent de détecter directement la formation des particules au sein de la solution. La diffusion de lumière permet également de détecter le seuil de floculation [16].

Références

[1] Speight, J.G. *The Asphaltenes. Annual review of analytical chemistry (Palo Alto, Calif.)*, 4,393-418**, 2011.**

[2] Sadek Malika ; Boutria Somia, *Analyse et contrôle du pétrole brut et caractérisation des boues du fond de bac, mémoire fin d'étude*, Université Abderrahmane Mira de Bejaia, **2015**.

[3] Vargas, F.; Tavakkoli,M. *Asphaltene Deposition fundamentals, Prediction, Prevention, and Remediation*; **2018**.

[4] School mouv. Fr ; *Exploitation de pétrole, cours 5 et 6 Svt*, **2019**.

[5] Tissot, B.P. and Welte, D.H. *Petroleum Formation and Occurrence*. 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin, 699 p ; **1984**.

[6] Pierre Danial – Fortain , *Étude de la réactivité des résidus pétroliers en hydro conversion*, thèse de doctorat , université de bordeaux 1, **2010**.

[7] Alvarez,G.; Poteau,S.; Argiler,J.F.; Langevin,D., *Heavy Oil- Water interfacial Properties and Emulsion Stability*, energy & Fuels , (Source : International Energy Agency (IEA) , **2009**.

[8] M^{elle} Lalaoui Sonia, *Caractérisation physico-chimiques des carburants des véhicules cas essence super et gasoil*, Mémoire de Master, Université Abderrahmane MIRA-Bejaia, **2014.**

[9] Ancheyta, J.; trejo, F.; Rana, M. S. *Asphaltenes: Chemical Transformation During Hydro processing Of Heavy Oils*; **2010.**

[10] Akbarzadeh, K.; Hammami,A.; Kharrat, A.; Zhang, D,; Allenson, S.; Creek, J.; Kabir, S.; Jamaluddin, A.; Marshall, a G.; Rodgers,R.P.; Mullins,O.C.; Solbakken,T. *Asphaltenes-Problematic but Rich in Potential. Oilfield Review*, 22-43, **2007.**

[11] Green, J. B., Hoff, R. J., Woodward, P. W., & Stevens, L. L., Separation of liquid fossil fuels into acid, base and neutral concentrates: 1. An improved nonaqueous ion exchange method. *Fuel*, *63*(9), 1290-1301, **1984**.

[12] K. Al-Zaid; Z.H, khan; A. Hauser; H. Al-Rabiah, *Composition of high boiling petroleum distillates of Kuwait crude oils. Fuels*, 77(5),453-458,**1998.**

[13] Larbi Asmaa, *Etude physico-chimique de l'agrégation des composés lourds d'un pétrole Algérien (Contribution a la prévention contre la pollution environnementale)*, thèse de doctorat, Université d'Usto Oran, **2017-2018**.

[14] Joelle Eyssautier ; Loic Barré ; Pierre levitz ; Didier Espinat, *Caractérisation et Modélisation des Asphaltenes en Conditions Réactionnelles d'hydrotraitement, Ecole polytechnique X France*, **2012.**

[15] Pfeiffer J. P, *"The Properties of Asphaltic Bitumen ", Elsevier*, Amsterdam, **1950.**

[16] J-P Wauquier, *Le raffinage du pétrole, tome 1*. Éditions Technip , **1994.**

Chapitre II
Asphaltène

II. Asphaltènes

II.1. Définition des asphaltènes

Le mot asphaltène a été proposé pour la première fois par J.B. Boussingault en 1837 [1] en France pour décrire les constituants d'asphaltes trouvés en France et au Pérou. Après avoir séparé les composants d'asphalte Boussingault nomma le constituant volatil, huileux et soluble dans l'éther : petrolène et le constituant insoluble dans l'alcool : asphaltènes. Ainsi la définition classique des asphaltènes est basée sur les propriétés de solubilité des résidus pétroliers dans divers solvants. Actuellement, la définition des asphaltènes la plus communiant retenue est celle de la norme pétrolière AFNOR NF T60-115 : c'est la fraction de brute insoluble dans le n-heptane a sa température d'ébullition et soluble dans le benzène chaud [2]. En plus, les chercheurs spécialisés dans ce domaine [3,4] définissent les asphaltènes comme étant la matière solide de consistance friable, noire ou marron foncé (Figure. II.1) en fonction de leur origine, insoluble dans les solvants non polaires dont la tension de la surface est inférieure à 25 dynes / cm et soluble dans les solvants dont la tension de la surface est supérieure à 25 dynes / cm.

Les asphaltènes sont connus pour être les principaux précurseurs des boues ou des sédiments. Généralement, ce sont des composés insolubles dans un excès de n-alcanes (principalement le n-pentane, le n-hexane ou le n-heptane), mais solubles dans les solvants polaires ou aromatiques comme dichlorométhane, benzène ou toluène. [5].

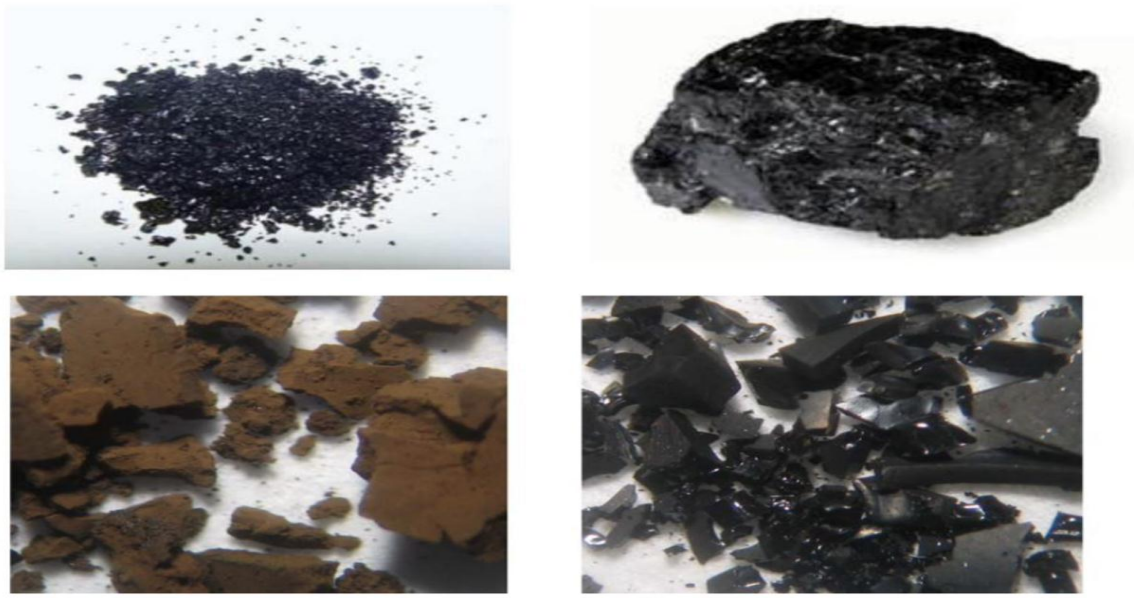


Figure II .1 Échantillon des asphaltènes adapté aux références [6,7]

II.2. Origine des asphaltènes

Il existe une grande variété de matières premières de sources d'énergies fossiles telles que : pétrole brut, asphalte ou bitume, résidus sous vide, charbon liquide, sables bitumineux etc…à partir desquelles les asphaltènes peuvent être obtenus [8]. Il a été suggéré qu'il existe une variation substantielle des propriétés physico-chimiques des asphaltènes dépendant de la source et l'origine correspondant [9]. Par ailleurs, il a été démontré que la classification de la solubilité de tous ces divers asphaltènes impose certaines propriétés chimiques similaires. En plus, la variation des propriétés chimiques des asphaltènes provenant de pétroles bruts couvre une gamme relativement plus étroite par rapport aux asphaltènes provenant de d'autres origines [10].

II.3. Séparation des asphaltènes du pétrole brut

Nombreuses méthodes soumis à des normes bien précises sont utilisées pour extraire des asphaltènes à partir d'un pétrole brut ou d'un résidu.

- Norme soviétique GOST 11858-66 : les asphaltènes représentent les constituants insolubles dans l'éther de pétrole à sa température d'ébullition, mais solubles dans le benzène chaud [11].
- Norme française AFNOR T 60-150 (équivalente de la norme britannique IP 143-57 et de la norme allemande DIN 51-595) : les composés asphalténiques sont insolubles dans le n-heptane à sa température d'ébullition, et solubles dans le toluène chaud [12].
- Norme américaine ASTM D 893-69 : selon cette norme, les asphaltènes correspond à la fraction insoluble dans le n- pentane et soluble dans le benzène.[13].

II.4. Composition chimique des asphaltènes

Les asphaltènes sont des composés constitués essentiellement d'une grande part d'atomes de carbone et d'atomes d'hydrogène : C : 82% ± 3% en masse H : 8.1 % ± 0.7% en masse. Ils contiennent également des hétéroatomes tels que le Soufre (S : 0,3 - 12 %), Azote (N : 0.5 - 3.3 % en masse), et l'Oxygène (O : 0,3 - 7 % en masse) avec des quantités significatives, tandis que les métaux, comme, le Nickel et le Vanadium sont également présents en petite quantité et avec des proportions variables [14]. La Figure II .2 présente un model supramoléculaire de la composition chimique des asphaltènes typiques constituant de cycles aromatiques portant des chaines d'alkyles et des hétéroatomes (N, O, S) sous forme de benzo-thiophène, de pyrole et/ou pyridine, de cétones, phénols et acides carboxyliques ainsi des traces de Nickel et Vanadium sous forme des porphyrines.

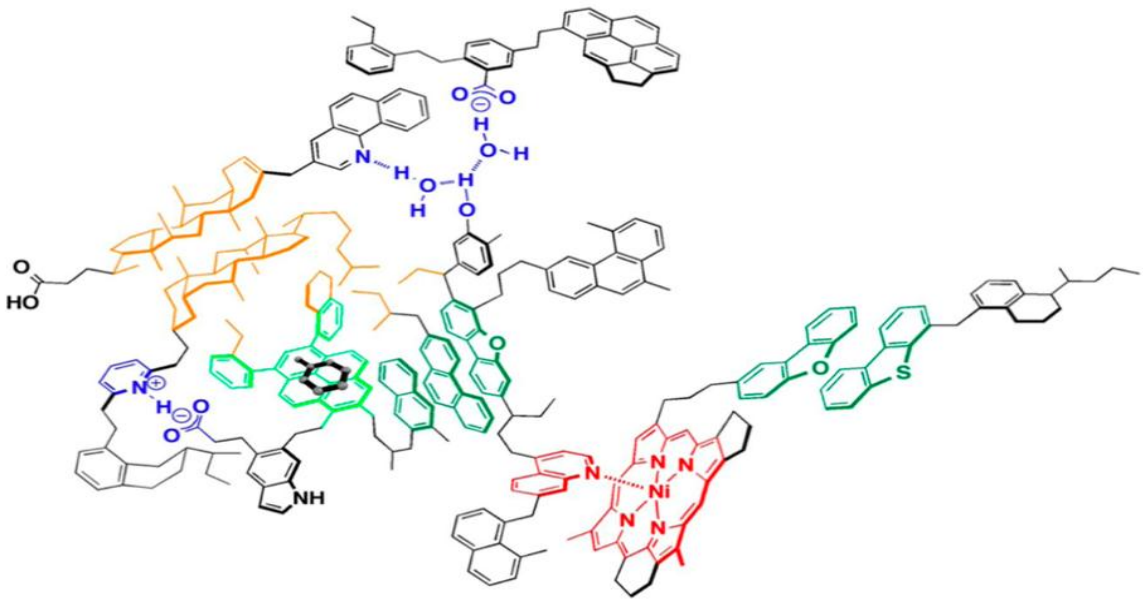


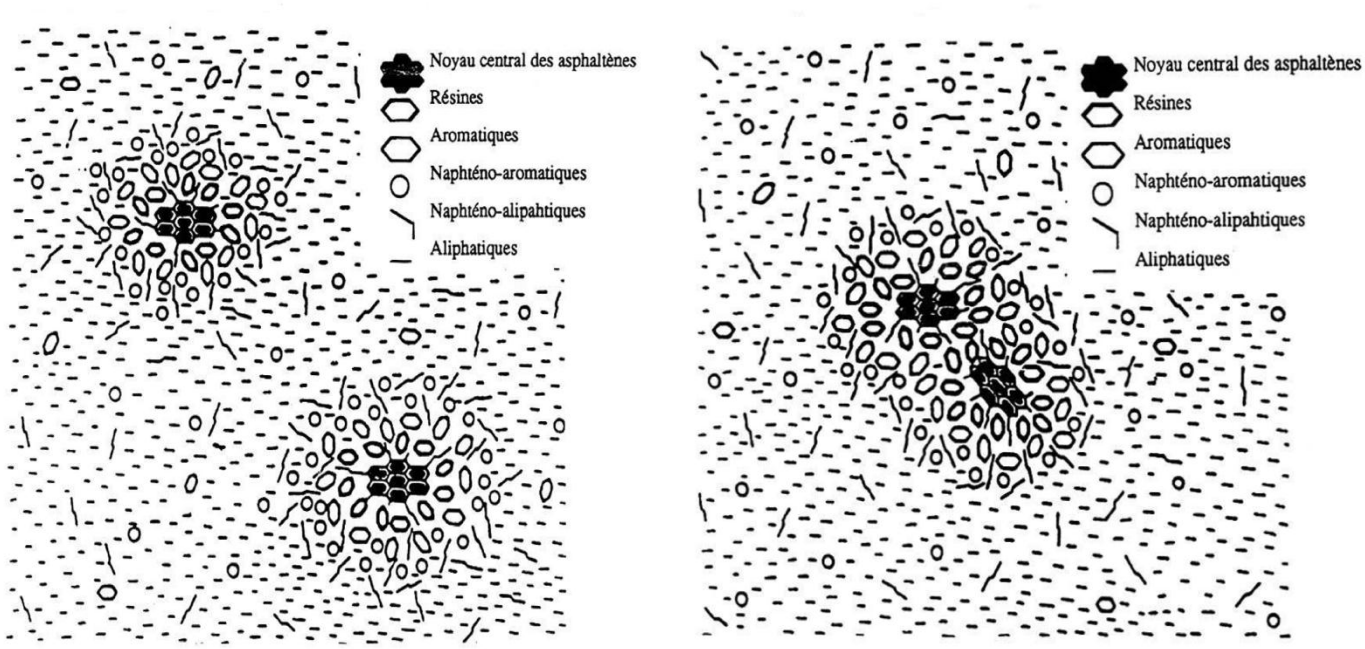
Figure II .2 Model supramoléculaire de la composition chimique des asphaltènes [15].

II.5. Structure des asphaltènes

La structure des asphaltènes n'est malheureusement encore pas trop définie. Elle varie en fonction de la composition du pétrole et des solvants utilisés pour leur extraction. De plus, plusieurs travaux ont proposé des structures générales possibles [16-21]. Des structures hypothétiques moyennes sont proposées à partir des analyses effectuées soit sur des asphaltènes en solution dans les pétroles bruts [22], soit sur des asphaltènes solides isolés [23].

II.5.1. Modèle de Pfeiffer et Saal

Pfeiffer et Saal [22] ont été les premiers à proposer un modèle structural pour les asphaltènes dans le pétrole. Ils décrivent les asphaltènes dans le pétrole comme étant une dispersion colloïdale dont la partie intérieure des particules est exclusivement occupée par les molécules d'asphaltènes à l'état solide et autour de laquelle se dresse une couche formée de produits aromatiques et de résines (voir la figure II.3).



(a) Asphaltènes peptisées (solubilisé) (b) Asphaltènes agrégés(Floculés)

Figure II.3 Représentation des asphaltènes dans le pétrole selon Pfeiffer et Saal [22].

Il a été longtemps admis que les structures des composants lourds, asphaltènes, résines et autres constituants des huiles dans différents pétroles étaient similaires, mais la réalité est toute autre. Chaque source de pétrole génère ses propres substances, ce qui rend encore plus difficile la connaissance du moyen par lequel une résine d'un brut donné peut disperser ou solubiliser les asphaltènes de ce même brut.

En effet, il est possible de disperser les asphaltènes dans leur fraction correspondante d'huile rien qu'en ajoutant des résines. L'explication généralement admise est que le degré d'aromaticité et la proportion en hétéroatomes dans les résines jouent un rôle important dans la capacité de ces matières à favoriser la solubilisation des asphaltènes dans une huile [22].

Ainsi, si les résines ajoutées sont moins aromatiques que les résines originales, les asphaltènes ne se dispersent pas.

Par contre, les résines les plus aromatiques et ayant un grand teneur en hétéroatomes, ont des propriétés dispersantes supérieures vis-à-vis les molécules asphalténiques. Les résines sont supposées s'associer aux asphaltènes par l'intermédiaire d'interactions de type donneur-accepteur. Les sites d'interactions pourraient être les sites structuraux similaires dans les résines et les asphaltènes d'un même brut. Ceci explique pourquoi souvent on ne peut pas disperser les asphaltènes d'un brut donné par des résines récupérées d'un autre brut [22]

II.5.2. Modèle de Yen

C'est le modèle le plus souvent utilisé car il permet de rendre compte des facteurs structuraux déterminés par diverses méthodes physico-chimiques réalisées sur des asphaltènes séparés et à l'état solide. En 1961, Yen [23] proposa à partir de résultats de diffraction de rayons X (DRX) modèle structural dans lequel les asphaltènes sont décrits comme étant des particules bi ou tridimensionnelles qui résultent de la superposition de feuillets aromatiques portant des chaînes hydrocarbonées.

Il a défini ainsi des paramètres structuraux qui décrivent les asphaltènes et a introduit également l'idée qu'il peut exister sous quatre différentes entités (figure II.4) :

- un feuillet aromatique qui représente la structure de base des asphaltènes et est constitué par une partie centrale polyaromatique condensée sur laquelle des chaînes aliphatiques ou des noyaux naphténiques sont greffés ;
- une particule constituée par l'association de plusieurs feuillets ;
- une micelle formée par l'association des particules en solution ;
- un agrégat ou agglomérat d'asphaltènes formé par l'agrégation des micelles.

En effet l'association moléculaire des asphaltènes aboutie à quelques feuillets aromatiques empilés de façon à avoir leurs disques polyaromatiques centraux parallèles (voir la Figure II.5). Les liaisons π donneur / accepteur des plans polys aromatiques maintiennent stable l'empilement des feuillets. La cohésion des feuillets pourrait être également due en partie à des liaisons hydrogène et des liaisons entre les chaînes aliphatiques (par exemple par l'intermédiaire d'atomes de soufre pontant).

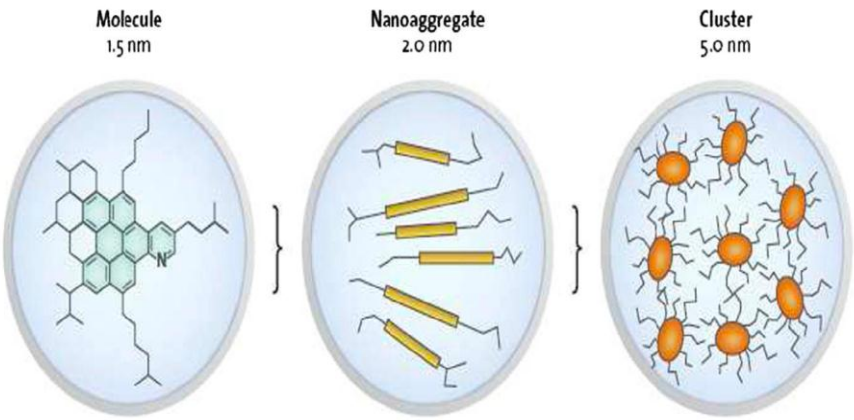


Figure II.4 Représentation de la macrostructure des asphaltènes dans le pétrole selon le modèle de Yen Mullins (Island) [24]

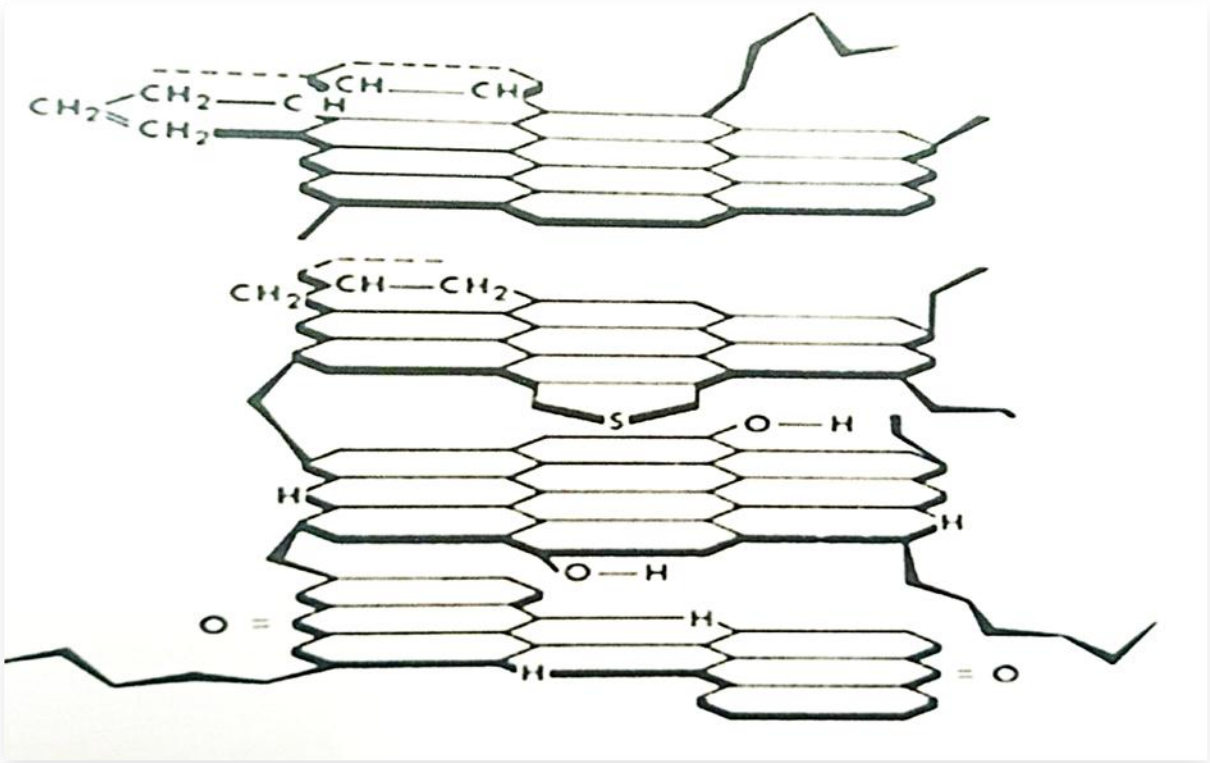


Figure II.5 Empilement de feuillets aromatiques d'une particule d'asphaltènes selon le modèle de Yen [25].

II.6. Propriétés des asphaltènes

- Les asphaltènes sont constitués d'un ensemble de molécules de masse molaire élevée, fortement polydispersée en taille et ont de plus la capacité de s'associer [26]. Les masses moléculaires des asphaltènes varient, considérablement comme indiquait dans la littérature [27,28]. Cette variabilité importante dépend des différentes sources de pétrole brut et des conditions opératoires (méthodes d'analyse, solvant utilisé) [29,30]. Cependant, il est estimé que leur masse molaire moyenne se situe aux alentours de 750 $g.mol^{-1}$ [31-34].

- Les asphaltènes ont une densité comprise entre 1,1 et 1,20 [35], un rapport atomique H / C de 1,15 ± 0,15 [36] et un paramètre de solubilité entre 19 et 24 $MPa^{1/2}$ aux conditions ambiantes [37].
- La couleur des asphaltènes dissous est marron foncé à très faible concentration dans le benzène, car 0,0003 % rend la solution nettement jaunâtre. La couleur des huiles brutes et des résidus est due à l'effet combiné des résines neutres et des asphaltènes. La couleur noire de certains pétroles bruts et résidus est liée à la présence d'asphaltènes mal péptisés [38].

- Il existe une relation étroite entre les asphaltènes, les résines et les hydrocarbures polycycliques de haut poids moléculaire. L'asphalte est un mélange complexe d'hydrocarbures, qui peut être divisé en deux fractions principales : les asphaltènes et les maltènes. La séparation des asphaltènes et des maltènes est effectuée en diluant l'asphalte avec des hydrocarbures saturés à chaîne droite tels que le pentane et l'heptane. Les maltènes restent en solution dans le solvant n-alcane [39].
- En chauffant au-dessus de 575-675°K, les asphaltènes ne fondent pas, mais se décomposent en formant du carbone et des produits volatils. Ils réagissent avec l'acide sulfurique en formant des acides sulfoniques, comme on pourrait s'y attendre sur la base de la structure polyaromatique des constituants.
- Les asphaltènes sont des hydrocarbures ayant les composants suivants : (a) hydrocarbures aromatiques condensés, (b) des composés hétéroaromatiques, (c) des molécules bi- ou polyfonctionnelles (par exemple des cétones, des amides, des phénols, des acides carboxyliques), et (d) des composés complexes de métaux, de nickel et de vanadium [38].

II.7. Solubilité et précipitation des asphaltènes

Dans ce contexte l'étude entreprise par Boduszynski [40] montre que le pentane précipite plus de produit (17% en masse) que l'heptane (10,6%) ou le décane (5,9%) (Figure II.6). A partir de ces observations, on s'attend logiquement à ce que lorsque le précipité récupéré à partir du pentane est à son tour traité à l'heptane, la quantité récupérée soit de 10,6% de la quantité traité dans cette deuxième étape. Toutefois, ce n'est pas le cas car on estime la matière insoluble récupérée à 14,8%. La même remarque est valable lors du traitement du précipité heptanique par le n-décane. Ceci prouve que la quantité d'asphaltène récupérée ne varie pas seulement en fonction de la nature de l'agent précipitant mais aussi en fonction de celle de la source et du protocole suivi. Ce fait sera attribué par Boduszynski à deux paramètres qui sont les masses moléculaires et les polarités des produits constituants la fraction à extraire.

Plusieurs études [41,42] ont montré non seulement l'influence de la nature et du nombre d'atomes de carbone de l'agent précipitant sur la teneur en produits insolubles et sur leur composition, mais également l'influence de la composition chimique de la matière à partir de laquelle la précipitation est effectuée.

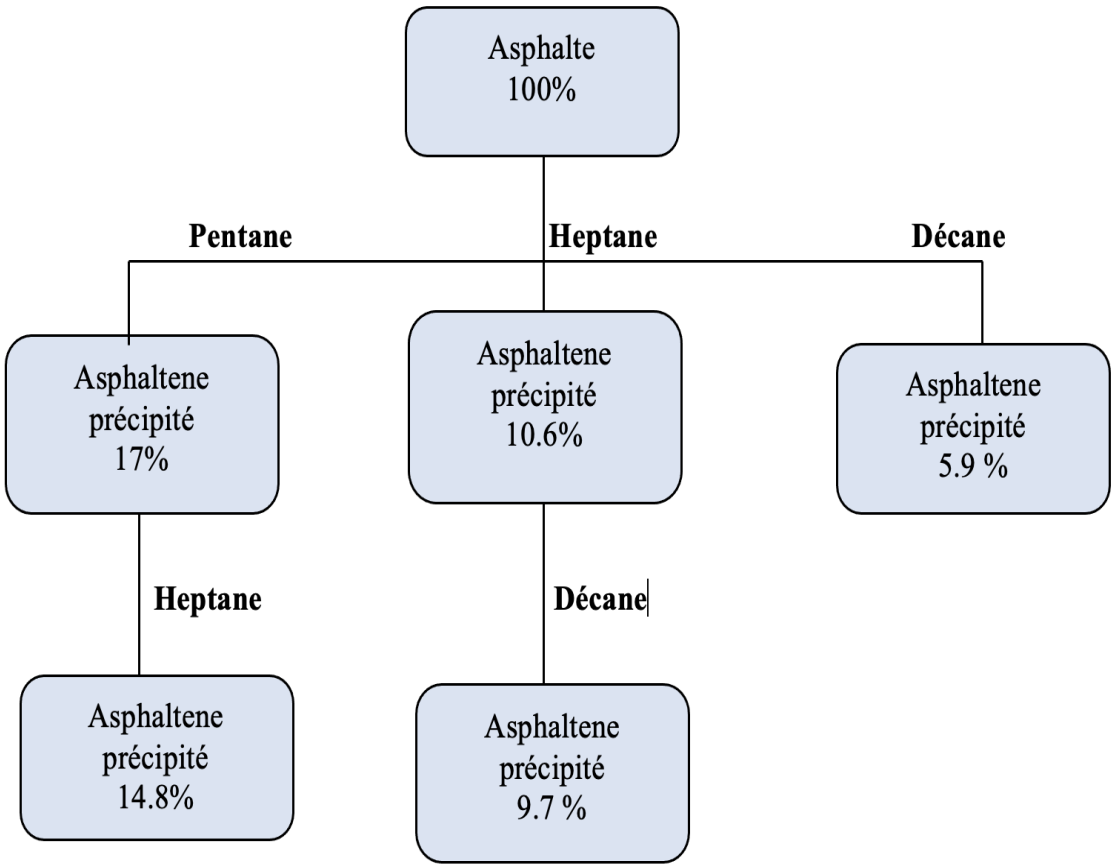


Figure II.6. Précipitation des asphaltènes par différents solvants floculant à partir des asphaltes. [40]

II.8. Problèmes liés aux asphaltènes

La tendance des molécules asphalténiques dans leur capacité à floculer, à s'adsorber sur des surfaces et à former des dépôts solides, est à l'origine de nombreux problèmes aussi bien du point de vue exploitation des gisements que du raffinage. Les asphaltènes s'avèrent être responsables de la formation des précurseurs du coke, de la désactivation des réactions catalytiques et du défaut de fonctionnement de l'équipement de raffinage. Les dépôts d'asphaltènes causent également le colmatage des canalisations de transport et la perte de capacité du réservoir qui diminuent les débits et par conséquent une diminution de la production d'où une perte économique très importante [43].

Par ailleurs, les asphaltènes instables floculent, précipitent, et se déposent sur l'espace poreux de l'huile de formation pour finalement bloquer l'écoulement du pétrole brut dans les puits proches de la région. Pour cette raison, plusieurs puits pétroliers sont fermés dans la région de Hassi Messaoud à cause de ces dépôts [44].

Ces problèmes peuvent être résumés dans les points suivants :

- Réduction de la perméabilité de la formation.
- Réduction de la productivité des puits.
- Bouchage des canalisations de transport.
- Dysfonctionnement des équipements.
- Restriction du diamètre du tubing, réduit la performance et le rendement.

II.8.1. Localisation des dépôts d'asphaltènes

Les problèmes de la précipitation d'asphaltènes ne sont toutefois pas limités à des réservoirs de pétrole. Les dépôts peuvent se produire sur les puits, les tubings, les installations de surface, ou dans les équipements de la raffinerie utilisés pour le traitement du pétrole brut [45].

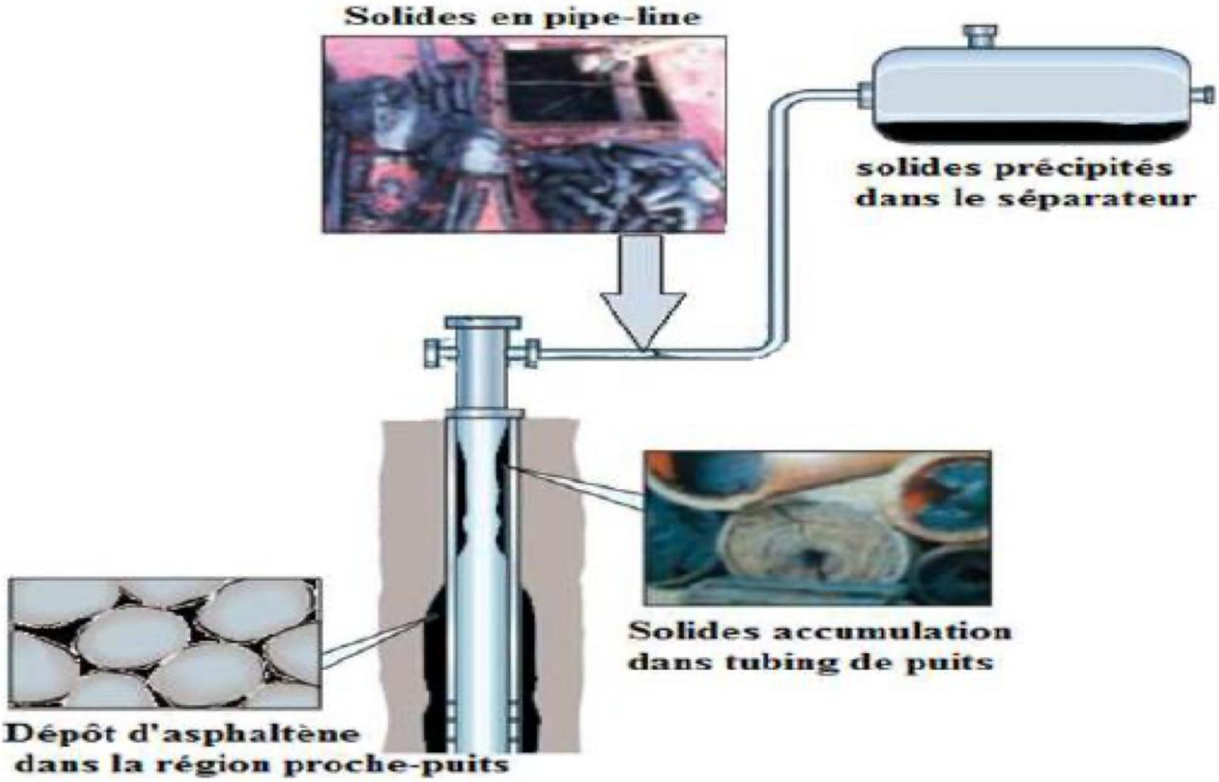


Figure II.7. Les emplacements possibles de déposition des asphaltènes [46].

II.9. Facteurs influençant la stabilité des asphaltènes

La stabilité des asphaltènes pétroliers vis-à-vis l'agrégation des asphaltènes peut être influencée par divers facteurs physico-chimique, thermodynamique et électrocinétique de pétrole.

II.9.1. Effet de la composition chimique de pétrole

La composition chimique du pétrole brut joue un rôle important dans l'évaluation de la stabilité ; les asphaltènes d'un pétrole brut stable sont caractérisés par une faible aromaticité (faible condensation des cycles aromatiques) et une forte teneur en hydrogène. Néanmoins, dans les pétroles bitumineux instables, les asphaltènes se caractérisent par une faible teneur en hydrogène et une forte aromaticité [47].

L'existence d'eau dans les réservoirs de pétrole augmente la complexité du dépôt de précipitation des asphaltènes, car l'eau de formation contient des ions différents avec des charges différentes qui peuvent perturber la stabilité des asphaltènes [48]. L'effet de la salinité sur la stabilité des asphaltènes est lié à l'affinité d'adsorption des anions et des cations de sels présents dans l'eau. De plus, la concentration en sel a un impact négatif sur la stabilité des asphaltènes. Cependant, cet impact dépend fortement de la teneur en métaux des asphaltènes et de la teneur en ions des saumures [49].

II.9.2. Effet de paramètres thermodynamiques

La précipitation des asphaltènes se produit lors de la diminution de la pression au-dessus du point de bulle ; cette diminution de pression diminuera leur solubilité et l'huile deviendra un mauvais solvant pour les asphaltènes [50].

L'effet de la température sur la stabilité des asphaltènes peut être complexe et divers facteurs peuvent être identifiés. Le premier facteur est la solubilité des asphaltènes qui augmente avec l'augmentation de la température, et par conséquent une faible masse d'asphaltènes précipite à des températures élevées. Le deuxième facteur est le changement de la composition du pétrole brut en raison du chauffage ; lorsque le mélange de l'huile est chauffé, le taux des fractions légères principalement les alcanes diminue ce qui peut réduire le paramètre de solubilité du pétrole brut rendant les asphaltènes moins solubles, pour cette raison les températures plus élevées peuvent conduire à l'agrégation rapide des asphaltènes avec un temps très court [51].

II.9.3. Effet électrocinétique

En raison du potentiel électrique généré par l'écoulement des fluides à travers les pores ou les tubes du réservoir pétrolier, les effets électrocinétiques gouvernés par la vitesse des fluides de réservoirs, déstabilisent les micelles d'asphaltènes en provoquant leur floculation.

Le problème de précipitation des asphaltènes est plus important à proximité des puits de forage où la vitesse d'écoulement est la plus élevée [52].

II.9.4. Effet de traitement par stimulation acide

La stimulation est toute opération qui a pour but de restaurer la perméabilité et d'améliorer d'une façon considérable la productivité ou l'injectivité des puits pétroliers, en évitant leurs endommagements de formation des dépôts (organiques ou minéraux) via un

traitement d'acidification [53]. Ce genre de traitement utilise généralement des acides forts principalement l'acide chlorhydrique comme stimulant. En revanche, il peut être responsable, pendant les opérations de stimulation des puits, à la formation d'amalgames des dépôts organiques solides (précipité asphalténiques) et d'émulsions de films rigides appelés (Sludge) [54].

II.10 Méthodes de traitement et/ou de prévention de la formation de dépôt asphalténiques

Ces dernières décennies, plusieurs chercheurs [55, 61, 63,66] ont été intéressés à la remédiation de problèmes liés à la floculation et à la déposition des asphaltènes, qui provoque une perte économique très importante dans le domaine pétrolier. Pour ce faire, divers traitements chimiques, mécaniques et thermodynamiques ont été examinés.

II.10.1. Traitements mécaniques

Le traitement mécanique est connu comme étant un traitement curatif. Il est basé sur le grattage mécanique des dépôts d'asphalténes résultants dans les puits pétroliers en utilisant différents grattoirs tels que : Grattoirs à tige, Grattoirs à piston flottant, Grattoirs à câble et en tubage. Cependant, cette catégorie de traitement prend beaucoup du temps et coûte cher.

II.10.2. Traitements chimiques

Ce traitement est un traitement préventif qui est basé sur l'ajout des solvants chimiques (aromatiques : benzène, toluène, xylène, reformat) [55-59], qui permettent de solubiliser et disperser les molécules d'asphaltènes ou des additifs chimiques (généralement de tensioactifs, de polymères amphiphiles, liquides ioniques…) qui empêchent et inhibent leurs agrégations [60-62].

II.10.3. Traitements thermiques

Ce type de traitement est généralement classé dans les groupes suivants :

- **Huilage à chaud (Hot Oiling)** : Dans ce type de traitement, l'huile chaud est injectée dans le gisement de pétrole afin d'éliminer les dépôts asphalténiques. Malheureusement, ce type de traitement peut endommager la production de pétrole à cause de contraintes thermiques induites autour du puits de forage [62,63].
- **Réchauffeurs de fond de trou (down-hole heaters)** : ce réchauffeur [64] est employé pour faire fondre les dépôts asphalténiques existés au niveau de forage ou au niveau de pipelines. Ce type de traitement est amplement couteux et nécessite énormément en consommation de chaleur et d'énergie électrique [65].
- **Produits chimiques exothermiques (heat-liberating chemicals)** : Divers produits chimiques qui libèrent de la chaleur (énergie thermique) tels que le chlorure d'ammonium et le nitrate de sodium sont pompés au fond des puits et la chaleur dégagée résultante entraine la fusion des asphaltènes. [62, 66].

II.10.4. Traitement Par revêtement du tube

C’est un traitement qui a montré son efficacité au sein de plusieurs laboratoires [67]. Il s’agit d’un revêtement des tubes par des matières en plastiques (généralement des polymères : résistants à la température du milieu) sur lesquelles les dépôts asphalténiques sont peu adhérents.

Références

[1] DERRAR, Mimoune, LAOUABDIA, Oumaima, et BOUFADES, Djamila. *Etude de traitement et la modélisation des dépôts d'asphaltènes dans le champ de Haoud Berkaoui (Puits BKO3)*. Thèse de doctorat.

[2] Savvidis, T.G.; Fenistein, D.; Barr, L.; Bhar, E. *Aggregated Structure Of Flocculated Asphaltenes. AICHE journal,* 47 (1), **2001.**

[3] D.L. Mitchell and J.G. Speight, Fuel,54,179, **1975.**

[4] W.F. Bland and R.I. Davidson, Eds., << Petroleum processing handbook >>, Mc Grawhill: New York ,**1967.**

[5] Reyes, C. Y., Triguis, J. A., Cerqueira, J. R., Medeiros, N. C., Maciel, I. C., & de Oliveira, O. M. C. *Geochemistry of petroleum: Asphaltenes as a source of geochemistry information*. *Cadernos de Geociencias*, *12*(1-2), 84-101**, (2015).**

[6] « ASPHALTÈNES », Encyclopædia Universalis, Écrit par Bernard TISSOT : président de la Commission nationale d'évaluation des recherches sur la gestion des déchets nucléaires, directeur général honoraire de l'Institut français du pétrole.**2003**

[7] paraffindepositionandcontrol.wikispaces.com/file/view/Asphltene_Aggregate.jpg/183212945/800x376/Asphltene_Aggregate.jpg.

[8] C. Leyva, J. Ancheyta, C. Berrueco, et M. Millán, *« Chemical characterization of asphaltenes from various crude oils »*, *Fuel Processing Technology*, vol. 106, p. 734-738, doi: 10.1016/j.fuproc.2012.10.009. **févr. 2013**.

[9] Schuler, B.; Fatayer, S.; Meyer, G.; Rogel, E.; Moir, M.; Zhang, Y.; Harper, M.R.; Pomerantz, A.E.; Bake, K.D.; Witt, M.; Pena, D.; Kushnerick, J.D.; Mullins, O.C.; Berg, F.G.A.; Gross, L. *Heavy Oil Based Mixtures of Different Origins and Treatments Studied by Atomic Force Microscopy, Energy and Fuels*,31(7), **2017.**

[10] Rogel, E.; Ovalls, C.; Bake, K. D.; Zuo, J. Y.; Dumont, H.; Pomerantz, A. E.; Mullins, O. C. *Asphaltene Densities and Solubility Parameter Distributions: Impact on Asphaltene Gradients. Energy and Fuels*,30(11),**2016.**

[11] Boukherissa, M. Etude de la stabilité Des Asphaltenes Dans Le Pétrole Brut. Choix de Dispersants et Le Mécanisme Daction. >Thèse, Metz,No.Université de Lauraine,234, 2008.

[12] Savvidis, T.G.; Fenistein, D.; Barr, L.; Bhar, E. *Aggregated Structure Of Flocculated Asphaltenes. AICHE journal* , 47 (1), **2001.**

[13] Speight, J.G.; Long, R. B.; Trowbridge, *T. D. Factors Influencing the Separation Of Asphaltenes from Heavy Petroleum Feedstocks. Fuel*, 63(5), **1984**.

[14] Amara Abdel basset, Ben Cheikh, M. ; *Etude de Précipitation et Solubilisation des Asphaltenes dans le Champ HMD, Mémoire de Master*, Université Kasdi Merbah Ouargla, **2016.**

[15] M. R. Gray, R. R. Tykwinski, J. M. Stryker, et X. Tan, *« Supramolecular Assembly Model for Aggregation of Petroleum Asphaltenes », Energy & Fuels*, vol. 25, n° 7, p. 3125-3134, juill. doi: 10.1021/ef200654p. **2011**.

[16] DELGADO, J.G. Asfaltenos: composición, agregación, precipitación. Merida, Venezuela: Laboratorio de formulación, interfases reología y procesos. Universidad de los Andes. Facultad de Ingenieria. Escuela de Ingenieria Química, (Cuaderno FIRP S369-A). **2006.**

[17] PINEDA-FLORES, G.; MESTA-HOWARD, A.M. Petroleum asphaltenes: generated problematic and possible biodegradation mechanisms. Revista Latinoamericana de Microbiología, v. 43, n. 3, p. 143-150, **2001.**

[18] SILVA, D. B.; SILVA, T. F.; AZEVEDO, D. A. Comparação de biomarcadores "livres" versus ocluidos em asfaltenos de óleos brasileiros. Disponível em: <http://sec.sbq.org.br/cd29ra/resumos/T0427- 1.pdf>. Acesso em: 24 abr. **2010.**

[19] Alayon, M. Asfaltenos: Ocurrencia y floculación. *Cuaderno Firp S39-PP, Universidad de los Andes, Merida*. **2004**.

[20] MULLINS, O. C.; SHEU, E. Y.; HAMMAMI, A.; MARSHALL, A. G. Asphaltenes, Heavy oils, and Petroleomics. New York: Springer Science+Bisiness Media, **2007.**

[21] SÁNCHEZ, M. R. Avaliação do uso de biomarcadores ocluídos como uma ferramenta no estudo geoquímico de óleos colombianos biodegradados. 2011. 225 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio De Janeiro, **2011.**

[22] Pfeiffer, J.P.; Saal, R.N.*; Asphaltic Bitumen as colloid system. The Journal of Physical Chemistry*, 44(2), 139-149, **1940.**

[23] Dickie, J.P.; Yen,T.F.; *Macrostructures of asphaltic fractions by various instrumental methods. Analytical Chemistry*, 39(14), 1847-1852, **1967.**

[24] A. K. Ghosh, P. Chaudhuri, B. Kumar, et S. S. Panja, « Review on aggregation of asphaltene vis-a-vis spectroscopic studies », Fuel, vol. 185, p. 541-554, doi: 10.1016/j.fuel.2016.08.031, **déc. 2016**.

[25] Kezadri, F.Z. ; *Spectrophotométrie du Seuil de Floculation de Solutions Asphalténiques, Mémoire de Master*, **2007.**

[26] Szewczyk V « Modélisation thermodynamique compositionnelle de la floculation des bruts asphalténiques » Technip, Paris (**1997**).

[27] Yen, T.F. Energy Sources, 1, 447, **(1974).**

[28] Speight, J.G., Wernick, D.L., Gould, K.A., Overfield, R.E., Rao, B.M.L. and Savage, D.W. Rev. Inst. Français du Pétrole, 40, 51, **1985.**

[29] M. D. Lobato, J. M. Pedrosa, A. R. Hortal, Bruno Martinez-Haya, R. Lebron-Aguilar, S. Lago, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 298 ,72 – 79, **2007**.

[30] F. Trejo, J. Ancheyta, G. Centeno, G. Marroquın. *Science direct*. Catalysis today 109 , 178-184, **2005**.

[31] Groenzin, H., Mullins, O. Molecular sizes of asphaltenes from different origin. Energy Fuels 14 (677), 7. **2000.**

[32] Pomerantz, A.E., Hammond, M.R., Morrow, A.L., Mullins, O.C., Zare, R.N., Asphaltene molecular-mass distribution determined by two-step laser mass spectrometry. Energy Fuel. 23 (3), 1162–1168, **2009.**

[33] Sheremata, J.M., Gray, M.R., Dettman, H.D., McCaffrey, W.C., Quantitative molecular representation and sequential optimization of Athabasca asphaltenes. Energy Fuel. 18 (5), 1377–1384, **2004.**

[34] H. W. Yarranton *et al.*, *« On the Size Distribution of Self-Associated Asphaltenes », Energy & Fuels*, vol. 27, no 9, p. 5083-5106, sept, doi: 10.1021/ef400729w, **2013.**

[35] Speight, J. G. ,The chemistry and technology of petroleum. CRC press, **2014.**

[36] *T. F. Yen, chaptre 1 : Asphaltenes Types and Sources , pp 1–20 Yen, T.F., In: Mullins, O.C., Sheu, E.Y. (eds) Structures and Dynamics of Asphaltenes. Springer, Boston, MA*, **1998.**

[37] Wiehe, Irwin A. "Two-dimensional solubility parameter mapping of heavy oils." *Fuel Science and Technology International* 14.1-2, 289-312, **1996.**

[38] Demirbaş, A.,Asphaltene yields from five types of fuels via different methods. *Energy conversion and management*, *43*(8), 1091-1097, **2002.**

[39] Chamkalani, A. *Application of LS-SVM Classifier to Determine Stability State of Asphaltene in Oilfields by Utilizing SARA Fractions. Petroleum Science and Technology* , 31-38 , **2015**

[40] Boduszynski, M. M., Composition of heavy petroleums. 2. Molecular characterization. Energy & Fuels, 2(5), 597-613, **1988.**

[41] Mitchell, D.L.; Speight, J.G. *The Solubility of Asphaltene in Hydrocarbon Solvents. Fuel*, 149-152, **1973.**

[42] Burya, Y.G.; Yudin, I.K.; *Light-scattering study of Petroleum Asphaltene Aggregation. Applied optics*, 4028-4035, **2001**.

[43] Stachowiak C, Viguie J. R.; Rogalski, M., *Effect of n-alkanes on Asphaltene Strcturing in Petroleum Oils. Langmuir*, 21(11), 4824-4829, **2005**.

[44] Boukherissa , M., *Étude de la Stabilité des Asphaltenes dans le pétrole brut , choix de dispersants et le Mécanisme d'action , thèse de doctorat a l'Université Paul Verlaine Metz*, **2008.**

[45] Branco, V.A.M.; Mnsoori, G.A.; De Almeida Xavier, L.C.; Park,H., *Asphaltene Flocculation and Collapse from Petroleum Fluids. Journal Of Petroleum Science and Engineering*, 32(2-4), 217-230, **2001.**

[46]- (source : Jianxin Wang ; p & Sc Group PRRC, New Mexico Tech, Oct 2000).

[47] Chen, Z.; Zhang, L.; Zhao, S.; Shi, Q.; Xu, C. *Molecular Structure and Association Behavior of Petroleum Asphaltene. In Structure and Bonding*: Vol.168, pp1-38, **2016.**

[48] Hu, C.; Sabio,J.C ;A. ;Joshi,N.;Hartman,R.L. *Role of Water on the Precipitation and Deposition of Asphaltene in Packed-Bed Microreactors*.Indsutrial and Engineering Chemistry Research,54(16), **2015.**

[49] Demir, A.B.; Bilgesu, H.I.; Hascakir, B. *The Effect of Clay and Salinity on Asphaltene Stability*. In SPE Western Regional Meeting Proceeding; Society of Petroleum Engineers (SPE), Vol. **2016-January**.

[50] Vargas, F.M.; Gonzalez, D.L.; Chapman, W.G. *Modeling Asphaltene Phase Behavior in Crude Oil Systems Using the Perturbed Chain Form of the Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) Equation of State*. In Energy and Fuels; Vol.23, pp 1140-1146, **2009.**

[51] Maqbool, T.; Balgoa, A.T.; Fogler, H.S. *Revisiting Asphaltene Precipitation from Crude Oils: A Case of Neglected Kinetic Effects*. Energy and Fuels; 23(7),3681-3686, **2009**.

[52] Sarma,H.K. *Can We Ignore Asphaltene in a Gas Injection Project for Light-Oils?* **2003**.

[53] BOUSSEDJRA, A., & BELAHJI, N. *Traitement par Acidification Champ Hassi GuettarWest* (Doctoral dissertation).

[54] Mémoire HARROUCHE Abdelhamid, BAKHOUYA Izzeddine,ABDALLAH Abdallah Étude de la précipitation des asphaltènes dans la Zone1 de Hassi Messaoud,**2016**.

[55] Voloshin A. I.; Ragulin, V. V.; Telin, A. G. Addition of Solvents. In Proceedings of the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry; SPE (Society of Petroleum Engineers): Richardson, TX, **2005**; SPE Paper 93128

[56] Kim, S.T., Boudh-Hir, M.E., Mansoori, G.A., The role of asphaltene in wettability reversal. Proc. Annu. Conv., Soc. Pet. Eng. (paper SPE 20700); **1990**;

[57] Acevedo, S., Ranaudo, M.A., Escobar, G., Gutierrez, L., Ortega, P., Fuel 74(**1995**), 595-598.

[58] Dubey, S.T., Waxman, M.H., SPE Reserv. Eng. J. **(1995)** 389-395

[59] Waxman, M.H., Deeds, C.T., Closmann, P.J., SPE paper 9510, Soc.Petrol. Eng. Dallas. TX (**1980**)

[60] Bello, O.; Fasesan, S.; Teodoriu, C.; Reinicke, K. *Pet. Sci. Technol.* **2006**, *24* (2), 195– 206.

[61] Zendehbouidi, S.; Shafiei, A.; Bahadori, A.; Elkamel, A.; Lohi, A. *Asphaltene Precipitation and Deposition in Oil Reservoirs- Technical Aspects, Experimental and Hybrid Neural Network Predictive Tools.* Chemical Engineering Research and Design, 92(5), 857- 875, **2014.**

[62] Ghloum, E.F.; Al-Qahtani, M.; Al-Rashid, A. Effect of Inhibitors on Asphaltene Precipitation for Marrat Kuwaiti Reservoirs. Journal of Petroleum Science and Engineering, 70(1-2),99-106, **2010.**

[63] Zekri, A.Y., Shedid, S.A., Alkashef, H., 2001. Use of laser technology for the treatment of asphaltene deposition in carbonate formations. In: Paper SPE # 71457-MS presented at the SPE Ann. Tech. Conf. and Exh., , New Orleans, Louisiana. 30 September–3 October **2001**.

[64] Bernadiner, M.G.," Advanced Asphaltene and Paraffin Control Technology," Paper SPE 25192 presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry held in New Orleans, LA, March 2-5, **1993**.

[65] Straub, T.J. and Autry, S.W., "An Investigation into Practical Removal of Downhole Paraffin by Thermal methods and Chemical Solvents," SPE 18889, pp.577-584,**1989.**

[66] Shedid, S.A., A novel technique of asphaltene deposition treatment using ultrasonic irradiation. Pet. Sci. Tech. 20 (9–10), 1097–1118, **2002.**

[67] Mémoire MELOUKA Boubaker et KADDOURI Dris, BERROUTI Abdelaziz l'étude de problème des dépôtsd'asphaltène ,**2014.**

Chapitre III

Partie A. ***Polysaccharides***

Partie B. ***Bibliographie Sur Les métaux Etudiés (Cu(II), Zn(II) et Mn(II))***

Partie C. ***Adsorption***

Partie A. Polysaccharides

III.A.1. État de l'art

L'histoire est riche des travaux publiés dans le domaine du traitement des contaminants métalliques. Divers adsorbants ont été testés dans la décontamination des métaux lourds dans des solutions aqueuses ou dans des traitements réels à l'échelle pilote dans les laboratoires ou à l'échelle industrielle. La synthèse et l'application de divers types d'adsorbants est un axe de recherche stratégique pour beaucoup chercheurs de la communauté scientifique.

Parmi les adsorbants les plus fréquemment utilisés pour l'élimination de ces métaux lourds, il y a le charbon actif [1-4] et les zéolithes [5-9]. En particulier, l'adsorption sur des polymères naturels et leurs dérivés modifiés connaît un grand succès pour l'élimination des polluants toxiques présents dans les eaux usées [10], les algues [11-15], la chitine [16-19] et le chitosane [20-24] : leurs dérivés reçoivent une attention particulière [24,25,26].

En fait, le développement des applications commerciales pour la chitine et le chitosane, a humblement progressé. L'accent mise sur la technologie respectueuse de l'environnement a stimulé l'intérêt pour ces bio polymères, qui sont polyvalents biodégradables et moins toxiques que leurs équivalents synthétiques. La présence de groupements réactifs chimiques (fonctions hydroxyle, carboxyle, acétamide ou amine) dans les chaînes de ces bio polymères a justifié l'intérêt de leur utilisation dans le domaine de la bio-sorption et le traitement des eaux usées industrielles. De nombreuses approches ont été étudiées et modifiées pour le développement de ces adsorbants dans le but de les adapter aux exigences industrielles chimiques [24,27].

Ce polysaccharide, le chitosane, présente de nombreux avantages et caractéristiques uniques, telles que son abondance, ça biocompatibilité, ça non-toxicité, ça réactivité, la biodégradabilité, son efficacité pour le traitement des contaminants métalliques et en raison de ses caractéristiques liées à sa structure a été largement étudie comme un adsorbant à faible coût pour le traitement des effluents métalliques [28,29].

Ce bio-absorbant est issus de sources naturellement renouvelables et moins coûteux que les résines synthétiques classiques bien qu'ils piègent les ions métalliques à travers des groupements fonctionnels similaires [30]. En effet, l'amino-polysaccharide (chitosane), portant des groupes acide mannuroniques et guluroniques, a été modifié dans plusieurs travaux de recherche soit par réticulation dans le but d'améliorer sa stabilité chimique [31] ou fonctionnalisation par greffage de groupes réactifs bien spécifiques [32].

Un certain nombre d'articles ont démontré l'efficacité de chitosane pour l'élimination d'une grande gamme de métaux lourds et ont mis l'accent sur l'effet du pH et de la force ionique dans le contrôle de l'adsorption du métal [33-37].

Prenant exemple d'un travail remarquablement important sur le traitement des effluents métalliques par les dérivés du chitosane a été réalisé récemment par **E. Guibal et al.** Ils ont

montré que les billes de chitosane réticulées peuvent être utilisées comme adsorbant dans l'élimination et la récupération des métaux précieux et toxiques tels que l'Arsenic, Palladium [38,39], et Or [40]. Par ailleurs, **Z. Yang et al.** [41] ont étudié l'adsorption de divers métaux lourds Cu (II), Zn (II), Cd (II), Cr (VI), Pb (II)) par le chitosane, d'autres chercheurs ont ciblé le traitement du Cd (II) et Cu (II) [15]. Ces études ainsi que d'autres ont confirmé que le chitosane possède une capacité d'adsorption exceptionnelle : plus de 1 mmol de métal. g^{-1} pour la plupart des métaux (sauf pour le Cr).

Ainsi, plusieurs matériaux à base de chitosane ont été préparés en utilisant le Glutaraldehyde (GLA), l'Epichlorohydrine (EPI), l'Ethylène glycol diglycidyl éther (EGDE), et le Polyéthylénimine (PEI) comme agent de réticulation. L'agent de réticulation le plus couramment utilisé avec le chitosane est le (GLA) [42]. Toutefois, plusieurs équipes de recherche ont mentionné que ces agents de réticulation cités précédemment ne respectent pas l'environnement dû à leur impact néfaste. Récemment, d'autres agents de réticulation hydrosolubles ont été proposés, tels que le trimétaphosphate de sodium, le tripolyphosphate de sodium, l'oxychlorure de phosphore ou encore les acides carboxyliques, etc

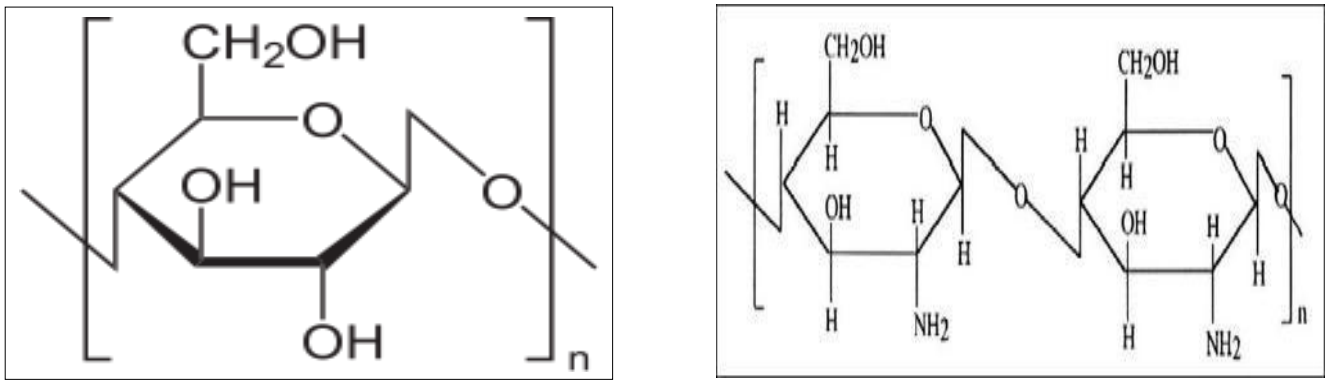
De ce fait, cette partie de ce chapitre est consacré aux polysaccharides et plus précisément au chitosane dont il va décrire et détaillés ce matériau ainsi que plusieurs de ces caractéristiques et ses propriétés physico-chimique.

III.A.2. Polysaccharides

III.A.2.1. Généralités sur les polysaccharides

Les polysaccharides appelés aussi **"polyosides" ou "polyholosides"** sont des polymères formés de plusieurs **"oses"** liés entre eux par des "**liaisons osidiques",** ce sont des macromolécules glucidiques constituées par enchaînement d'un grand nombre de sucres élémentaires d'origine animal ou végétal. Les polyosides les plus répandus sont la cellulose, l'amidon et les algues d'origine végétale, ainsi que la chitine qui est issue de nombreuses espèces animales ou fongiques.

Ces bio polymères constituent une alternative intéressante et captivante dans le cadre du remplacement des polymères issus de la pétrochimie et font déjà l'objet de plusieurs applications industrielles. Ils sont particulièrement utilisés en tant qu'adsorbants en raison de leur structure particulière, leur stabilité chimique, leur réactivité élevée et leur grande affinité sélective vis-à-vis des métaux, résultant de la présence des groupes réactifs chimiques dans leurs chaînes structurales. La figure III.1 représente, respectivement, la structure de polysaccharide en générale (a), et de chitosane (b).



(a) **(b)**

Figure III.1. Structure de Polysaccharide (a), Chitosane (b).

D'autre part, il est bien connu que les polysaccharides, qui sont issus des ressources abondantes, renouvelables et biodégradables, ont une tendance à s'associer, par des interactions physiques et chimiques, avec une grande variété de molécules, élargissant ainsi leur utilisation dans plusieurs domaines. De ce fait, l'adsorption sur les dérivés polysaccharidiques peut être une procédure peu coûteuse et efficace dans la décontamination des eaux polluées, et un outil indispensable pour la protection de l'environnement.

III.A.2.2. Source de la chitine et du chitosane

La chitine est le polysaccharide le plus abondant après la cellulose [43]. Elle est présente principalement dans les coquilles de mollusques, dans les cuticules des insectes et dans les carapaces des crustacés. Associée à des protéines, la chitine contribue à la cohésion des différentes couches qui constituent la coquille des mollusques ou la carapace des arthropodes. Ce polymère se trouve également dans la paroi de la plupart des champignons et dans certaines algues chlorophycées, levures et bactéries. En plus de son rôle dans le maintien de la rigidité de la cellule, elle contribue au contrôle de la pression osmotique.

Chez les insectes la chitine constitue aux environs de 1,5 % du poids frais de l'animal. Chez les micro-organismes le rendement d'extraction peut atteindre plus de 20% du poids sec de la cellule. Les quantités les plus abondantes sont observables chez les crustacés où les carapaces contiennent en moyenne de 5 à 20% de chitine avec des teneurs supérieure à 30, voire 35% dans certaine partie du corps.

En outre, le chitosane est une substance peu répandue dans la nature. Il est présent dans la paroi cellulaire de certains micro-organismes fongiques (champignons zygomycètes) et dans le mycélium de Mucor rouxii, Rhizopus oryzae et Absidia coerulea, et n'est signalé que dans les exosquelettes de certains insectes (par exemple la paroi abdominale des reines de termites). Il n'y a donc pas de source primaire de chitosane exploitable, la production étant assurée par transformation des déchets issus de la pêche et source majeure du chitosane vendu commercialement provient, en effet, de la désacétylation de la chitine [44].

III.A.2.3. Structure du chitosane

Le chitosane est un polysaccharide de structure linéaire, dérivé désacétylé de la chitine. Il est composé d'unités monomériques de D-glucosamine et de N-acétyl- D- glucosamine liées en β (1→4) (voir La figure III.1).

La chitine et le chitosane peuvent être représentés par une structure chimique unique (Figure III.2) qui correspond à des séries de copolymères liés par des liaisons β (1, 4) où l'un ou l'autre des deux groupements $-NH_2$ et $-NH-CO-CH_3$ est présent sur le carbone-2 de chaque unité glycosidique. Ces deux biopolymères se distinguent par le degré d'acétylation (DA). En général le terme chitosane est donné à tout copolymère dont le DA est inférieur à 50 % [45].

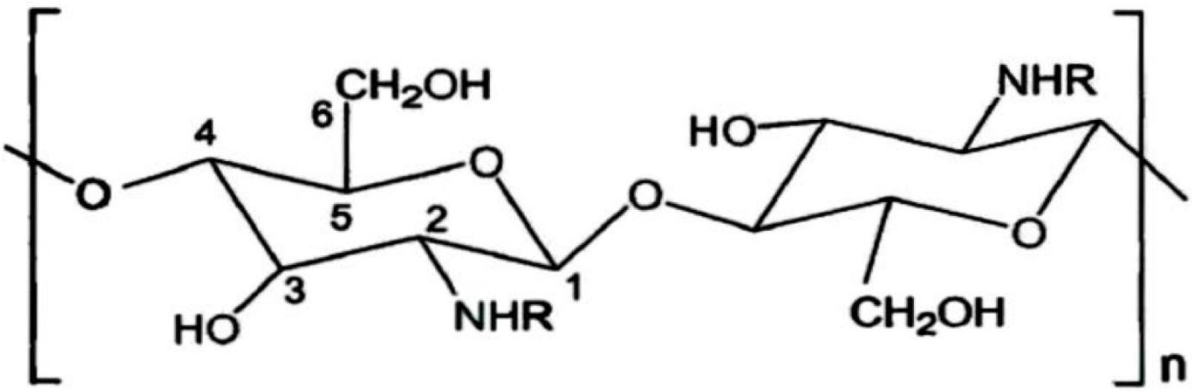


Figure III. 2. Structure chimique de la chitine et du chitosane. R = H ou $COCH_3$.

III.A.2.4. Préparation du chitosane à partir de la chitine

Il se trouve plus rarement dans la nature : il n'est présent que dans la paroi d'une classe particulière de champignons et chez quelques insectes. La chitine est ainsi la source la plus intéressante du chitosane. Le chitosane commercialisé provient essentiellement de la désacétylation alcaline de la chitine.

❖ ***Extraction de la chitine***

Les déchets de l'industrie des crustacés sont une source très importante de chitine. De nombreuses méthodes ont été développées afin de préparer la chitine à partir des exosquelettes. De manière générale, ces méthodes consistent à éliminer les protéines (déprotéinisation), les éléments minéraux (déminéralisation), et la couleur (blanchiment) [46].

❖ ***Production de chitosane***

L'étape la plus délicate reste la désacétylation qui nécessite de substituer suffisamment les groupements acétylé pour aboutir au chitosane, ce qui peut entrainer une réduction excessive de la longueur de chaine du polymère. En jouant sur la durée du traitement alcalin et sur l'élévation de la température, il est donc possible d'obtenir différents chitosane à partir d'une même chitine. Un degré d'acétylation (DA) inferieur à 10% est rarement atteint par un procédé simple [47]. Le rendement de désacétylation et la qualité du chitosane varient selon l'origine de la matière première utilisée (crevettes, crabes, calamars,etc) et de la procédure d'extraction (la température, la durée, la concentration d'alcalin, les traitements préalables pour l'obtention de la chitine, l'atmosphère (air ou azote), la quantité de chitine par rapport à la solution alcaline, la densité de la chitine et la taille des particules). Des conditions trop drastiques conduisent à une dégradation physique du biopolymères (avec une chute importante de la masse moléculaire et/ou une oxydation des extrémités réductrices des chaînes macromoléculaires), alors que des conditions trop douces ne permettent pas une désacétylation suffisante. Ceci permet d'expliquer parfois la difficulté d'obtenir de manière reproductible des produits de composition prédéterminée. La procédure générale pour l'obtention du chitosane à partir de la chitine est résumée dans la figure III. 3

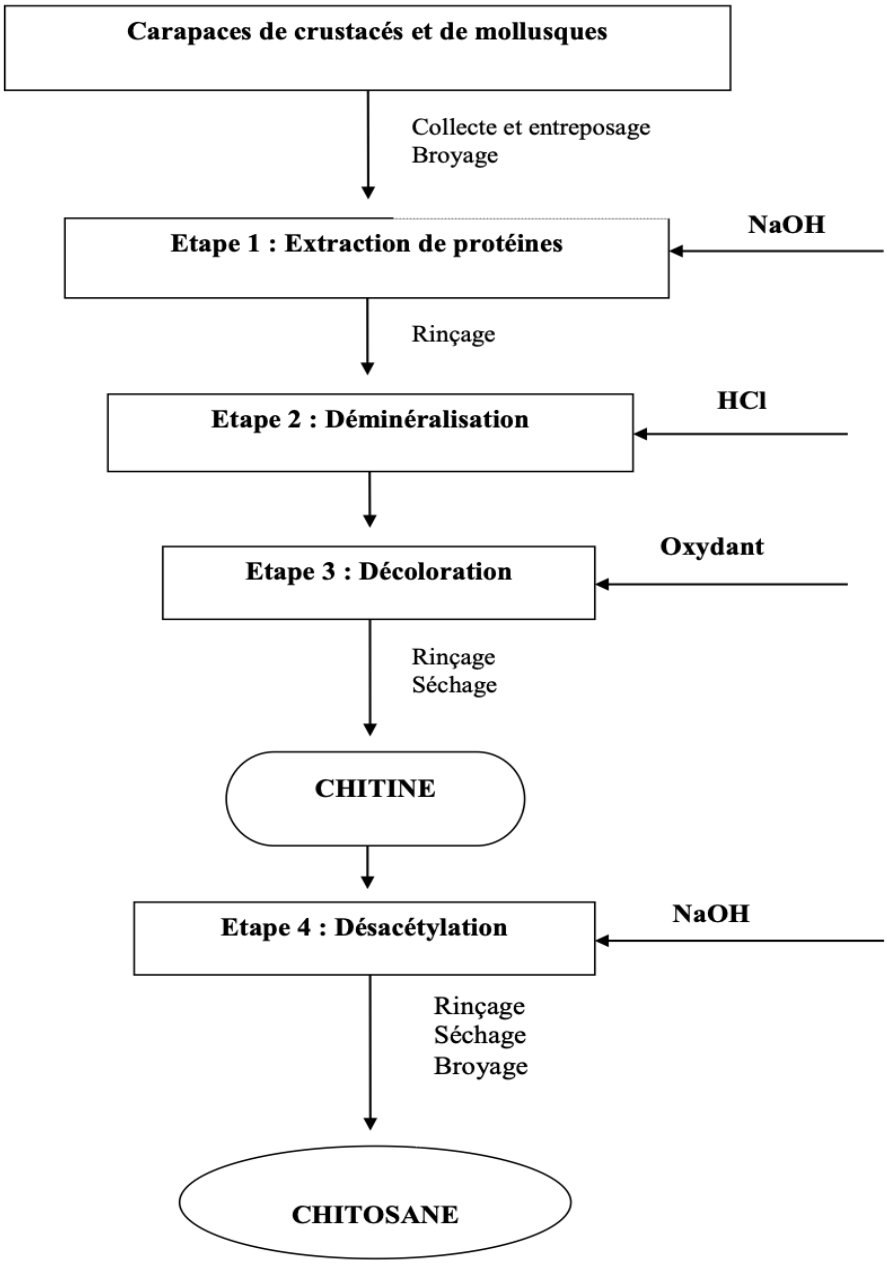


Figure III.3. Méthode de production de la chitine et du chitosane.

III.A.2.5. Propriétés du chitosane

❖ **Degré de Désacétylation (DD)**

Le degré de désacétylation (DD) est l'une des propriétés les plus importantes du chitosane. Il influe, non seulement sur les caractéristiques chimiques et physiques, mais aussi sur la biodégradation et l'activité immunologique du chitosane [48]. Au cours des trente dernières années, beaucoup de méthodes ont été développées pour la détermination du DD, y compris la spectroscopie infrarouge [49], la spectroscopie U-V, la résonance magnétique nucléaire, la

titration colloïdale et la titration potentiométrique [50]. Cependant, la méthode la plus simple reste la spectroscopie IR proposée par Khan et al. [51].

❖ Cristallinité

Le Chitosane est une substance semi-cristalline. Il cristallise dans le système orthorhombique ; deux types de structures sont connus : le chitosane I (sous forme de sel) correspondant à un faible degré de désacétylation DD (60 %). Il est plus désordonné que le chitosane II (forme amine libre) qui possède un fort degré de désacétylation DD (90 %) [52- 54].

❖ Solubilité

Le chitosane est insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines concentrées ou diluées, par contre, soluble dans la plupart des solutions organiques acides [52, 55-57]. L'acide le plus couramment utilisé pour préparer une solution de chitosane est l'acide acétique dilué. En générale, le chitosane est parfaitement soluble à pH 3-4, les groupes aminés du chitosane sont protonés et le polymère chargé positivement devient soluble. En revanche il est relativement stable en milieu acide concentré, même s'il se dégrade après une longue exposition.

La solubilité du chitosane est un paramètre très difficile à contrôler [58] car la valeur de degré de désacétylation DD influence fortement sa solubilité. La distribution des groupes N-acétyle sur la chaîne polymérique peut contrôler aussi la solubilité des solutions données.

❖ Polyélectrolytes en milieu acide

Le chitosane est l'un des rares polyélectrolytes naturels cationiques [57,59]. En milieu acide, il se comporte comme un polycation, a forte densité de charge et dont l'état d'ionisation est décrit par l'équilibre suivant (voir figure III.4).

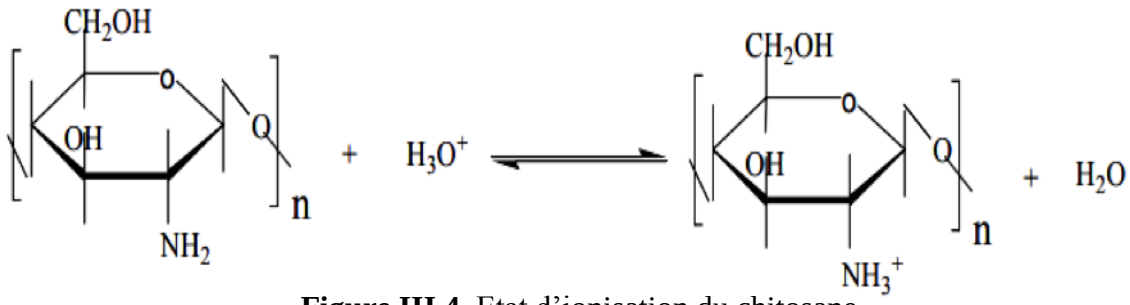


Figure III.4. Etat d'ionisation du chitosane.

Le chitosane est une base faible de pKa compris entre de 6,3-6,7, En général, la valeur du pKa augmente quand le DD diminue [59-61].

- **Viscosité**

La viscosité du chitosane dépend du degré de désacétylation de ce polymère. Plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amines libres, le chitosane est donc plus soluble et par voie de conséquence sa viscosité est plus importante [62]. La viscosité dépend également : de la concentration du polymère (elle augmente avec la concentration), de la température (elle chute lorsque la température augmente) [63], du poids moléculaire (la viscosité intrinsèque augmente en fonction de l'augmentation du poids moléculaire) [64] et enfin du pH (plus il est bas plus la viscosité est élevée). Ce paramètre est déterminé par viscosimètre.

III.A.2.6. Principales applications du chitosane

L'application du chitosane dans les dernières décénnies s'avère trés importantes touchant ainsi plusieurs domaines tels que le potentiel agriculture, biomédical et traitement des eaux. En effet, son application a pour but de toucher l'application biomédicale telle que la fabrication des matéraix chirurgicaux, ainsi son utilsation dans le traitement des eaux par extraction des métaux lourds. Le tableau III.1 ci-dessous résume différentes exploitations du chitosane dans plusieurs domaines

Tableau III.1 : Principales applications du chitosane [58].

Domaine d'exploitation	Applications
Potentiel biomédical	Sutures chirurgicales Implants dentaires Peaux artificielles Reconstructions osseuses
Agriculture	Mécanisme défensive Stimule la croissance des plantes Enrobage (protection) Libération de fertilisants et nutriments
Traitement des eaux	Polymère écologique Pouvoir séquestrant (métaux lourds colorants etc.) Diminution de la turbidité Diminution des odeurs Bactéricides
Alimentaire	Non digestible (diète aux fibres) Hypocholestérolémiant Agent de conservation Stabilisateur Antimicrobien Enrobage protecteur (fruits)
Cosmétique	Crèmes Traitement de l'acné Produits hydratants Formulation de dentifrices Formulation de shampoings
Biopharmaceutique	Lmmunostimulants Antitumoraux Anticoagulants Bactériostatiques Libérations contrôlées (matrices)

III.A.2.7. Applications du chitosane dans le traitement des eaux

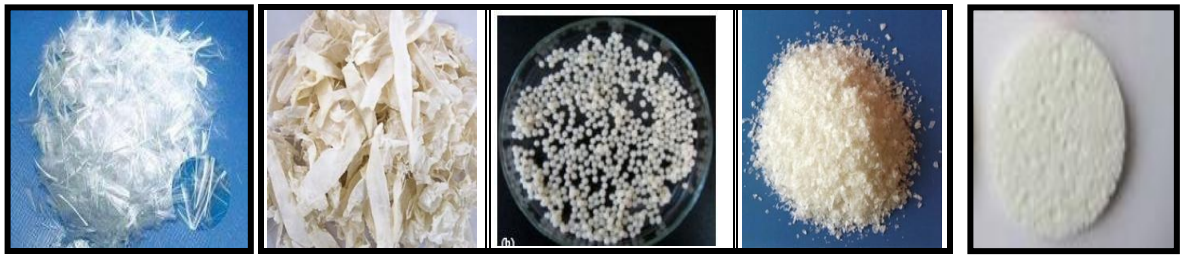
Des réductions de 70 à 98 % de la teneur en MES (matière en suspension, responsable de la turbidité) et de 55 à 80 % la demande chimique en oxygène (DCO) ont été observées pour le traitement des eaux usées en utilisant du chitosane comme floculant. Du fait de leur forte densité de charge, les dérivés de chitine sont capables d'interagir avec les MES, les microorganismes et les ions métalliques. Cette propriété est utilisée pour piéger les composés dangereux, pour les éliminer ou les doser.

Le chitosane est également employé pour recycler les effluents de l'industrie textile en retenant des pigments. Le chitosane peut être utilisé de plusieurs façons, la principale étant comme floculant. Les colloïdes en suspension, les métaux lourds, les colorants des eaux de teintureries ou encore les molécules aromatiques et phénoliques s'agglomèrent avec le chitosane et les flocs sont retenus par filtration. Les flocs de chitosane réduisent de 50 % les MES. Un autre mode d'action consiste à intégrer le chitosane directement dans la composition des membranes de filtration. Actuellement, les techniques d'adsorption utilisant le chitosane et ces dérivés, comme un traitement conventionnel développé pour adsorber les ions mètalliques ainsi que les colorants anioniques en solution aqueuse. L'adsorption des ions métalliques par le chitosane a été intensivement étudiée parce que le chitosane exerce les propriétés bioadhesive pour former les nanoparticules stables avec différents métaux en solution [65].

III.A.2.8. Avantages de l'utilisation des polysaccharides (le chitosane) pour l'adsorption

Le premier défi majeur pour le champ d'adsorption est de sélectionner les types les plus alléchants d'adsorbants à partir d'une très grande réserve de matériaux naturellement disponibles. Les avantages d'utilisation des bio-adsorbants tels que le chitosane c'est la possibilité de faire des modifications chimiques, la facilité d'utilisation à l'échelle laboratoire, la mise en forme variée, la biodégradabilité, la biocompatibilité et l'utilisation à plusieurs intervalles de pH.

Le chitosane est versatile, et peut être facilement conditionné pour préparer des produits de différentes formes, telles que : poudre, fil, membrane, film, nanoparticule, billes, fibres et des fibres creuses, granulaire, résine, flocon, éponge, etc. La figure III.5 présente quelques formes de chitosane couramment utilisés.



a) Fibres b) Flakes c) Billes microsphère d) Poudre e) Éponge

Figure III.5. Quelques formes d'adsorbants préparés à base de chitosane.

Le chitosane a une grande capacité de chélation des ions métalliques comparée aux autres polymères naturels ; cette propriété dépend de leur état physique et de leur aspect chimique. Comparé aux adsorbants conventionnels, fréquemment utilisés pour la dépollution, tels que les carbones activés commerciaux et les résines échangeuses d'ions synthétiques, l'adsorption à l'aide de matériaux à base de polysaccharides offre plusieurs avantages, mais comprend aussi des inconvénients, résumés dans le tableau III.2.

Néanmoins, comparant le chitosane à un polysaccharide qui est l'alginate très fréquemment utilisé, ce chitosane la possède des capacités de fixation plus performantes du fait de la richesse de sa structure en fonctions amines qui permettent de former des complexes avec la plupart des métaux toxiques. Le pourcentage élevé d'azote, sous forme de sites d'amines qui constituent les principaux groupes réactifs vis-à-vis des ions métalliques et qui sont responsables des liaisonspar des mécanismes de chélation.

Toutefois, le chitosane a démontré une grande utilité et un potentiel étendu en tant que biomatériau pour de nombreuses applications biomédicales, agroalimentaires et en tant qu'adsorbant efficace pour le traitement des solutions contaminées par des effluents toxiques.

Tableau III.2 : Avantages et inconvénients de l'utilisation des matériaux à base de chitosane comme bio-adsorbant pour l'élimination de colorants et de métaux à partir de solutions aqueuses.

Advantages	Désavantages
- Bio polymère hydrophile à faible coût - Matériel très abondant et largement disponible dans de nombreux pays - Ressource renouvelable - Polysaccharide cationique (en milieu acide) - Matériau respectueux de l'environnement et acceptable du point de vue public - Extrêmement rentable - Capacité de liaison remarquable vis-à-vis d'une large gamme de polluants - Cinétique rapide - Sélective pour certain polluant - Bio-adsorbant polyvalent	- Variabilité des caractéristiques du polymère - Performance dépendant de l'origine et du traitement du polymère, ainsi que de son degré de N-acétylation - Adsorbant non poreux, une modification se révèle nécessaire pour l'amélioration de la porosité. - Nécessité d'une dérivation chimique pour améliorer sa performance - Non efficacité pour les colorants cationiques et certains types de métaux (sauf après modification) - Sensibilité au pH - Limitation d'utilisation dans les colonnes de sorption (limites hydrodynamiques et encrassement des colonnes)

Cependant, la modification chimique, physique ou physico-chimique, est l'une des solutions la plus efficace pour améliorer les caractéristiques de ce type d'adsorbants et diminuer leurs inconvénients lors d'une utilisation à l'échelle laboratoire ou une extrapolation à l'échelle réelle industrielle.

❖ ***Intérêt de la fonctionnalisation***

Il est parfaitement connu que les polysaccharides qui sont des ressources renouvelables et biodégradables ; ils ont une capacité à s'associer, par des interactions chimiques et physiques. Ainsi, l'adsorption sur les dérivés polysaccharides peut être une procédure peu coûteuse et de choix dans la décontamination de l'eau, c'est aussi un outil efficace pour la protection de l'environnement [66] ; Ces molécules deviennent encore plus performantes une

fois associées à d'autres composés minutieusement choisis ; leurs propriétés structurelles peuvent être améliorées en vue des applications désirées pour l'extraction et la séparation des composés.

Il existe plusieurs termes utilisés dans le domaine de la modification des matériaux, tels que : greffage, réticulation et polymérisation et où il est important de faire la distinction.

❖ ***Polymérisation - Greffage et réticulation***

Le "greffage" est l'ajout des nouveaux groupements fonctionnels dans la structure du polysaccharide qui est devenue un moyen fréquent pour modifier les propriétés structurelles des matériaux parents en vue d'améliorer leur capacité d'adsorption et leur sélectivité vis-à-vis du métal bien précis.

Il existe une différence entre **la fonctionnalisation (le greffage)** et la copolymérisation ; la fonctionnalisation des polymères est un procédé d'introduction de nouveaux groupes chimiques dans la structure du polymère dans le but de créer un produit avec de nouvelles propriétés spécifiques, tandis que la copolymérisation (ou le greffage des polymères) est la formation d'un copolymère issu de la copolymérisation d'au moins deux types de monomères, chimiquement différents, appelés Co-monomères. Il est donc formé d'au moins deux motifs de répétition et le terme copolymère s'oppose à homopolymère. L'intérêt de la formation des copolymères se trouve dans leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques qui sont intermédiaires avec celles obtenues par les homopolymères correspondants.

La **réticulation** conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel, par voie chimique ou physique. Des liaisons entre les chaînes macromoléculaires sont créées. La réticulation correspond à l'établissement de liaisons covalentes entre chaînes linéaires. La réticulation chimique donne des résultats importants en termes de stabilité à des hautes températures, pH et force ionique. Cependant des études ont montré, qu'après la procédure de réticulation, la capacité de sorption des métaux d'un adsorbant peut diminuer avec l'augmentation de l'étendue de la réticulation, due à la perte de certains sites de liaison de métal par réaction de réticulation.

Certains chercheurs comme **Ngah et al.** [67] ont également rapporté que l'amélioration de la capacité de sorption après réticulation est due à l'introduction de nouveaux groupes fonctionnels dans la chaîne de chitosane. Par conséquent, la sorption des métaux dépend également des groupes fonctionnels dans l'agent de réticulation contenant d'autres groupes fonctionnels que ceux impliqués dans la réticulation [68].La réticulation dépend également de

la procédure utilisée **[**69].

L'interaction réticulation chitosane-glutaraldéhyde dans un système homogène a été largement étudiée [70], le glutaraldéhyde a été utilisé par plusieurs groupes de recherche pour la récupération du cadmium sur des billes de chitosane**)** [71].

Pour le greffage, d'autres chercheurs**,** ont montré que le greffage de chitosane par divers groupements fonctionnels est un moyen courant pour améliorer les propriétés d'adsorption, la sélectivité du métal cible ainsi que les propriétés de chélation ou de complexation [72].

Toutefois le chitosane et sa modification chimique est utilisée comme un outil pour atteindre l'un des deux objectifs suivants :

- Améliorer les propriétés existantes, par exemple : amélioration de la résistance du gel ionique par réticulation covalente supplémentaire, amélioration de la biodégradation, amélioration des propriétés d'adsorption et la sélectivité pour chaque métal.
- Introduire des propriétés complètement nouvelles n'existant pas dans le chitosane parent non modifié.

❖ ***Apports attendus lors d'une modification***

Généralement, les propriétés d'adsorption dépendent de la nature physique et chimique du polysaccharide mais résultent aussi du degré d'activation et de la modification chimique du produit. En fait, souvent une modification du matériau parent est nécessaire puisque la forme naturelle n'est pas toujours adaptée pour une utilisation pratique en raison de sa résistance mécanique relativement faible et sa solubilité dans certains milieux acides ; elle n'est pas Sélective pour un certain nombre de métaux lourds et souvent n'est pas stable en milieu acide (exemple de protonation de groupements amines du chitosane).

Généralement, la modification chimique d'un produit suppose l'apport de nouvelles caractéristiques à la texture du matériau et l'élargissement de la plage de ses applications et de son intérêt. Dans notre cas, l'étude de la fonctionnalisation du chitosane doit répondre à différents objectifs :

1. Nette amélioration visuelle de la capacité d'adsorption par rapport aux matériaux de base
2. Augmentation de la plage de pH pour l'application des matériaux.
3. Renforcement de la stabilité.
4. Augmentation des capacités de fixation.
5. Amélioration de la sélectivité de fixation.

❖ ***Fonctionnalisation par l'ajout des fonctions amines***

L'ajout des fonctions amines est un moyen efficace pour améliorer les propriétés d'adsorption et les propriétés structurelles du chitosane ; ces fonctions sont des fonctions sélectives, responsables de la fixation de la plupart des métaux lourds.

Au cours des dernières années, de nombreuses études ont montré l'intérêt du chitosane greffé par des acides aminés pour l'élimination des polluants présents dans l'eau et les eaux usées [50-53/73-76]. Ce choix de molécules greffées confère au substrat de chitosane de nouvelles propriétés résultant de la nature de l'acide aminé greffé. Par conséquent, le chitosane greffé aux acides aminés peut être conçu pour le piégeage de divers polluants spécifiques, avec une bonne capacité d'adsorption et une sélectivité accrue en adsorption [75,76].

L'augmentation du pourcentage d'azote dans la structure du polysaccharide garantit, dans la plupart des cas, de meilleurs résultats comparés au chitosane non modifié. **Fujiwara etal.** [52/76] ont utilisé le chitosane réticulé et modifié par la lysine ; d'autres modifications du chitosane ont été faites avec une série d'acides aminés par **Hiroshi Ishii et al.** [73] et **Ramesh et al.** [76] qui ont réussi à modifier le chitosane par la glycine.

III.A.3. Conclusion

Dans ce chapitre-là, nous avons exposé les différentes caractéristiques des polysaccharides ainsi que leurs propriétés intrinsèques. Nous avons aussi examiné les progrès réalisés dans la modification des polysaccharides, leurs usages et leurs spécifications ont été pris avec des détails approfondis et nous avons mis en évidence l'état de l'art tel que cela a été rapporté dans la littérature dans ce domaine. Ainsi, nous avons pu relever plusieurs travaux sur l'utilisation du chitosane et ses formes dérivées dans le traitement des effluents métalliques ; par contre, aucune des équipes ont étudiées les formes modifiées du chitosane avec l'asphaltènes dans le traitement des eaux usées.

De ce fait, notre objectif a été de fonctionnaliser ce dernier, par des protocoles simples, en vue de modifier son caractère et tester son affinité vis-à-vis des métaux lourds. La prochaine partie sera consacrée au choix des éléments traités et à la sélection du procédé de traitement.

Reference

[1] U.I. Gaya, E otene and A.H. Abdullah, *Adsorption of aqueous Cd(II) and Pb(II) on activated carbon nanopores prepared by chemical activation of doum palm shell*, Gaya et al. SpringerPlus 4 (**2015**) 458-476.

[2] T. Bohli, I. Villaescusa, A. Ouederni, Comparative Study of Bivalent Cationic Metals Adsorption Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) on Olive Stones Chemically Activated Carbon. J Chem Eng Process Technol 4 (**2013**)158.

[3] J.A. Abudaia, M. Sulyman, K. Yand et al., Adsorption of Pb(II) and Cu(II) from Aqueous Solution onto Activated Carbon Prepared from Dates Stones, International journal science and development, 4(**2013**)191-195.

[4] K. Zhang, W. Cheung and M. Valix, Roles of physical and chemical properties of activated carbon in the adsorption of lead ions, Chemosphere 60 (**2005**) 1129–1140.

[5] K. Pawluk, J. Fronczyk, K. Garbulewski, Removal of Dissolved Metals from Road Runoff Using Zeolite PRBs, Chemical Engineering transactions 32 (**2013**) 331-336.

[6] M. Balintova, M. Holub, E. Singovszka, Study of iron, copper and zinc removal from acidic solutions by sorption, Chemical Engineering Transactions 28 **(2012)**175-180.

[7] K.J. Fronczy, K. Pawluk and K. Garbulewski, Multilayer PRBs- effective technology for protection of groundwater environment in traffic infrastructure, Chemical Engineering Transactions 28 **(2012)**67-72.

[8] M. Wyszkowski and M. Radziemska, the effect of chromium(III) and chromium(VI) on the yield and content of nitrogen compounds in plants. J. Toxicol. Environ. Heal. Part A, 73(17), **(2010)** 1274-1282.

[9] K.B. Payne and T.M. Abdel-Fattah, Adsorption of Divalent Lead Ions by Zeolites and Activated Carbon: Effects of pH, Temperature, and Ionic Strength, Journal of Environmental Science Health A 39 **(2004)** 2275–2291.

[10] G. Crini, recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, Prog. Polym. Sci. 30 **(2005)** 38–70.

[11] A.H. Sulaymon, A.A. Mohammed and T.J. Al-Musawi, Competitive biosorption of lead, cadmium, copper, and arsenic ions using algae, Environ Sci Pollut Res 20 **(2013)**, 3011–3023.

[12] P. Kaewsarn, Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine algae Padina sp. Biosorption of Chemosphere, 47 **(2002)**1081-1085.

[13] I. Shamshad, S. Khan, M. Waqas, N. Ahmad, K. Khan, Removal and bioaccumulation of heavy metals from aqueous solutions using freshwater algae, Water Sci Technol. 71(1), **(2015)** 38-44.

[14] G. Bayramoğlu, I. Tuzun, G. Celik et al., Biosorption of mercury(II), cadmium(II) and lead(II) ions from aqueous system by microalgae Chlamydomonas reinhardtii immobilized in alginate beads, Int, J, Miner. Process. 81**(2006)** 35-43.

[15] P.X. Sheng, Y.-P. Ting, J.P. Chen and L. Hong, Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms, J. Collod. Inter. Sci., 275 **(2004)** 131–141.

[16] B. Benguella, H. Benaissa, Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies, Water Res 36(10), **(2002)** 2463-2474.

[17] J. Synowiecki, N.A. Al-Khateeb. Production, properties, and some new applications of chitin and its derivatives. Critical Rev Food Sci Nutr 43 **(2003)** 145–171.

[18] M.N.V. Ravi Kumar. A review of chitin and chitosan applications. React Funct Polym 46 **(2000)**1–27.

[19] S.E. Bailey, T.J. Olin, R.M. Bricka, D.D. Adrian. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. Water Res 33 **(1999)** 2469–2479.

[20] G.L. Rorrer, T.-Y. Hsien, J.D. Way, Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from waste water. Ind. Eng. Chem. Res. 32 **(1993)** 2170–2178.

[21] W.S. Wan Ngah, C.S. Endud, R. Mayanar, Removal of copper (II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. Reac. Func. Polym. 50 **(2002)** 181–190.

[22] D.G. Liu, Z.H. Li, Y. Zhu, Z.X. Li and R. Kumar, Recycled chitosan nanofibril as an effective Cu(II), Pb(II) and Cd(II) ionic chelating agent: Adsorption and desorption performance. Carbohydrate Polymers, 111 **(2014)** 469-476.

[23] S. Babel, T.A. Kurniawan. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. J Hazardous Mat B97 **(2003)** 219–43.

[24] A.J. Varma, S.V. Deshpande and J.F. Kennedy, Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. Carbohydr Polym 55 **(2004)** 77–93.

[25] T. Gotoh, K. Matsushim et al., Preparation of alginate–chitosan hybrid gel beads and adsorption of divalent metal ions/Chemosphere 55 **(2004)** 135–140.

[26] K.C. Justi, V.T. Favere, M.C.M. Laranjeria, A. Neves and R.A. Peratla, Kinetics and equilibrium adsorption of Cu(II), Cd(II), and Ni(II) ions by chitosan functionalized with 2[- bis-(pyridylmethyl)aminomethyl]-4-methyl-6 formylphenol, Journal of Colloid and Interface Science, 291(2), **(2005)** 369–374.

[27] E. Guibal, C. Milot, J. Roussy, Molybdate sorption by crosslinked chitosan beads: dynamic studies. Wat Environ Res 71 **(1999)**10–17.

[28] E. Guibal, Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review, Sep. Purif. Technol. 38 **(2004)** 43–74.

[29] A. Bhatnagar, M. Sillanpaa, Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater--a short review, Adv. Colloid Interface Sci. 152 **(2009)** 26-38.

[30] S.W. Won, P. Kotte, W. Wei, A. Lim, Y.-S. Yun, Biosorbents for recovery of precious metals, Bioresour. Technol. 160 **(2014)** 203–212.

[31] S. Cataldo, N. Muratore et al., Enhancement of adsorption ability of calcium alginate gel beads towards Pd (II) ion. A kinetic and equilibrium study on hybrid Laponite and Montmorillonite–alginate gel beads, applied Clay Science 118 **(2015)** 162-170.

[32] A.V. Pestov, Y.O. Privar, A.Y. Ustinov, A.V. Voit, Y.A. Azarova, A.V. Mekhaev, S.Y. Bratskaya, Effect of polymer backbone chemical structure on metal ions binding by imidazolylmethyl derivatives, Chem. Eng. J. 283 **(2016)** 323–329.

[33] E. Piron, M. Accominotti, A. Domard, Interaction between Chitosan and Uranyl Ions. Role of Physical and Physicochemical Parameters on the Kinetics of Sorption, Langmuir 13(6) **(1997)** 1653–1658.

[34] R. Schmuhl, H.M. Krieg, K. Keizer, Adsorption of Cu (II) and Cr (VI) ions by chitosan: kinetics and equilibrium studies, Water SA 27**(2001)** 1-7.

[35] T. Wang, M. Turhan, S. Gunasekaran, Selected properties of pH-sensitive, biodegradable chitosan–poly(vinyl alcohol) hydrogel, Polym. Int. 53 **(2004)** 911–918.

[36] L.M. Macedo, Y.-S. Ho, Biosorption of Cadmium Using the Fungus Aspergillus niger. by Barros, Brazilian J. Chem. Eng., 22 **(2005)** 319–322.

[37] A. Burke, E. Yilmaz, N. Hasirci, O. Yilmaz, Iron(III) ion removal from solution through adsorption onto chitosan, J. Appl. Polym. Sci. 84 **(2001)** 1185–1192.

[38] L. Dambies, T. Vincent, E. Guibal, Treatment of arseniccontaining solutions using chitosan derivative: uptake mechanism and sorption performances. Water Res 36 **(2002)**, 3699–710.

[39] E. Guibal, N.V. Offenberg Sweeney, T. Vincent, J.M. Tobin, Sulfur derivatives of chitosan for palladium sorption. React Funct Polym 50 **(2002)** 149–163.

[40] M.L. Arrascue, H.M. Garcia, O. Horna, E. Guibal. Gold sorption on chitosan derivatives. Hydrometallurgy 71 **(2003)**191–200.

[41] T.C. Yang, R.R. Zall, Absorption of metals by natural polymers generated from seafood processing wastes. Ind Eng Chem Prod Res Dev 23 **(1984)** 168-172.

[42] S.T. Lee, F.L. Mi, Y.J. Shen, S.S. Shyu, Études d'équilibre et cinétiques de l'absorption d'ions de cuivre(II) par la résine chélatante de chitosane-tripolyphosphate. Polymère 42 **(2001)** 1879-1892.

[43] Grégorio Crini, Pierre-Marie Badot, Éric Guibal, « Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application », presses universitaires de Franche-Comté ,**2009**.

[44] Crini G, Badot P.M, Morin-Crini N, Traitement des eaux par du chitosane : intérêts, méthodes et perspectives, re126, 2, **(2009)**.

[45] Rauch F, Dornish M (2006) Chitosan in: An introduction to biomaterials. Guelcher SA, Hollinger JO, eds. CRC press 14:249.

[46] AbdulhadiAljawish. « Fonctionnalisation enzymatique du chitosane par des composés phénoliques : évaluation des propriétés biologiques et physicochimiques de ces nouveaux bio polymères ».Thèse de doctorat. Université de Lorraine. **2013.**

[47] Shahidi F; Abuzaytoun R. **(2005)**.« Chitin, chitosane and co-products: chemistry, production, applications and healtheffects ».Adv. Foonutr.Res,49: 93-135.

[48] C. Chatelet. O.Damour, and A. Domard. Influence of the degree of acetylation on some Biological properties of chitosan Films. Biomater, 22. **(2001)**:261-268.

[49] B. Acharya. Vishu Kumar, R. Lalitha. Gowda and Rudrapatnam N. Tharanathan: Nonspecific depolymerization of chitosane by pronase and characterization of the resultant products. Eur. J. Biochem. 271 **(2004)**: 713-723.

[50] Xuan Jiang, Lirong Chen, WeiZhong: A new linear potentiometric titration method forthe determination of deacetylation degree of chitosane. Carbohydrate Polymers 54 **(2003)**: 457-463.

[51] T. Khan, A, Peh, K. K., &C'ing. Mechanical bioadhesive strength and biological

evaluation of chitosan films for wound dressing. Journal of Pharmaceutical and Pharmaceutical Science, 3(3), H. S. **(2000)**: 3003–3371.

[52] Kurita K – Chitin and chitosan: functional biopolymers from marine crustaceans. Marine Biotechnology, 8, (2006): 203-226

[53] SM. Hudson; DW. Jenkins. Chitin and chitosan in: EPST.Mark HF; ed. New York: Wiley.**(2003)**: 569.

[54] G.Jak.winterowdand.A. Paul.Sandford, chitin and chitosane, etited by Alistair.M.Stephen.food polysaccharides and their application. EditionMarcel. Dekker. Newyork. **1995**.

[55] BlackwellJ **(1973)** chitin In: Biopolymers. Walton AG, Blackwell J, eds. New York: Academic Press 474.

[56] G.A.F. Roberts. Structure of chitin and chitosan. In: Chitin chemistry, edited by G.A.F. Roberts, Mac Millan Press, Houndmills. **(1992)**:1-53.

[57] PR. Austin. Chitin solvents and solubility parameters in: Chitin andchitosaneand related enzymes. ZikakisJP, ed. Orlando: Academic Press .1984.227.

[58] Rinaudo M. Chitin and chitosane: properties and applications. Progress in Polymer Sciences.31 **(2006)**:603-632.

[59] PA. Sandford. Chitosan: commercial uses and potentials in: chitin and chitosan. Sources; chemistry; biochemistry; physical properties and applications. SKjala-Braek G; Anthonsen T; Sandford PA; eds. London New York: Elsevier .**1989**.51.

[60] P. Sorlier, A. Denuziére, C .Viton, A.Relation of between the degree of acetylation and the electrostatic properties of chitin and chitosan, Domard. Biomacromolecules 2 **(2001)**.765.

[61] NO HK; SP.Meyers. Preparation of chitin and chitosan in: chitin handbook. RAA. Muzzarelli; MG. Peter; eds. Grottammare: AtecEdizioni .**1997**.475.

[62] W. Wang, et D. Xu., Viscosity and flow properties of concentrated solutions of chitosan with different degree of deacetylation, Int. J. Biol. Macromol, 16 (3) .**(1994)**:49-152.

[63] R. H .Chen. Et M. L. Tsaih. Effect of temperatures on the intrinsic viscosity and conformation of chitosan in dilute HC1 solution. Int. J. Biol. Macromol, 23. **(1998)**:135- 141.

[64] G.Berth, H. Dautzenberg et M.G. Peter. Physico- chernical characterization chitosans varrying in degree of acetylation. Carbohydrate Polymers, 36 **(1998)**:205-218.
[65] Peter M G, Applications and environmental aspects of chitin and chitosan, J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 32 **(1995)**:629.

[66] B.A. Bolto, Soluble polymers in water purification. Prog Polym Sci 20 **(1995)** 987–1041.

[67] W.S.W. Ngah, C.S. Endud, R. Mayanar, Removal of copper (II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. React. Funct. Polym 50 **(2002)** 181–190.

[68] P. Miretzky & A.F. Cirelli, Cr (VI) and Cr (III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review. Journal of Hazardous Materials, 180 **(2010)** 1– 19.

[69] E. Guibal, E. Touraud & J. Roussy, Chitosan Interactions with Metal Ions and Dyes: Dissolved-state vs. Solid-state Application J. World J Microbiol Biotechnol 21 **(2005)** 913- 920.

[70] O.A.Jr. Monteiro, C. Airoldi, Some Thermodynamic Data on Copper-Chitin and Copper- Chitosan Biopolymer Interactions, J Colloid Interface Sci., 212(2) **(1999)** 212-219.

[71] G.L. Rorrer, T.Y. Hsien, J.D. Way, Synthesis of porousmagnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from wastewater. Ind. Eng. Chem. Res. 32 (9) **(1993)** 2170–2178.

[72] R. Jayakumar, M. Prabaharan, R.L. Reis, J.F. Mano, Graft copolymerized chitosan—present status and applications, Carbohydr. Polym. 62(2), **(2005)**142-158.

[73] I. Hiroshi, T. Mitani et al., Synthesis of chitosan-amino acid conjugates and their use in heavy metal uptake, Int. J. Biol. Macromol1,17 (1) **(1995)** 21-30.

[74] M. Ruiz, A. Sastre, E. Guibal, Pd and Pt recovery using chitosan gel beads. II. Influence of chemical modifications on sorption properties. Sep. Sci. Technol. 37**(2002)** 2385–2403.

[75] K. Fujiwara, A. Ramesh, T. Maki, H. Hasegawa et al., Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin Journal of Hazardous Materials 146 **(2007)** 39–50.

[76] P. Ramesh, A. Subbiahpandi, P. Thirumurugan, P.T. Perumal & M.N. Ponnuswamy, 3-[4-(2,4-Dichlorophenyl)-3,5-dicyano-6-methoxypyridin-2-yl]indole, Acta Cryst. **(2008)**. Acta Cryst. E64, o1892-1892o.

Partie B.

Bibliographie sur les métaux étudiés (Cu(II), Zn(II) et Mn(II))

III.B.1. Introduction

Le terme **"métal lourd"** définit toute substance métallique ayant un poids atomique compris entre 63,5 et 200,6 et une densité supérieure à 5,0 [1].

Ces métaux sont des composants naturels de la croûte terrestre qui peuvent entrer dans la source d'eau sous forme de déchets industriels ou même par pluie acide dégradant les sols et libérant des métaux lourds dans les rivières, les lacs et les eaux souterraines [2].

En effet, l'accroissement significative de l'utilisation des métaux lourds dans différentes applications industrielles, ainsi que l'évacuation des eaux usées industrielles non traitées vers l'environnement ont entraîné une pollution accrue des divers milieux aquatiques par des métaux [3], vue que leur présence dans l'environnement, en particulier dans l'eau, a posé de sérieux problèmes due à caractère toxique et non biodégradable.

Ces métaux lourds ne peuvent pas être dégradés ou détruits, mais tendent à se bio-accumuler et donc provoquer une augmentation de leur concentration dans les organismes biologiques dans le temps ; ils pénètrent dans nos organismes par l'intermédiaire de la nourriture, de l'eau potable et de l'air ; Certains métaux lourds (le cuivre, le fer, le manganèse, le sélénium et le zinc) sont essentiels pour maintenir le métabolisme du corps humain. Cependant, à des concentrations plus élevées, ils peuvent mener à un empoisonnement [4].

De ce faite-là, il est devenu nécessaire de développer des technologies qui peuvent éliminer ces polluants toxiques, présents dans les eaux usées, par des adsorbants à base de produits synthétiques ou naturels. Plusieurs chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine naturelle avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds, parmi ces matériaux, le chitosane qui a fait l'objet de diverses études et a fait aussi preuve de grandes capacités dans le domaine de l'adsorption, ce polysaccharide-là dont a fait exemple engendrera le centre d'intérêt de cette recherche.

- En premier lieu, nous essayerons de justifier le choix des métaux lourds traités au cours de cette étude, et nous rappellerons les normes nationales et internationales liées à la présence de ces métaux dans l'environnement, ainsi que l'importance de la récupération, la réutilisation et la valorisation de ces éléments.

- Nous donnerons un aperçu sur les dangers provoqués sur l'homme et l'environnement, ainsi qu'un rappel de certaines considérations sur les métaux lourds et leurs caractéristiques générales.

- Nous présenterons les procédés utilisés dans le traitement des solutions aqueuses contaminées par des polluants métalliques et les eaux usées industrielles, afin de sélectionner et examiner l'efficacité économique de chaque procédé utilisé.

III.B.2. Différence entre la pollution et la contamination

Il est important de donner une définition précise des termes **« pollution»** et « **Contamination »** qui sont utilisées tour à tour et d'une manière excessive d'où la nécessité d'apporter une clarification afin d'éviter toute confusion.

- Le terme **"pollution"** doit être réservé à une contamination qui engendre une perturbation du milieu ou de l'usage normal qu'on fait habituellement.

- Le terme "contamination" doit qualifier un apport d'éléments, issu de l'extérieur du site, engendrant une élévation de sa teneur initiale, sans indication sur leur conséquences sur le comportement des organismes vivants présents sur ou à proximité du site.

III.B.3. Choix des métaux et intérêt

De nombreux métaux lourds toxiques ont été déversés dans l'environnement sous forme de déchets industriels et d'eaux usées causant une grave pollution touchant plusieurs sites très importants tels que le sol, l'eau et l'air, entrainant par conséquent de graves effets néfastes sur la santé humaine.

Les métaux Cu (II), Mn (II) et Zn (II), sélectionnés dans cette étude, sont des métaux qui tendent à s'accumuler dans les organismes, causant plusieurs dommages, de nombreuses maladies et troubles, lorsqu'ils se trouvent naturellement dans les écosystèmes ou en raison

de ressource anthropiques avec de grandes concentrations [5,6].

Ces constituants métalliques choisis sont les principaux constituants des déchets industriels et des eaux usées au niveau national et international se trouvant aussi sur d'autres éléments comme indiqué dans le tableau III.3.

Tableau III.3. Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [7].

Utilisation	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu,Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu,
Biocides (pesticides, herbicides)	As, Hg, Pb, Cu, Zn, Mn, Sn,
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn,
Verre	As, Zn, Sn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Mn, Sn, Ni, Cu
Matières plastiques Cd, Sn, Pb	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd
Raffinerie	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn

En effet, Les niveaux croissants de ces éléments toxiques rejetés dans l'environnement ont reçu une attention considérable en raison des effets néfastes sur les eaux réceptrices à la suite d'activités industrielles. Ils peuvent constituer une grave menace pour l'environnement s'ils ne respectent pas les normes de rejet mondial.

Néanmoins, ces éléments, à part leurs effets néfastes, présentent un grand intérêt lié à leur large utilisation dans plusieurs domaines industriels ; nous citons comme exemple :

- ***Le cuivre*** est une ressource naturelle très utilisée dans divers domaine comme par exemple dans l'électricité, l'électronique, la communications téléphoniques (réseaux câblés, micro-processeurs, batteries), dans la construction (tuyauterie , couverture), dans l'architecture, les transports (composants électromécaniques, refroidisseurs d'huile,

réservoirs, hélices),des produits d'équipement (plateformes pétrolières) et de consommation (ustensiles de cuisine) chez l'homme ainsi à des concentrations faible, l'ion Cu^{2+} se révèle un nutriment essentiel au développement de organismes chez l'homme, où on le trouve très largement distribué dans les différents tissus, surtout dans le foie, les muscles et les os. Son rôle biologique provient de sa présence comme divers pigments.

- ***Le manganèse*** est un composé très commun que l'on peut trouver partout sur terre. Le manganèse est nécessaire à l'homme pour survivre vue que si on ne prend pas la dose quotidienne recommandée, notre état de santé se détériore. La consommation de manganèse chez l'homme se fait essentiellement par la nourriture, telle que les épinards, le thé et les herbes. Après avoir été absorbé dans le corps humain, le manganèse est transporté par le sang jusqu'au foie, aux reins, au pancréas, et aux glandes endocrines.

- ***Le zinc*** est une substance très commune qui est présente naturellement. Beaucoup d'aliments contiennent du zinc. L'eau potable contient aussi une certaine quantité de zinc, qui peut être plus élevé lorsque l'eau est stockée dans des réservoirs en métal. Le niveau de zinc dans l'eau peut atteindre des niveaux qui peuvent causer des problèmes de santé à cause des rejets industriels et des lieux de déchets toxiques. Aussi, il est un élément qui est essentiel pour la santé de l'homme. Lorsqu'on absorbe trop peu de zinc on peut alors avoir une perte de l'appétit, une diminution des sensations de goût et d'odeur, les blessures cicatrisent lentement et on peut avoir des plaies. Les carences en zinc peuvent aussi provoquer des problèmes lors des naissances. Ainsi on le trouve dans les industries pharmaceutiques comme par exemple son association avec l'acide ascorbique (Vit C) sous formes des médicaments contre le Covid-19, le rhume ou les grippes saisonnière ainsi qu'un remontant humblement remarquable contre les courbatures.

III.B.4. Réglementation de la présence des métaux dans l'environnement

A une certaine concentration, sous une certaine forme chimique et en dépassant un certain seuil, la toxicité des métaux lourds devient préoccupante. Elle a été largement étudiée et traitée dans plusieurs travaux de recherche avec le rêve de se débarrasser de cette source de pollution dans les différents rejets (zéro pollution) et d'atteindre le taux de récupération idéal. Cette matière première brute, importante pour plusieurs domaines, possède le pouvoir de s'accumuler dans certains organes du corps humain et de provoquer de graves problèmes, à cause sa non- dégradabilité et sa toxicité même à faibles concentrations. Il est donc nécessaire d'éliminer les ions métalliques existant dans les solutions aqueuses, les eaux usées, les effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes nationales et internationales.

Selon le classement des niveaux maximal de contaminants dans les eaux (Maximum Contaminant Level ; MCL) établi par l'USEPA (United States Environmental Protection Agency) pour les métaux lourds les plus dangereux d'après S. Babel, T.A. Kurniawan, et M.A. Baraket et al., [8,9], on note que :

- La valeur MCL établie Pour le cuivre, elle est de 0,25 mg/L ; le dépassement de cette valeur engendre des dommages au foie, la maladie de Wilson et l'insomnie [8].
- La valeur MCL établie pour le zinc est de 0,8 mg/L [9]. Cet élément est reconnu pour son effet néfaste sur l'environnement où il s'accumule dans toute la chaine alimentaire, ce qui représente une grave menace pour la santé humaine et une source potentielle d'ions de métaux lourds dans les eaux usées.

D'autre part, Selon l'Agence américaine de protection de l'environnement (EPA), l'Agence pour les substances toxiques et le registre des maladies (ATSDR) et l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), les concentrations maximales acceptables recommandées, en 1996 et mises à jour en 2006 concernant la sécurité en matière d'eau potable, respectivement pour le zinc, le cuivre et le manganèse sont de ; 3,00, 2,00 et 0,4 mg/L [10].

Par ailleurs il est a noté que selon le décret exécutif portant **le N°06-141 daté du 19 Avril 2006** du journal Algérien Officiel intitulé sous le nom de Définissant les valeurs limites

des rejets défluents liquides industriels, il est inscrit que la valeur maximale acceptables pour Le Cuivre, le Zinc et Manganèse respectivement est de 1, 3 et 0,5 mg/l [11].

III.B.5. Impact des métaux lourds sur l'environnement et la santé humaine

Pour justifier l'importance des normes et des seuils précis de la présence des métaux dans l'environnement, nous devons connaître leurs impacts sur la santé humaine et l'environnement. En effet, la contamination de la faune par les métaux entraine des problèmes de santé et conduit à un risque de bioaccumulation de métaux toxiques dans de nombreuses espèces aquatiques, y compris le poisson.

III.B.5.1. L'impact des métaux lourds sur l'environnement

Le cuivre contamine aussi les eaux environnantes à des doses et concentrations infimes bien définies ; le zinc et le Manganèse, s'ils dépassent certains seuils, deviennent toxiques comme déjà indiqué précédemment.

En plus de cela, la production de ces métaux lourds est toujours en augmentation, ce qui basiquement signifie l'augmentation de taux des eaux usées dans l'environnement plus exactement sur les fleuves et les rives menant prenant exemple sur le cuivre qui peut s'accumuler dans les plantes et les animaux quand il est présent dans le sol.

En effet, sur les sols riches en cuivre, seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. C'est pourquoi, il n'y a pas beaucoup de diversité de plantes près des industries rejetant du cuivre.

Du fait des effets sur les plantes, le cuivre est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles. Le cuivre peut sérieusement influencer ce qui se passe sur les terres agricoles, suivant l'acidité du sol et la présence de matière organique. Malgré cela, les engrais contenant du cuivre sont toujours utilisés.

III.B.5.1. L'impact des métaux lourds sur la santé humaine.

Les metaux lourds qui sont des substances toxiques, dangereuses envers l'homme et sa santé due a leur affectation nefaste a son systéme tel indiqué et résumé dans Le tableau III.4

Tableau III.4. : Impact de certains métaux lourds sur la santé humaine.

Métal	Dangers provoqués sur l'homme
Manganèse Mn (II)	❖ Agit essentiellement au niveau du système respiratoire et du cerveau. ❖ Les symptômes d'un empoisonnement au manganèse sont des hallucinations, un manque de mémoire, et des problèmes aux nerfs. Il peut aussi provoquer la maladie de Parkinson, des embolies pulmonaires et des bronchites. ❖ Lorsque les hommes sont exposés au manganèse pendant une trop longue période, ils peuvent devenir impuissants. ❖ Un syndrome provoqué par le manganèse a des symptômes tels que la schizophrénie, l'ennui, la faiblesse musculaire, des maux de tête et l'insomnie. ❖ Une carence en manganèse a aussi des conséquences sures : Corpulence, Intolérance au glucose, coagulation du sang, problèmes de peau, et augmentation du niveau de cholestérol. ❖ Problèmes au niveau du squelette ❖ Changement de la couleur des cheveux ❖ Symptômes neurologiques
Zinc Zn (II)	❖ L'exposition a des fumées contenant des particules ultrafines d'oxyde de zinc peut entrainer la fièvre du fondeur caractérisée par les symptômes suivants : gorge sèche et douloureuse, toux, dyspnée, fièvre, douleurs musculaires, céphalées et goût métallique dans la bouche. ❖ Des effets cardiaques et gastro-intestinaux peuvent aussi être associés à une exposition à ces fumées. Une augmentation de la fréquence des problèmes gastro-intestinaux, par voie orale, des crampes d'estomac, des nausées et des vomissements, d'anémie. ❖ Seul le chromate de zinc (dérivés du chrome VI) est cancérogène. La plupart des autres dérivés du zinc ne sont pas cancérogènes.
Cuivre Cu (II)	❖ Le cuivre est nécessaire à la formation de l'hémoglobine dans le corps humain mais en ne dépassant pas les concentrations limites. ❖ Plusieurs études menées par des scientifiques montrent que des enfants exposés à long terme à des fortes concentrations du cuivre deviennent moins intelligents et provoquent ❖ des troubles métaboliques, des lésions rénales, des lésions hépatiques [12].

III.B.6. Conclusion

Face à la règlementation de plus en plus stricte, les métaux lourds sont devenus les polluants environnementaux les plus préoccupants qui ont attiré l'attention de plusieurs équipes de recherche dans plusieurs domaines. Le choix des métaux étudiés, leur intérêt et leur impact sur l'environnement et la santé humaine, les normes à respecter pendant leur traitement, les types des procèdes utilises et le choix du meilleur traitement ont été résumés dans cette deuxième partie de ce chapitre.

Reference

[1] F. Fu, Q. Wang, *Removal of heavy metal ions from wastewaters*: a review. J. Environ. Manag. 92, 407-418, **2011.**

[2] E. Malkoc, *Ni (II) removal from aqueous solutions using cone biomass of Thuja orientalis*. J. Hazard. Mater. 137,899-908, **2006.**

[3] M. Zhao, J. Duncan, R. van Hille, *Removal and recovery of zinc from solution and*

electroplating effluent using Azolla filiculoides. Water Res., 33,1516 -1522, **1999**.

[4] V. Srivastava, C.H. Weng, V.K. Singh, Y.C. Sharma, *Adsorption of nickel ions from aqueous solutions by nano alumina: kinetic, mass transfer, and equilibrium studies*. J. Chem. Eng. Data 56, 1414-1422, **2011.**

[5] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, *CERCLA priority list of hazardous substances*, http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/07list.html, **2007**.

[6] A.E. Karatapanis, D.E. Petrakiset al., *A layered magnetic iron/iron oxide nanoscavenger for the analytical enrichment of ng-L^{-1} concentration levels of heavy metals from water*, Analytica Chimica Acta 726, 22–27, **2012.**

[7] J. M. Brignon, L. Malherbe, S. Soleille, *Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau. Fiches de données technico-économiques, Rapport final, INERIS DRC-MECO*-. 2004-59520, **(2005).**

[8] S. Babel, T.A. Kurniawan, *Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review*. J. Hazard. Mater. B97, 219–243, **2003.**

[9] M.A. Barakat, *New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, Arabian Journal of Chemistry* 4, 361–377, **2011**.

[10] D. Chapman, *Water quality assessments et FNSPON second édition. (UNESCO/ WHO/ UNEP)*. **1996**.

[11] https://onedd.org/storage/app/media/uploaded-files/decret-executif-n006-141.pdf.

[12] J.C. Leblanc, P. Verger, T. Guérin, J.L. Volatier, *Etude de l'alimentation totale française : mycotoxines, minéraux et éléments traces*. INRA (**2004**).

Partie C.
Adsorption

III.C.1. Introduction

Le domaine d'application du procédé d'adsorption est très varié, comprenant les procédés de séparations, la purification des gaz et des liquides, la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Généralement, les applications industrielles utilisant ce type de procédé s'intéressent uniquement aux propriétés d'adsorption physiques des matériaux puisque ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et de régénérer ainsi l'adsorbant [1].

Ce chapitre clarifie les différentes notions liées au phénomène d'adsorption : définitions et généralités, thermodynamiques, isothermes et cinétiques mises en œuvre pour l'exploitation des résultatsexpérimentaux ainsi que les différents modèles théoriques appliqués à ce phénomène. Le but étant de savoir lequel est le meilleur modèle théorique qui pourrait représenter le mieux nos données expérimentales et justifier davantage nos choix.

III.C.2. Définition

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. L'adsorption est un phénomène de surface qui désigne l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (interface liquide-solide ou interface gaz-solide). Cette substance qui s'accumule à l'interface est appelée adsorbat et le solide sur lequel l'adsorption se produit est appelée adsorbant. En effet, ces substances se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses.

En outre, L'adsorption est un processus exothermique ou endothermique qui correspond à des interactions adsorbat – surface solide. De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes [2,3]. Elle est habituellement décrite par les isothermes, c'est à dire les fonctions qui relient la quantité d'adsorbat sur l'adsorbant, avec la pression (si c'est un gaz) ou la concentration (si c'est un liquide).

III.C.3. Types d'adsorption

Beaucoup de chercheurs ont défini l'adsorption comme un phénomène de surface qui permet à une surface solide de concentrer des molécules fluides grâce à des forces physiques (des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus) ; la désorption est l'inverse de l'adsorption, phénomène par lequel les

molécules ou les atomes du polluant adsorbés se détachent du substrat , tandis que l'absorption est un processus par lequel des molécules sont absorbées par un solide et y sont distribuées [4].

Selon les énergies de liaisons mises en jeu et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, deux types d'adsorption peuvent être distinguées : *l'adsorption physique et l'adsorption chimique* [5-8].

❖ ***Adsorption physique ou Physisorption***

L'adsorption est dite adsorption physique (ou physisorption) lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces d'interaction électrostatiques de polarisation (Figure III.6), d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électro-neutralité. Les énergies de liaison mises en jeu sont relativement faibles ; généralement, ce type d'adsorption est rapide et limité par les phénomènes de diffusion.

Les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière. Selon **Manceau et al.,** l'adsorption physique est généralement facilement réversible, engageant de faibles énergies de l'ordre de 5 à 40 kJ.mol^{-1} et donnant lieu à une désorption facile [9].

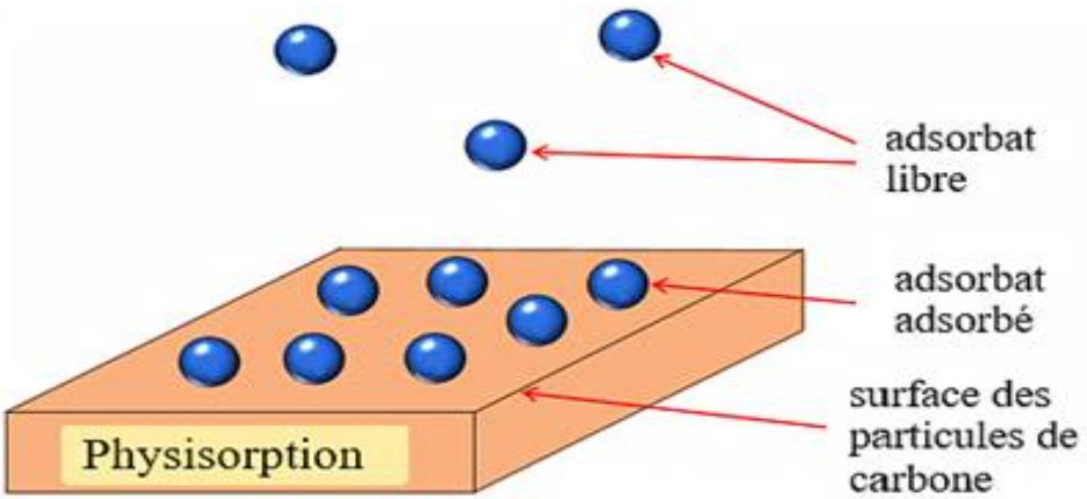


Figure III.6. Schéma de l'adsorption physique.

❖ ***Adsorption chimique ou Chimio-sorption***

Appelée encore **"adsorption activée",** c'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique avec la mise en commun ou un transfert d'électrons (voir Figure. III.7.) ; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface de type covalentes, ou par des liaisons ioniques entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 $kJ.mol^{-1}$.

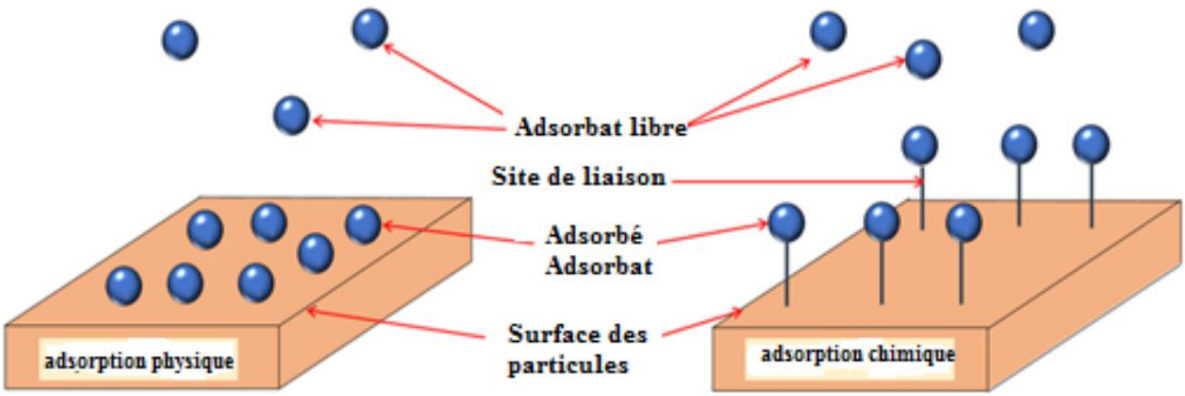


Figure III.7. Schéma de l'adsorption chimique.

Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption devient difficile. L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence de ce type de liaisons entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires.

Cette liaison est spécifique, elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée [10]. Nous parlons de la complexation de surface lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique comme (OH^-, Cl^{-4}, SO^{-3}, CO^{-2}) ; ainsi ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution. Notons aussi que lorsque les conditions s'y prêtent l'adsorption chimique peut se superposer à l'adsorption physique. Le tableau III.5 résume les différences classiques entre les deux types d'adsorption.

Tableau III.5. Comparaison entre les deux types d'adsorption [11]**.**

Physisorption	Chemisorption
- Un équilibre rapide entre la phase adsorbée et la phase fluide. - Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé. - Une faible chaleur dégagée durantl'adsorption (de 5 à 40 kJ.mol^{-1}). - Une désorption facile. - Une absence de spécificité.	- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide. - Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température. - La non-réversibilité. - Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol). - Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats seulement.

III.C.4. Mécanisme d'adsorption

Les études d'adsorption, en particulier la cinétique et les isothermes, fournissent des informations importantes sur le mécanisme de l'adsorption. Cette connaissance est essentielle pour comprendre le processus de sorption et pour sélectionner la stratégie de désorption. Malgré leur importance et le grand nombre de documents consacrés à l'élimination des polluants par des différents matériaux, la plupart d'entre eux se concentrent sur l'évaluation de la performance de l'adsorption et seuls quelques-uns visent à mieux comprendre les mécanismes de sorption et les phénomènes associés.

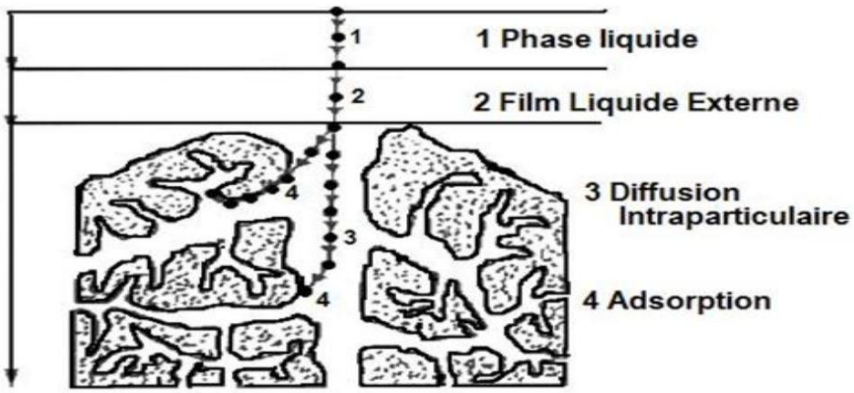


Figure III.8. Domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

En outre, La figure III.8 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide. [12]

III.C.4.1. Généralités sur le mécanisme d'adsorption

En général, il existe trois étapes principales dans la sorption des polluants sur l'adsorbant solide :

- Transport du polluant de la solution vers la surface de l'adsorbant.
- Adsorption sur la surface du matériau.
- Transport dans les particules de l'adsorbant.

Le transport des éléments au sein de l'adsorbant est un phénomène physique et se fait en trois étapes :

- ***Diffusion extragranulaire de la matière*** **:** transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains.
- ***Diffusion intra-granulaire de la matière :*** transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs.
- ***Réaction d'adsorption au contact des sites actifs*** **:** une fois la molécule adsorbée, elle peut être considérer comme immobile en physisorption et peut donner suite à une réaction avec le site actif lors d'une chimie-sorption.

Les mécanismes physico-chimiques responsables de la rétention des métaux lourds (ainsi que d'autres atomes ou molécules) dans les solides/matrices d'adsorption sont : la physisorption, la chimisorption, la complexation, la précipitation et la substitution [13].

Un élément métallique retenu à la surface d'un matériau sera plus rapidement mis en solution et présentera donc davantage de risques de toxicité que s'il est inséré dans le réseau cristallin du matériau [13]. La Figure III.9 [9] illustre les principales interactions entre les molécules du polluant et la surface d'un solide adsorbant.

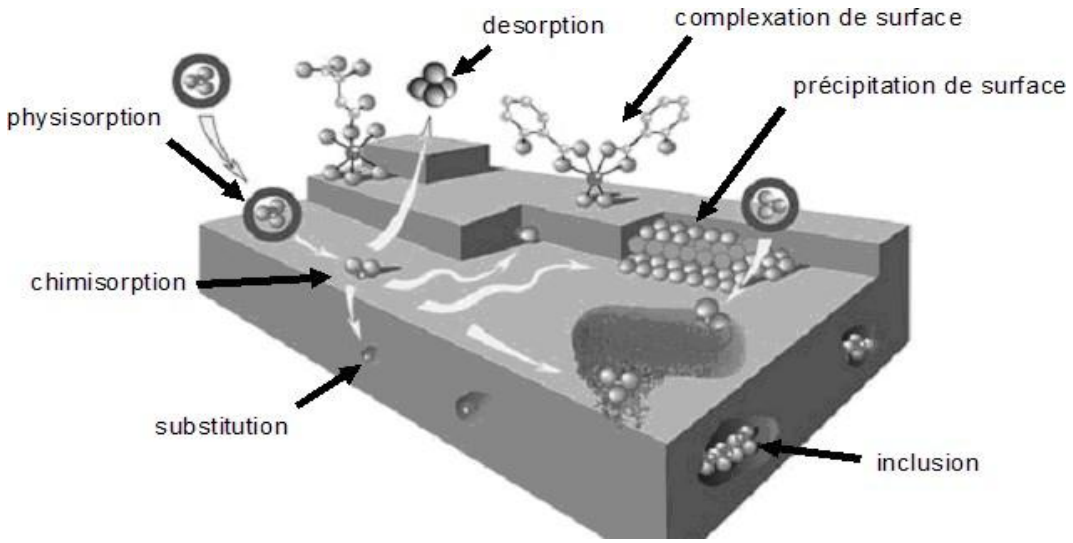


Figure III.9. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface adsorbant/adsorbat [9].

III.C.4.2. Mécanisme d'adsorption dans les polysaccarides

En raison de la complexité des polysaccharides et de leurs caractéristiques spécifiques, à savoir : présence de groupes chimiques complexants, petite surface spécifique et une faible porosité, les mécanismes de sorption sur ces matériaux sont encore plus complexes et anonymes. Il y a peu de recherche à ce sujet du fait de la complexité du phénomène comparée aux adsorbants classiques.

Il est donc important d'observer que différents types d'interactions peuvent agir simultanément. Certaines des interactions signalées dans plusieurs références incluent [14] :

- L'échange d'ion
- La complexation
- La coordination/chélation
- L'interaction électrostatique
- Les interactions acide-base
- La liaison hydrogène
- Les interactions hydrophobes
- L'adsorption physique
- La précipitation.

Dans la plupart des cas, une combinaison de ces interactions est proposée pour expliquer les mécanismes d'adsorption des polysaccharides.

a) Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions

Ce phénomène s'applique aux matériaux cationiques ou ayant le pouvoir d'être cationiques ; il s'agit d'une interaction entre la molécule et les groupements ionisés de l'adsorbant, tels que les groupements carboxyliques présents dans la structure de chitosane [15]. L'échange ionique peut être défini comme un procédé dans lequel les ions contenus dans une solution (cations métalliques) sont éliminés par adsorption sur un matériau solide pour être remplacés par une quantité équivalente d'un autre ion de même charge émis par le solide [16].

b) Adsorption par liaison hydrogène

Certains supports peuvent présenter à leur surface de nombreuses fonctions (oxygénées, hydroxyles, etc.) lesquelles peuvent interagir par des liaisons hydrogène avec d'autres groupes des molécules d'adsorbat ; toutefois, il existe une forte compétition avec les molécules d'eau pour ces sites d'adsorption.

c) Adsorption par les forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des attractions électrostatiques de faible intensité qui agissent à courte distance, sachant que leur action s'additionne à d'autres types d'interactions plus fortes. Dans le cas de molécules non-ioniques et apolaires, leur participation à la rétention n'est pas négligeable.

d) Précipitation

Le procédé de précipitation des métaux consiste à former des précipités sous trois formes : carbonates, sulfates ou hydroxydes selon l'élément qu'on désire précipiter. Les substances ayant la plus forte probabilité de précipiter sous forme de carbonates sont : Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{3+}. Les cations qui précipitent sous forme de sulfates sont : Ag^{+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{3+}. La formation des hydroxydes concerne essentiellement : Al^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} [16].

Un examen des données de la littérature indique qu'il est tout à fait possible qu'au moins certains de ces mécanismes agissent simultanément, cela est en fonction de la nature du polluant, de la composition chimique de l'adsorbant et de l'environnement de la

solution.

Ces mécanismes sont en général compliqués car ils impliquent la présence de différentes interactions [17]. En outre, un vaste éventail de structures chimiques, pH de la solution, concentrations de sel utilisé et présence de ligands s'ajoutent souvent à la complexité du phénomène. Certains auteurs ont également montré que l'adsorption dépend fortement de la nature des liaisons entre les polluants et la surface de matériaux. Ainsi, l'interaction métal- polymère dépend de l'ion métallique, de sa chimie, de la nature chimique et physique des polymères [18]

Selon **E. Guibal et al.**, [19], l'adsorption des métaux sur le chitosane ou les dérivés de chitosane est maintenant supposée se produire à travers plusieurs interactions simples ou mixtes : chélation ou coordination, attraction électrostatique ou échange d'ions.

Cependant, dans un système de bio sorption complexe, la complexation, l'adsorption et les précipitations pourraient se produire simultanément, telles que l'interaction Pb-chitosane [20].

Pour les interactions faiblement acide-base, seules des liaisons hydrogène peuvent être formées. Pour les fortes interactions acide-base, les interactions peuvent progressivement se transformer en une complexation chimique.

La présence des interactions entre les polluants et la matrice d'adsorbant doit être prise en compte pour la régénération de l'adsorbant chargé.

III.C.5. Paramètres influençant l'adsorption

Le phénomène d'adsorption peut être influencé par un grand nombre de paramètres et de facteurs, parmi lesquels nous citons :

a) <u>Caractéristiques de l'adsorbat</u>

- ***Taille des molécules* :** Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile. Donc pour avoir une bonne adsorption il faut que la taille de la molécule adsorbée doive être plus petite que le diamètre des pores d'adsorbant.
- ***Solubilité* :** La règle de LUNDELIUS indique que : « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ».
- ***Polarité de la molécule adsorbée* :** Les solides polaires adsorbent

préférentiellement les corps polaires, et les solides non polaires adsorbent les corps apolaires.

- ***Orientation des molécules* :** L'orientation des molécules adsorbées à la surface dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir cette orientation qui permet de déterminer le site d'adsorption exact.

b) Facteurs caractérisant l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physico-chimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

- ***La surface spécifique* :** La surface spécifique est une mesure essentielle de la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Elle est définie comme étant une surface par unité de masse, elle est exprimée en ($m^2.g^{-1}$). En général, la capacité d'adsorption d'un adsorbant est proportionnelle à sa surface spécifique, plus la surface est importante, plus la quantité des molécules adsorbées est grande.
- ***La structure de l'adsorbant :*** L'adsorption d'une substance croit avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contacte est grande. Cela augmentera sa capacité de rétention.

c) Influence de pH

Le pH est un paramètre prédominant dans le processus d'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Il joue un rôle important dans la migration des éléments adsorbés, c'est pourquoi le changement de pH du milieu peut entraîner des changements importants dans le processus d'adsorption [21].

d) Influence de température

L'adsorption est un processus d'interface résultant de plusieurs processus qui peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption (endothermique) alors que son abaissement favorise l'adsorption physique (exothermique) [22].

III.C.6. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle, et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible [23].

Les phénomènes d'adsorption peuvent être étudiés d'un point de vue cinétique ; les données expérimentales concernant la quantité adsorbée du polluant en fonction de la variation du temps de contact sont importantes car elles nous donnent des informations supplémentaires sur l'adsorption et ses étapes. La fixation du polluant sur un adsorbant comprend trois étapes de transfert de matière et une étape réactionnelle d'adsorption (voir Figure.III.10).

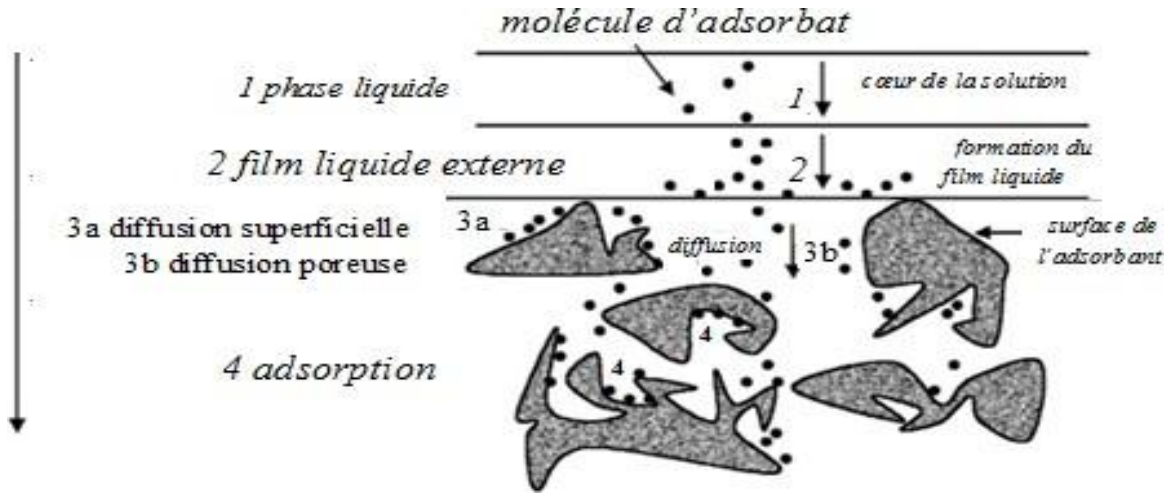


Figure III.10. Différentes étapes de transfert d'un adsorbat sur un adsorbant poreux, d'après **Weber et Smith** [24].

Au cours de l'adsorption, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant ; ces mécanismes d'adsorption peuvent être décomposés en quatre étapes, faisant appel à des processus di fusionnels [25,26] ;

1/-Transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule.

2/- Transfert de la couche limite vers la surface d'adsorbant (diffusion externe ou diffusion de film) : c'est le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide.

3/- Transfert de la surface vers les sites adsorbants : c'est la diffusion intra-particulaire (diffusion de pores ou la diffusion interne) dans le solide et dans les micropores et les macrospores le transfert du soluté diffuse à travers le film liquide vers la surface interne de l'adsorbant.

4/- Adsorption : elle se fait par fixation, complexation ou précipitation des solutés. La molécule adsorbat peut diffuser d'un site d'adsorption vers un autre, soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intra particulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion D_f), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface).

Par ailleurs, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet la littérature rapporte plusieurs modèles tels que le modèle de pseudo-premier ordre (par Lagergren) [27] et le modèle de pseudo-second ordre (par Ho et McKay).[28]

En effet, ces deux modèles ont été initialement développés pour la description des réactions homogènes ; leur application à des systèmes hétérogènes signifie que la contribution intrinsèque de la résistance à la diffusion est inclue dans les paramètres de vitesse apparents (dans le premier cas de modélisation linéaire, on considère la vitesse constante durant toutes les étapes d'adsorption, mais la vitesse apparente est une vitesse composée de plusieurs vitesses dues aux conditions de la réaction d'adsorption et à la surface hétérogène de l'adsorbant et à d'autres conditions liées directement au type d'adsorbant).

III.C.6.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre de Lagergren a été utilisé pour vérifier l'adsorption d'un adsorbat à partir d'une solution aqueuse sur la base de l'hypothèse de physisorption. La forme linéaire de l'équation du pseudo-premier ordre est décrite par Lagergren et correspond à l'équation suivante :

$$\ln(qe - q_t) = \ln qe - k_1 t \qquad \text{Eq.III.1}$$

Où

k_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre.

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t.

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre.

III.C.6.2. Modèle du pseudo second ordre

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre une molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il s'exprime comme suit :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{qe^2\, k_2} + \frac{t}{qe} \qquad \text{Eq.III.2}$$

Où k_2 ($mg.g^{-1}.min^{-1}$) est la constante de vitesse.

III.C.7. Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée Qe (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration Ce (mg/L) du composé adsorbable à l'équilibre (Qe = f (Ce)), à une température donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités ; on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse la mole d'adsorbat par masse de solide ou masse d'adsorbat par masse de solide. On peut calculer la quantité adsorbée à l'aide de l'équation suivante :

$$q(mg/g) = \frac{(C_0 - C_{eq}) \times V}{m} \qquad \text{Eq.III.3}$$

III.C.7. Classification des isothermes d'adsorption

❖ ***Classification selon Brunauer et Coll***

Brunauer et Coll, ont divisé ces isothermes en six types (voir figure.III.11) en fonction de leur allure [29] :

- ***Les isothermes de type I :*** sont typiques d'une adsorption en monocouche et elles sont généralement obtenus dans le cas des adsorbants microporeux avec saturation lorsque le volume disponible est totalement rempli.
- ***Les isothermes de type II et III*** **:** sont observées dans le cas d'adsorbant ayant un volume macroporeux important avec une transition continue de l'adsorption en monocouche puis en multicouche jusqu'à une condensation capillaire.
- ***L'isotherme de type III :*** met en évidence une formation de multicouches dès des faibles concentrations. Ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées à l'interaction entre les molécules et le solide.

- ***Isotherme d'équilibre d'adsorption de type IV :*** les isothermes de type IV sont associées aux adsorbants mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbât à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles des molécules entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.
- ***Les isothermes de types V :*** les isothermes de types V sont caractérisées par des échantillons microporeux avec formation de multicouches dès des faibles concentrations. Comme c'est le cas des isothermes de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules qu'entre les molécules et l'adsorbant.
- ***Les isothermes de type VI :*** présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène.

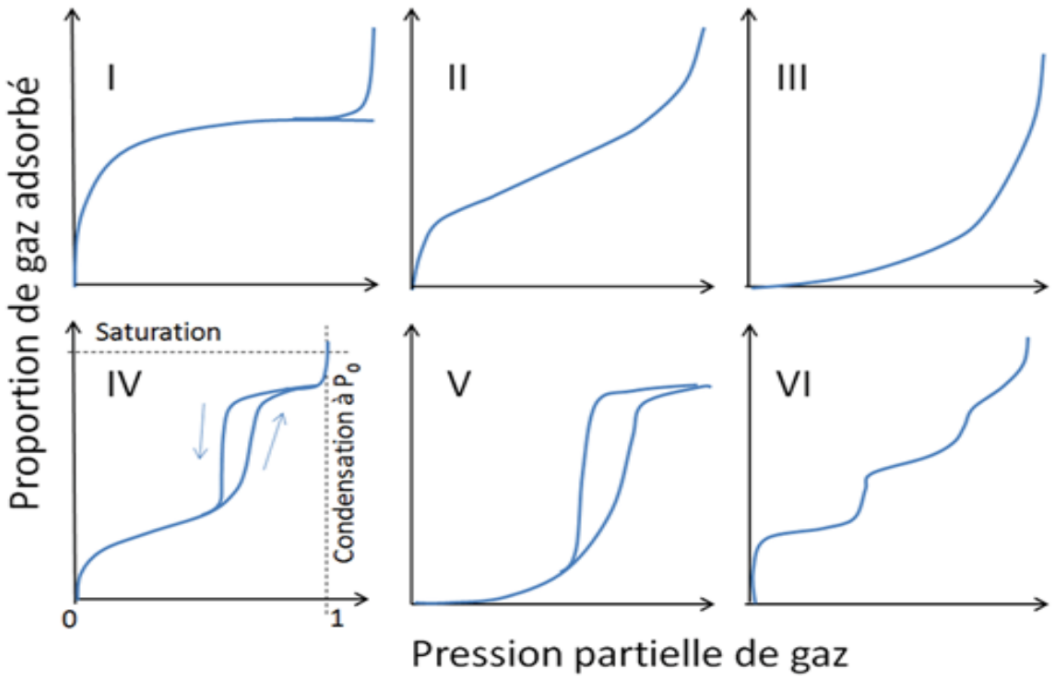


Figure III.11. Classification des isothermes selon Brunauer et Coll [29].

❖ ***Classification selon Giles et Coll***

Gilles et Coll. (1974) ont proposé quatre formes principales d'isothermes [30]. Ces classes permettent de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes (voir figure.III.12) :

- ***Classe L (isotherme de Langmuir)***

Les isothermes de classe L présentent aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption, donc une saturation progressive de l'adsorbat. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Les isothermes de Langmuir indiquent une adsorption bi-fonctionnelle monocouche ; ce type d'isotherme est la plus souvent utilisé pour représenter les résultats expérimentaux obtenus.

- ***Classe S***

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative) ; ceci est dû aux molécules qui s'attirent par les forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres et, d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [35]. Ce type d'isotherme indique une adsorption verticale des molécules multifonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire [31].

- ***Classe H***

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formés à partir des molécules de soluté [32].

- ***Classe C***

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la

solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouvertspréalablement par le solvant [33].

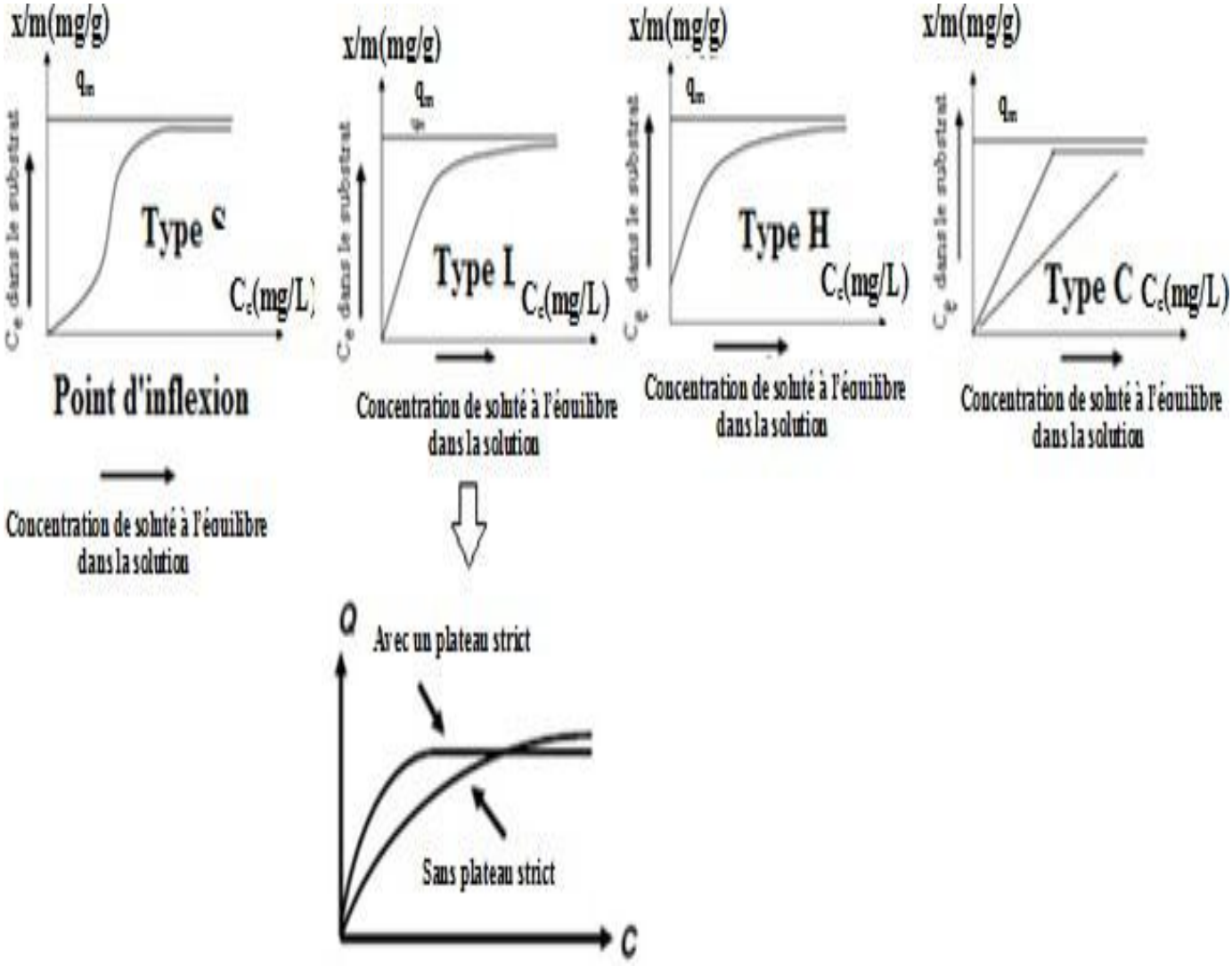


Figure III.12. Classification des différents types d'isothermes selon **Giles et al.** [31].

III.C.8. Différents modèles théoriques des isothermes d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par des représentations graphiques appelées courbes isothermes. Ces courbes décrivent la relation existant à l'équilibre d'adsorption entre la quantité du polluant retenue par gramme d'adsorbant (notée q_{eq}) et la concentration du même polluant en solution à l'équilibre (notée C_{eq}) à des paramètres opératoires constants : température, temps, pH de la solution, vitesse d'agitation et dosage de solution. Différents modèles théoriques sont reconnus pour la modélisation des isothermes d'adsorption. Ils ont été conçus pour décrire la répartition, à l'équilibre, du soluté entre les deux phases solide et fluide (liquide ou gaz). Parmi ces modèles, il y a le modèle de Langmuir, le modèle de Sips et le modèle de Freundlich qui seront utilisés par la suite dans ce travail.

III.C.8.1. Modèles d'isothermes d'adsorption

L'ajustement mathématique des données expérimentales par les modèles ne signifie pas nécessairement que toutes les hypothèses physiques pertinentes sont vérifiées ; cela peut être utile pour obtenir des informations complémentaires sur les mécanismes de sorption.

Les célèbres modèles théoriques qui décrivent l'adsorption sont le modèle de Freundlich, de Langmuir et celui de Sips. Les isothermes utilisées pour expliquer le processus d'adsorption, à savoir les modèles de Langmuir, de Freundlich, de Sips (également connu sous le nom de Langmuir-Freundlich) et Temkin sont résumées dans le tableau III.6.

Tableau III.6. Équations d'isotherme d'équilibre.

Modèles isothermes	Équations		Nomenclature des paramètres
Langmuir	$1/q_e = 1/q_m + 1/q_m b C_e$	Eq.III.4	C_e est la concentration d'équilibre des ions métalliques (mg/L), q_e est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g), q_m est la capacité d'adsorption maximale théorique (mg/g) and K_L est la constante d'adsorption de Langmuir (L/mg)
Freundlich	$q_e = K_F Ce 1^{/n}$	Eq.III.5	n est l'intensité d'adsorption, K_F est la constante isotherme de Freundlich (mg/L) et C_e est la concentration d'équilibre de l'adsorbat (mg/L)
Sips	$q_e = \frac{q_{max}. Ks. Ce^{1/n}}{1+K_s. Ce^{1/n}}$	Eq.III.6	Ce est la concentration d'équilibre d'adsorbé (mg/L), q_{max} et K_s sont la capacité d'adsorption maximale de Sips (mg g^{-1}) et la constante d'équilibre de Sips (Lmg−1), respectivement. 1/n est l'exposant du modèle.
Temkin	$q_e = \frac{RT. \ln (A_T. Ce)}{b_t}$	Eq.III.7	A_T est la constante de liaison à l'équilibre de l'isotherme de Temkin (L/g), b_t est la constante de l'isotherme de Temkin, R est la constante universelle des gaz (8,314 j/mol/K), T est la température en K.

- ***Le modèle de Langmuir***

Le modèle d'adsorption de Langmuir (voir Figure III.13) repose sur l'hypothèse que les forces intermoléculaires décroissent rapidement avec la distance et prédit l'existence d'une couverture monocouche de l'adsorbat sur la surface externe de l'adsorbant [34]. La linéarisation de l'équation de Langmuir s'écrit par l'équation (Eq.III.4) indiqué dans le tableau III.6.

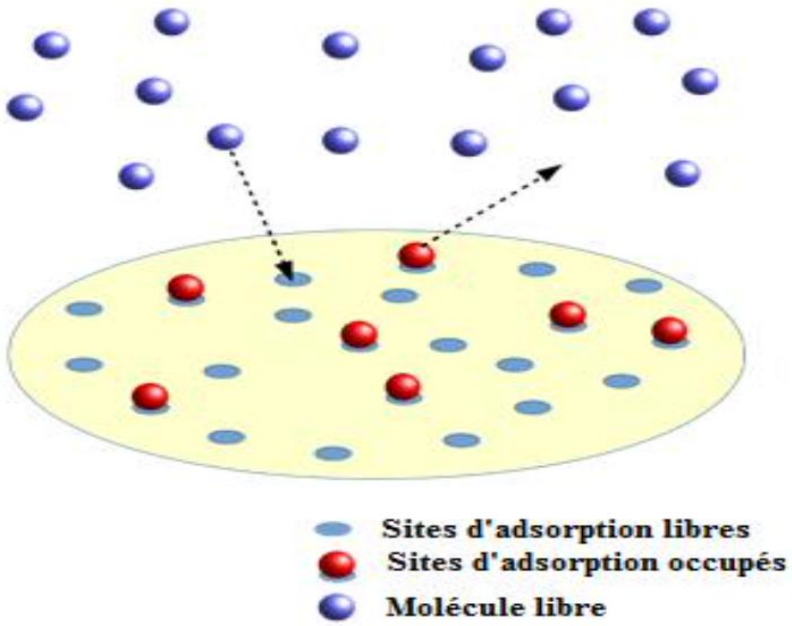


Figure III.13. Modèle d'adsorption de Langmuir.

Une caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être élaborée par une constante sans dimension appelée facteur de séparation RL [35].

Donné par l'équation suivant :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \qquad \text{Eq.III.8}$$

Où, C_0 est la concentration initiale de colorant. La valeur de R_L indique le type d'isotherme soit défavorable lorsque $R_L>1$, linéaire si $R_L=1$, favorable si $0 <R_L<1$ ou irréversible lorsque $R_L=0$.

- ***Le modèle de Freundlich***

L'isotherme de Freundlich (Figure III.14) est valable pour l'adsorption non idéale et suppose que la réaction d'adsorption est un processus hétérogène et que toute augmentation de la capacité d'absorption entraîne une réduction exponentielle de l'énergie de liaison de surface multicouche des ions adsorbés [36]. L'équation d'isotherme de Freundlich a été exprimée par l'équation (Eq.III.5) indiqué dans le tableau III.6.

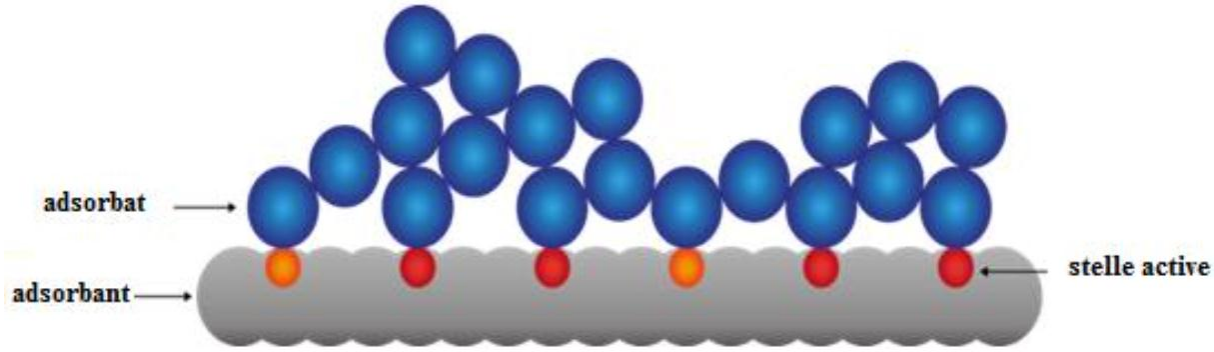


Figure III.14. Modèle d'adsorption de Freundlich.

La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des valeurs inférieures de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, tandis que des valeurs plus élevées indiquent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). La constante « n » est souvent remplacée par « 1/n » ou le facteur d'hétérogénéité a noté que si n (ou 1/n) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire et donc de type C [37].

- ***L'isotherme de Temkin***

Le modèle de Temkin repose sur l'hypothèse que pendant l'adsorption, la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroit linéairement avec le taux de récupération θ. A partir de tracé q_e en fonction de Ln (Ce), les valeurs b_T et A_T peuvent être déterminées. Le modèle de Temkin a été exprimé par l'équation (Eq.III.7) (voir tableau III.6.)

- ***L'isotherme de Sips***

Le modèle de Sips pour de faibles concentrations est réduit au modèle de Freundlich et a des fortes concentrations il prédit la capacité d'adsorption en monocouche, qui est une spécificité de l'isotherme de Langmuir. Aussi, pour 1/n = 1, l'équation de Sips est réduite au modèle de Langmuir. Le modèle de Sips a été exprimé par l'équation (Eq.III.6) dans le tableau III.6.

III.C.9. Approche thermodynamique

L'étude thermodynamique apporte des informations importantes sur les changements d'énergie résultant de l'adsorption de molécules de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant. Les paramètres thermodynamiques, y compris le changement d'énergie libre de Gibbs (ΔG°), le changement d'enthalpie (ΔH°) et le changement d'entropie (ΔS°), sont utilisés pour évaluer l'effet de la température sur l'adsorption. En général, le phénomène d'adsorption s'accompagne toujours d'un effet thermique, qui peut être soit exothermique, soit endothermique [38].

Le coefficient de distribution K_d est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restante en solution par volume de solution. Il caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, et peut se traduire par l'expression suivante

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} = \frac{(C_i - C_e) \times V}{C_e \times m} \qquad \text{Eq.III.9}$$

Les grandeurs thermodynamiques ont été calculées à l'aide des équations suivantes : La relation thermodynamique de Gibbs-Helmhotz :

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \qquad \text{Eq.III.10}$$

Cette même relation est associée à la relation de Van't Hoff :

$$\Delta G° = -RTLn\ K_d \qquad \text{Eq.III.11}$$

Où, R est la constante de gaz universelle (8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$), T est la température de la solution (K), K_d est la constante d'équilibre, q_e est la quantité adsorbée par unité de masse d'échantillon ($mg.g^{-1}$), C_e est la concentration d'équilibre ($mg.L^{-1}$). Les paramètres thermodynamiques ΔH° et ΔS° ont été déterminés par la pente et l'ordonnée à l'origine du graphique de Van't Hoff, c'est-à-dire ln K_d en fonction de (1/T).

Le tracé de la droite ln k_d = f (1/T), permet d'obtenir les paramètres thermodynamiques, par conséquent, comprendre le comportement, la spontanéité et la faisabilité du processus d'adsorption [39].

III.C.10. Conclusion

Il existe plusieurs méthodes permettant de retirer les contaminants du milieu à traiter. Ce sont généralement des protocoles onéreux nécessitant des technologies avancées. L'intérêt que présente l'adsorption résulte de sa simplicité relative et de la possibilité d'utiliser une grande variété de matériaux absorbants recouvrant une large gamme de produits synthétiques et naturels.

Dans ce contexte, nous avons présenté les différents mécanismes physico-chimiques responsables de la rétention des métaux lourds par des solides tout en exposant les modèles théoriques souvent utilisés dans ce domaine afin de les exploiter par la suite de ce travail.

La validation de la modélisation des résultats expérimentaux par l'une ou l'autre équation ne signifie pas obligatoirement que les hypothèses liées à ces modèles sont validées, les résultats et les interprétations dépendent aussi des conditions expérimentales.

Reference

[1]J. Reungoat, Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels. Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse **(2007).**

[2]C.E. Chitour, Physico-chimie des surfaces, Volume 2, Les interfaces gaz-solide et liquide-solide, Édition O.P.U. Alger. **(1992).**

[3]P.W. Atkins, physical chemistry, 5th Ed, Oxford University Press, Oxford **(1994)**.

[4]E. Koller, Aide mémoire, génie chimique. 1 ère édition DUNOD, Paris **(2001)**.

[5]P. Espiau, Le complexe absorbant. In. M. Bonneau and B. Souchier (Eds), Pédologie. Tome II, constituants et propriétés du sol, Paris; France: Masson, **(1994)** 489–510.

[6]A.D. Crowell, The solid gas interface, volume1, Edward Arnold Ltd, London **(1967)**.

[7]A. Manceau, M.A. Marcus, N. Tamura, Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature. Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, 49 **(2002)** 341–428.

[8]L. Sigg, P. Behra and W. Stumm, Chimie des milieux aquatiques – Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement, Dunod, Paris, **(2000)** 547 pp.

[9]E. Koller, Aide-mémoire Génie chimique, 2ème Edition DUNOD. Avril **(2005)** 364–366.

[10]A. Benard, Le plomb et le chrome dans les ciments: Spéciation et modélisation du transfert au cours de la lixiviation. Thèse de doctorat, Université de droit, d'économie et des sciences de Marseille. France, **(2003)** 296p.

[11]G. Crini, recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, Prog. Polym. Sci. 30**(2005)** 38–70.

[12] N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté. Thèse de doctorat. Université D'Agadir, Maroc, **2008.**

[13]E. Bowers, ion-exchange softening, chap10, in water quality and treatment, AWWA, McGraw-Hill, New York.**1971.**

[14]B. Yaron, R. Calvet, R. Prost, soil pollution. Processes and dynamic. New York springer. **1996**. 313p.

[15]M.N.V. Ravi Kumar, A review of chitin and chitosan applications. React Funct Polym 46 **(2000)** 1–27.

[16]S.T. Lee, F.L. Mi, Y.J. Shen, S.S. Shyu, Equilibrium and kinetic studies of copper (II) ion uptake by chitosan–tripolyphosphate chelating resin. Polymer, 42 **(2001)**1879–1892.

[17] I.M.N. Vold, K.M. Varum, E. Guibal, O. Smidsrød, Binding of ions to chitosan – selectivity studies. Carbohydr. Polym. 54 **(2003)** 471–477.

[18] E. Guibal, Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review/ Separation and Purification Technology 38 **(2004)** 43–74.

[19] R.A.A. Muzzarelli, Potential of chitin/chitosan-bearing materials for uranium recovery: an interdisciplinary review. Carbohydr. Polym. 84 **(2011)** 54–63.

[20] J.C.Y. Ng, W.H. Cheung et al., Equilibrium Studies of the Sorption of Cu(II) Ions onto Chitosan, Journal of Colloid and Interface Science 255 **(2002)** 64–74.

[21] R. BOUDIA.Etude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants : naturel et activé. Thèse de doctorat Université Djillali Liabes, Sidi bel Abbes, Algérie, **2021.**

[22] Y. BENTAHAR. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Thèse de Doctorat, Université De Nice-Sophia Antipolis - UFR Sciences Ecole Doctorale de sciences Fondamentales et appliquées, France, **2016.**

[23] A. Houas, I. Bakir, M. Ksibi, E. Elaloui, Etude de l'élimination du bleu de méthylène dans par le charbon actif commercial CECA40, J.Chim.Phys., 96(3) **(1996)** 497–486.

[24] M.L. Sun, F. Meunier, Adsorption: aspect théoriques. Techniques de l'ingénieur, **(2007)** J 2 730.

[25] A. Benhamou, Utilisation des matériaux mésoporeux fonctionnalises dans le traitement des eaux, Thèse de Doctorat chimie des matérieux Faculté des Sciences, **2010.**

[26] B. Boukoussa, Synthèse des matérieux mésoporeux et composites alumino et gallosilicates, application a l'adsorption et à la catalyse. Thèse de Doctorat chimie des matérieux Faculté des Sciences de l'université d'Oran Es-Senia, **2010.**

[27] S.K. Lagergren. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Sven. Vetenskapsakad. Handingarl, 24, 1-39, **1898.**

[28] Y.S. Ho & G. McKay. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry, 34, 451–465, **1999.**

[29] P. Adrian Iacomi. Exploring sources of variability in metal organic frameworks through high throughput adsorption and calorimetric methods. Thèse de doctorat. Université Aix Marseille, France, **2018**.

[30] B. MEROUFEL. Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et Noyaux de dattes. Thèse de doctorat. Université de Lorraine. France. **2015.**

[31]Jr. Weber, Adsorption in physicochemical processes for water quality control, Ed. By Metcalf R.L. et Pitts J.N, Wiley interscience, N.Y, 5**(1972)** 199–259.

[32]S.K. Papageorgiou, F.K. Katsaros, E.P. Kouvelos, J.W. Nolan, H.L. Deit, N.K. Kanellopoulos, Heavy metal sorption by calcium alginate beads from Laminaria digitata, J. Hazard Mater., B137**(2006)** 1765–1772.

[33]S. Schiewer, B. Volesky, Modeling of the proton-metal ion exchange in biosorption, Environ. Sci.Technol. 29 **(1995)** 3049–3058.

[34] I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of the American chemical society, 40, 1361–1403, **1918**.

[35] K.R.Hall, L.e.Eagleton, A.Andreas & V. Theodore. Pore-and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 5(2), 212–223, **1966.**

[36] H.M.F. Freundlich. Uber die adsorption in losungen. Z Phys Chem, 57, 385–470, 1906.

[37] N. DALI. Influence des cations échangés sur la Modification Structurale des Argiles et des Bentonites. Thèse de doctorat, Université Mustapha Stambouli Mascara, Algérie, **2021.**

[38] N.G. Rincon-Silva, J.C. Moreno-Pirajan & L.G. Giraldo. Thermodynamic study of adsorption of phenol, 4-chlorophenol, and 4-nitrophenol on activated carbon obtained from eucalyptus seed. J Chem, 2015, 1–12, **2015.**

[39] D.D. Do, Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, Imperial College Press, London, **1998.**

Chapitre IV

Aspect Expérimental

IV.1. Introduction

Toutes les expériences menées dans le cadre de cette recherche sont effectuées au sein du Laboratoire de Synthèse organique, Physico-chimie, Biomolécules et Environnement (L.S.P.B.E).

Ce chapitre regroupe la description de l'aspect expérimental, notamment les solvants, les protocoles d'extraction des asphaltènes et de préparation du composite asphalténe-chitosane ainsi que les appareillages et les méthodes d'analyses spectrales et chimiques (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**IRTF**), microscopie électronique à balayage (**MEB), a**nalyse thermogravimétrique **(ATG), a**nalyse élémentaire **(AE),** pH au point de zéro charge**)** utilisés pour la caractérisation des matériaux élaborés. Ainsi, les expériences d'adsorption incluant l'effet des paramètres de la masse de l'adsorbent, du temps, de la concentration initiale des métaux, du pH, de la température avec l'application de la méthode d'analyse d'absorption atomique **(AAS)** sont exposés en détail dans ce chapitre.

IV.2. Echantillons et réactifs

IV.2.1 Echantillons

L'échantillon d'asphaltènes utilisé dans ce travail est un dépôt recueilli du gisement de Hassi-Messaoud (sud-est Algérien) qui s'est formé au bord de puits de forage du pétrole brut. Les caractéristiques physico-chimiques du pétrole brut Algérien Hassi-Messaoud sont résumées dans le tableau IV.1 [1].

Tableau IV.1. Caractéristiques physiques générales du pétrole brut du puits Hassi-Messaoud [1].

Paramètre	Valeur
Gravité (°API)	45
Viscosité à 40°C (cP)	2,23
Total en Acidité (mgKOH/g)	0,996
Teneur en résine (% en poids)	24,5
Teneur en Asphaltène (% en poids)	0,70

Le chitosane (poids moléculaire moyenne = 1526,464 g/mole, viscosité 32cps et degré d'acétylation de 10%) utilisé dans ce travail est commercialisé par Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA).

IV.2.2 Réactifs

Tous les réactifs utilisés dans ce travail sont récapitulés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2. Noms, Fournisseurs et pureté des produits chimiques utilisés.

Réactifs	Fournisseurs	Pureté (%)
Sulfate de cuivre ($CuSO_4.5H_2O$)	BioChem-Chemopharma (Corporation, PR China)	99
Sulfate de zinc ($ZnSO_4.5H_2O$)		
Sulfates de manganèse ($MnSO_4.5H_2O$)		
Acide nitrique concentré	Chem-Lab	70
Acide chlorhydrique	BioChem-Chemopharma (Corporation, PR China)	99
Hydroxyde de sodium		
Acide acétique	Panreac (Montplet & Esteban SA)	80
Toluène	Fisher Chemicals	99
n-heptane	Prolabo Chemicals	99

IV.3 Préparation des matériaux

IV.3.1. Extraction des asphaltènes

Les asphalténes ont été extraits du dépôt recueilli de gisement pétrolier de Hassi-Messaoud selon le protocole décrit la littérature [2]. Un mélange de 40mL du floculant n-hexane et 1g du dépôt a été soumis à une agitation constante et douce pendant 24 h pour assurer une dispersion et homogénéité complète du mélange. Le précipité est ensuite obtenu par filtration sous vide à travers une membrane de porosité égale à 0,45 µm. Enfin, le solide obtenu est lavé plusieurs fois avec le floculant jusqu'à ce que les impuretés aliphatiques les maltènes qui auraient co-précipitées avec les asphaltènes soient éliminer.

Les asphaltènes extraits ont un rendement de 88% en poids et la composition chimique correspondante a été résumée dans le tableau IV.3 [2].

Tableau IV.3. Composition élémentaire de l'échantillon asphalténiques extrait [2].

Composition d'asphalténe (% en poids)				
C	**H**	**N**	**S**	**O (*)**
87.70	7.70	0.86	0.42	3.30

(*) Oxygène évalué à partir du bilan massique

IV.3.2. Préparation de billes de chitosane

Des billes de chitosane sont préparées selon le protocole mentionné dans la littérature [3-5]. Une quantité de masse de 0,37g de chitosane en poudre fine est ajoutée à 25ml de solution d'acide acétique dilué (0,17M) puis le mélange est agité à une vitesse de 250 rpm durant 24 heures à l'aide d'un agitateur magnétique de type « Magnetic, Velp Scientifica, lnc, Italy ». Le mélange est ensuite transversé goutte à goutte à travers une aiguille de seringue de 0,8 mm, dans une solution de NaOH (0,5 N), afin de former les billes de chitosane.

IV.3.3. Préparation de billes de composite asphaltènes-chitosane (Asph/Chi)

Des billes composites de Asph/Chi avec un rapport de différents pourcentages massiques asphaltène/chitosane (m/m : 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30 et 80/20) ont été préparées par la méthode d'encapsulation en utilisant le protocole mentionné ci-dessus. Un mélange d'asphaltène solide et de chitosane en poudre est introduit dans une solution de 25ml d'acide acétique dilué (0,17M). Après une agitation durant 24h, les billes de composite Asph/Chi de différents rapports sont formées (sauf les rapports massiques 70/30 et 80/20) en injectant le mélange goutte à goutte dans la solution de NaOH (0,5 N). Le protocole de préparation des billes du composite est schématisé dans la Figure IV.1.

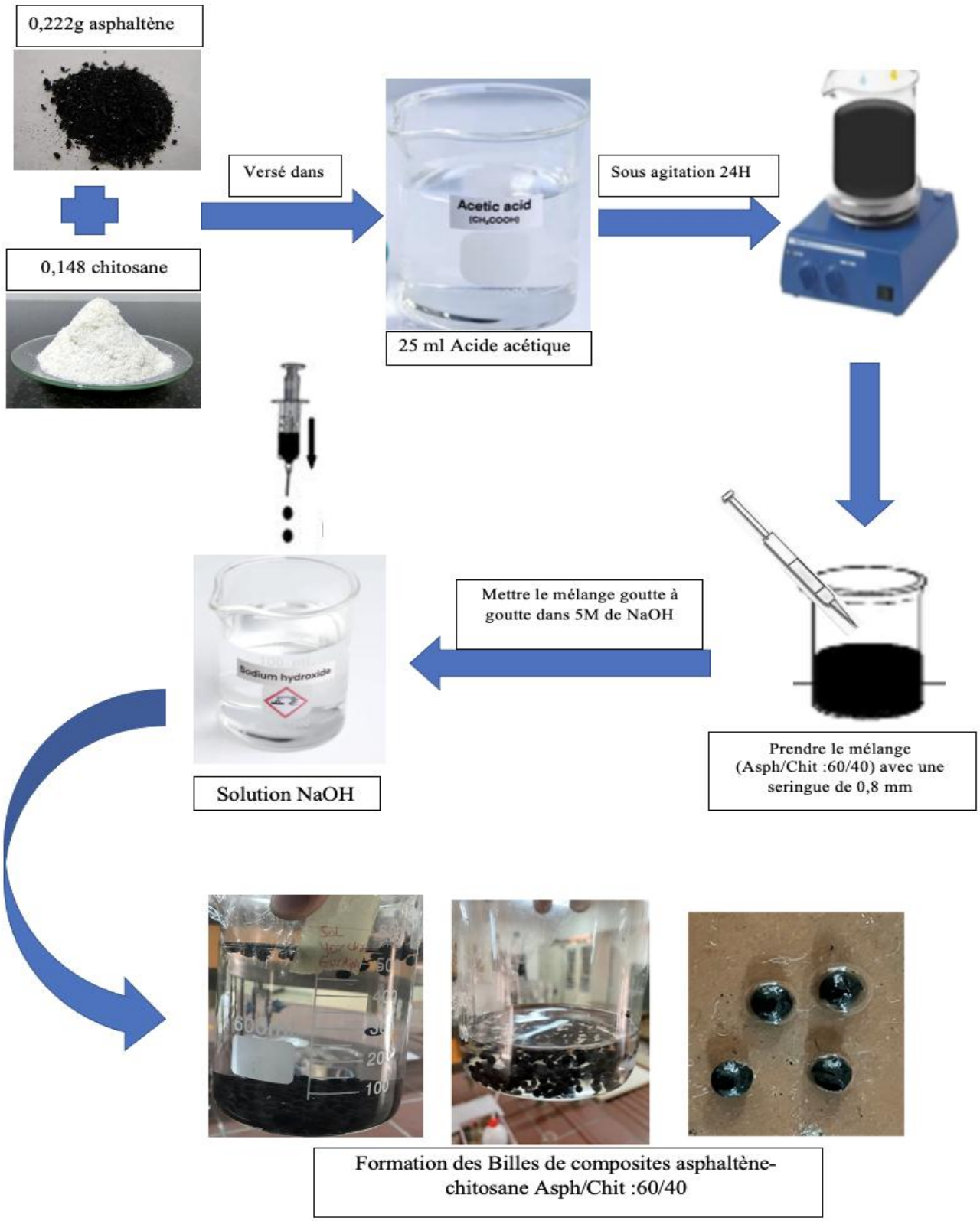


Figure IV.1 . Méthode d'encapsulation de préparation Des billes composites d'asphaltènes-chitosane.

Il est à noter que les billes de composite Asph/Chi ont été formées pour tous les rapports de quantité massique utilisés d'asphalténe solide/chitosane en poudre, exceptionnellement les rapports massiques de 70/30 et 80/20 qui ne montrent aucune formation de billes bien déterminé. (Voir Figure IV.2). Par conséquent, toutes les études de caractérisation et d'adsorption ont été appliquées pour les billes composites formées à partir du rapport massique 60/40 asphaltène solide/chitosane, puisque ce rapport peut consommer le maximum de quantité d'asphaltène solide avec la formation optimal des billes de composite Asph/Chi. Les billes n'ont pas été séchées à l'étuve afin d'éviter la fermeture du volume poreux et la forte réduction de la taille des pores de la matrice de chitosane, elles sont laissées à l'air libre et nommées « Asph/Chi : 60/40 ».

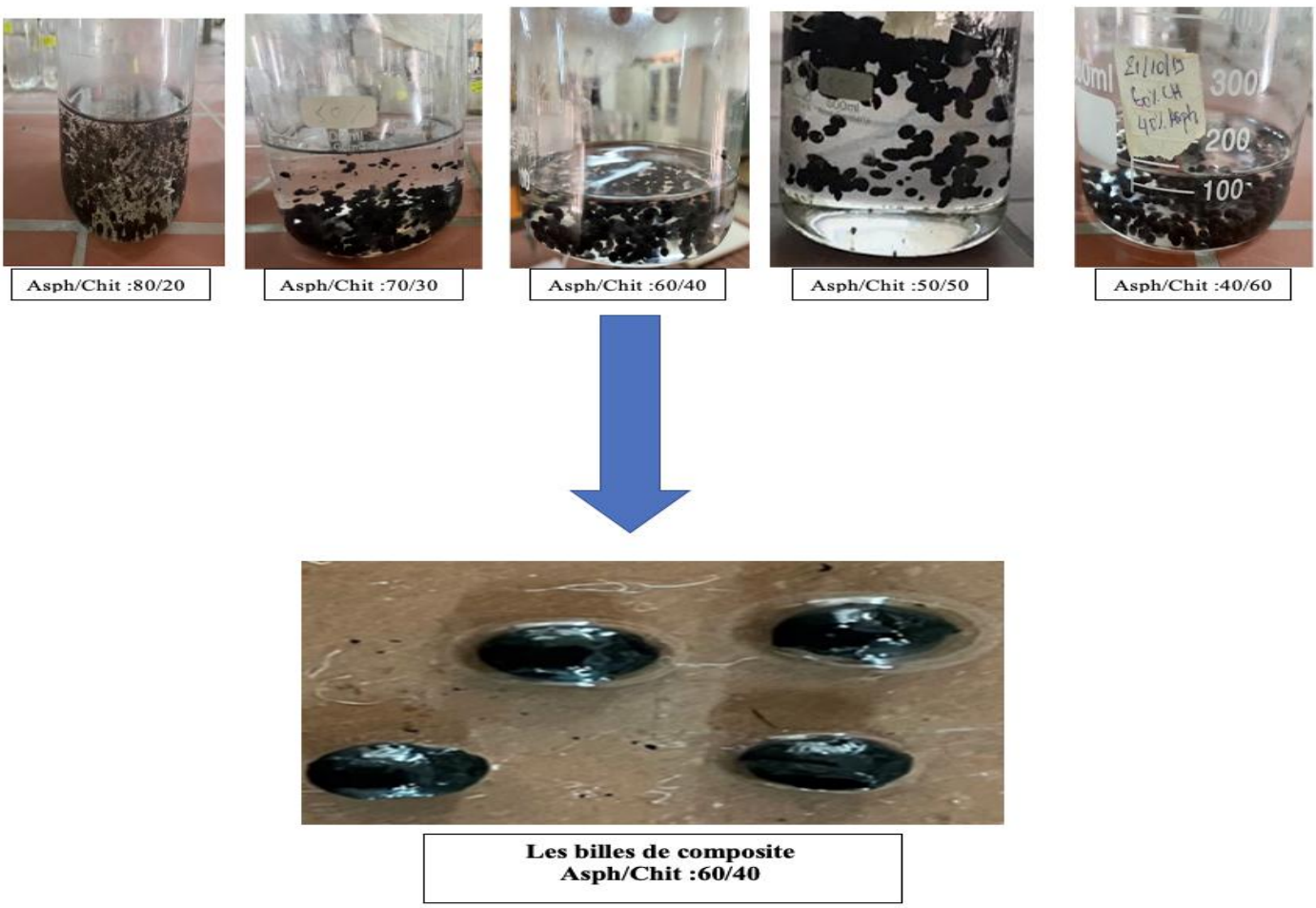


Figure IV.2. Optimisation du rapport massique asphaltènes/chitosane pour la formation des billes de composite (Asph/Chi : 60/40).

IV.4. Appareillages et méthodes d'investigation

Après avoir élaboré les deux matériaux adsorbants (asphaltène et Asph/Chi : 60/40), nous nous intéresserons à leurs propriétés structurales et physicochimiques ainsi qu'à leur efficacité dans l'adsorption vis-à-vis des ions métalliques Cu (II), Zn (II), et Mn (II). Diverses techniques physico-chimiques et spectroscopiques pour la caractérisation texturales et structurales ont été utilisées.

a) Détermination de point de charge zéro (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} représente la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important pour l'interprétation du mécanisme d'adsorption, où les forces électrostatiques sont impliquées [6].

Les valeurs de pH au point charge zéro (pH_{pzc}) des deux adsorbants sont mesurés dans une série des solutions aqueuses de NaCl (0,01 M) avec différents pH initial (pH_i), en suivant la méthode « pH drift method » [7]. En effet, quatorze échantillons (14) des solutions aqueuses de NaCl avec différents pH initial (pH_i=1-14 : pH 1-7 ajusté par 0,1 M de HCl et pH 8-14 ajusté par 0,1 M de NaOH) contenant chacun 0,1 g de matériaux (asphaltènes ou billes de Asph/Chi : 60/40) ont été préparés et agités à 298 K dans un agitateur de type « MULTISTIRRER Magnetic, Velp Scientifica,lnc, Italy » à une vitesse de 250 trs/min, durant 48 h. Ensuite, les valeurs de pH de toutes les solutions sont mesurées de nouveau à l'aide d'un pH-mètre de type « Cyber Scan pH 6000 (Eutech Instruments, Pte Ltd, Nijkerk, The Netherlands, made in Singapore » et sont enregistrées comme des pH final (pH_f). La valeur de pH_{pzc} pour chaque adsorbant est déterminée à travers le tracé de la courbe qui exprime la variation de ΔpH (pH_f - pH_i) en fonction des valeurs du pH initiales (pHi). L'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par zéro donne la valeur de pH au point charge zéro (pHpzc) [8].

b) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

C'est une méthode analytique vibrationnelle, qualitative et quantitative, très utilisée dans le domaine des matériaux, grâce à la détection des vibrations des liaisons caractéristiques, les spectromètres mesurent la diminution de la puissance de la radiation absorbée par l'échantillon en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}), permettant une identification des groupements chimiques et une évaluation de leur concentration.

La fonctionnalisation de tous les matériaux obtenus a été déterminée à l'aide d'un spectromètre de type BRUKER alpha-P-FTIR couplé à un module fonctionnant en transmission atténuée par réflexion totale (ATR) composé de cristal en séléniure de zinc

(ZnSe). Les échantillons solides ont été introduits directement dans le cristal et les spectres IRTF enregistrés dans la gamme 400–4000 cm^{-1}ont une résolution spectrale de 4 cm^{-1}.

c) Microscopie électronique à balayage (MEB).

C'est une méthode d'observation microscopique qui constitue une source importante d'informations morphologiques et topographiques souvent indispensable à la compréhension des propriétés de la surface solide des échantillons.

Le dispositif est constitué d'une colonne avec un faisceau d'électrons, d'une chambre où l'échantillon est déposé et d'un système d'imagerie qui transforme le signal en une image. Le faisceau d'électrons est dirigé vers la surface de l'échantillon et inter-réagit avec lui en pénétrant dans sa masse.

Les micrographies (MEB) des matériaux solides : asphalténe, chitosane et composite (Asph/Ch : 60/40) ont été enregistrés sur le microscope électronique à balayage de type « TESCAN VEGA3- République tchèque » fonctionnant à une tension accélérée de 1,81 kV.

d) Méthode thermogravimétrique (ATG)

La technique de la thermogravimétrie est une analyse quantitative qui consiste à mesurer la variation de poids d'un échantillon soumis à un traitement thermique. Elle permet d'étudier les phénomènes chimiques, physiques ou physico-chimiques qui se traduisent, sous l'effet de la température et sous atmosphère contrôlée, par une variation de poids [9,10].

Tous les matériaux solides (asphalténe, chitosane et composite (Asph/Ch : 60/40)) ont été analysés par la méthode thermogravimétrique en utilisant un appareille analyseur de type « **NETZSCH STA 449C TG (Allemagne) »** fonctionnant dans les conditions suivantes : masse du matériau : 5 à 6 mg ; débit de gaz de l'air : 50 $mL.min^{-1}$ avec une gamme de température entre 30 à 800°C et une vitesse de chauffage de 10 °C min^{-1}.

e) Spectrométrie d`absorption atomique (« AAS » Atomic Absorption Spectrometry).

La spectrométrie d`absorption atomique (AAS) est une technique décrite pour la première fois en 1955 par Walsh [11], appelé aussi l'absorption atomique de flamme en utilisant un mélange de gaz Air – Acétylène. Cette méthode permet de doser essentiellement plus de soixante-dix éléments chimiques (métaux et non-métaux) du tableau périodique de Mendeleïev [12] en solution. Elle consiste à étudier les interactions des rayonnement incidents sur la matière à analyser en absorbant de l'énergie incidente pour passer du niveau fondamental au niveau énergétique excité. Le nombre de photons absorbés (A) dans ce rayonnement incident peut être relié à la concentration (C) exprimée en ppm « partie par million » par la relation de Beer-Lambert (Eq.IV.1) [13].

$$A = \varepsilon . l . C \qquad \text{(Eq.IV.1)}$$

Le spectromètre d`absorption atomique de type « PYE UNICAM SP9" – Philips » (Figure IV.3) fonctionnant en mode d'atomisation par une flamme air acétylène est utilisé dans ce travail pour étudier l'adsorption des ions métalliques (Cu (II), Zn (II) et Mn (II)) sur les deux matériaux élaborés (asphaltènes et billes de Asph/Chi : 60/40) en déterminant les concentrations de tous les métaux étudiés avant et après l'adsorption (initiale et à l'équilibre : C_0 et C_{eq}, $mg.L^{-1}$). Pour ce faire, un étalonnage avec des solutions métalliques de concentrations connues à chaque nouvelle manipulation (voir tableau IV.4.) est préalablement effectué en sélectionnant, selon l'ion métallique à analyser, des lampes à cathodes creuses en Cu, Zn et Mn ayant des longueurs d'ondes égales à 324.8, 213.9 et 273.5 nm, respectivement.

Figure IV.3. Photo descriptive d'appareil Spectrométrie d`absorption atomique.

Préparation des solutions étalons

- *Pour la solution étalon de Cuivre (Cu) :* 1g de sulfate de cuivre ($CuSO_4$) est dissous dans 50ml de l'acide nitrique (5M). Ensuite, à partir de cette solution mère, trois solutions étalons standard de concentration 1, 5 et 10 ppm (mg/l) sont préparées.

- *Pour la solution étalon de zinc (Zn)* : 0,1g de sulfate de zinc ($ZnSO_4$) est dissous dans 6ml de l'acide chlorhydrique (5M) et 94ml de l'eau distillé pour préparer une solution mère. Cette solution est ensuite utilisée pour préparer trois solutions étalons standard des ions de zinc de concentrations 1, 5 et 10 ppm.

- *Pour la solution d'étalonnage de Manganèse (Mn) :* les solutions étalons standards des ions de Manganèse de concentration 1, 5 et 10 ppm sont préparées à partir de la solution mère constituée de 0,307 g de sulfate de Manganèse ($MnSO_4$) dissous dans 5 ml de l'acide chlorhydrique (5 M) et 95 ml de l'eau distillé

Les solutions étalons préparés de tous les ions métalliques de concentrations 1, 5 et 10 ppm ont été analysées par le spectromètre d`absorption atomique pour mesurer leurs absorbances (voir tableau IV.4.). Ces solutions servent à tracer les courbes d'étalonnage de chaque type d'éléments métallique (voir figure IV.4).

Tableau IV.4. Solution d'étalonnage des métaux lourds.

Métal	**Solution I** 1ppm	**Solution II** 5ppm	**Solution II** 10ppm	**Longueur d'onde λ (nm)**	**Maximum de linéarité à (ppm)**
Cu (II)	**0,005**	**0,015**	**0,018**	**326,1**	**10**
Zn (II)	**0,129**	**0,653**	**1,153**	**279,83**	**10**
Mn (II)	**0,04**	**0,204**	**0,426**	**213,9**	**10**

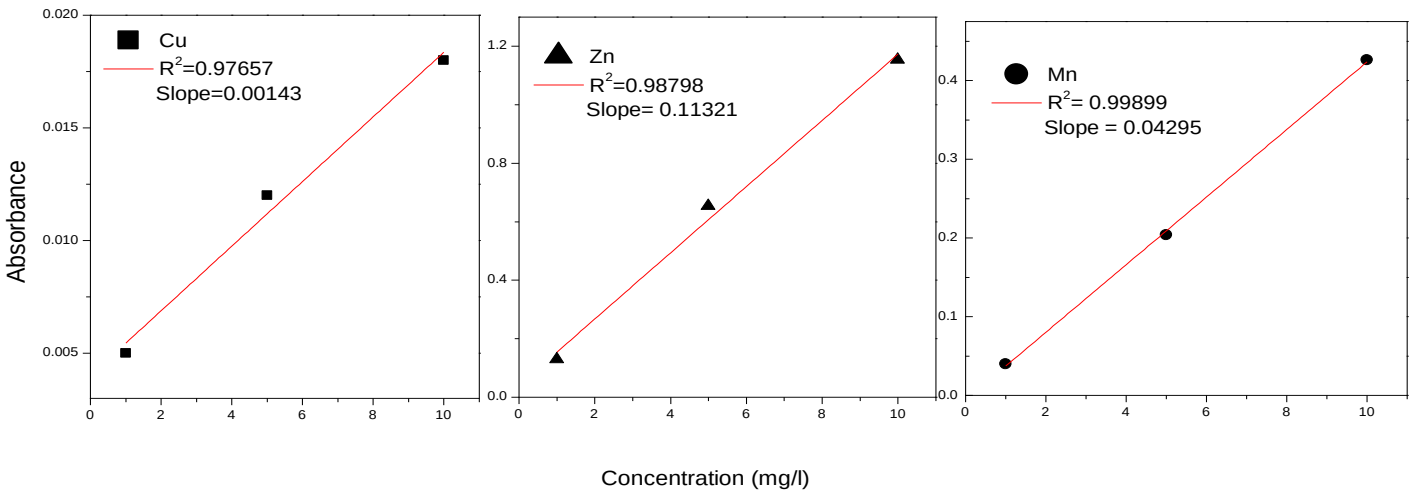


Figure IV.4. Courbes d'étalonnage pour les différents métaux lourds utilisés.

IV.5. Étude du procédé d'adsorption (Étude paramétriques)

Le procédé en discontinu (batch), schématisé dans Figure IV.5 est utilisé dans ce travail pour étudier l'adsorption de trois métaux lourds (Cuivre, Zinc et Manganèse) sur les deux matériaux préparés : asphaltènes et billes de Asph/Chi : 60/40 en évaluant les informations fondamentales requises telles que l'efficacité des matériaux adsorbants, les conditions expérimentales optimales, le taux et la capacité d'adsorption ainsi que la sélectivité compétitive entre les métaux. L'influence des différents paramètres tels que : le temps de contact, la quantité d'adsorbant, le pH du milieu, la concentration initiale de polluant et la température sur le processus d'adsorption a été tenu en considération.

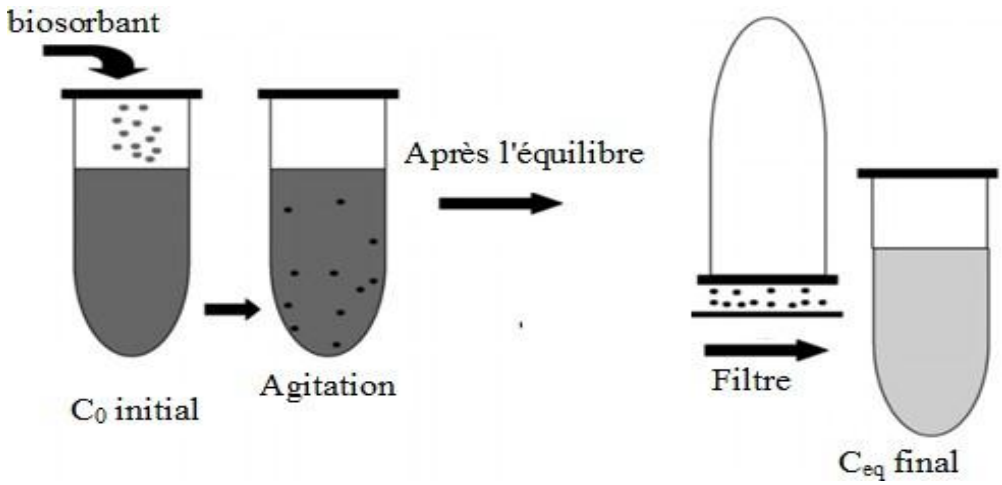


Figure IV.5. Schéma descriptif du procédé d'adsorption en batch [13].

IV.5.1. Effet de la quantité de sorbant (Effet de masse)

L'effet de masse de l'adsorbant « billes de Asph/Chi : 60/40 » sur la capacité d'adsorption des ions métalliques a été étudié en utilisant différentes quantités de l'adsorbant : 0,025 ; 0.05 ; 0.10 ; 0,15 et 0.20 (g) dans 100 ml de solution aqueuse d'ions métalliques (100 mg. L^{-1}), sous agitation durant 24 h et à une température de 298 K. Le pH du milieu est fixé à pH 5 pour Cu (II) et pH 6 pour les ions Zn (II) et Mn (II). Toutes les modélisations ont été réalisées à l'aide d'un logiciel Origin 8.5Pro.

IV.5.2. Effet de temps de contact (Cinétique d'adsorption)

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat est définie comme étant la cinétique d'adsorption. L'étude de cette dernière est indispensable car elle donne des informations sur le mécanisme d'adsorption ainsi que sur le mode de transfert de l'adsorbat vers l'adsorbant [14].

Dans ce travail, l'étude de la cinétique d'adsorption entre les métaux (Cu (II), Zn (II) et Mn (II)) et les deux adsorbants (asphaltènes ou billes de Asph/Chi : 60/40) est suivi en examinant l'évolution de la capacité d'adsorption (q_t) de métaux en fonction du temps. Pour ce faire, Un volume de 100mL de chaque solution métallique dont la concentration initiale C_0=100mg/L contenant une masse de 0.1 g de matériaux (asphaltènes ou billes de Asph/Chi : 60/40) est mis sous une agitation moyenne de 250 tr/min à température ambiante, à pH 5 pour la solution Cu (II) et pH 6 pour les ions Zn (II) et Mn (II) pendant un temps variable allant de 0 à 180 mn.

Le temps nécessaire pour atteindre le maximum de capacité d'adsorption (q_m) déterminé à partir de la courbe cinétique (q_t=f(t)) est désigné comme le temps d'équilibre (t_{eq}).

Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les données expérimentales de la cinétique d'adsorption des métaux (Cu (II), Zn (II) et Mn (II)) sur les deux adsorbants (asphaltènes ou billes de Asph/Chi : 60/40) ont été exploitées en utilisant deux modèles cinétiques les plus utilisés qui sont : le modèle de pseudo-premier-ordre de Lagergren (voir eq III.01 ; §III.C.6) [15] et le modèle de pseudo-second-ordre de Blanchard (voir eq III.2 ; § III.C.6) [16]. L'ajustement entre les données expérimentales et le modèle prédit est basé sur les valeurs des coefficients de corrélation (R^2). En effet, lorsque les données expérimentales sont en bon accord avec le model cinétique prédit, la valeur de R^2 se rapprochent infiniment de l'unité. Toutes les modélisations ont été réalisées à l'aide d'un logiciel Origin 8.5Pro.

IV.5.3. Effet de pH

Le pH est un paramètre principal qui a un effet considérable sur la capacité d'adsorption car il peut influer sur la charge de la surface, le degré d'ionisation et la nature des espèces ioniques des adsorbats [17]. Pour cela, l'étude de l'influence du pH de la solution a été réalisée pour un intervalle de pH allant de 2 à 8 pour le Mn et de 2 à 7 pour le Cu et Zn, en additionnant quelques gouttes de l'acide chlorhydrique (HCl : 0,1 M) ou de la soude (NaOH : 0,1 N) suivant le pH désiré. L'étude de l'effet de pH au-delà de 8 peut induire la précipitation d'oxyde de métaux utilisés dans un milieu alcalin.

Une série des solutions aqueuses de chaque métal (06 solutions) de concentration 100 mg. L^{-1} à différents pH, contenant une masse de 0,1g de l'adsorbant (asphaltène ou Asph/Chi : 60/40), est soumis sous agitation (250tr/min) à une température ambiante de 25°C durant un temps d'équilibre déterminé auparavant (Voir section IV.5.2). Toutes les solutions

sont analysées quantitativement par le spectromètre d`absorption atomique afin de déterminer la variation de la capacité d'absorption des adsorbants en fonction de pH du milieu.

IV.5.4. Effet de la concentration initiale et isotherme d'adsorption

Des solutions de 100 mL de l'ion métallique (Cu (II), Zn (II) ou Mn (II))) de différentes concentrations allant de 5 à 200 mg. L^{-1} ont été préparées à un pH 5 pour la solution Cu (II) et un pH 6 pour les ions Zn (II) et Mn (II) on y ajoutant dans chacune 0.1g de l'adsorbant (asphaltènes ou billes de Asph/Chi : 60/40). Le mélange est agité durant un temps d'équilibre (t_{eq}=1h) à une vitesse de 250 tr/min et à la température ambiante (25°C). Toutes les solutions sont analysées quantitativement par le spectromètre d`absorption atomique afin de suivre la variation de la capacité d'absorption des adsorbants au temps d'équilibre (q_{eq}) (voir eq III.3 ; §III.C.7) en fonction de la concentration du métal adsorbé au même temps (C_{eq}) ; $q_{eq}=f(C_{eq})$. L'allure de cette variation ($q_{eq}=f(C_{eq})$) à une température donnée représente l'isotherme d'adsorption. Cette dernière dépend des interactions adsorbant/adsorbat et en particulier des propriétés physicochimiques de l'espèce adsorbée et de la nature de l'adsorbant. Toutes les modélisations ont été réalisées à l'aide d'un logiciel Origin 8.5Pro.

Modélisation des isothermes d'adsorption

Il existe une grande variété de modèles d'isotherme basés sur différentes hypothèses théoriques et se composent d'un nombre différent de paramètres. Dans ce travail nous nous sommes focalisés sur les quatre (04) modelés les plus courants : le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich, le modèle de Temkin et le modèle de Sips qui sont décrit en détail dans le chapitre III.C (voir §. III.C.8.1) afin d'étudier la corrélation de ces modèles avec les données expérimentales d'adsorption et de bien prédire le mécanisme d'adsorption le plus adéquat. Toutes les modélisations ont été réalisées à l'aide d'un logiciel Origin 8.5Pro.

IV.5.5. Effet de thermodynamique

L'étude de l'effet de la température est un paramètre crucial dans l'adsorption de la faite qu'il affecte la solubilité de l'adsorbat et la constante d'équilibre de l'adsorption et suivant la variation de ce paramètre, le processus d'adsorption peut être exothermique ou endothermique. Dans ce travail, l'impact de la température des solutions aqueuses des métaux (Cu (II), Zn (II) ou Mn (II))) sur leurs adsorptions par les matériaux (asphaltènes ou billes de Asph/Chi : 60/40) est étudié à différentes températures des solutions 25, 35 et 45° C en suivant les mêmes conditions expérimentales indiquées précédemment (t_{eq}=1h ; vitesse

d'agitation=250 tr/min ; masse d'adsorbant=0.1g ; pH 5 pour la solution Cu (II) ; pH 6 pour les ions Zn (II) et Mn (II)). Les résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe q_e =f(T). Toutes les modélisations ont été réalisées à l'aide d'un logiciel Origin 8.5Pro.

Paramètres thermodynamiques

La variation de la capacité d'adsorption en fonction de la température permet de déterminer expérimentalement les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre de Gibbs (ΔG), l'enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS), en appliquant les équations (voir eq.III.C.10 et eq.III.C.11) .Le tracé de la droite ln k_d = f (1/T), permet d'obtenir les paramètres thermodynamiques, par conséquent Ces paramètres obtenus pourraient permettre à comprendre le comportement et à connaitre la spontanéité et la faisabilité du processus d'adsorption.

IV.5.6. Effet de la sélectivité

La sélectivité d'élimination et l'adsorption compétitive des ions de métaux lourds sur les billes composites d'asphaltène/chitosane ont été préalablement testées et évaluées. La capacité d'adsorption du composite d'asphaltène/chitosane a été déterminée à la fois en binaire (Cu (II)/Zn (II) et ou Cu (II)/ Mn (II) ou Mn (II) /Zn (II)) et ternaire (Cu (II)/Zn (II)/Mn (II)) en mélangeant des solutions à quantités équivalentes (100 mg. L^{-1}) contenant 0,1 g d'adsorbant, à 298 K, à pH 5 sous agitation pendant 24h.

L'évaluation de la sélectivité et de la compétitivité a été déterminée par le rapport d'évaluation (E) [18] qui est exprimé par l'équation (Eq.IV.2).

$$E= Q'_e/Q_e \qquad \text{(Eq.IV.2)}$$

D′où Q′e et Qe (mg/g) sont les quantités d'ions de métaux lourds adsorbés respectivement dans un système d'unique compétition.

E est le rapport d'évaluation qui représente le type d'interaction entre les ions de métaux lourds dans un système compétitif (d′où E>1 qui est l′effet de synergie, et si E = 1 ; effet de non-interaction et E<1 ; effet d'antagonisme).

Référence

[1] A. Larbi, M. Daaou, A. Faraoun, *Investigation of structural parameters and self-aggregation of Algerian asphaltenes in organic solvents, Pet. Sci. 12* (3), 509–517, **2015** https://doi.org/10.1007/s12182-015-0041-x.

[2] F.Saad, B.Bounaceur, M.Daaou, J.R.Avil´es-Moreno, B.Martínez-Haya, *Molecular characterization of nonvolatile fractions of algerian petroleum with high-resolution mass spectrometry, Energy Fuels* 35 (10), 8699–8710, **2021** https://doi.org/ 10.1021/acs.energyfuels.1c00333

[3] A. Djelad, A. Morsli, M. Robitzer, A. Bengueddach, F. Di Renzo, F. Quignard, *Sorption of Cu (II) ions on chitosan-zeolite X composites: impact of gelling and drying conditions, Molecules* 21 (1), 109, **2016** , https://doi.org/10.3390/ molecules21010109.

[4] Zhao F, Yu B, Yue Z, Wang T, Wen X, Liu Z, Zhao Z, *Preparation of porous chitosan gel beads for copper (II) ion adsorption. Journal of Hazardous Materials*. 147. (1-2).:6773, **2007.**

[5] Ngah W S W, AbGhani S, & Kamari A, *Adsorption behaviour of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads*. Bioresource Technology. 96(4), 443–450, **2005**.

[6] M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli et al, *On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques*, Carbon 37, 8, 1215–1221, **1999**.

[7] K. Kadirvelu, C. Faur-Brasquet, P. Le Cloirec, Removal of Cu(II), Pb(II), and Ni(II) by adsorption onto activated carbon cloths, Langmuir, 16 (2000) 8404-8409.

[8] Nordine N., El Bahri Z., Sehil H., Fertout R.I., Rais Z., Bengharez Z. *Lead removal kinetics from synthetic effluents using Algerian pine, beech and fir sawdust's: optimization and adsorption mechanism*. Appl. Water Sci., 6, 349–358, **2016.**

[9] Audebert, R., & Aubineau, C. *Etude par thermogravimetrie dynamique de la degradation thermique des polymeres. European polymer journal*, *6*(7), 965-979, **1970.**

[10] Peltier, S., & Duval, C. *Sur la thermogravimétrie des précipités analytiques : Dosage du calcium. Analytica Chimica Acta*, *1*, 345-354, **1947.**

[11] Walsh, A. (1955). *The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. Spectrochimica Acta*, 7, 108-117.

[12] C'est à Glenn, T. S. *Historique du tableau périodique*.

[13] O. Abdi, M. Kazemi, *A review study of biosorption of heavy metals and comparison between different biosorbents, J. Mater. Environ*. Sci. 6 (5), 1386–1399, **2015.**

[14] C. Tien, *Adsorption Calculations and Modeling, Butterworth-Heinemann, Newton, MA*, **1994**.

[15] S. Lagergren, *About the theory of so-called adsorption of soluble substances, K. Sven. Vetenskapsakad. Handl*. 24 (4) **(1898)** 1–39.

[16] D.D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, Imperial College Press, London,* **1998.**

[17] A. Dabrowski, *Advances in Colloid and Interface Science*,93 1-3,135-224,**2001.**

[18] Kumar, S.; Dutta, P. K.; & Koh, J., *A physico-chemical and biological study of novel chitosan–chloroquinoline derivative for biomedical applications.* International Journal of Biological Macromolecules. **2011** , 49(3), 356-361.

Chapitre V

Résultats et Discussions

Partie A. Caractérisation

Partie B. Adsorption du Cu (II), Mn (II) et Zn (II) sur les matériaux

Partie A

Caractérisation des asphaltènes et des billes d'adsorbant composites (Asph/Chit : 60/40)

V.A. Caractérisation des asphaltènes et des billes d'adsorbant composites

V.A.1. Introduction

L'échantillon d'asphaltènes utilisé dans ce travail est un dépôt recueilli du gisement de Hassi-Messaoud (sud-est Algérien) qui s'est formé au bord de puits de forage du pétrole brut. Ce dépôt obtenu a été soigneusement lavé avec le floculant pour éliminer les maltènes coprécipités jusqu'à ce que le solvant de lavage soit incolore.

Les asphaltènes extraits ont un rendement de 88% en poids et la composition des éléments chimique correspondante déterminé par un analyseur élémentaire de type « Thermo Finnigan EA1112 » est résumée dans le tableau V.1. [1]. Ce dernier montre que les asphaltènes sont constitués principalement de carbone et d'hydrogène, avec faible teneur en hétéroatomes (N, O, S). Ces éléments sont responsables de la fonctionnalité des asphaltènes qui leur permis à interagir aisément avec autres composés ou métaux. De plus, ces propriétés de fonctionnalité des asphaltènes pourraient leur conférer l'avantage d'être un précurseur pour préparer divers matériaux composites adsorbants comme le composite asphaltènes-chitosane (Asph/Chit : 60/40).

Tableau V.1. Composition élémentaire de l'échantillon asphalténiques extrait [1].

Composition d'asphalténe (% en poids)				
C	**H**	**N**	**S**	**O (*)**
87.70	7.70	0.86	0.42	3.30

(*) Oxygène évalué à partir du bilan massique

De ce faite, la connaissance de la nature chimique de la surface des matériaux adsorbants utilisés est nécessaire pour mieux comprend le processus d'adsorption de certains éléments, comme les métaux lourds, en solution aqueuse.

V.A.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres IRTF des matériaux : asphaltène, chitosane et composite (Asph/Chi : 60/40) sont représentés sur la figure V.1. L'examen de ce dernier montre que :

- Pour les asphaltènes, le spectre ayant des bandes à environ2915/2846 cm^{-1}, 1690 cm^{-1},1600cm^{-1}, 1030 cm^{-1} et 900-600 cm^{-1} et qui sont attribuées

respectivement aux groupements de : C–H de CH_3/CH_2, C=O, C=Caromatique, S=O et C-H aromatique.

- Pour le chitosane, le spectre IR confère des bandes caractéristiques à environ 3322 cm^{-1}, 2868cm^{-1}, 1645 cm^{-1},1570 cm^{-1}et1040 cm^{-1}qui correspond respectivement aux vibrations des groupes OH/NH, C-H, C=O, N-H et C-O.
- Par contre, le spectre IR du composite (Asph/Chit : 60/40), ne présente que trois bandes appariaient à environ 3306 cm^{-1}, 1635 cm^{-1}et 1381 cm^{-1} et qui correspond, respectivement aux vibrations des groupes OH/NH, C=C et C-N. En revanche les bandes correspondants aux groupes C-H, C=O, N-H, S=O et C-O trouvées dans les spectres IR de chitosane et asphaltènes sont disparues dans le spectre IR du composite (Asph/Chit : 60/40).

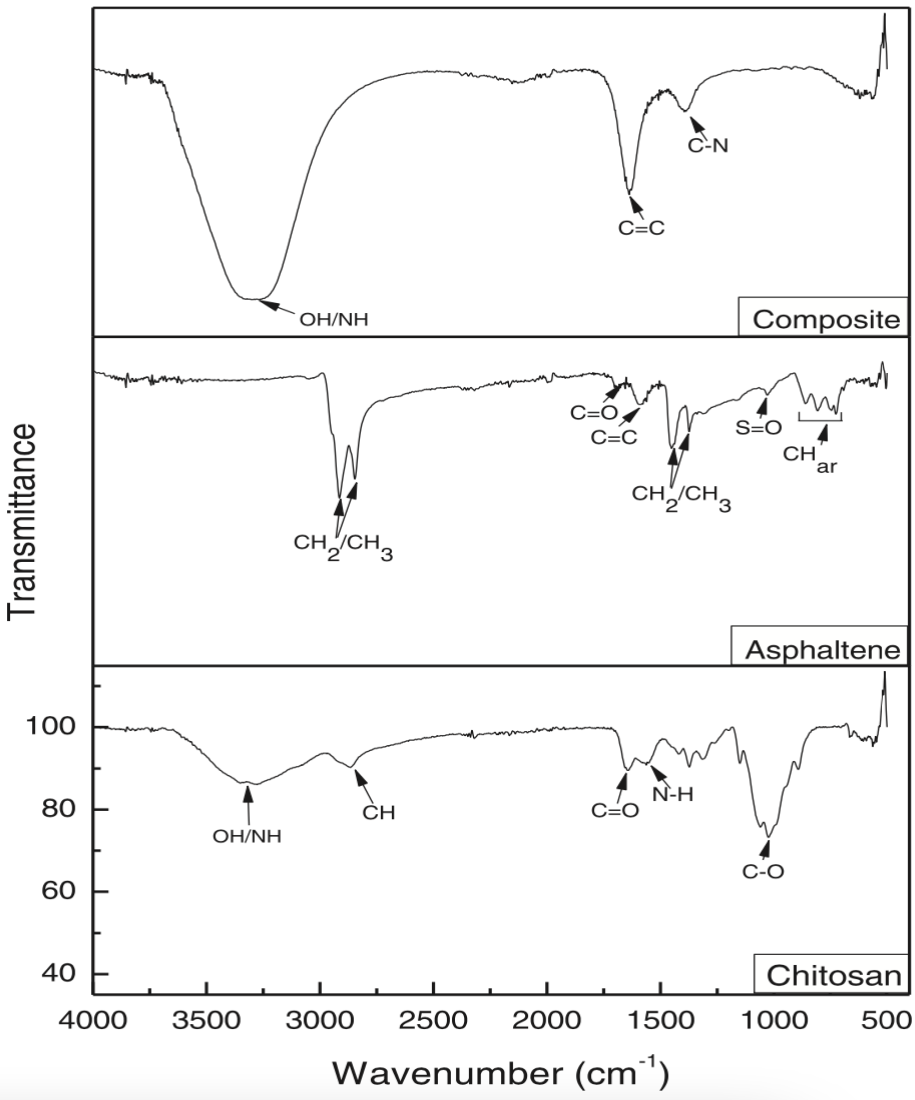


Figure V.1. Les spectres IRTF de l'asphaltène, du chitosane et du composite asphaltène-chitosane (Asph/Chit : 60/40).

Ces résultats confirment la présence d'interaction entre les groupes fonctionnels de chitosane et d'asphaltènes, en modifiant la structure du matériau asphaltène en billes composés d'asphaltènes recouvrés par le chitosane. Par conséquent, on peut suggérer que les principaux groupes chimiques trouvés à la fois dans le chitosane et les billes composites sont les groupes hydroxyle et amides.

V.A.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie surfacique des matériaux : chitosane, asphaltènes et composite (Asph/Chit : 60/40) ont été analysées par microscope électronique à balayage (MEB) et les images correspondantes ont été présentées respectivement, sur la figure V.2a-c. L'inspection de ces images révèle la différence de morphologie entre les trois matériaux. En effet, le chitosane (voir fig.V.2a) confère une surface poreuse lissante en comparaison avec celle des asphaltènes (voir fig.V.2b) et celle du composite (fig.V.2c). De plus, la figure V.2.c indique que les pores de la surface du composite sont augmentés dans lesquels la surface d'asphaltène est enduite et recouverte par le chitosane.

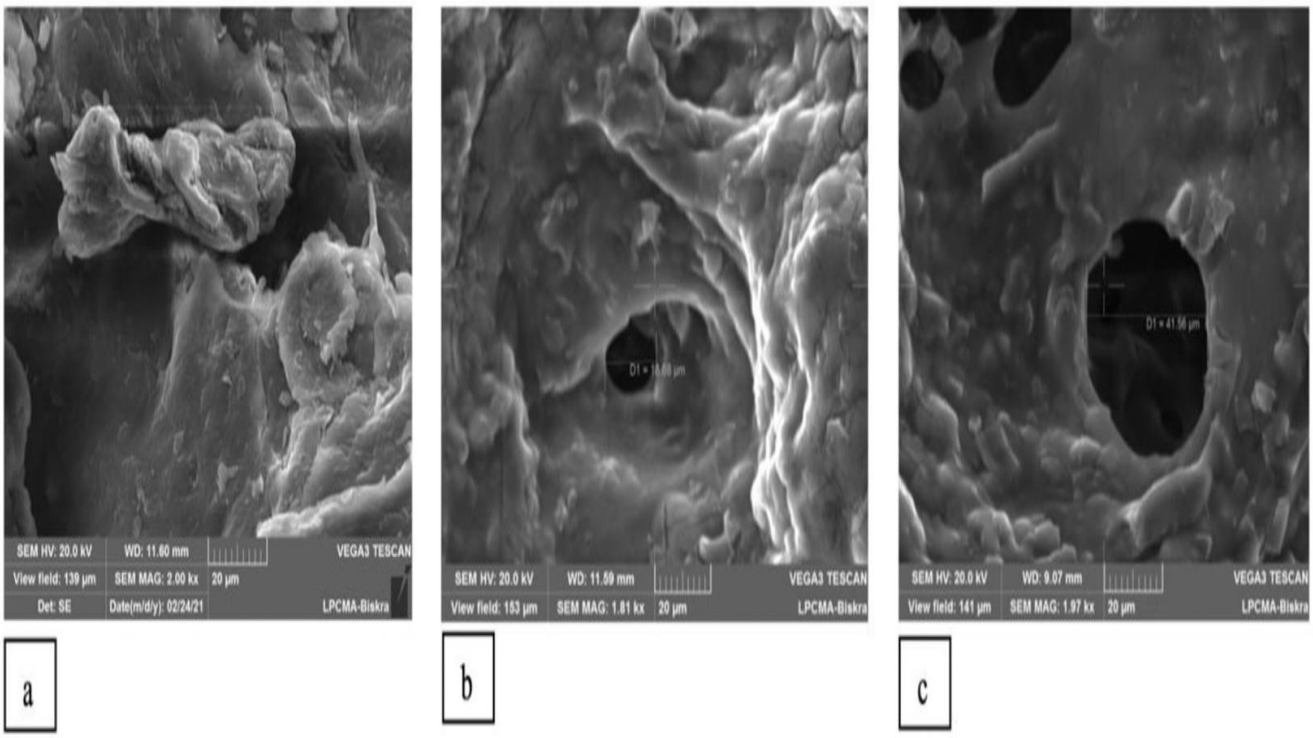


Figure V.2. Photographies MEB présentant la morphologie de surface du :(a) chitosane, (b) asphaltènes et (c) composite (Asph/Chit : 60/40).

V.A.4. Méthode thermogravimétrique (ATG)

Les courbes thermogravimétriques (TGA) (pertes de poids en fonction de la température) du chitosane, des asphaltènes et du composite (Asph/Chit : 60/40) sont présentées dans la figure V.3. Cette dernière montre une différence remarquable entre les courbes TGA des trois matériaux. En plus les courbes de TGA du chitosane et des asphaltènes sont similaires à celles trouvées dans la littérature [2-4]. En effet, deux stades de perte de poids sont observés sur les courbes TGA du chitosane et de l'asphaltène.

Pour le chitosane, la première étape correspond à la perte de poids d'environ 8 % qui se produit dans la plage de température allant de 30 à 110 °C. Cette perte est due à la vaporisation de molécules d'eau. Le second stade qui apparait dans la plage de température allant de 248 à 500 °C, représente une perte de poids d'environ 37 %. [2,5]

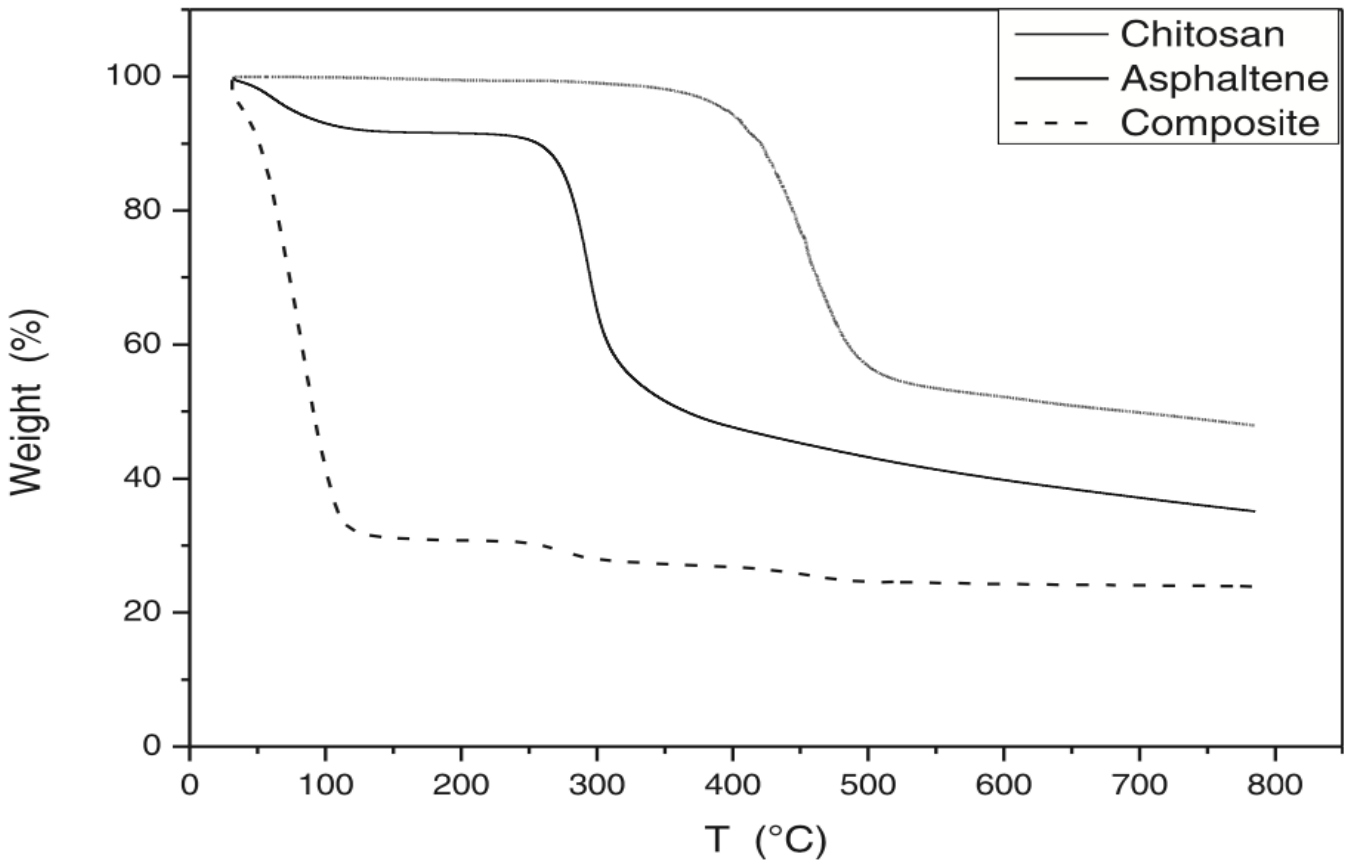


Figure V.3. Courbes d'analyse thermogravimétrique du chitosane, des asphaltènes et du composite (Asph/Chit : 60/40). Pourcentage de perte de poids en fonction de la température.

Pour la courbe TGA des asphaltènes, une perte d'environ 3 % en poids est observée dans la première gamme de température (30-350 °C), en raison de l'évaporation du solvant organique qui reste après l'extraction. Dans la deuxième gamme de température (350-550 °C), les asphaltènes se décomposent significativement avec perte de masse égale à 45 %. [4, 6,7]

La courbe TGA du composite asphaltènes-chitosane montre une perte rapide d'environ 30 % de poids dans l'intervalle de température entre 30 et 100 °C, suivie d'une autre étape de perte de poids lente d'environ 17 % dans la plage de température allant de 165 à 700°C qui est due probablement aux pertes de poids résiduelle continue à la fois du chitosane et de la décomposition des asphaltènes.

V.A.5. Détermination du pH de charge nulle (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface de l'adsorbant est nulle. La Figure.V.4 montre que la valeur du point zéro (pH_{PZC}) du nouveau matériau (composite (Asph/Chit : 60/40)) diminue à pH_{PZC} 4,5 par rapport à celle de l'asphaltène seul (pH_{pzc}=7,8) confirmant la modification d'asphaltènes en composite. En plus, la marge du pH dans laquelle la surface soit chargé négativement est très grande dans la surface de composite (Asph/Chit : 60/40) comparés à celle de la surface d'asphaltènes. En effet, la surface du composite (Asph/Chit : 60/40) était chargée négativement sur une marge de pH > pH_{PZC}=4,5. Ainsi, la surface des asphaltènes ne devient chargée négativement qu'à partir un pH> pH_{PZC}=7,8.

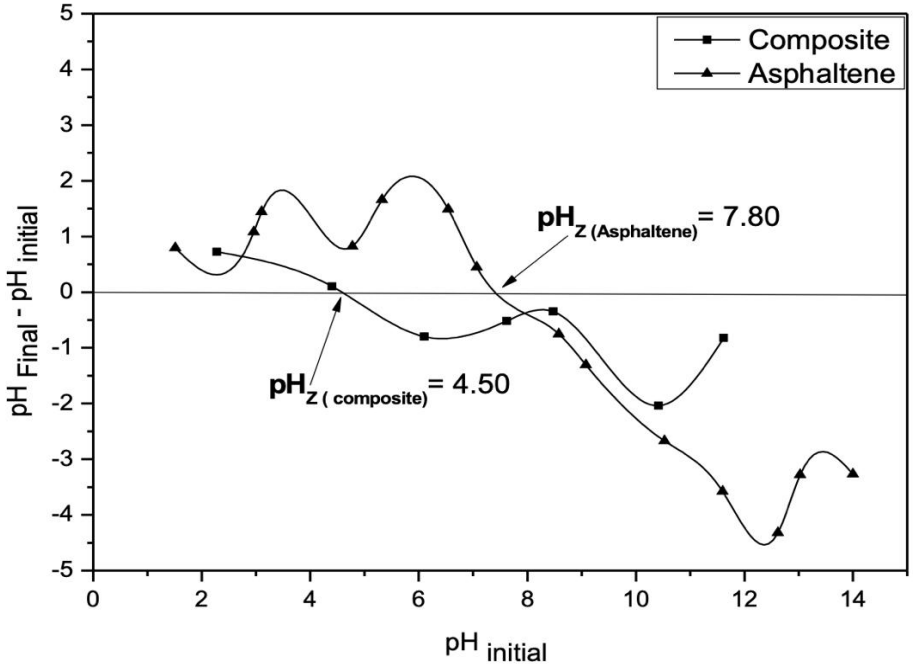


Figure. V.4.Détermination de la charge au point zéro (pH_{pzc}) de l'asphaltène et du composite Asph/Chit : 60/40.

V.A.6. Conclusion

Les différentes techniques d'analyses utilisées, au cours de cette étude, ont permis de caractériser les matériaux : chitosane, asphaltènes et le composite (Asph/Chit : 60/40) d'une part, et confirmer la formation d'un nouveau matériau sous forme de composite (Asph/Chit : 60/40) via les interactions des fonctions de l'asphaltène et celles de chitosane, d'autre part.

L'examen par infrarouge des matériaux utilisés nous a permis de déterminer les fonctions (C-H, C=O, N-H, S=O et C-O) responsables à la formation du composite via les interactions entre eux. Ainsi, les fonctions hydroxyle et amides qui restent dans la structure finale du composite (Asph/Chit : 60/40) pourraient leur conférer l'avantage d'être un bon candidat prometteur, par la suite, dans le processus d'adsorption des métaux étudiés.

La structure texturale des matériaux confirme la modification de la surface et la morphologie du composite élaboré par rapport à celles d'asphaltènes et de chitosane.

Le pH du charge nulle déterminé pour le composite (Asph/Chit : 60/40) indique que l'augmentation observé sur la marge de pH à laquelle la charge surfacique est négative permis de prévoir que ce composite pourrait être un bon adsorbant vis-à-vis des ions métalliques cationiques.

Partie B
Adsorption

Partie B : Étude d'adsorption du Cu (II), Mn (II) et Zn (II) sur les matériaux : asphaltène et billes de composite (Asph/Chit : 60/40)

V.B.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons et discutons tous les résultats obtenus sur l'étude de l'élimination de trois polluants minéraux (métaux bivalents) qui sont les ions de : cuivre (Cu (II)), de Zinc (Zn (II)) et de Manganèse (Mn (II)) par la technique de l'adsorption en discontinu sur les matériaux préparés : asphaltène et composite (Asph/Chit : 60/40). Cette étude tient en considération tous les paramètres qui influent le processus d'adsorption comme la masse de matériau, le pH, le temps de contact, la concentration initiale des ions métalliques et la température.

V.B.2. Effet de la quantité d'adsorbant

L'effet de la masse de billes composites (Asph/Chit : 60/40) sur le taux d'adsorption et la quantité adsorbée des ions métalliques (Cu (II), Zn (II) et Mn (II)) est présenté dans la figure V.5. Cette dernière indique clairement que le pourcentage d'élimination de tous les ions métalliques étudiés augmente proportionnellement avec l'augmentation de la dose d'adsorbant jusqu'à ce dernier atteint une masse égale à 100 mg (0,1g) où le taux d'absorption est maximal (81% pour le Cu (II), 62 % pour le Zn (II) et 72 % pour le Mn (II)). À partir de cette quantité de masse (0,1g), le taux d'adsorption des métaux reste constant. L'augmentation du rendement d'élimination peut être expliqué par le fait que lorsque on augmente la masse du l'adsorbant, on augmente la surface spécifique et le nombre de sites d'adsorption.

De ce fait, la masse optimale 0,1g de matériaux composite et asphaltène est choisie pour toute l'étude d'adsorption.

Il est à noter que la masse de 0.1g choisi pour le matériau asphaltène est pris directement sans étude de l'effet de masse afin de comparer sa capacité d'adsorption avec celle du composite.

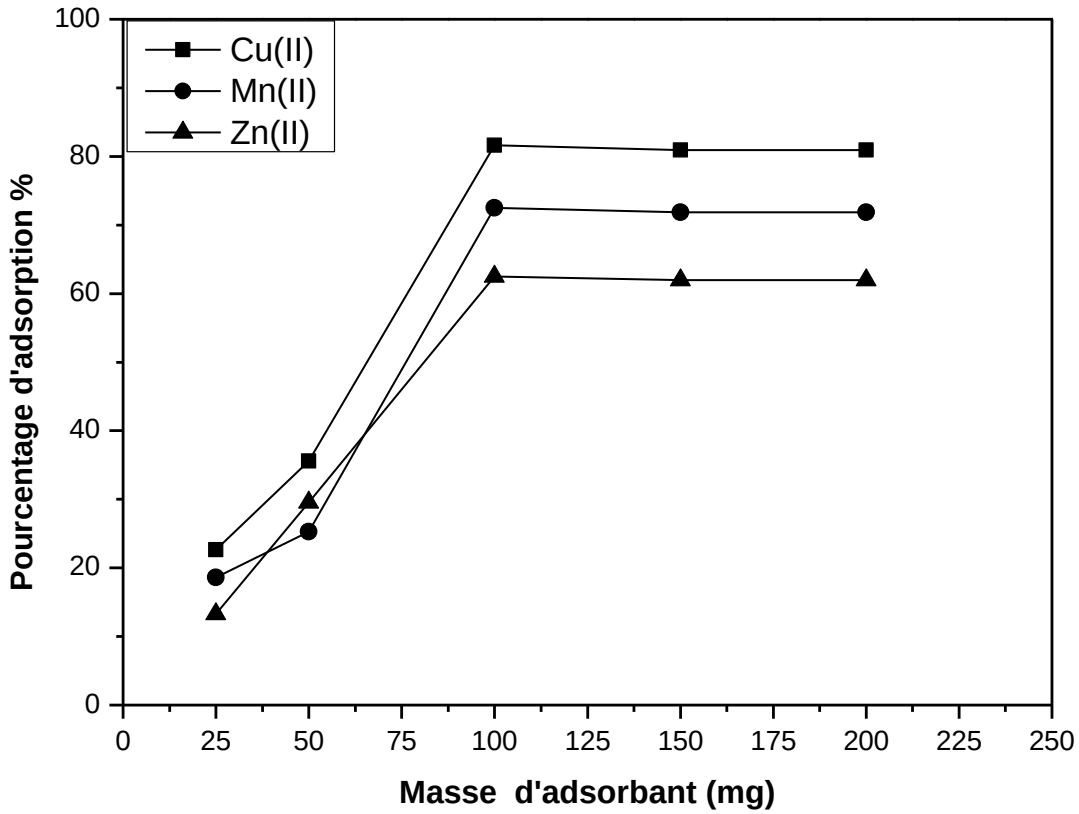


Figure V.5. Effet de la dose d'adsorbant (Asph/Chit : 60/40) sur la capacité d'adsorption des ions métalliques (Cu (II), Zn (II) et Mn (II)).

V.B.3.Cinétique d'adsorption.

La cinétique d'adsorption qui consiste à tracer l'évolution du taux d'élimination des ions métalliques (Cu (II), Zn (II) et Mn (II)) par adsorption sur les asphaltènes et les billes de composite (Asph/Chit : 60/40) en fonction du temps (min) est présentée dans les figures V.6 et V.7, respectivement. Les résultats illustrés dans ces figures ont montré que la quantité des ions métalliques (Cu (II), Zn (II) et Mn (II)) adsorbée par les deux matériaux augmente avec le temps (t) jusqu'à atteindre une valeur constante à t = 60min, caractéristique de l'état d'équilibre du processus. À ce temps d'équilibre, les taux d'adsorption de tous les ions métalliques sur les billes de composite (Asph/Chit : 60/40) ont augmenté de 15 à 20 % par rapport au matériau asphaltène. En effet, au temps d'équilibre le composite a arrivé à déduire un pourcentage massique de 72% pour le Cu (II), de 67% pour le Mn (II) et de 60% pour le Zn (II). Cependant au même temps d'équilibre, l'asphaltène n'a pu adsorber que 55% pour le Cu (II), 47% pour le Zn (II) et 45% pour le Mn (II). Il a été suggéré en outre, que la vitesse d'adsorption des trois métaux étudiés sur les deux adsorbants est très rapide pendant les cinq premières minutes (05 min).

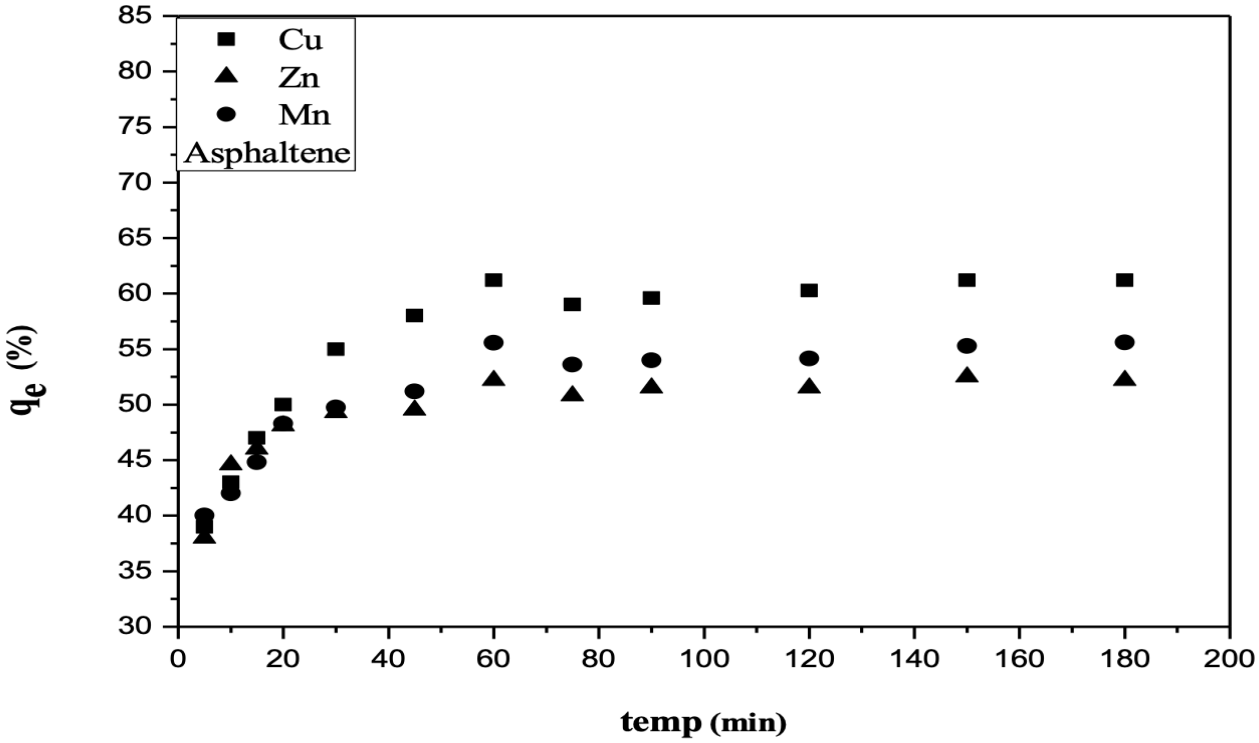


Figure V.6. L'effet du temps de contact sur l'adsorption des ions métalliques (Cu (II), Zn (II) et Mn (II)) par l'asphaltène.

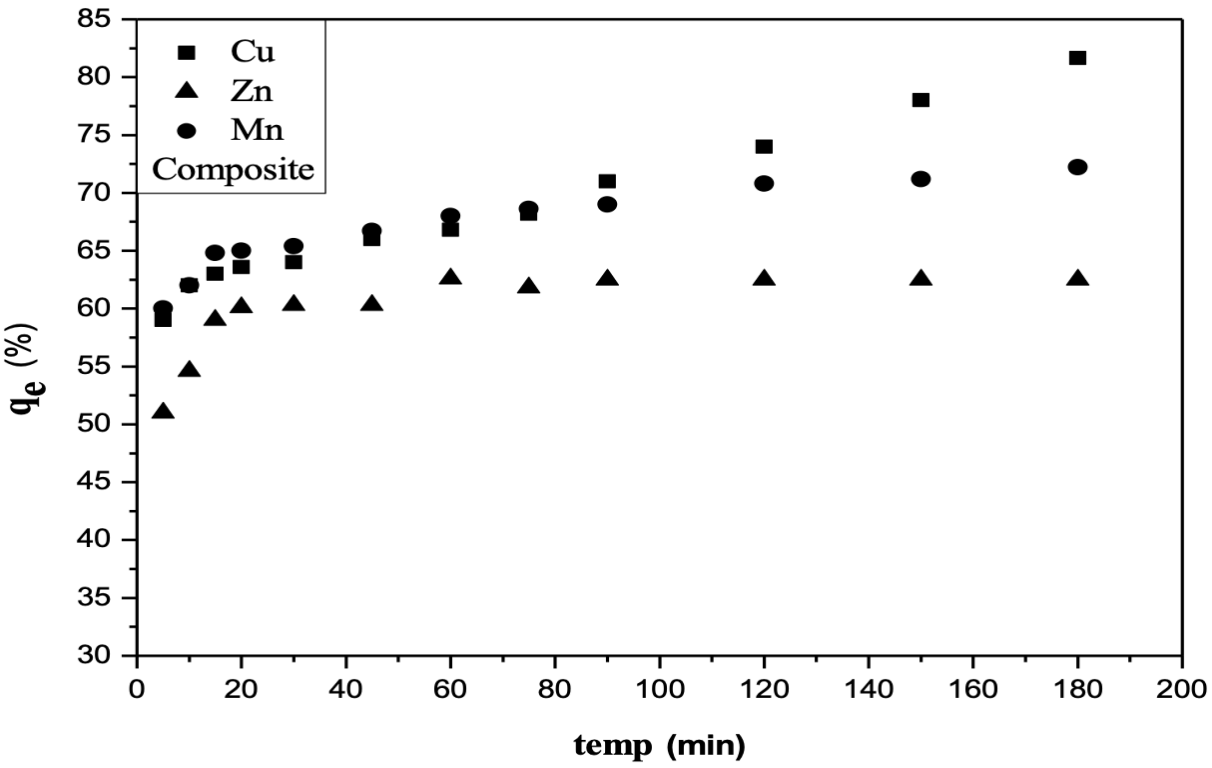


Figure V.7. L'effet du temps de contact de l'adsorption des ions métalliques (Cu (II), Zn (II) et Mn (II)) par des billes de composite (Asph/Chit : 60/40).

Modélisation de la cinétique d'adsorption

Deux modèles de cinétique d'adsorption à savoir les modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre sont utilisés pour examiner le mécanisme qui contrôle l'adsorption des ions métalliques (Cu (II), Zn (II) et Mn (II)) à la surface des deux adsorbants (asphaltènes et composite (Asph/Chit : 60/40)). Les deux modèles cinétiques ont été donnés et détaillés dans le Chapitre III.C.6.

a) Application de modèle cinétique pseudo-premier ordre

Ce modèle est appliqué en traçant la variation de logarithme (q_e-q_t) : la différence entre les quantités adsorbées à l'équilibre et aux temps t, en fonction du (t) puis en le faisant une régression linéaire comme illustré dans les figures V.8 et V.9. L'inspection de ces dernières montrent que la variation de Ln (q_e-q_t) en fonction du (t), ne s'est pas révélée très linéaire et que les coefficients de corrélations (R^2) ne sont pas satisfaisants, car leurs valeurs est inférieur à 0,96. Les capacités d'adsorption maximales théoriques et expérimentales divergent pour les trois métaux employés et la constante de vitesse confère des valeurs très faibles comme montré dans le Tableau V.2. Enfin, on peut conclure que la cinétique de fixation des trois métaux sur chacun des matériaux (asphalténe et Asph/Chit : 60/40) ne répond pas au modèle de Lagergren de pseudo-premier ordre.

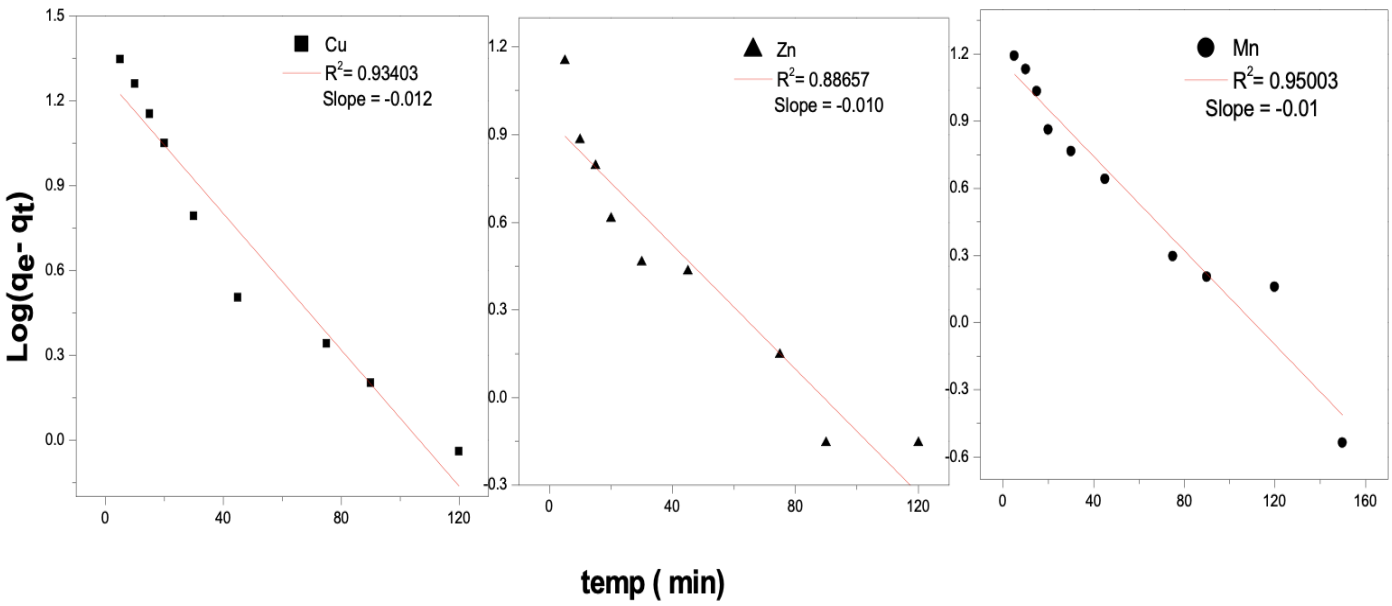


Figure V.8. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (PFORE) pour l'adsorption des ions métalliques (Cu (II), Zn (II) et Mn (II)) sur les asphaltènes.

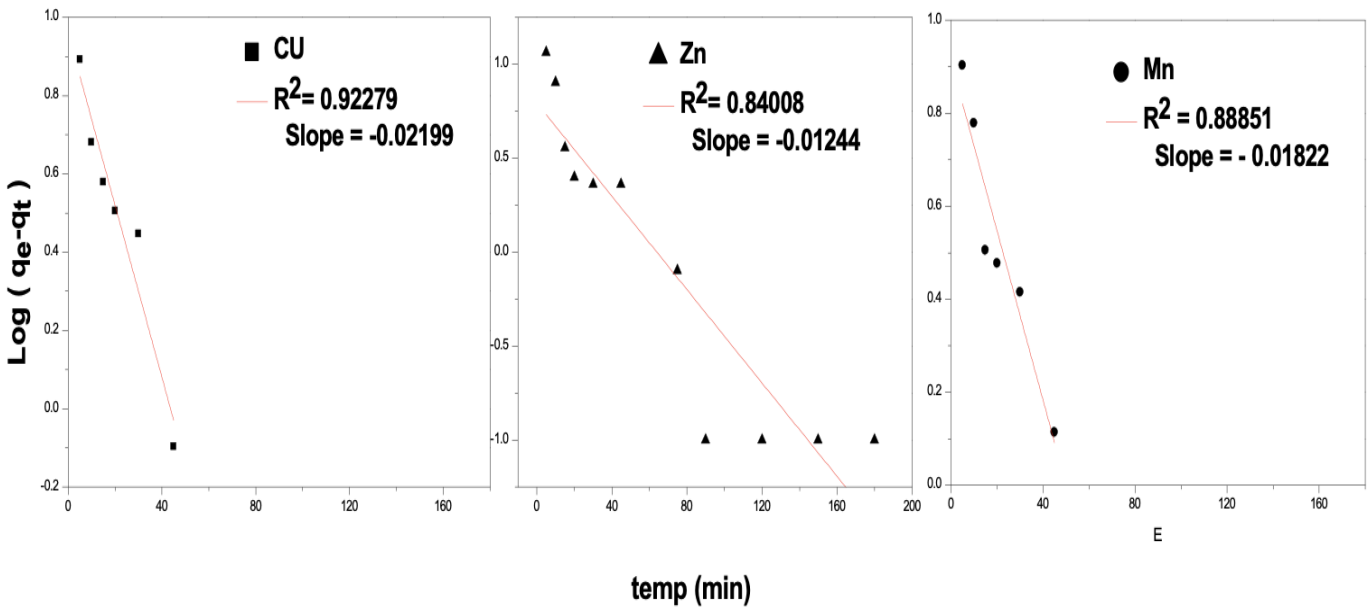


Figure V.9. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (PFORE) pour l'adsorption des ions métalliques (Cu (II), Zn (II) et Mn (II)) sur les billes composite (Asph/Chit : 60/40).

Tableau V.2. Paramètres cinétiques du modèle de Lagergren, pseudo-premier ordre (PFORE) pour les ions métalliques (Cu (II), Zn (II) et Mn (II)) adsorbés sur les asphaltènes et les billes composites (Asph/Chit : 60/40).

Adsorbants	Métaux	q_e.exp (mg. g^{-1})	q_e. calc (mg. g^{-1})	10^3K_s (g.mg^{-1}.min)	R^2
Asphaltène	Cu (II)	61.19	03.61	5.23	0.93403
	Zn (II)	52.20	02.58	4.62	0.88657
	Mn (II)	55.60	03.20	4.56	0.95003
Composite (Asph/Chit : 60/40)	Cu (II)	81.65	02.61	9.54	0.92279
	Zn (II)	62.50	02.22	5.40	0.84008
	Mn (II)	72.20	02.49	7.91	0.88851

b) *Application de modèle cinétique pseudo-second ordre*

L'application de ce modèle s'est effectuée par la présentation graphique de la variation du rapport t/q_t (temps/quantité adsorbée aux temps t) en fonction du temps (t) comme indiqué dans les figures V.10 et 11. La régression linéaire appliquée sur les données des figures V.10 et 11, en utilisant le logiciel Origin 8.5Pro, montre que le processus d'adsorption des trois ions métalliques étudiés sur les deux matériaux asphaltène et composite (Asph/Chit : 60/40) est mieux décrit par le modèle cinétique de pseudo-second ordre avec des valeurs de coefficients de corrélations (R^2) égales à 0,99 > 0,9 tel indiqué dans le **Tableau V.3.** Ce dernier montre que les données expérimentales (q_e(exp)) obtenues pour les trois métaux se rapprochent des données empiriques (q_e(cal)) du modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre. A titre d'exemple, pour le cas d'adsorption du Cu (II) sur les billes de Asph/Chit : 60/40, les quantités adsorbées expérimentales (q_e(exp)) et calculées (qe (cal)) sont respectivement 81,65 et 81,03 mg/g. Ainsi, pour le même ion métallique (Cu (II)), les valeurs des quantités (q_e(exp)) et (q_e(cal)) sur les asphaltènes sont respectivement 61,19.et 62,50 mg/g.

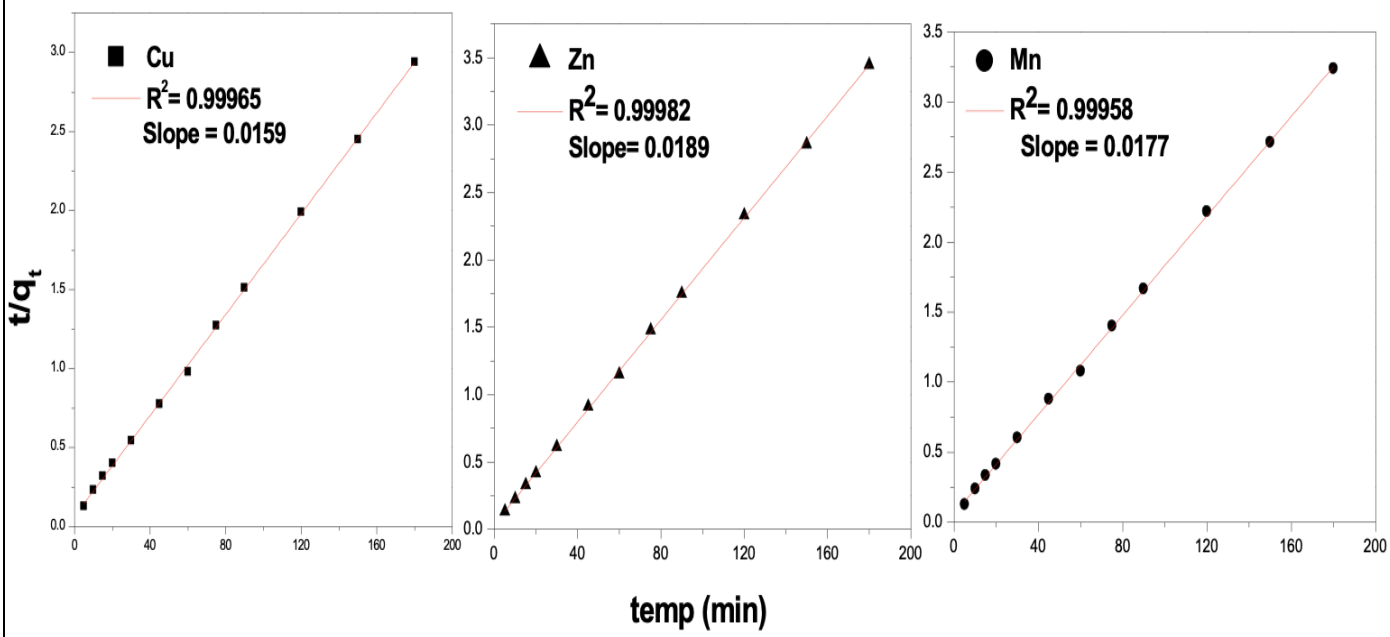


Figure V.10. Modèle cinétique du pseudo-second ordre (PSORE) pour l'adsorption des ions métalliques (Cu (II), Zn (II) et Mn (II)) sur les asphaltènes.

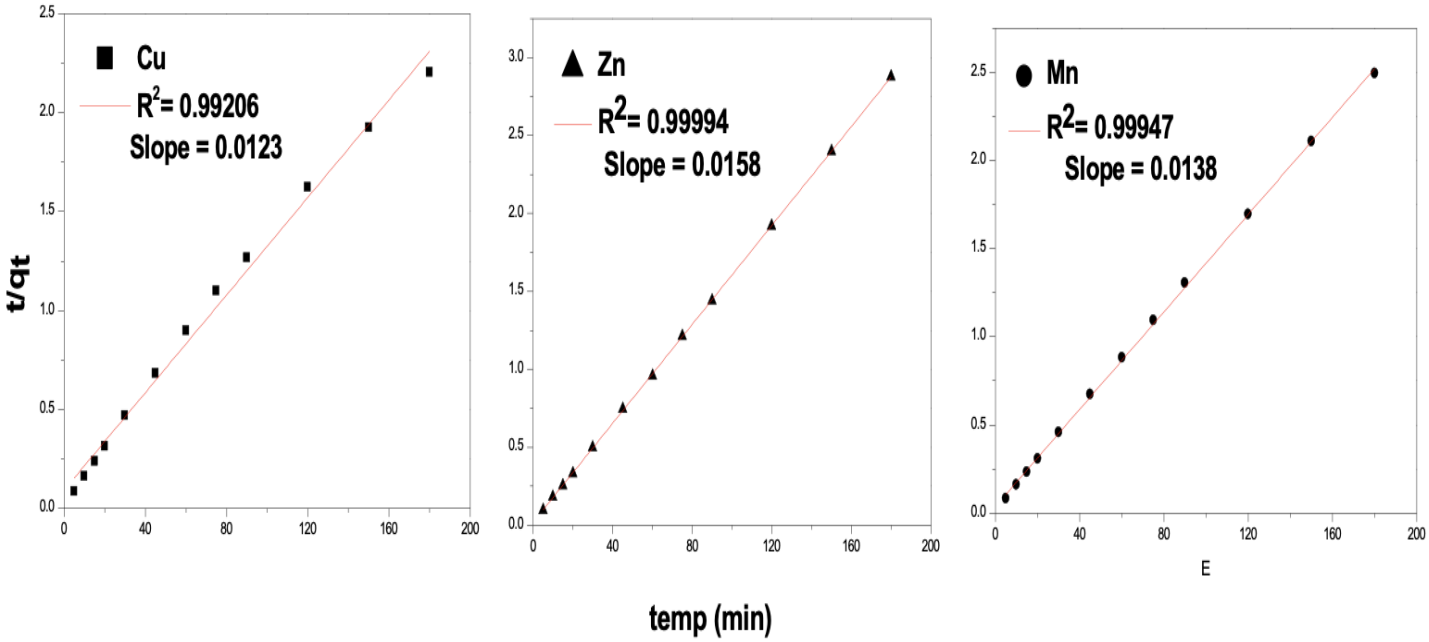


Figure V.11. Modèle cinétique du pseudo-second ordre (PSORE) pour l'adsorption des ions métalliques (Cu (II), Zn (II) et Mn (II)) sur les billes composites (Asph/Chit : 60/40).

Tableau V.3. Paramètres cinétiques du modèle de Blanchard, pseudo-second ordre (PSORE) pour les ions métalliques (Cu (II), Zn (II) et Mn (II)) adsorbés sur les asphaltènes et les billes composites (Asph/Chit : 60/40).

Adsorbants	Métaux	q_e.exp (mg. g^{-1})	q_e. calc (mg. g^{-1})	10^3K_s (g.mg^{-1}.min)	R^2
Asphaltène	Cu (II)	61.19	62.50	2.62	0.99858
	Zn (II)	52.20	52.85	8.14	0.99988
	Mn (II)	55.60	55.93	2.87	0.99612
Composite (Asph/Chit : 60/40)	Cu (II)	81.65	81.03	1.66	0.99206
	Zn (II)	62.50	63.01	13.20	0.99994
	Mn (II)	72.20	72.46	5.05	0.99947

V.B.4.Effet de pH.

Lors de l'étude du phénomène d'adsorption, le contrôle de pH du milieu est important, car ce paramètre influe sur l'ion métallique contenant dans la solution aqueuse ainsi que sur les propriétés de surface de l'adsorbant [8-12]. En effet, le pH de la solution peut influencer sur la charge de surface du solide et dissocier des fonctions acides/basiques portées par les sites où la fixation des ions métalliques a lieu.

Du fait de la formation de précipité d'hydroxydes métalliques à des pH faiblement basiques, la sorption des cations métalliques est généralement étudiée pour des pH modérément ou faiblement acides (4 à 6). De plus la fixation des cations métalliques est très souvent accompagnée d'une libération de protons visualisée par un pH final, à l'issue du phénomène de sorption, d'une valeur inférieure à celle du pH initial. Cette libération engendre un déplacement de l'équilibre dans un sens défavorable à la fixation des cations métalliques.

Dans ce travail, l'étude de l'effet de pH sur l'adsorption des cations Cu (II), Zn (II) et Mn (II) s'est limités sur une gamme de pH allant de 2 à 7 en utilisant seulement le composite (Asph/Chit : 60/40), vu que les hydroxydes des métaux correspondants forment des précipités à partir de pH 7 et le pH de charge nulle des asphaltènes (pH_{pzc}=7,8) est supérieur à 7. Les paramètres de la masse d'adsorbant m=0,1g, de la concentration initiale du métal C_0=100mg/l du temps d'équilibre t=90min et de la température T=25°C sont pris en considération.

L'impact du pH des solutions aqueuses sur la capacité d'adsorption des cations (Cu (II), Zn (II) et Mn (II)) par les billes composite (Asph/Chit : 60/40) dans la gamme de pH : 2 - 7 est apparu dans l'allure de la figure V.12. Cette dernière, illustre clairement que la capacité d'adsorption de tous les cations métalliques étudiés croit avec l'augmentation du pH jusqu'à pH 5 pour Cu (II) et pH 6 pour Zn (II) et Mn (II). Après ces valeurs, la capacité d'adsorption commence à diminuer. Cette diminution peut être s'expliquer par la précipitation de Cu (II) et Zn (II) au-delà de pH 6 et de Mn (II) au-dessus de pH 8, sous forme d'hydroxyde ($M(OH)_2$). Par conséquent, les valeurs de pH initial, pH 5 pour les solutions de Cu (II) et pH 6 pour les solutions de Zn (II) et Mn (II), sont fixées comme valeurs optimales dans toute l'étude d'adsorption.

Par ailleurs, il a été trouvé précédemment (voir Chapitre V.A.5.) qu'au dessous de la valeur de pH_{pzc} (pH 4,5) la surface du composite (Asph/Chit : 60/40) portera des charges positives. Ceci peut provoquer, lors de l'adsorption, une compétition entre les groupes amines protonnés sur la surface de composite et les cations métalliques en regard des sites d'adsorption entraînant une répulsion électrostatique entre eux et conséquemment la réduction de la capacité de l'adsorbant. [13]

Contrairement, lorsque pH > pH_{PZC}, (pH : 4,8 – 6), une charge négative est présente à la surface de la bille composite, provoquant une capacité d'adsorption importante des cations par le phénomène d'attraction électrostatique. La capacité maximale d'adsorption des ions métalliques Cu (II), Zn (II) et Mn (II) sur le composite asphaltène/chitosane est d'environ 81, 62 et 72 mg. g^{-1}, respectivement.

Ces résultats suggèrent que la capacité d'adsorption est probablement régie principalement par les mécanismes d'attraction électrostatique, d'échange d'ions et de liaison chimique. En effet, il semble que les groupements amines présents sur la surface du composite soient considérés comme les principaux groupements réactifs pour l'adsorption des ions de métaux lourds.

De plus, à pH_{PZC}, la surface de l'adsorbant est sans charge et les doublets d'électrons libres sur l'azote peuvent se coordonner facilement avec les cations métalliques bivalents. Au fur et à mesure que le pH augmente, les ions hydroniums à la surface de l'adsorbant diminuent et devient donc favorablement négative, ce qui donne aux cations métalliques un avantage concurrentiel pour se lier aux sites d'adsorption via l'attraction électrostatique.

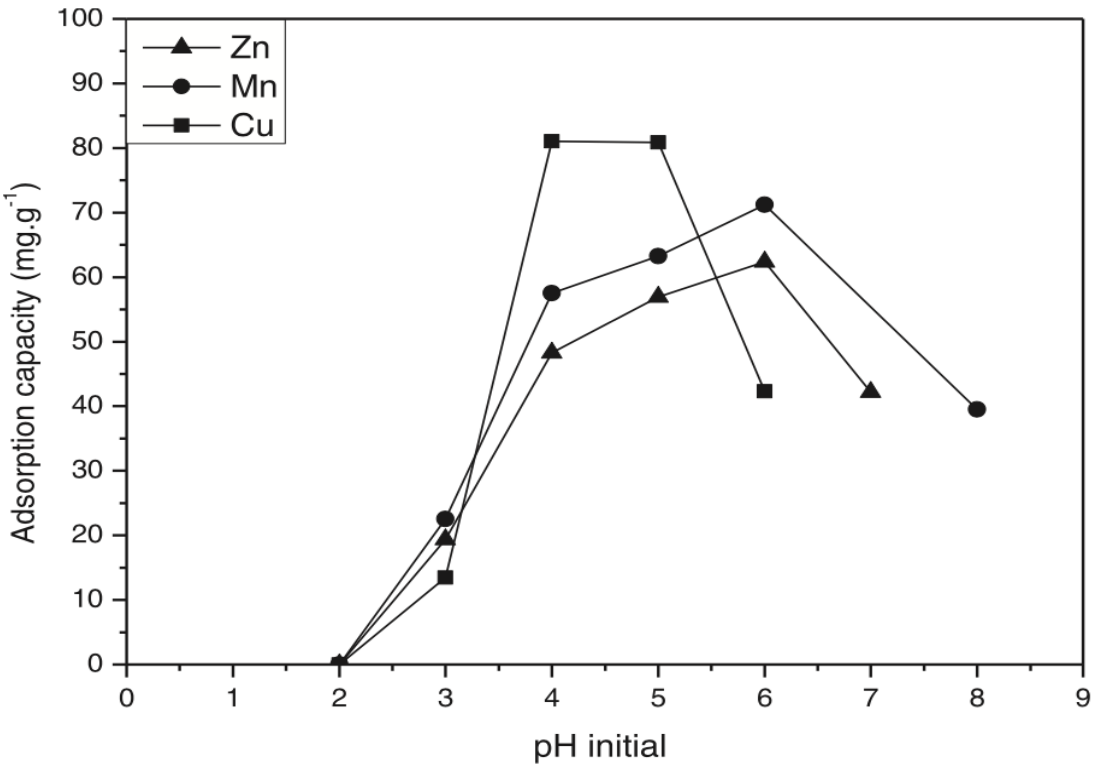


Figure.V.12. Effet du pH sur la capacité de sorption des ions métalliques (Cu (II), Zn (II) et Mn (II)) par le composite Asph/Chit : 60/40.

V.B.5.Effet de la concentration initiale et isotherme d'adsorption

Les figures V.13 et V.14 indiquent la variation de la quantité de métaux adsorbés (q_e : mg/g) en fonction de la concentration initiale d'équilibre (C_e : mg/g) des ions métalliques métaux (Cu (II), Zn (II) et Mn (II)). Ils montrent que la quantité adsorbée des ions métalliques augmente proportionnellement avec l'accroissement des concentrations initiales des ions à adsorber, jusqu'à la concentration de 50 mg/l où la quantité d'adsorption atteint une valeur maximale et reste au delà constant malgré la concentration initiale des ions augmente.

Modélisation des isothermes d'adsorption

Quatre modèles d'adsorption les plus courante sont utilisés pour examiner le mécanisme d'adsorption des ions métalliques (Cu (II), Zn (II) et Mn (II)) à la surface des deux adsorbants (asphaltènes et composite (Asph/Chit : 60/40)) en comparant leurs capacités d'adsorption maximale. Il s'agit des modèles de Langmuir, Freundlich, Sips et Temkin. Les détailles de chaque modèle ont été présentés dans la «Partie adsorption, Chapitre III.C.8». L'application des équations de ces quatre modèles sur les données expérimentales d'adsorption des trois métaux par les deux matériaux asphaltènes et le composite (Asph/Chit : 60/40), avec une régression non linéaire de chacun sont illustrées dans les figures V.15 et V.16. Les courbes d'ajustement de chaque modèle indiquent que l'adsorption des ions métalliques étudiés par les asphaltènes et le composite (Asph/Chit : 60/40) peut être décrite par les isothermes d'adsorption de Sips, Langmuir et Temkin dont les paramètres de corrélations sont présentés dans le tableau V.4. Ce dernier, indique que le modèle Sips avait des coefficients de corrélation relativement meilleurs (R^2 = 0,98) que Langmuir (R^2 = 0,91) et Temkin (R^2 = 0,90).

Le bon ajustement du modèle Sips peut suggérer un mécanisme d'adsorption monocouche pour tous les métaux étudiés sur les asphaltènes et le matériau composite (Asph/Chit : 60/40). Les résultats de la capacité maximale d'adsorption (q_e max) ont montré que les bille de composite (Asph/Chit : 60/40) avait une capacité d'adsorption supérieure (63-82 mg/g) pour tous les ions métalliques Mn (II), Zn (II) et Cu (II) à celle de matériel d'asphaltènes (55-64mg/g). Ces résultats sont proches de ceux trouvés **par Masih et al** [14] lorsqu'ils utilisent le composite charbon actif-chitosane comme adsorbant. Cependant, la valeur de la capacité d'adsorption de l'ion métallique Zn (II) s'avère inférieure à celle trouvée **par Zhang et al** [15].

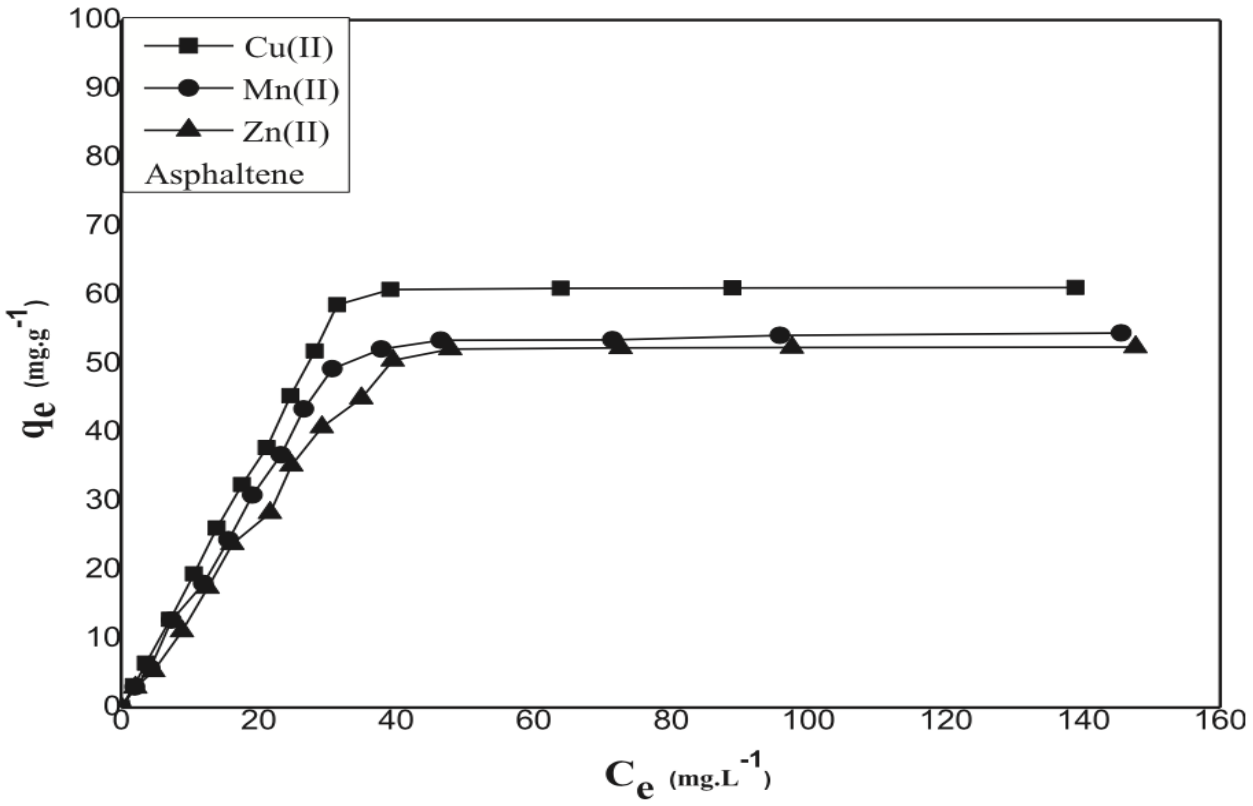


Figure V.13.Données isothermes d'adsorption des métaux sur l'asphaltène

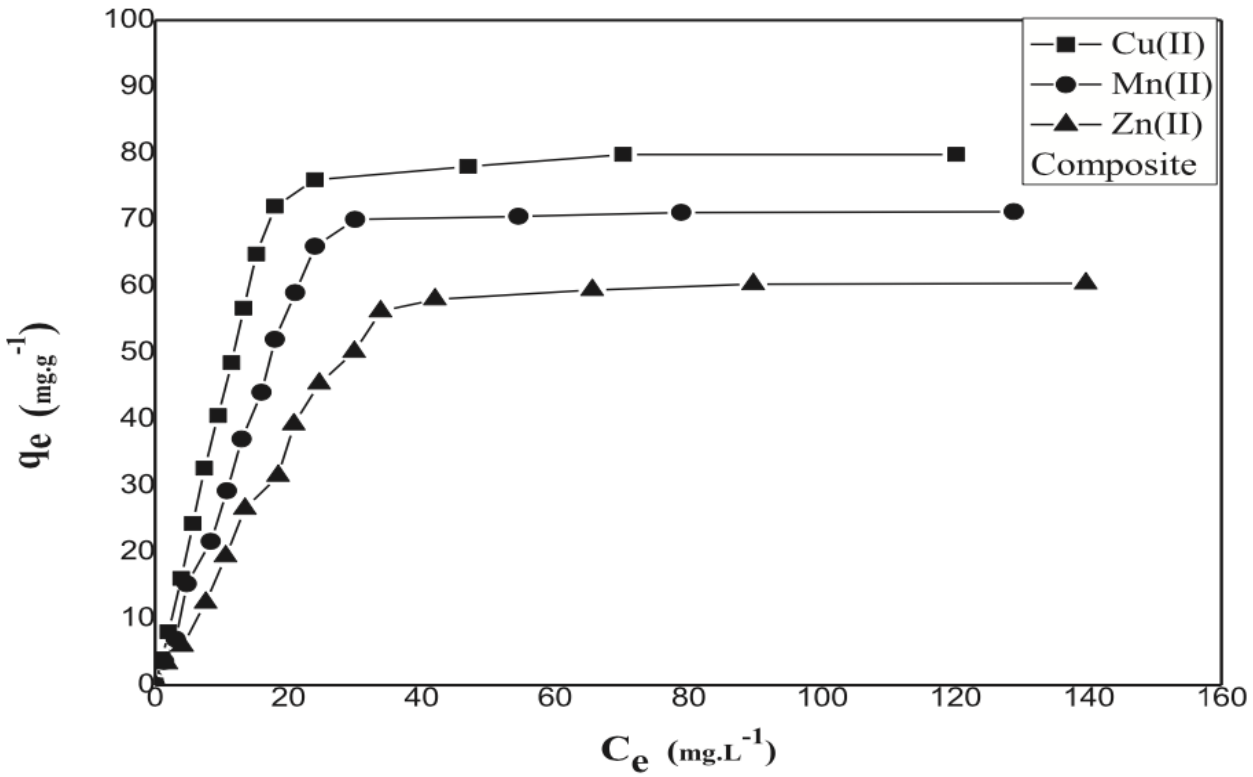


Figure V.14. Données sur les isothermes d'adsorption des métaux sur des billes composites d'asphaltène-chitosane.

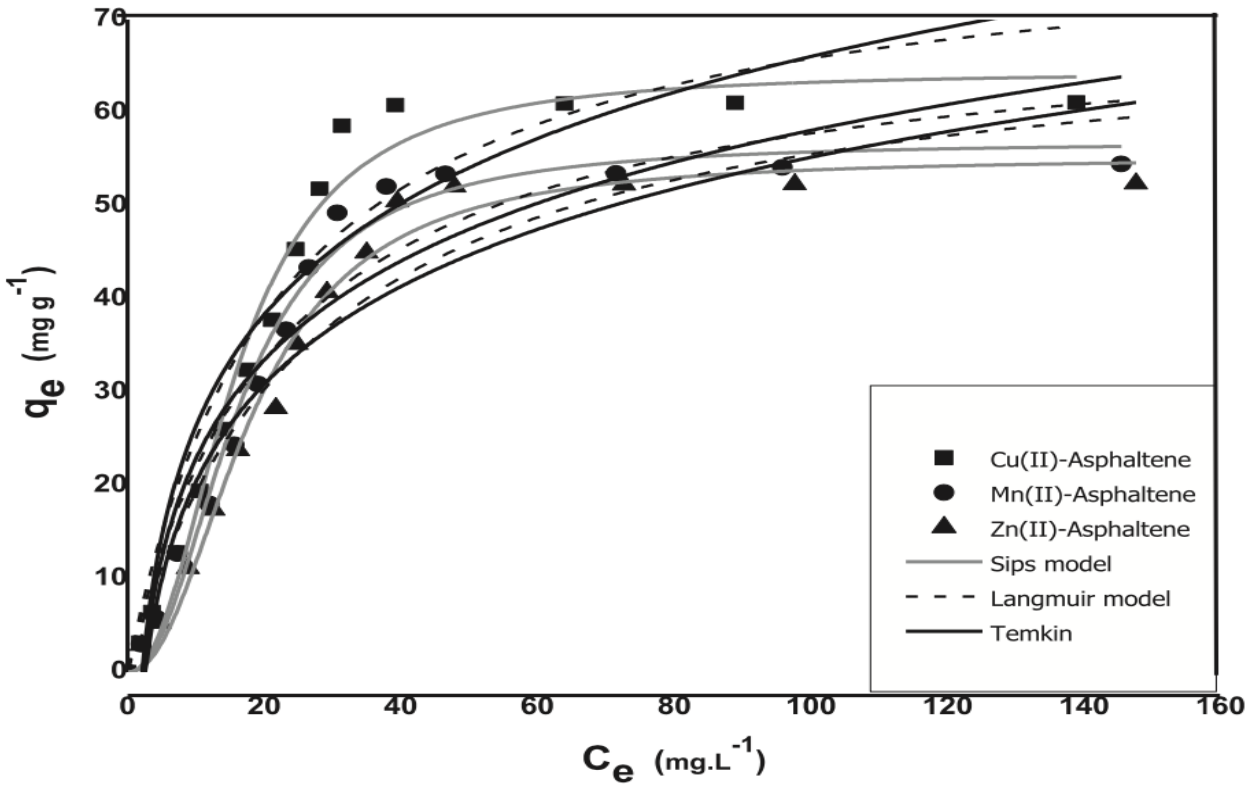


Figure V.15. Isothermes d'adsorption pour la récupération de Cu (II), Zn (II) et Mn (II) à l'aide d'adsorbant d'asphaltène (modèles Sips, Temkin et Langmuir)

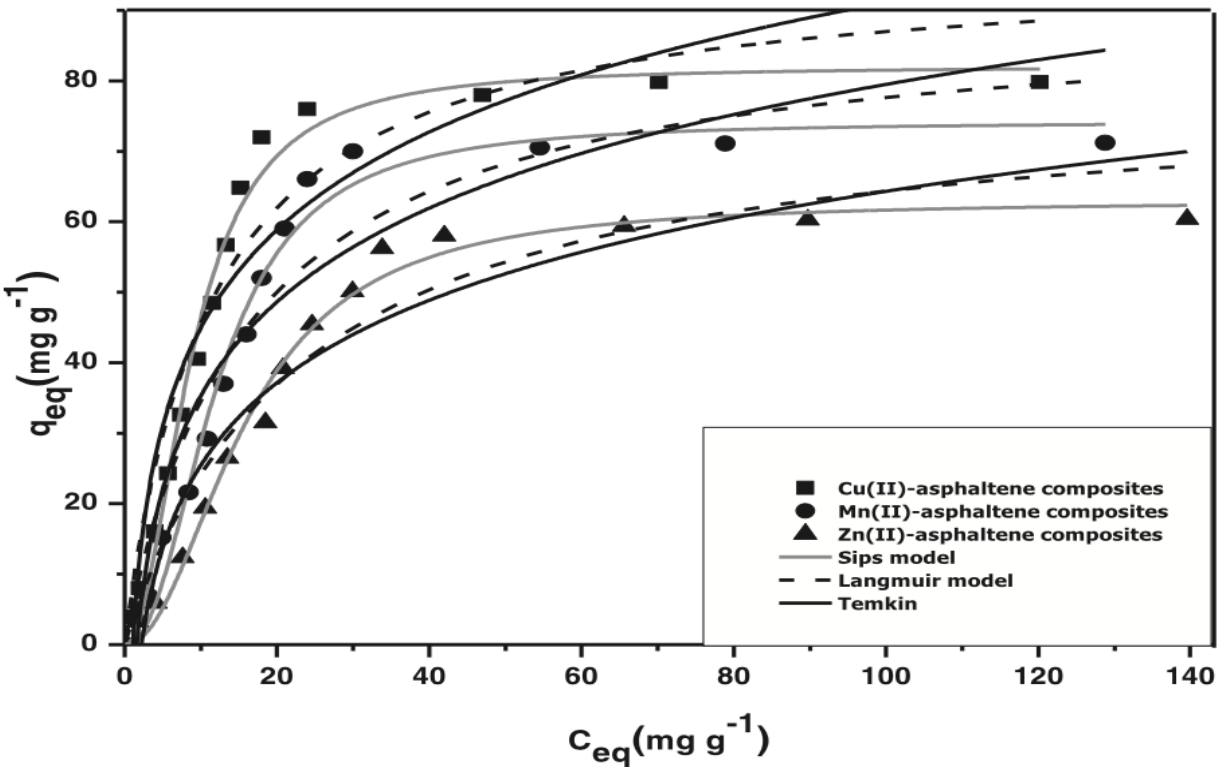


Figure V.16. Isothermes d'adsorption pour la récupération de Cu (II), Zn (II) et Mn (II) à l'aide de adsorbants composites (Asph/Chit : 60/40). (Modèles : Sips, Temkin et Langmuir).

Tableau V.4.Paramètres isothermes pour l'adsorption des ions métalliques (Cu, Zn et Mn) sur les asphaltènes et un composite (Asph/Chit : 60/40).

Métaux	**Adsorbants**	**$q_{m\ exp}$**	**Sips Model**				**Langmuir Model**			**Temkin Model**		
			q_m	K_S	N	R^2	q_m	b	R^2	K_T	B	R^2
Cu (II)	Asphaltene	60.98	64.41	0.00237	2.184545	0,97382	80.28	0.04558	0,90936	0.4639	143.95	0.90139
	Composite	78.40	82.06	0.01127	2.06318	0.98618	96.76	0.08913	0.92374	0.9432	123.65	0.90226
Zn (II)	Asphaltene	52.28	55.23	0.00187	2.1618	0,98202	70.18	0.03802	0,91770	0.38	163.77	0.90946
	Composite	59.53	63.01	0.00319	2.0789	0.98641	78.97	0.04399	0.92640	0.4524	146.831	0.9148
Mn (II)	Asphaltene	53.90	56.87	0.00230	2.17522	0,97839	70.63	0.04511	0,91609	0.446	161.92	0.90927
	Composite	70.70	74.20	0.00386	2.21902	0.97610	90.09	0.06239	0.90783	0.6316	129.189	0.89544

V.B.6. Effet de la température et paramètres thermodynamiques

L'effet de la température sur l'absorption des ions métalliques (Cu (II), Mn (II) et Zn (II)) sur les asphaltènes et sur les billes composites (Asph/Chit : 60/40) a été examiné à différents températures (283, 308 et 318 K). Les résultats, résumés dans le tableau V.5, indiquent que la température avait un impact négatif sur la capacité d'adsorption de tous les ions métalliques, puisque lorsque la température de la solution augmente, la capacité d'adsorption des deux matériaux (asphaltènes et composite (Asph/Chit : 60/40)) concernant tous les métaux étudiés diminue. En effet, l'augmentation de la température de 283 à 318 K pourrait réduire la capacité d'adsorption du composite (Asph/Chit : 60/40) vis-à-vis des métaux étudiés : Cu (II) (de 81,65 à 52 mg. g^{-1}), Mn (II) (de 72,2 à 63,02 mg. g^{-1}) et Zn (II) (de 62,81 à 54,28 mg. g^{-1}). Ces résultats peuvent s'expliquer par la réduction des forces d'interaction entre les ions métalliques et les sites actifs dans les adsorbants (asphaltènes et composite (Asph/Chit : 60/40)) et leur solubilité dans la solution qui augmente avec l'augmentation de la température [16].

Tableau V.5.Effet de la température sur les métaux de concentration adsorbés (C_{ad}) sur les asphaltènes et composite (Asph/Chit : 60/40).

Métaux	C_{ad} (mg. g^{-1})					
	298 K		308 K		318 K	
	Asphaltenes	Composite	Asphaltenes	Composite	Asphaltenes	Composite
Cu (II)	61.19	81.65	53.28	64.50	51.18	52.00
Mn (II)	55.62	72.20	48.67	65.34	43.75	63.02
Zn (II)	52.20	62.81	46.81	58.05	42.12	54.28

Paramètres thermodynamiques

Les fonctions thermodynamiques (énergie libre de Gibbs ΔG, enthalpie ΔH et entropie ΔS) de l'adsorption de tous les ions métalliques sur les asphaltènes et le composite (Asph/Chit : 60/40) sont déterminées et calculées à partir des équations (eq.III.9. §. III.C.9) données et détaillées dans le Chapitre III.C « adsorption, section III C.9 ». Les résultats sont résumés dans le tableau V.6 et ont montré que les valeurs négatives obtenues des deux fonctions ΔG, enthalpie ΔH, peuvent clairement indiquer que le processus d'adsorption est spontané (exceptionnellement à T=318K pour le cas d'adsorption des asphaltènes/Mn) avec dégagement de chaleur (exothermique).

Tableau V.6.Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption des ions métalliques sur les asphaltènes et composite (Asph/Chit : 60/40).

Adsorbants	Métaux	ΔH° (KJ. mole^{-1})	ΔS° (KJ. mole^{-1}K^{-1})	ΔG° (KJ. mole^{-1})		
				298 K	308 K	318 K
Asphaltenes	Cu (II)	-16.3	-0.05	-1.40	-0.90	-0.40
	Mn (II)	-18.83	-0.06	-1.05	-0.45	0.15
	Zn (II)	-16.07	-0.05	-1.17	-0.67	-0.17
CompositeAsph/Chit: 60/40	Cu (II)	-56.13	-0.17	-5.47	-3.77	-2.07
	Mn (II)	-16.81	-0.05	-1.91	-1.41	-0.91
	Zn (II)	-13.97	-0.04	-2.05	-1.65	-1.25

V.B.7. Teste de sélectivité d'élimination.

Les résultats de sélectivité d'élimination et d'adsorption compétitive des ions de métaux lourds (Cu (II), Mn (II) et Zn (II)) sur les billes composites (Asph/Chit : 60/40) sont illustrés sur la figure V.17. Cette dernière montre que la capacité d'adsorption de chaque ion diminue légèrement de plus en plus lorsqu'on passe du système monométallique au système ternaire. En effet, dans les mélanges d'ions métalliques ternaires, la capacité d'absorption des ions Cu (II), Mn (II) et Zn (II) est réduite respectivement à 79,02 ; 69,9 et 59,61 mg. g^{-1} par rapport à celle observée pour un système unaire d'ion métallique (81,65 ; 72,20 et 62,50 mg. g^{-1}).

D'autre part, les résultats de la Figure V.17 indiquent que quelque soit le système ionique utilisé, la captation par adsorption des ions métalliques suivait l'ordre : Cu (II) > Mn (II) > Zn (II) avec une sélectivité plus élevée pour les ions de cuivre. Cet ordre s'explique par la stabilité relative des complexes formés par l'ion métallique.

De plus, les valeurs du rapport d'évaluation (E) calculées pour l'adsorption des différents métaux sur les billes de composite asphaltènes/chitosane et présentées dans le tableau V.7 sont légèrement inférieures à 1. Ce résultat peut indiquer que l'effet du mélange d'ions de métaux lourds dans un environnement compétitif système était antagoniste dans lequel l'adsorption de chaque ion métallique peut être supprimée par d'autres types d'ions de métaux lourds, avec un degré de suppression assez faible. [17]

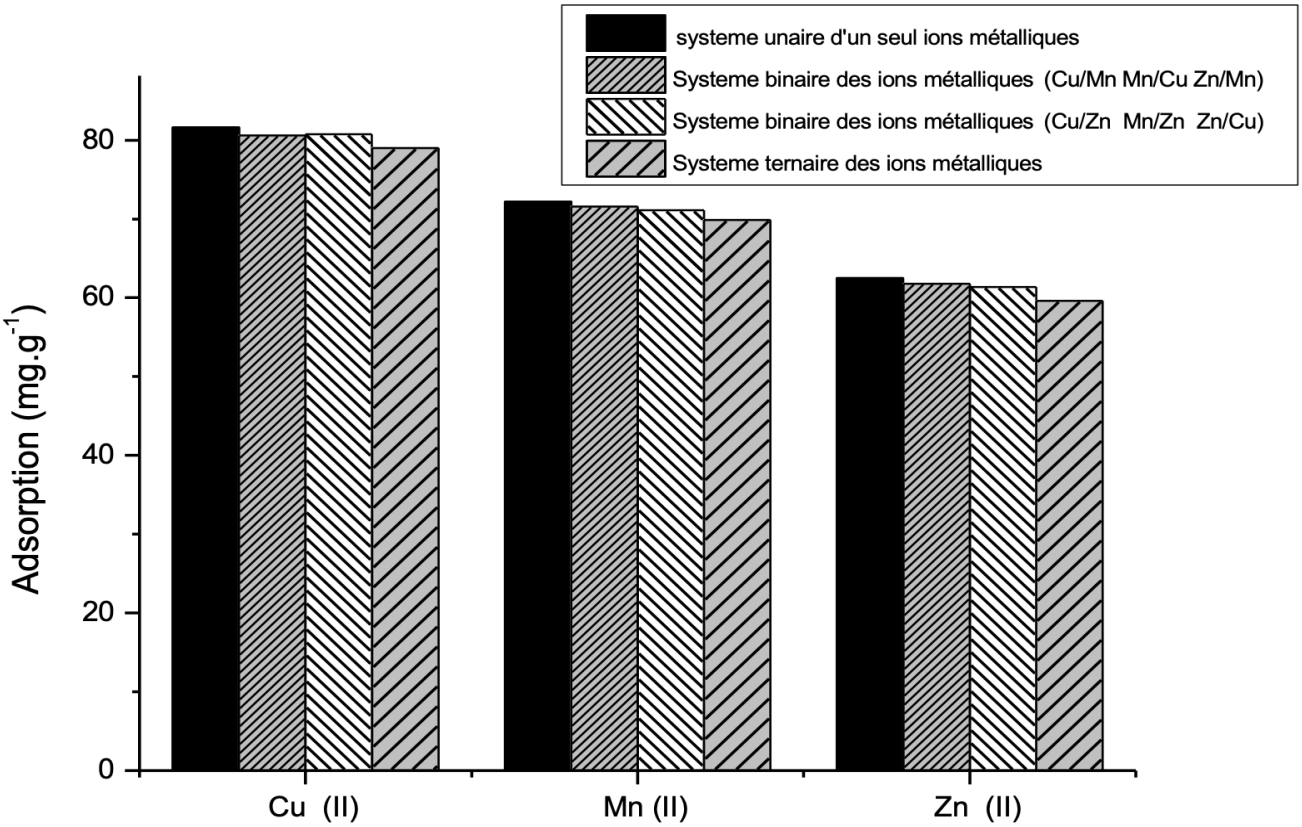


Figure.V.17. Comparaison de l'absorption des ions métalliques sur l'adsorbant composite (Asph/Chit : 60/40) dans des systèmes simples, binaires et ternaires.

Tableau.IV.7. Rapports d'évaluation calculée de l'adsorption compétitive des ions de métaux lourds sur les billes composites (Asph/Chit : 60/40).

Rapport d'évaluation (E)				
	Système Binaire des ions métalliques			**Système ternaire**
	Cu (II) / Zn (II)	Cu (II) /Mn (II)	Mn (II)/Zn (II)	
Cu (II)	0.989	0.987	-	0.967
Mn (II)	-	0.991	0.985	0.968
Zn (II)	0.981	-	0.988	0.953

V.B.8. Conclusion

Les résultats obtenus dans cette partie misent en exergue que :

- Le matériau élaboré Asph/Chit : 60/40 peut adsorber mieux et avec succès les métaux Cu (II), Mn (II) et Zn (II) avec un rendement de 82%, 72% et 63% en masse par rapport au matériau asphaltène.
- Les paramètres contrôlant l'adsorption sont optimisés comme suit :
  - Temps d'équilibre t_{eq}= 60 min
  - Masse de matériau = 0,1g
  - Le pH du milieu = 5 pour le Cuivre et 6 pour le Manganèse et le Zinc.
  - La concentration initiale de métal = 50mg/l.
  - Température = 25°C

- Le mécanisme d'adsorption est gouverné principalement par les forces électrostatiques.
- La cinétique d'adsorption est rapide et est décrit par le modèle de pseudo second ordre.
- Les données expérimentales sont en bon accord avec le modèle d'adsorption de Sips indiquant un type d'adsorption monocouche avec des capacités d'adsorption maximales (q_m) comprise entre (82 - 63 mg/g) pour le composite et entre (63-52 mg/g) pour les asphaltènes.
- L'adsorption est spontanée et exothermique.

Références

[1] A. Larbi, M. Daaou, A. Faraoun, *Investigation of structural parameters and self-aggregation of Algerian asphaltenes in organic solvents, Pet. Sci. 12* (3), 509–517, **2015** https://doi.org/10.1007/s12182-015-0041-x.

[2] Kumar, S.; Dutta, P. K.; & Koh, J., *A physico-chemical and biological study of novel chitosan–chloroquinoline derivative for biomedical applications.* International Journal of Biological Macromolecules. **2011** , 49(3), 356-361.

[3] Burk, G. A.; Herath, A.; Crisler, G. B., *et al.*, *Cadmium and copper removal from aqueous solutions using chitosan-coated gasifier biochar.* Frontiers in Environmental Science. **2020** , 186.

[4] Gonçalves, M.; Teixeira, M.; Pereira, R.; Mercury, R.; & Matos, J. , *Contribution of thermal analysis for characterization of asphaltenes from Brazilian crude oil* . Journal of thermal analysis and calorimetry. **2001**, 64 (2) , 697-706.

[5] Kumar, S.; & Koh, J.**,** *Physiochemical, optical and biological activity of chitosan-chromone derivative for biomedical applications.* International Journal of Molecular Sciences. **2012** ,13 (5), 6102-6116.

[6] Karacan, O.; & Kok, M. V.**,** *Pyrolysis analysis of crude oils and their fractions.* Energy & Fuels. **1997**, 11 (2) , 385-391.

[7] Teixeira, M. A. G.; & Gonçalves, M. L. A., *Use of thermogravimetry for classification of chemical nature of deposits of petroleum industry.* Petroleum science and Technology. **1999,** 17 (1-2) , 1-13.

[8] D.P. TIWARI, D.K. SINGH, D.N. J. SAKSENA, *Environ. Eng.* 121, 479, **1995**.

[9] P.R. Puranik, K.M. Paknikar, *Biotechnol, Progr*. 15 , 228,**1999.**

[10] K.K. Panday, G. Prasad, V.N. Singh, Water Res. 19 (7), 869, **1985.**

[11] C.H.WENG, C.H.HUANG, IN, C.R.O'MELIA , *Proceedings of the 1990 Environmental Engineering, Speciality Conference, ASCE, New York*, 923–924, **1990.**

[12] H.A. ELLIOT, C.P. HUANG, *Water Res.* 15, 849, **1981.**

[13] Salih, S. S.; & Ghosh, T. K**.,** *Adsorption of Zn (II) ions by chitosan coated diatomaceous earth.* International of Biological Macromolecules. **2018** ,106, 602-610.

[14] M. Masih, P. Anthony, S.H. Siddiqui, *Removal of Cu (II) ion from aqueous solutions by Rice Husk Carbon-Chitosan Composite gel (CCRH) using response surface methodology, Environ*. Nanotechnol., Monit. Manag. 10 **(2018)** 189–198, https:// doi.org/10.1016/j.enmm.2018.07.003.

[15]L. Zhang, S. Tang, F. He, Y. Liu, W. Mao, Y. Guan, *Highly efficient and selective capture of heavy metals by poly (acrylic acid) grafted chitosan and biochar composite for wastewater treatment, Chem. Eng. J. 378* ***(2019)***, 122215, https:// doi.org/10.1016/j.cej.122215.

[16] S.S. Salih, T.K. Ghosh, *Adsorption of Zn (II) ions by chitosan coated diatomaceous earth, Int. Biol. Macromol*. 106 **(2018)** 602–610, https://doi.org/10.1016/j. ijbiomac.2017.08.053.

[17] C. Mahamadi, T. Nharingo, *Competitive adsorption of Pb2+, Cd2+ and Zn2+ ions onto Eichhornia crassipes in binary and ternary systems, Bioresour. Technol*. 101 (3) **(2010)** 859, https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.097.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Des asphaltènes provenant de gisements pétroliers algériens ont été extraits et mélangés avec un biomatériau (chitosane) afin de préparer un nouveau matériau sous forme de billes composites (Asph/Chit : 60/40) utilisé en tant qu'adsorbant vis-à-vis les ions métalliques toxiques Cu (II), Zn (II) et Mn (II) à partir d'une solution aqueuse.

Le matériau (asphaltène/chitosane) préparé et optimisé à (Asph/Chit : 60/40) ainsi que les asphaltène et le chitosane sont tout d'abord caractérisés par des méthodes spectrales et physico-chimiques (FTIR, MEB, TGA) afin de confirmer la formation du nouveau composite. Ensuite, une étude cinétique et thermodynamique d'adsorption des ions métalliques par les matériaux (asphaltène et (composite (Asph/Chit : 60/40))) est suivi par l'analyse d'absorption atomique dans le but d'examiner leur capacité d'adsorption et leur efficacité à éliminer ces métaux. Divers paramètres contrôlant l'adsorption, tels que le pH, le dosage de l'adsorbant, le temps de contact et la température ont été explorés et optimisés.

Les résultats de caractérisation structurale et texturale obtenus sur nos matériaux confirment que :

- La surface et la morphologie du composite élaboré est modifiée par rapport à celle d'asphaltènes et de chitosane.
- Le nouveau composite synthétisé confère des fonctions d'hydroxyle et d'amides avec une charge surfacique négative dans une gamme de pH large allant de 4,5 à 6, ce qui pourraient lui permettre d'être un bon candidat prometteur, par la suite, dans le processus d'adsorption des métaux étudiés.

Les résultats d'adsorption des métaux étudiés par les matériaux matériaux (asphaltène et (composite (Asph/Chit : 60/40))) misent en exergue que :

- Le matériau élaboré Asph/Chit : 60/40 peut adsorber mieux et avec succès les métaux Cu (II), Mn (II) et Zn (II) avec un rendement de 82%, 72% et 63% en masse par rapport au matériau asphaltène.
- Les paramètres contrôlant l'adsorption sont optimisés comme suit :
  - Temps d'équilibre t_{eq}= 60 min
  - Masse de matériau = 0,1g
  - Le pH du milieu = 5 pour le Cuivre et 6 pour le Manganèse et le Zinc.
  - La concentration initiale de métal = 50mg/l.

- Température = 25°C

- Le mécanisme d'adsorption est gouverné principalement par les forces électrostatiques.
- La cinétique d'adsorption est rapide et est décrit par le modèle de pseudo second ordre.
- Les données expérimentales sont en bon accord avec le modèle d'adsorption de sips indiquant un type d'adsorption monocouche avec des capacités d'adsorption maximales (q_m) comprise entre (82 - 63 mg/g) pour le composite et entre (63-52 mg/g) pour les asphaltènes.
- L'adsorption est spontanée et exothermique.

Les résultats de l'étude préliminaire de la sélectivité d'élimination et de l'adsorption compétitive des ions de métaux lourds sur les billes composites asphaltène/chitosane (Asph/Chit : 60/40) dans des systèmes multi-métaux (mélanges binaires et ternaires) montrent un faible effet antagoniste entre les ions et la capacité d'adsorption suit la séquence Cu (II) > Mn (II) > Zn (II).

Enfin, ce travail démontre que le dépôt d'asphaltènes peut être valorisé et utilisé avec succès comme adsorbant afin de réduire les ions métalliques Cu (II), Zn (II) et Mn (II) d'une solution aqueuse. Il a été également conclu que la capacité d'adsorption peut être augmentée avec un revêtement des asphaltènes par le chitosane. Ainsi, la synthèse de ce composite à partir de 60 % en poids de dépôt asphalténiques et 40 % en poids seulement de chitosane pourrait valoriser le dépôt solide d'asphaltènes en tant qu'agent adsorbant efficace pour le traitement des eaux usées industrielles, d'une part et éviter leur rejet en réduisant leur impact néfaste sur l'environnement d'autre part.

De plus, une étude dynamique plus approfondies à d'autres métaux et leurs caractérisations à l'aide de plusieures techniques, ainsi une étude de sélectivité avec différtentes concentrations et différentes PH et l'utilisation de ce materiaux comme catalyseur dans des reactions feront l'objet d'une investigation approfondie dans un avenir proche.

Contents lists available at ScienceDirect

Materials Today Communications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mtcomm

Study of Cu^{2+}, Zn^{2+} and Mn^{2+} ions adsorption using asphaltenes-chitosan composite beads

Abdeldjalil Moktar [a], Mortada Daaou [a,b,*], Abdelaziz Bendraoua [a], Amine Morsli [c]

[a] LSPBE, Département de Génie Chimique, Faculté de Chimie, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Mohamed Boudiaf, Oran 31000, Algeria
[b] LCPM, Département de Chimie, Faculté des Sciences Université d'Oran 1 (Ahmed Benbella), Oran 31000, Algeria
[c] LIPE, Département de Génie Chimique, Faculté de Chimie, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Mohamed Boudiaf, Oran 31000, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:
Asphaltenes
Chitosan
Composite beads
Heavy metals
Adsorption

ABSTRACT

Algerian petroleum asphaltenes deposits were extracted, treated and modified in order to valorize it as adsorbent material. The treated asphaltenes deposit with chitosan biomaterial were used to prepare asphaltenes/chitosan composite beads with the aim of reducing the toxic Cu (II), Zn (II) and Mn (II) metals ions from aqueous solution. The adsorption studies of both asphaltenes and asphaltenes/chitosan composite beads were performed in a batch system, and the effects of various process parameters such as pH, adsorbent dosage, contact time, initial concentration of metal ions and temperature were considered. The results revealed that the novel composite had higher selectivity and uptake for adsorption of the metal ions than asphaltene. The maximal adsorption capacity of asphaltenes/chitosan composite beads regarding all metal ions was determined to be 60–80 $mg.g^{-1}$ comparing to that of asphaltenes material (52–61 $mg.g^{-1}$). It was also showed that the optimal adsorption pH values of Zn (II) and Mn(II) was 6.0 and that of Cu(II) was 5.0. The adsorption equilibrium data was well fitted with the Sips isotherm for both samples with all metal ions. The kinetic studies indicated that the adsorption process was best described by pseudo-second-order kinetics. The preliminary study of removal selectivity and competitive adsorption in multi-metal systems (binary and ternary mixtures) shows a weak antagonistic effect between ions and the adsorption capacity follows the order Cu (II) > Mn (II) > Zn (II). The temperature effect on the adsorption revealed an exothermic process and a decrease in adsorption capacity when the temperature of aqueous solution was increased. Characterization of chitosan, asphaltenes and composite asphaltenes/chitosan beads were carried out using Fourier Transform Infrared (FTIR), Thermogravimetric analysis (TGA) and Transmission Electron Microscope (TEM). Concentration of metal ions was determined using Atomic Absorption Spectroscopy (AAS).

1. Introduction

For several years, the petroleum industry has experienced several damaging problems during the production, transport, storage and refining due to organic deposits formation [1–7]. The deposits are principally composed of asphaltenes, sediments and paraffins. As the problem of paraffin precipitation is simply related to their reversible crystallization, it is theoretically easy to solve it by increasing the temperature. On the other hand, the deposition of asphaltenes is known as the serious problem that persists, since it is often considered as an irreversible process that depends on the chemical and thermodynamic properties of petroleum [8,9]. Asphaltenes constitute the most complex and the heaviest fraction of crude oil. It is defined as the fraction insoluble in n-alkanes (like as n-heptane) and soluble in toluene [10–12]. According to chemical structure, asphaltenes are aromatic polycyclic molecules surrounded and linked by aliphatic chains and heteroatoms (sulfur, nitrogen and oxygen) as well as traces of metal elements like nickel, iron and vanadium.

Despite the fact that Algerian crude oil contains only small amounts of asphaltenes (≤1 wt%) [13,14], it is deposited more than 80 wt% in different oil recovery and stages of processing, principally in the production and the storage [15]. For instance, during oil production in the Hassi- Messaoud field, the deposit contains 83.4 wt% of solid asphaltenes which can lead to potential reductions and shutdowns of many

* Corresponding author at: LSPBE, Département de Génie Chimique, Faculté de Chimie, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Mohamed Boudiaf, Oran 31000, Algeria.
E-mail address: daaou_mortada@yahoo.fr (M. Daaou).

https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104928
Received 11 June 2022; Received in revised form 26 September 2022; Accepted 11 November 2022
Available online 21 November 2022
2352-4928/© 2022 Elsevier Ltd. All rights reserved.

wells and possibly irreparable damage to industrial facilities. The discharge of the hydrocarbon deposits, principally asphaltenes, can cause ecological and environmental problems such as soil, water and atmospheric pollution.

Several researchers in the environment have been interested in recovering solid waste as adsorbents to apply them to the treatment of polluted water [13,14,16]. Most of organic adsorbents (chitosan, Alginate, resins, fibers, synthetic polymer, carbonaceous materials…) are considered among the modern adsorption methods used for elimination or reduction of heavy metal from waste water [17–19]. On the other hand, it is suggested that the use of the organic substances with bio sorbents polysaccharides (principally chitosan) are considered as composite materials can be the best conducive agent to the adsorption and utilization of a variety of heavy metal ions like cupper (Cu), cadmium (Cd), zinc (Zn), chrome (Cr) and lead (Pb) ions [20–32]. Indeed, activated carbon/chitosan composites were used as adsorbent beads for remove several heavy metals ions (Cu(II), Cd(II), Fe(II)…) from waste water [33–38]. For instance, Putri Wulan et al. [39] found that 1.5 g of the chitosan activated carbon composite beads can adsorb 88.3% of Fe (II) metal ions, in the period of 60 min. Dandil et al. [33] developed a novel composite including crosslinked chitosan/Waste Active Sludge Char (WASC) as adsorbent beads for removing Cu (II) ions from aqueous solution. The results showed that 81.7% of Cu (II) was adsorbed onto the composite with capacity of 980.80 mg Cu (II)/g beads. Hydari et al. work [40] indicate that the chitosan/activated carbon composite can remove entirely the Cadmium ions (100%) from aqueous solutions with adsorption capacity of 52.63 mg/g. The composite (Biochar / Chitosan) has been recently used by Tang & al. [41] in the adsorption of heavy metals such as Pb (II), Cd (II), Cr (II), Zn (II), Cu (II) and Ni (II). Their results indicate a high percentage of reduction of the metals which reaches more than 90% in one hour. Other researchers were interested in Graphene materials used as a composite with chitosan in order to eliminate polluting agents from waste water (i.e.: metals Pb (II), Cu (II) and Ag(I)ions) [42–44]. Li & al. [42] showed that the adsorbent Graphene oxide-chitosan composite can confer an extremely high ability of absorption for metal ions such Cu (II), Cd (II) and Pb (II). On the other hand, Samuel et al. [43] have used the synthesized magnetic chitosan/graphene oxide composites in order to eliminate the Pb (II) ions from aqueous solution. They found that this composite can remove more than 90% of the ions. Luo et al. [44] used the same composite for Ag (I), Cu (II) and Pb (II) adsorption. The results confirm that (Graphene oxide/Chitosan) composite beads could be used as promising applied materials in the field of waste water treatment.

According to the entire previous works, it is suggested that the chitosan- organic material composite can be used effectively as an adsorbent and provide a high removal efficiency. For this purpose, the objective of the present work is based on the recovery of solid hydrocarbon discharge (asphaltenes) and uses it with chitosan as composite beads adsorbent. The valorization of the asphaltenes deposit solid as adsorbent can avoid their harmful impact, regarding environment, in the one hand and treat waste water by removing or reducing the heavy metals ions on the others hand. The asphaltenes deposit is formed at the Hassi-Messaoud wellbore of Algerian crude oil. The treated asphaltenes deposit with chitosan biomaterial is prepared as composite beads which are used for removing the toxic Cu (II), Zn (II) and Mn (II) metals ions from aqueous solution. Asphaltenes solid, Chitosan and composite materials, are characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analyzer (ATG) and Electron Microscopy (SEM). All materials adsorption experiments regarding the three kinds of ions were investigated. The adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics of the adsorbents were compared. The effect of the sorbent dose, the initial pH, the contact time, the initial concentration and the temperature values are taken into account.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Asphaltene sample was extracted from the deposit that formed at the Hassi-Messaoud wellbore of Algerian crude oil. The physical characteristics of the crude oil are summarized in Table 1 [45].

Chitosan (medium molecular weight, viscosity 32 cps and degree of acetylation of 10%) was used as purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA).

Copper sulfate ($CuSO_4.5\ H_2O$), Zinc sulfate ($ZnSO_4.5\ H_2O$), Manganese sulfate ($MnSO_4.5\ H_2O$), hydrochloric acid and sodium hydroxide were from BioChem- Chemopharma (Corporation, PR China) with 99% purity. Acetic acid was purchased from Panreac (Montplet& Esteban SA) with 80% of Purity. Toluene and n-heptane were supplied by Fisher Chemicals and Prolabo Chemicals, respectively with 99% purity.

2.2. Methods

2.2.1. Asphaltenes extraction

The asphaltene was extracted from the Hassi-Messaoud petroleum deposit according to the protocol described previously [15]. A mixture of the flocculent n-hexane (40 mL) and deposit (1 g) was subjected to 24 h of constant and gentle shaking to ensure complete dispersion of the material. The precipitated asphaltene was then removed by vacuum filtration through a 0.45 μm pore size membrane. The solid obtained was thoroughly washed with the flocculent to remove co-precipitated maltenes until the washing solvent was colorless. The extracted asphaltenes yield 88% w/w and the corresponding chemicals composition were summarized in Table 2 [15].

2.2.2. Preparation of Chitosan and Chitosan-asphaltenes composite Beads

Chitosan beads were prepared following the protocol described elsewhere [46]. Chitosan (0.37 g) was added to 25 mL of diluted acetic acid solution (0.17 M) and agitated for 24 h. The mixture was dropped, through a 0.8 mm syringe needle, into a NaOH solution (0.5 N) and then the chitosan beads were formed.

Chitosan-Asphaltenes composite beads have been prepared by the encapsulation method using the protocol mentioned above in Fig. 1. Different amounts of asphaltene solid/chitosan ratios (m/m: 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30 and 80/20) were dispersed in 25 mL of diluted acetic acid (0.17 M) solution. The mixture was then dropped, through a 0.8 mm syringe needle, into a NaOH solution (0.5 N). The composite hydrogel beads were formed for all used amount ratio of asphaltene solid/chitosan exceptionally the ratios of 80/20 and 70/30 which show any beads formation, as it is illustrated in Fig. 2. All characterization and adsorption studies were applied for the composite beads that formed from the 60/40 mass ration of asphaltene solid/chitosan, since this ratio is considered the optimal one for the composite beads formation.

2.2.3. Materials characterization

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), thermogravimetric and scanning electron microscopy methods are used for characterizing asphaltene, chitosan and asphaltene/chitosan (60/40) composite beads.

Table 1
General physical characteristics of the crude oil from the Hassi-Messaoud well [45].

Parameter	Value
Gravity	45°API
Viscosity at 40 °C	2.23 cP
Total acidity	0.96 mgKOH/g
Resin content	24.5%(w/w)
Asphaltene content	0.70%(w/w)

Table 2
Elemental composition of asphaltenes [15].

Asphaltene composition (wt%)				
C	H	N	S	O (*)
87.70	7.70	0.86	0.42	3.30

(*) Oxygen evaluated from the mass balance

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The functionalization of all samples was performed by Bruker Alpha FTIR spectrometer coupled with attenuated total reflectance module (ATR) with a spectral resolution of 4 cm^{-1} in the 500–4000 cm^{-1} spectral range. The solid samples were introduced directly in ATR top plates which have composite zinc selenide (ZnSe) and diamond crystals.

Thermogravimetric method. The thermal stability of the dried solid and beads samples and thermogravimetry (TG) curves were performed with a NETZSCH STA 449 C TG analyzer (Germany) under the following conditions: mass of each sample: 5–6 mg; flow rate of air gas: 50 mL min^{-1} and temperature range: 30–800 °C with a heating rate of 10 °C min^{-1}.

Scanning electron microscopy. SEM micrographs of Asphaltene, chitosan and the composite (Asph/Ch: 60/40) samples were recorded on the "TESCAN VEGA3- Czech Republic" scanning electron microscope at an accelerated voltage of 1.81 kV. Scanning electron microscope at an accelerated voltage of 1.81 kV.

2.2.4. Adsorption experiments

2.2.4.1. pH effect. The experiment was performed using 0.1 g of the composite at different pH 2–8 of metal ions solutions. The pH values were adjusted by adding 0.1 M solutions of HCl or NaOH.

The pH values at the point of zero charge (pH_{PZC}) of both asphaltene and asphaltene/chitosan composite beads were measured by ΔpH drift method in a series of 0.01 M NaCl aqueous solutions with different initial pH. Fourteen samples (14) of the NaCl aqueous solutions with different initial pH_i (acidic medium: pH 1–7 adjusted by 0.1 M of HCl; and basic medium: pH 8–14 adjusted by 0.1 M of NaOH) containing each one 0.1 g of materials (asphaltenes or asphaltene/chitosan composite beads) were prepared and shaken at 298 K for 48 h. Then, the final pH_f values of each sample were recorded. The intersection point of the curve (pH versus pH_i) yielded point of zero charge.

2.2.4.2. Effect of sorbent amount. The effect of asphaltene/chitosan composite beads on sorption of the metal ions was studied by using different amounts (0.05–0.20 g) in 100 mL of metal ions aqueous solution (100 $mg.L^{-1}$), during 24 h of contact time, at 298 K, and pH 5 for Cu (II) and pH 6 for both Zn (II) and Mn (II) ions.

2.2.4.3. Adsorption isotherms. For isotherm adsorption studies, a fixed amount of Asphaltene, or composite asphaltene-chitosan: 60/40 (0.1 g) was added separately to a given volume (100 mL) of metals salts solutions (copper, zinc and manganese sulfates solutions) at known concentrations (5–100 ppm) and optimized pH. The mixture was shaken on

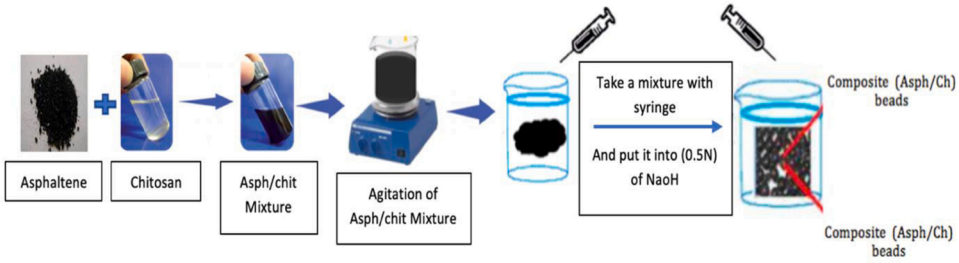


Fig. 1. Asphaltenes –chitosan composite beads formation steps.

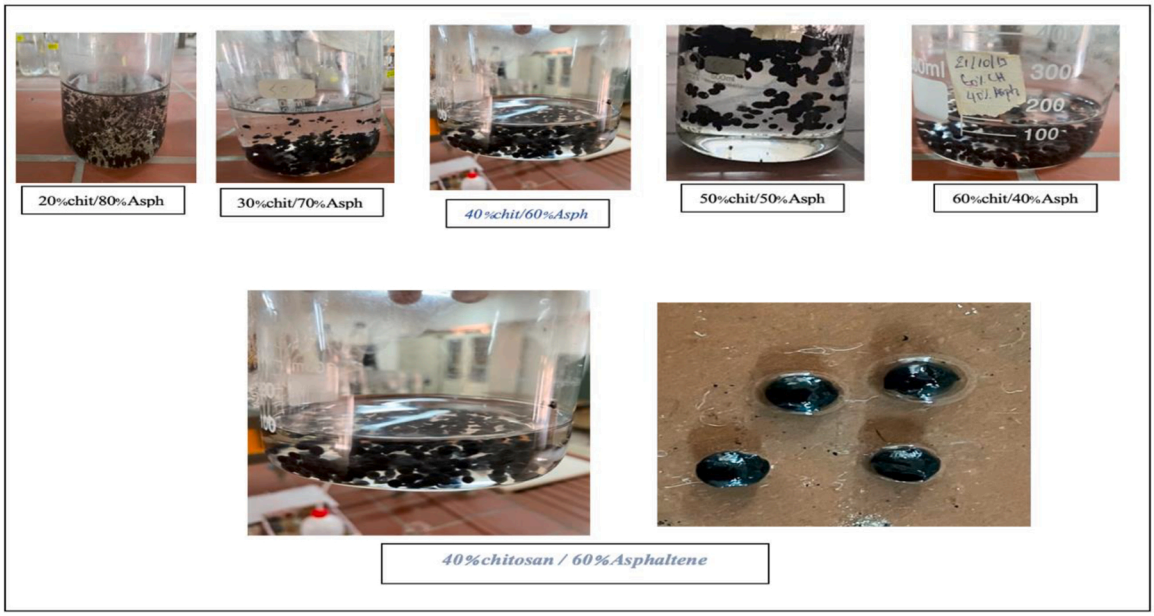


Fig. 2. Optimized Chitosan-Asphaltenes composite beads formation.

a mechanical stirrer (250 rpm) at 25 °C, during determined equilibrium adsorption time (t = 1 h). After filtration, the supernatant was analyzed by "PYE UNICAM SP9" atomic absorption spectrophotometer (AAS) in order to measure the concentration of studied heavy metal ions (Cu (II), Zn (II) and Mn (II)) that remained after reaching equilibrium adsorption (C_{eq}). The amount of metal ions adsorbed, q_{ads} (mg/g) was calculated as:

$$q_{ads} = (C_o - C_{eq}) \times (V/m) \quad (1)$$

where C_o and C_{eq} are respectively the initial and equilibrium concentration in mg/L, V (L) the volume of solution and m (g) is the mass of material.

The results obtained from the adsorption tests were analyzed by four different isotherms, including Langmuir, Freundlich, Sips and Temkin which mathematically described by the equations (2)- (5) summarized in Table 3.

2.2.4.4. Removal selectivity test. Removal selectivity and competitive adsorption of heavy metals ions on the asphaltene/chitosan composite beads has been preliminary tested and evaluated. The adsorption capacity of the composite has been determined in both binary (Cu (II)/Zn (II) and or Cu (II)/ Mn (II) or Mn (II) /Zn (II)) and ternary (Cu (II)/Zn (II)/ Mn (II)) mixing solutions with equivalent amounts (100 $mg.L^{-1}$), 0.1 g of adsorbent, at 298 K, pH 5 and for 24 h of agitation. The selectivity and competitiveness evaluation were determined through the evaluation ratio (E) [47] which is expressed by equation:

$$E = Q'e/Qe \quad (6)$$

where Q′e and Qe (mg/g) are the amounts of heavy metal ions adsorbed in a competition and single systems, respectively. E is the evaluation ratio and represents the type of interaction among heavy metal ions in a competitive system (E1; synergism effect, E = 1; non-interaction effect and E1; antagonism effect).

3. Results and discussion

3.1. Characterization of asphaltenes, chitosan and composite adsorbent beads

The FT-IR spectra of Asphaltene, chitosan and composite asphaltene-chitosan: 60/40 are shown in Fig. 3. The bands of Asphaltene at about 2915/2846 cm^{-1}, 1600 cm^{-1} and 900–600 cm^{-1} attributed respectively to C–H stretching of CH_3/CH_2, aromatic C═C and C-H aromatic out-of-plane deformation groups are disappeared in the composite asphaltene-chitosan FTIR spectra. In addition, the vibration of the C−O

Table 3
Different isotherm models equations.

Isotherm models	Equations	Parameter's nomenclature
Langmuir	$1/q_e = 1/q_m + 1/q_m b C_e$ (2)	C_e is the equilibrium concentration of metal ions (mg/L), q_e is the adsorption capacity at equilibrium (mg/g), q_m is the theoretical maximum adsorption capacity (mg/g) and K_L is the Langmuir adsorption constant (L/mg)
Freundlich	$q_e = K_F Ce^{1/n}$ (3)	n is the adsorption intensity, K_F is the Freundlich isotherm constant (mg/L) and Ce is the equilibrium concentration of adsorbate (mg/L)
Sips	$q_{max}. K_s. Ce^{1/n} / 1 + K_s. Ce^{1/n}$ (4)	Ce is the equilibrium concentration of adsorbed (mg/L), q_{max} and K_s are the Sips maximum adsorption capacity (mg g^{-1}) and Sips equilibrium constant (L mg^{-1}), respectively. 1/n is the sips model exponent
Temkin	$q_e = RT. \ln (A_T. Ce) / b_t$ (5)	A_T is the Temkin isotherm equilibrium binding constant (L/g), b_t is the Temkin isotherm constant, R is the universal gas constant (8.314 j/mol/K), T is the Temperature in K.

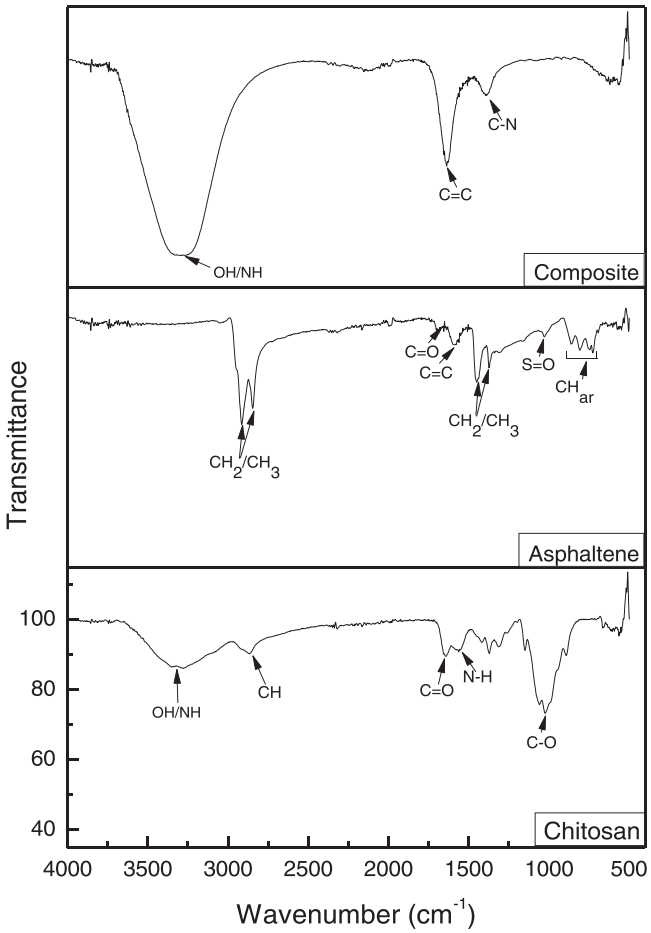


Fig. 3. FTIR spectra of Asphaltene, Chitosan and Composite.

group which identified for chitosan at the wavelength number 1080 cm^{-1} is also disappeared in the composite asphaltene-chitosan FTIR spectra. On the other hand, it was noticed that the characteristic bands at around 3448 cm^{-1}, 1635 cm^{-1} and 1381 cm^{-1} corresponding respectively to OH/NH, C═O and C-N groups vibration are observed in both chitosan and composite asphaltene-chitosan FTIR spectra. These findings confirm the presence of interaction between functional chitosan and asphaltenes groups, on one hand and the covering chitosan with asphaltenes on the other hand. Consequently, it can be suggested that the main chemical groups found in both chitosan and composite beads are hydroxyl and amides groups.

The surface morphologies of the chitosan, asphaltenes and asphaltenes-chitosan composite were analysed by scanning electron microscope (SEM) and the corresponding images were shown respectively, in Fig. 4**a-c**. These images revealed the difference in the morphologie between the three materials. Indeed, the chitosan confer a smoothing surface pore in comparison with that of asphaltenes and composite. In addition, the Fig. 4**c** indicate that the composite surface pores are increased in which the asphaltene surface is coated and covered by the chitosan.

Differences in the TGA curves of chitosan, asphaltenes and asphaltenes-chitosan composite are shown in Fig. 5. The TGA curves of both chitosan and asphaltenes are found to be similar to that found in literature [48–50]. Indeed, two stages of weight loss are observed in both chitosan and asphaltenes TGA curves. For the chitosan, the first stage occurring in the range of 30–110 °C due to loss of water molecules with a weight loss of about 8% and the second one in the range of 248–500 °C, a weight loss of about 37% is observed [48,51]. For asphaltenes TGA curve, loss about 3% of mass is observed in the first

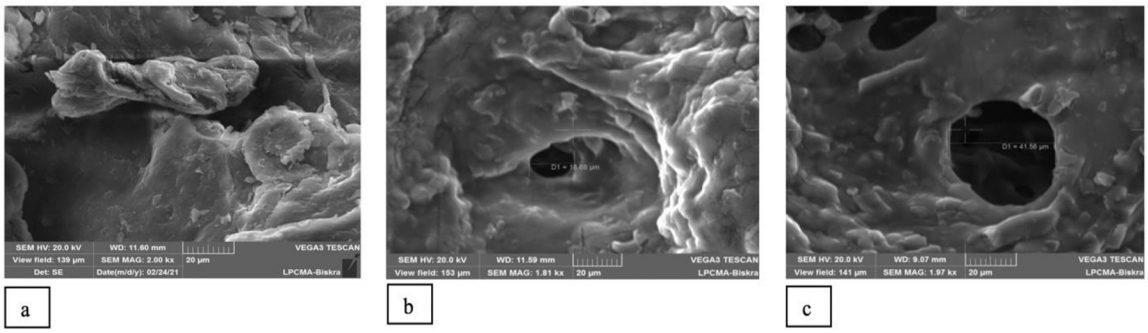


Fig. 4. SEM images of: (a) Asphaltene, (b) Chitosan and (c) Composite.

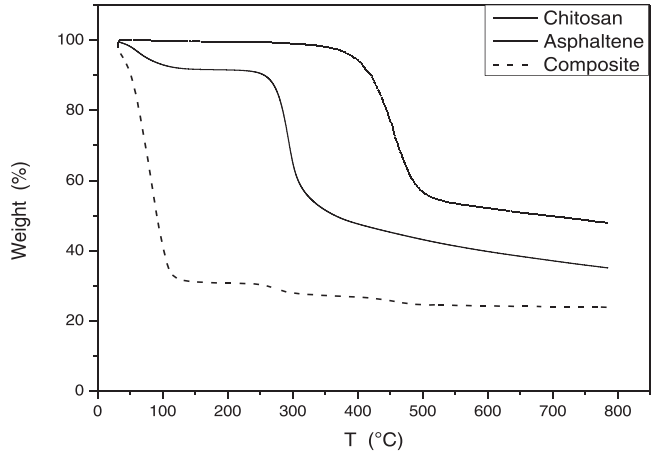


Fig. 5. Thermogravimetric analysis curves of chitosan, asphaltenes and asphaltenes-chitosan composite. Weight loss percent versus the temperature.

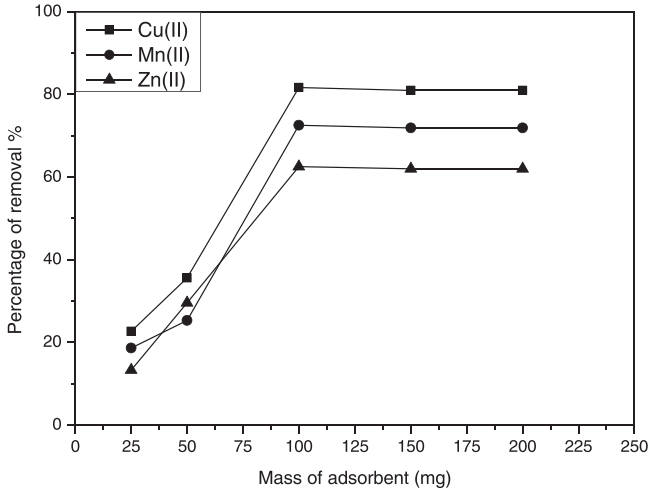


Fig. 6. Effect of sorbent dose onto sorption capacity of 60/40 asphaltene /chitosan composite for metals ions (Cu (II), Zn (II) and Mn (II)).

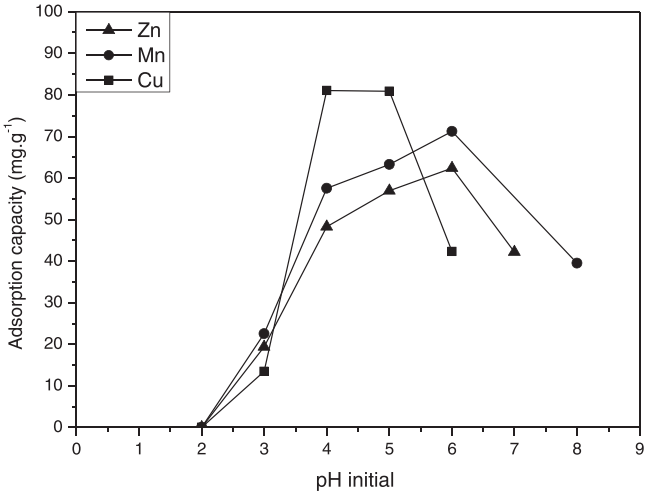


Fig. 7. Effect of pH onto sorption capacity of 60/40 asphaltene /chitosan composite for metals ions (Cu (II), Zn (II) and Mn (II)).

step (30–350 °C), due to the solvent that remain after extraction, and in the second step (350–550 °C) asphaltenes decompose significantly with lost mass equal to 45% [50,52,53]. The asphaltenes-chitosan composite TGA curve show a quickly loss of about 30% of weight between 30 and 100∘C, followed by another step of slow weight loss about 17% in the range of 165–700∘C due probably to the continued residual chitosan weight loss and the asphaltenes decomposition.

3.2. Adsorption study of asphaltene and composite adsorbents

3.2.1. Adsorbent amount effect

Fig. 6 indicate the variation of percentage of removal metal ions (Cu (II), Zn (II) and Mn (II)) versus asphaltenes/chitosan composite beads dose. It is clearly depicted that the percentage of removal metal ions was increased with increasing adsorbent dose until 100 mg of adsobent in which the adsorption percentage remain constant. A maximum percentage of each removal metals ions Cu (II), Zn (II) and Mn (II), observed by 100 mg of the composite, are 81%, 62% and 72%, respectively.

3.2.2. pH effect

The pH effect on metals ions (Cu (II), Zn (II) and Mn (II)) adsorption onto the 60/40 asphaltene /chitosan composite was studied at different pH values and shown in Fig. 7 In order to avoid the precipitate formation of both Copper and Zinc hydroxides that can be observed in an alkaline medium (above pH 7), the adsorption of Cu (II) and Zn (II) ions takes place at pH = 2 − 7, while the Mn (II) adsorption can be evaluated until pH 8, since the formation of manganese hydroxide precipitate start beyond this value. It clearly illustrates that sorption capacity of all metals cations increases with increasing pH until pH 5 for Cu (II) and pH 6 for both Zn (II) and Mn (II). After these values the adsorption capacity starts to decrease. This diminution can be explained by the precipitation of Cu(II) and Zn (II) beyond pH 6 and of Mn (II) above pH 8, in hydroxide form (M(OH)2). Hence, the initial pH of Cu (II) or both Zn (II) and Mn (II) solution was chosen 5 or 6 as the optimum value in the followed adsorption studies.

On the other hand, the Fig. 8 show that the zero-point value (pH_{PZC}) of the new material (60/40 asphaltene /chitosan composite) decreases

to pH 4.5 in comparison with that of asphaltene alone (pH_{PZC}=7.8) confirming a successful modification of asphaltenes material to the composite. This results meaning that the composite adsorbent surface was positively charged at solution pH below pH_{PZC} 4.5, which causes competition between the protonated amine groups on the composite surface and the metal cations for adsorption locations as well as their repulsion, resulting in the reduction of their adsorption capacity [54]. On the contrary, when pH > pH_{PZC}, at pH ranging from 4.8 to 6, a negative charge is present on the surface of the composite bead, causing significant adsorption capacity of the cations through the electrostatic attraction phenomenon. The maximum adsorption capacity of metals ions Cu (II), Zn (II) and Mn (II) onto asphaltene /chitosan composite are around to 81, 62, and 72 $mg.g^{-1}$, respectively. These results, suggest that the adsorption capacity is probably governed primarily by electrostatic attraction, ion exchange and chemical bonding mechanism. Indeed, it is seemed that the amine groups present on the composite surface is considered the main reactive groups for heavy metal ions adsorption. In addition, at pH_{PZC} the surface of adsorbent is chargeless and the free electron doublets on nitrogen can coordinated easily with the metal bivalent cations. At pH pH_{PZC} value, adsorbent surface will carry positive charge and then a repulsion between the metals cations and the sorbent surface occurs which causing consequently decrease the overall adsorption. Besides, as the pH increases, the hydronium ions on the adsorbent surface decreases and the metal ions will confer a competitive advantage to bind more on adsorption sites. Above the pH_{PZC} value, the charge of the adsorbent surface become favorably negative and the electrostatic attraction takes place.

3.2.3. *Adsorption kinetics*

The effect of contact time on the absorption of the metal's ions (Cu, Zn and Mn) on asphaltene and apshaltenes-chitosan composite beads was shown in Figs. 9 and 10, respectively. The result showed that the all metals were rapidly adsorbed in the first five minutes (05 min) and the metals ions adsorption increased within about 60 min. After this time, the adsorption rate becomes relatively constant and the adsorption reaches equilibrium. At this (equilibrium) time, the adsorption rates of all metal ions onto apshaltenes- chitosan composite beads were increased with 15–20% than asphaltene material.

The adsorption kinetic data of all metal ions onto asphaltenes material and composite beads was studied using different kinetic models such as pseudo-first-order and pseudo-second-order models given respectively in the Eqs. (7) and (8). The adsorption processes of the studied metals ions on both materials asphaltene and composite show a well description by the pseudo-second-order kinetic model such as indicated by Table 4. Indeed, the linear correlation coefficients (R^2) for

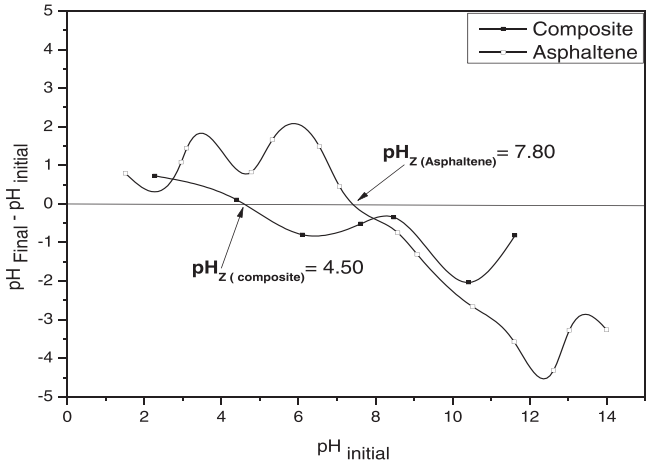


Fig. 8. Determination of point zero charge (pHpzc) of Asphaltene and 60/40 asphaltene/chitosan composite.

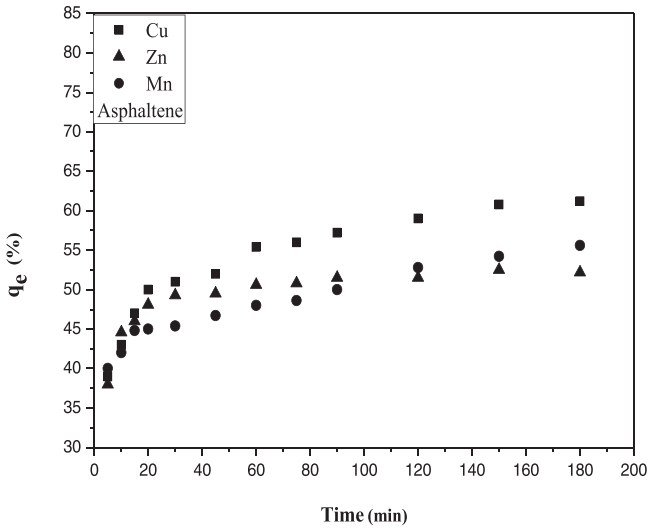


Fig. 9. The effect of contact time on the absorption of the metal's ions (Cu, Zn and Mn) on asphaltene solid.

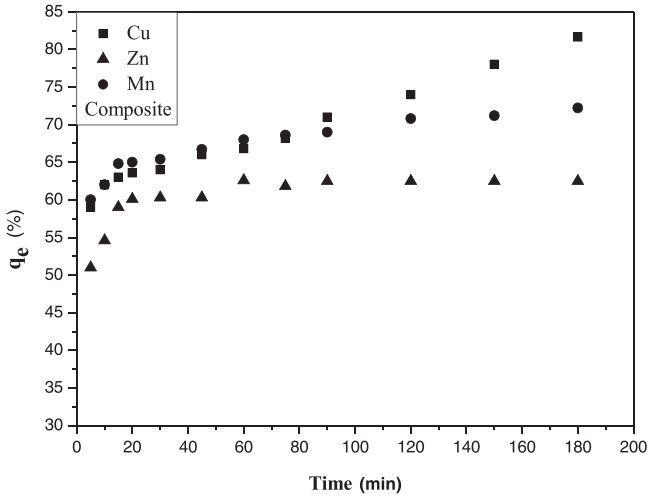


Fig. 10. The effect of contact time on the absorption of the metal's ions (Cu, Zn and Mn) on asphaltene-chitosan composite beads.

the pseudo-second-order kinetic model were close to 0.99 and the very slight difference between the experiment (q_e(exp)) and the calculated (q_e(cal)) amount of metal ions adsorption equilibrium values is observed. However, the pseudo-first order kinetic model indicated a poor fit with very low value of R^2 and very large difference between q_e(exp) and q_e(cal).

$$ln\,(\ \text{档}\ \text{箕} - q_t) = lnq_e - (k_1.t)\,/\,2.303 \qquad (7)$$

Table 4
Modeling of uptake kinetics using the pseudo-second-order.

Sorbents	Metals	q_e.exp (mg. g^{-1})	q_e. calc (mg. g^{-1})	10^3 K_s (g. mg^{-1}.min)	R^2
Asphaltene	Cu (II)	61.19	62.50	2.62	0.99858
	Zn (II)	52.20	52.85	8.14	0.99988
	Mn (II)	55.60	55.93	2.87	0.99612
Composite	Cu (II)	81.65	81.03	1.66	0.99206
	Zn (II)	62.50	63.01	13.20	0.99994
	Mn (II)	72.20	72.46	5.05	0.99947

$$(t/qt) = (1/k_2 q_e^2) + (t/q) \quad (8)$$

3.2.4. Adsorption isotherms

Figs. 11 and 12 indicate the variation of the adsorbed metals amount (q_e: mg/g) versus the equilibrium concentration of metals (Ce: mg/g). Adsorption isotherms data of all metals onto the asphaltenes and Asphaltene/Chitosan composite, illustrated in Figs. 11 and 12, were used to fit curves for different adsorption models: Langmuir, Freundlich, Sips and Temkin. The fitting curves of each model indicates that the adsorption of the studied metal ions by both asphaltenes and Asphaltene/Chitosan composite can most be described by Sips, Langmuir and Temkin adsorption isotherms as shown in Figs. 13 and 14. The fitted parameters for the Sips, Langmuir and Temkin models were presented in Table 5. This latter show that the Sips model had relatively better correlation coefficients (R^2 =0.98) than both Langmuir (R^2 =0.91) and Temkin (R^2 =0.90) models. The good fit for Sips model can suggests a monolayer adsorption mechanism for all studied metals onto asphaltenes and composite materials. The maximum sorption capacity (q_e max) results showed that the Asphaltene/Chitosan composite bead had a higher adsorption capacity (63–82 mg/g) for all metal ions Mn (II), Zn (II) and Cu (II) than that of asphaltenes material (55–64 mg/g). These results are close to that found by Masih et al. [55] when they use the activated carbon-chitosan composite adsorbent. However, the value of adsorption capacity of Zn (II) metal ion is found to be smaller than that found by Zhang et al. [41].

3.2.5. Removal selectivity

The removal selectivity and competitive adsorption of heavy metals ions on the asphaltene/chitosan composite beads results are illustrated in Fig. 15. This latter shows that the adsorption capacity of each ion decreases slightly more and more when going from the single metal systems to the ternary one. Indeed, in ternary metal ion mixtures, the absorption capacity of Cu (II), Mn (II) and Zn (II) ions is reduced respectively to 79.02, 69.9 and 59.61 mg.g^{-1} comparing to that observed for single metal ion system (81.65, 72.20 and 62.50 mg.g^{-1}). On the other hand, the results of the Fig. 15 indicate that regardless of the ion system used, the metal ions adsorption uptake followed the order: Cu (II) > Mn (II) > Zn (II) with a higher selectivity for copper ions. This order can be explained by the relative stability of complexes formed by a metal ion. Furthermore, the calculated values of the evaluation ratio (E) for the different heavy metal ion adsorptions by asphaltene/chitosan composite beads presented in Table 6 are slightly inferior to 1. This result can indicate that the effect of mixing heavy

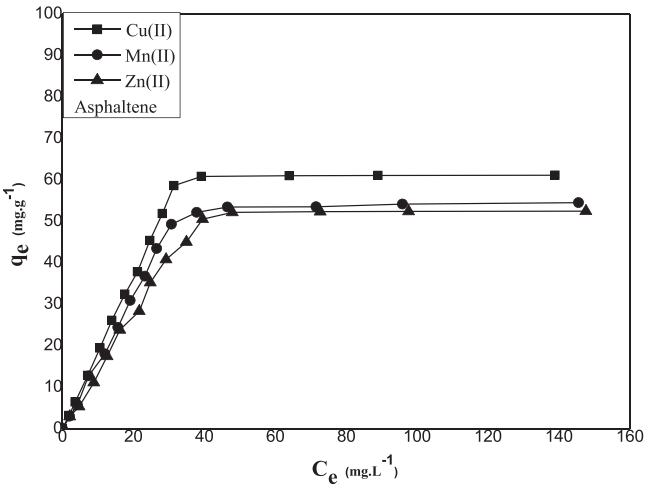


Fig. 11. Adsorption isotherms data of metals onto Asphaltene.

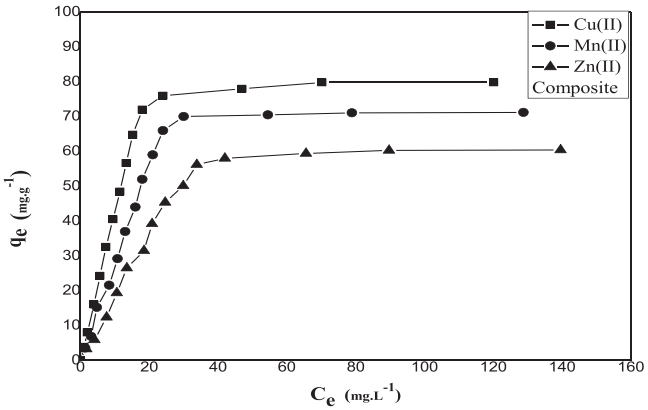


Fig. 12. Adsorption isotherms data of metals onto composite asphaltene-chitosan beads.

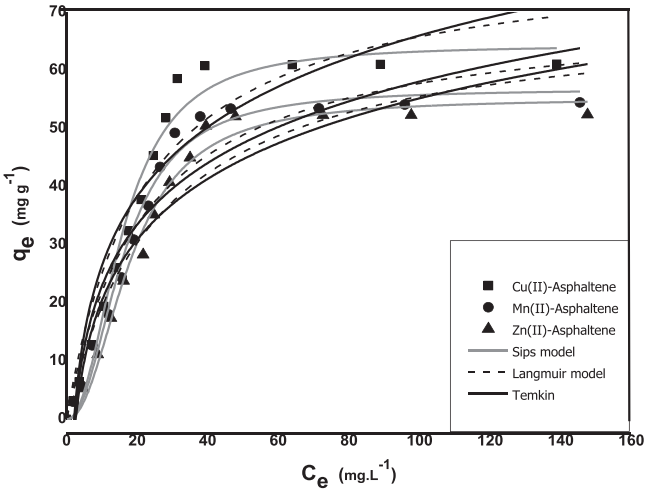


Fig. 13. Sorption isotherms for Cu (II), Zn (II) and Mn (II) recovery using Asphaltene sorbents (Sips, Temkin and Langmuir models).

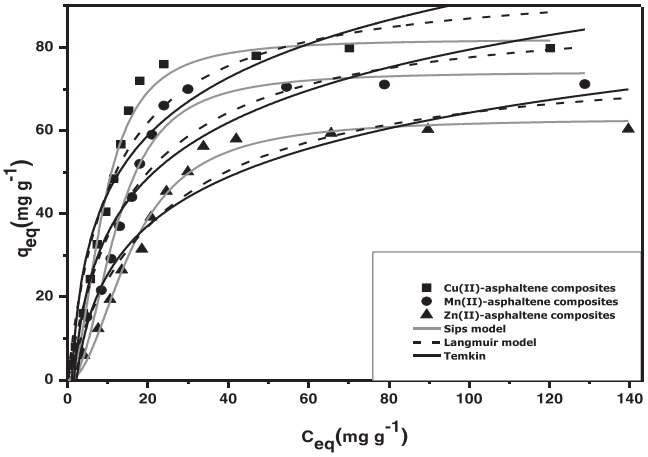


Fig. 14. Sorption isotherms for Cu (II), Zn (II) and Mn (II) recovery using composite asphaltene-chitosan beads sorbents (Sips, Temkin and Langmuir models).

Table 5
Isotherms parameters for the metal's ions (Cu, Zn and Mn) adsorption on asphaltenes and asphaltene/chitosan composite.

Metals	Sorbents	q_{mexp} (mg/g)	Sips Model				Langmuir Model			Temkin Model		
			q_m (mg/g)	10^3 K_L (L/mg)	N	R^2	q_m (mg/g)	10^2b	R^2	10^2 K_T	10^{-2}B	R^2
Cu (II)	Asphaltene	60.98	64.41	2.37	2.18	0.97382	80.28	4.56	0.90936	46.39	1.44	0.90139
	Composite	78.40	82.06	11.27	2.06	0.98618	96.76	8.91	0.92374	94.32	1.24	0.90226
Zn (II)	Asphaltene	52.28	55.23	1.87	2.16	0.98202	70.18	3.80	0.91770	38.00	1.64	0.90946
	Composite	59.53	63.01	3.19	2.08	0.98641	78.97	4.39	0.92640	45.24	1.47	0.91480
Mn (II)	Asphaltene	53.90	56.87	2.30	2.18	0.97839	70.63	4.51	0.91609	44.60	1.62	0.90927
	Composite	70.70	74.20	3.86	2.22	0.97610	90.09	6.24	0.90783	63.16	1.29	0.89544

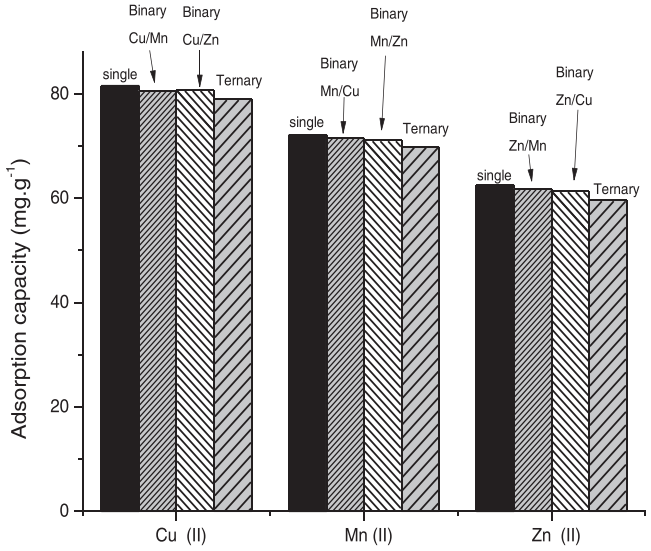


Fig. 15. Comparison of the uptake of metal ions on the composite adsorbent in single, binary and ternary systems.

Table 6
Calculated evaluation ratios of competitive heavy metals ions adsorption on the asphaltene/chitosan composite beads.

Evaluation ration (E)				
	Binary metal ion system			Ternary metal ion system
	Cu (II)/Zn (II)	Cu (II)/Mn (II)	Mn (II)/Zn (II)	
Cu (II)	0.989	0.987	–	0.967
Mn (II)	–	0.991	0.985	0.968
Zn (II)	0.981	–	0.988	0.953

metal ions in a competitive system was antagonistic in which each heavy metal ion's adsorption can be suppressed by other kinds of heavy metal ions, but the degree of suppression therein was not very strong [47].

3.2.6. *Adsorption thermodynamic –temperature effect*

The temperature effect on the absorption of the metal's ions (Cu, Zn and Mn) on asphaltene and asphaltenes-chitosan composite beads was examined at 283, 308, and 318 K. The results, summarized in Table 7, indicate that the temperature had a negative impact on the adsorption capacity of all metal ions, since when the temperature of solution increased, the adsorption capacity of both materials (asphaltenes and composite) regarding all studied metals decreased. Indeed, increasing the temperature from 283 to 318 K could reduce the adsorption capacity of the composite with respect to the metals: Cu (II) (from 81.65 to 52 mg/g), Mn (II) (from 72.2 to 63.02 mg/g) and Zn (II) (from 62.81 to 54.28 mg/g). These results can be explained by the reduction of the interaction forces between metal ions and active sites in adsorbents and their solubility in the solution raised with increasing of the temperature [56]. The negative values of both thermodynamics functions (Gibbs free energy G and enthalpy H), calculated from Eqs. (9) and (10), of all metal ions adsorption onto asphaltenes and asphaltene-chitosan composite can clearly indicate that the adsorption process is spontaneous (exceptionally at T = 318 K for asphaltenes/Mn adsorption) with releasing heat.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

$$\ln K_C = -\Delta H/RT + \Delta S/R \quad (10)$$

$$K_C = C_{ad}/(C_0\text{-}C_{ad}) \quad (11)$$

Where Kc is the thermodynamic equilibrium constants; ΔG is the free energy change (kJ/mol), H is the enthalpy (kJ/mol), ΔS is the entropy (kJ/mol), T is the absolute temperature (K) and R is the universal gas constant (8.314×10^{-3} kJ/K mo l).

Table 8
Thermodynamic parameters for adsorption of metals ions on asphaltenes and asphaltene/chitosan composite.

Sorbent	Metals	ΔH° (KJ. $mole^{-1}$)	ΔS° (KJ. $mole^{-1}K^{-1}$)	ΔG° (KJ. $mole^{-1}$)		
				298 K	308 K	318 K
Asphaltenes	Cu (II)	-16.3	-0.050	-1.40	-0.90	-0.40
	Mn (II)	-18.83	-0.060	-1.05	-0.45	0.15
	Zn (II)	-16.07	-0.050	-1.17	-0.67	-0.17
Composite	Cu (II)	-38.78	-0.119	-3.32	-2.13	-0.94
	Mn (II)	-11.86	-0.033	-2.03	-1.70	-1.37
	Zn (II)	-9.44	-0.028	-1.10	-0.82	-0.54

Table 7
Temperature effect on adsorbed concentration metals (C_{ad}) on asphaltenes and asphaltene/chitosan composite.

	C_{ad} (mg. g^{-1})					
	298 K		308 K		318 K	
	Asphaltenes	Composite	Asphaltenes	Composite	Asphaltenes	Composite
Cu (II)	61.19	81.65	53.28	64.50	51.18	52.00
Mn (II)	55.62	72.20	48.67	65.34	43.75	63.02
Zn (II)	52.20	62.81	46.81	58.05	42.12	54.28

4. Conclusion

Asphaltenes from Algerian petroleum deposit were extracted and mixed with chitosan biomaterial in order to prepare them as novel composite beads (asphaltene/chitosan) with the aim of examining their adsorption ability and efficiency to remove the toxic Cu (II), Zn (II) and Mn (II) metals ions from aqueous solution. Various adsorption parameters, such as pH, adsorbent dosage, contact time and temperature were explored and optimized. The study indicated that the adsorption ability of asphaltene-chitosan composite beads is greater than that of asphaltene alone. Compared to this latter, the Cu (II), Zn (II) and Mn (II) metals ions removal abilities of asphaltene-chitosan composite beads were improved by approximately 20%, 10% and 17%, respectively.

The solution pH has a strong effect on the adsorption capacity of the composite which the greatest adsorption of Cu (II), Zn (II), and Mn (II) was observed at pH >pHpzc(4.5). The results showed that the maximum of adsorption capacity is observed at pH 5 for the copper ion (81 $mg.g^{-1}$) and at pH 6 for both manganese (72 $mg.g^{-1}$) and zinc (62 $mg.g^{-1}$) ions. These order of adsorption capacity are found by Darjito et al. [57] for chitosan-silica.

Under the optimized adsorption parameters (0.1 g of sorbent, pH 5 for Cu (II) and 6 for Zn (II) and Mn (II), 60 min of contact time), the experimental data on all metal adsorption isotherms were brilliantly fitted by the Sips model with R^2 value close to 0.98, suggesting that Cu (II), Zn (II) and Mn (II) metal ions were adsorbed onto a heterogeneous surface by monolayer adsorption. The kinetic studies illustrated that the adsorption process for Cu (II), Zn (II) and Mn (II) ions was best described by pseudo-second-order kinetics order model. The preliminary study results of the removal selectivity and competitive adsorption of heavy metals ions on the asphaltene/chitosan composite beads in multi-metal systems (binary and ternary mixtures) shows a weak antagonistic effect between ions and the adsorption capacity follows the sequence Cu (II) > Mn (II) > Zn (II). Furthermore, the temperature effect on the adsorption revealed a decrease in adsorption capacity when aqueous solution temperature increased, suggesting that the adsorption process was exothermic. The calculation of thermodynamic parameters (Gibbs free energy, entropy and enthalpy) of all metal ions adsorption onto asphaltenes and asphaltene-chitosan composite confirmed the feasibility and spontaneity of adsorption process with releasing heat.

All materials (asphaltene, chitosan and asphaltene/chitosan composite bead) are characterized by FTIR, SEM, TGA methods in order to confirm the formation of the novel composite.

Finally, this work demonstrates that asphaltenes deposit can be valorized and used successfully as adsorbent in order to reduce the Cu (II), Zn (II) and Mn (II) ions metals from aqueous solution. It was also concluded that adsorption capacity can be augmented with chitosan-coating of the asphaltenes. Thus, the uses of 60% wt. of asphaltenes deposit in only 40% wt. of chitosan as composite can be efficient and cost-effective adsorbent for valorizing the asphaltenes deposit solid and avoid their harmful impact, regarding environment, on one hand and treating industrial wastewater containing heavy metal ions on the other hand.

CRediT authorship contribution statement

Abdeldjalil Moktar: Formal analysis, Investigation, Writing – original draft. **Mortada Daaou:** Conceptualization, Methodology, Supervision, Writing – review & editing. **Abdelaziz Bendraoua:** Resources. **Amine Morsli:** Validation.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data Availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

The authors would like to thank DGRSDT and ATRST of Algerian MESRS for their financial technical support. Authors thank also Dr. Bentayeb Asma (U.S.T.O.MB) for here help in the fitting of isotherm models adsorption.

References

[1] A.S. Kurup, F.M. Vargas, J. Wang, Development and application of an asphaltene deposition tool (ADEPT) for well bores, Energy Fuels 25 (10) (2011) 4506–4516, https://doi.org/10.1021/ef200785v.
[2] R.N. Thawer, C.A. David, G. Dick, Asphaltene deposition in production facilities, Spe Prod. Eng. 5 (04) (1990) 475–480, https://doi.org/10.2118/18473-PA.
[3] J.G. Speight, The Chemistry and technology of petroleum, CRC Press, s.l., 2006, https://doi.org/10.1201/9781420008388.
[4] E.Y. Sheu, O.C. Mullins, Fundamentals and Applications, New York:Plenum Press, New York, 1995, https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9293-5.
[5] R. Mahmoud, P. Gierycz, R. Solimando, Calorimetric probing of n- alkane-petroleum asphaltene interactions, Energy Fuels 19 (6) (2005) 2474–2479, https://doi.org/10.1021/ ef050161u.
[6] M.D.C. Garcia, Crude oil wax crystallization. The effect of heavy n-paraffins and flocculated asphaltenes. Energy Fuels 14 (5) (2000) 1043–1048, https://doi.org/10.1021/ef0000330.
[7] P. Kriz, S.I. Andersen, Effect of asphaltenes on crude oil wax crystallization, Energy Fuels 19 (3) (2005) 948–953, https://doi.org/10.1021/ef049819e.
[8] H. Alboudwarej, J. Beck, W.Y. Svrcek, Sensitivity of asphaltene properties to separation techniques, Energy Fuels 16 (02) (2002) 462–469, https://doi.org/10.1021/ef010213p.
[9] J.H. Pacheco-Sanchez, G. Ali Mansoori, Prediction of the phase behavior of asphaltene micelle/aromatic hydrocarbon systems, Pet. Sci. Technol. 16 (3–4) (1998) 377–394, https://doi.org/10.1080/10916469808949789.
[10] S.E. Friberg, H. Yang, Ø. Midttun, J. Sjoblom, P.A. Aikens, Location of crude oil resin molecules at an interface-model system, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 136 (1–2) (1998) 43–49. ⟨https://doi.org/10.1016/S0927-7757⟩(97) 00337-3.
[11] L. Goual, M. Sedghi, H. Zeng, F. Mostowfi, R. McFarlane, O.C. Mullins, On the formation and properties of asphaltene nanoaggregates and clusters by DC-conductivity and centrifugation, Fuel 90 (07) (2011) 2480–2490. ⟨https://doi.org/10.1016/j.fuel⟩. 2011.02.025.
[12] A. Demirbas, Deposition and flocculation of asphaltenes from crude oils, Pet. Sci. Technol. 34 (01) (2016) 6–11. ⟨https://doi.org/10.1080/10916466⟩. 2015.1115875.
[13] T. Sasaki, Y. Sakai, T. Hongo, A. Iizuka, A. Yamasaki, Preparation of a solid adsorbent derived from concrete sludge and its boron removal performance, Ind. Eng. Chem. Res. 51 (16) (2012) 5813–5817, https://doi.org/10.1021/ie2024646.
[14] H. Merrikhpour, M. Jalali, Waste calcite sludge as an adsorbent for the removal of cadmium,copper,lead,and zinc from aqueous solutions, Clean. Technol. Environ. Policy 14 (5) (2012) 845–855, https://doi.org/10.1007/s10098-012-0450-0.
[15] F. Saad, B. Bounaceur, M. Daaou, J.R. Avilés-Moreno, B. Martínez-Haya, Molecular characterization of nonvolatile fractions of algerian petroleum with high-resolution mass spectrometry, Energy Fuels 35 (10) (2021) 8699–8710, https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00333.
[16] M. Iqbal, A. Saeed, N. Akhtar, Petiolar felt-sheath of palm: a new biosorbent for the removal of heavy metals from contaminated water, Bioresour. Technol. 81 (2) (2002) 151–153, https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00126-2.
[17] M.J. Ahmed, B.H. Hameed, E.H. Hummadi, Review on recent progress in Chitosan/Chitin-carbonaceous material composites for the adsorption of water pollutants, Carbohydr. Polym. 247 (2020), 116690, https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116690.
[18] F. Lu, A. Dong, G. Ding, K. Xu, J. Li, L. You, Magnetic porous polymer composite for high performance adsorption of acid red 18 based on melamine resin and chitosan, J. Mol. Liq. 294 (2019), 111515. ⟨https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019⟩.111515.
[19] N. Baig, M. Sajid, T.A. Saleh, Graphene-based adsorbents for the removal of toxic organic pollutants: a review, J. Environ. Manag. 244 (2019) 370–382, https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.047.
[20] T. Nur, P. Loganathan, J. Kandasamy, S. Vigneswaran, Removal of strontium from aqueous solutions and synthetic seawater using resorcinol from aldhyde polycondensateresin, Desalination 420 (2017) 283–291. ⟨https://doi.org/10.1016/j.desal⟩. 2017.08.003.
[21] M. Hasan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed, Adsorption of reactive dye onto cross-linked chitosan/oil palm ash composite beads, Chem. Eng. J. 136 (2–3) (2008) 164–172, https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.038.
[22] E.F. Lessa, M.L. Nunes, A.R. Fajardo, Chitosan/waste coffee-grounds composite: an efficient and eco-friendly adsorbent for removal of pharmaceutical contaminants from water, Carbohydr. Polym. 189 (2018) 257–266. ⟨https://doi.org/10.1016/j.carbpol⟩. 2018.02.018.

[23] A. Veksha, A. Giannis, Y.N. Liang, G. Lisak, X. Hu, T.T. Lim, Insights into the speciation of heavy metals during pyrolysis of industrial sludge, Sci. Total Environ. 691 (2019) 232–242, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.095.

[24] M. Auta, B.H. Hameed, Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue, Chem. Eng. J. 237 (2014) 352–361, https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.066.

[25] F. Marrakchi, W.A. Khanday, M. Asif, B.H. Hameed, Cross-linked chitosan/sepiolite composite for the adsorption of methylene blue and reactive orange 16, Int. J. Biol. Macromol. 93 (2016) 1231–1239, https://doi.org/10.1016/ j.ijbiomac.2016.09.069.

[26] Y. Lu, Z. Li, Z. Bai, H. Mi, C. Ji, H. Pang, J. Qiu, High energy-power Zn-ion hybrid supercapacitors enabled by layered B/N co-doped carbon cathode, Nano Energy 66 (2019), 104132, https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104132.

[27] B. Tang, L. Shan, S. Liang, J. Zhou, Issues and opportunities facing aqueous zinc-ion batteries, Energy Environ. Sci. 12 (11) (2019) 3288–3304. ⟨https://doi.org/10.1039/C9EE02526J⟩.

[28] F. Marrakchi, M.J. Ahmed, W.A. Khanday, M. Asif, B.H. Hameed, Mesoporous-activated carbon prepared from chitosan flakes via single-step sodium hydroxide activation for the adsorption of methylene blue, Int. J. Biol. Macromol. 98 (2017) 233–239, https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.01.119.

[29] J. Ghourbanpour, M. Sabzi, N. Shafagh, Effective dye adsorption behavior of poly (vinyl alcohol)/chitin nanofiber/Fe (III) complex, Int. J. Biol. Macromol. 137 (2019) 296–306, https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.213.

[30] M.A. Islam, Y.L. Tan, M.A. Islam, M. Romić, B.H. Hameed, Chitosan–bleaching earth clay composite as an efficient adsorbent for carbon dioxide adsorption: Process optimization, Colloids Srfaces A Physicochem. Eng. Asp. 554 (9–15) (2018), https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.06.021.

[31] H. Qiu, X. Du, J. Zhao, Y. Wang, J. Ju, Z. Chen, G. Cui, Zinc *anode-compatible* in-situ solid electrolyte interphase via cation solvation modulation, Nat. Commun. 10 (1) (2019) 1–12, https://doi.org/10.1038/s41467-019-13436-3.

[32] N.N. Abd Malek, A.H. Jawad, A.S. Abdulhameed, K. Ismail, B.H. Hameed, New magnetic Schiff's base-chitosan-glyoxal/fly ash/Fe3O4 biocomposite for the removal of anionic azo dye: an optimized process, Int. J. Biol. Macromol. 146 (2020) 530–539, https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.020.

[33] S. Dandil, D.A. Sahbaz, C. Acikgoz, Adsorption of Cu (II) ions onto crosslinked chitosan/Waste Active Sludge Char (WASC) beads: kinetic, equilibrium, and thermodynamic study, Int. J. Biol. Macromol. 136 (2019) 668–675, https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.063.

[34] R. Nurfatimah, Preparation of polyethylene glycol diglycidyl ether (PEDGE) crosslinked chitosan/activated carbon composite film for Cd^{2+} *removal*, Carbohydr. Polym. 199 (2018) 499–505, https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.07.051.

[35] L. Niazi, A. Lashanizadegan, H. Sharififard, Chestnut oak shells activated carbon: preparation, characterization and application for Cr (VI) removal from dilute aqueous Solutions, J. Clean. Prod. 185 (2018) 554–561, https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.026.

[36] H. Yadaei, M.H. Beyki, F. Shemirani, S. Nouroozi, Ferrofluid mediated chitosan@ mesoporous carbon nanohybrid for green adsorption/preconcentration of toxic Cd (II): modeling, kinetic and isotherm study, React. Funct. Polym. 122 (2018) 85–97, https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.10.011.

[37] D. Yuan, C. Zhang, S. Tang, X. Li, J. Tang, Y. Rao, Q. Zhang, *Enhancing CaO_2 fenton-like process by Fe (II)-oxalic acid complexation for organic wastewater treatment*, Water Res. 163 (2019), 114861, https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114861.

[38] H. Ilyas, I. Masih, The effects of different aeration strategies on the performance of constructed wetlands for phosphorus removal, Environ. Sci. Pollut. Res. 25 (6) (2018) 5318–5335, https://doi.org/10.1007/s11356-017-1071-2.

[39] P. Wulan, Y. Kusumastuti, A. Prasetya, Removal of Fe (II) from aqueous solution by chitosan activated carbon composite beads, in: Applied Mechanics and Materials, 898, Trans Tech Publications Ltd, s.l., 2020, pp. 3–8. ⟨https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.898.3⟩.

[40] S. Hydari, H. Sharififard, M. Nabavinia, M. Reza Parvizi, A comparative investigation on removal performances of commercial activated carbon, chitosan biosorbent and chitosan/activated carbon composite for cadmium, Chem. Eng. J. 193 (2012) 276–282, https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.057.

[41] L. Zhang, S. Tang, F. He, Y. Liu, W. Mao, Y. Guan, Highly efficient and selective capture of heavy metals by poly (acrylic acid) grafted chitosan and biochar composite for wastewater treatment, Chem. Eng. J. 378 (2019), 122215, https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122215.

[42] X. Li, Hi Zhou, W. Wu, Studies of heavy metal ion adsorption on Chitosan/Sulfydryl- functionalized graphene oxide composites, J. Colloid Interface Sci. 448 (2015) 389–397, https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.039.

[43] M.S. Samuel, S.S. Shah, J. Bhattacharya, K. Subramaniam, N.P. Singh, Adsorption of Pb (II) from aqueous solution using a magnetic chitosan/graphene oxide composite and its toxicity studies, Int. J. Biol. Macromol. 115 (2018) 1142–1150, https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.185.

[44] J. Luo, C. Fan, Z. Xiao, T. Sun, X. Zhou, Novel graphene oxide/carboxymethyl chitosan aerogels via vacuum-assisted self-assembly for heavy metal adsorption capacity, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 123 (2019) 578–584. ⟨https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123584⟩.

[45] A. Larbi, M. Daaou, A. Faraoun, Investigation of structural parameters and self-aggregation of Algerian asphaltenes in organic solvents, Pet. Sci. 12 (3) (2015) 509–517, https://doi.org/10.1007/s12182-015-0041-x.

[46] A. Djelad, A. Morsli, M. Robitzer, A. Benguedach, F. Di Renzo, F. Quignard, Sorption of Cu (II) ions on chitosan-zeolite X composites: impact of gelling and drying conditions, Molecules 21 (1) (2016) 109, https://doi.org/10.3390/molecules21010109.

[47] C. Mahamadi, T. Nharingo, Competitive adsorption of Pb2+, Cd2+ and Zn2+ ions onto Eichhornia crassipes in binary and ternary systems, Bioresour. Technol. 101 (3) (2010) 859, https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.097.

[48] S. Kumar, P.K. Dutta, J. Koh, A physico-chemical and biological study of novel chitosan–chloroquinoline derivative for biomedical applications, Int. J. Biol. Macromol. 49 (3) (2011) 356–361, https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2011.05.017.

[49] G.A. Burk, A. Herath, G.B. Crisler, et al., Cadmium and copper removal from aqueous solutions using chitosan-coated gasifier biochar, Front. Environ. Sci. (2020) 186, https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.541203.

[50] M. Gonçalves, M. Teixeira, R. Pereira, R. Mercury, J. Matos, Contribution of thermal analysis for characterization of asphaltenes from Brazilian crude oil, J. Therm. Anal. Calorim. 64 (2) (2001) 697–706, https://doi.org/10.1023/a:1011588226768.

[51] S. Kumar, J. Koh, Physiochemical, optical and biological activity of chitosan-chromone derivative for biomedical applications, Int. J. Mol. Sci. 13 (5) (2012) 6102–6116, https://doi.org/10.3390/ijms13056102.

[52] O. Karacan, M.V. Kok, Pyrolysis analysis of crude oils and their fractions, Energy Fuels 11 (2) (1997) 385–391, https://doi.org/10.1021/ef960162.

[53] M.A.G. Teixeira, M.L.A. Gonçalves, Use of thermogravimetry for classification of chemical nature of deposits of petroleum industry, Pet. Sci. Technol. 17 (1–2) (1999) 1–13, https://doi.org/10.1080/10916469908949702.

[54] F.P. Zhao, E. Repo, D.L. Yin, M.E.T. Sillanpää, Adsorption of Cd (II) and Pb (II) by a novel EGTA-modified chitosan material: Kinetics and isotherms. J. Colloid Interface Sci. 409 (2013) 174–182. ⟨https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.062⟩.

[55] M. Masih, P. Anthony, S.H. Siddiqui, Removal of Cu (II) ion from aqueous solutions by Rice Husk Carbon-Chitosan Composite gel (CCRH) using response surface methodology, Environ. Nanotechnol., Monit. Manag. 10 (2018) 189–198, https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.07.003.

[56] S.S. Salih, T.K. Ghosh, Adsorption of Zn (II) ions by chitosan coated diatomaceous earth, Int. Biol. Macromol. 106 (2018) 602–610, https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.053.

[57] D. Darjito, M.M. Khunur, D. Purwonugroho, M.A. Yuliantari, Z.R. Sari, L.H.A. K. Suryaningrat, Y.P. Prananto, Adsorotion of M(II) (M = Mn, Cu, Zn) in various pH and contat time using chitosan-silica prepared by sol-gel method, Rasayan J. Chem. 12 (3) (2019) 1485–1492, https://doi.org/10.31788/RJC.2019.1235220.