

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique



Université Ibn Khaldoun –Tiaret-
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Nature et de la Vie

Mémoire de fin d'études
En vue de l'obtention du diplôme de master académique
Domaine : Sciences de la nature et de la vie
Filière : Sciences biologiques
Spécialité : Biotechnologie microbienne

Présenter par :

- GANA Bouchra
-BELHADJ Hamida

Thème

*Encapsulation de la bentonite pontée par le chitosane :
Application au traitement des eaux*

Soutenu le 11/10/2020

Membres du jury :

– Président : Mr. SASSI. M

Grade : Pr

– Examineur : Mr. METTAI. K

Grade : MAA

– Encadreur : Mr. FETOUHI. B

Grade : MCB

Année universitaire 2019/2020

*R*emerciements

*Tout d'abord, nous remercions **ALLAH** tout puissant de nous avoir donné la force, le courage, la patience, la volonté pour terminer ce travail.*

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui nous voudrions témoigner toutes nos reconnaissances.

*Nous adressons toutes nos gratitude et nos remerciements au **Mr. FETOUHI Bekhaled** pour avoir accepté l'encadrement scientifique de ce travail, et de l'avoir suivi minutieusement jusqu'à sa fin, et aussi pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter nos réflexions. Nous désirions remercier également.*

*Nous remercions également les membres de jury ; président Monsieur **SASSI Mohamed** et l'examineur Monsieur **METTAI Kamel** qui ont accepté d'assister, examiner et juger ce travail.*

Nous remercions Aussi nous remercions nos familles pour leurs aides durant nos études et leurs soutiens.

Enfin, nous remercions toutes les personnes qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de cette modeste étude.

*D*édicace

*Avant tout, je dois remercier **ALLAH** le tout puissant qui m'a accordé la force, la patience, le courage, la volonté et la santé sans les quelles mon travail n'aurait jamais pu voir la lumière de ce jour.*

A mon seule et unique abri d'enfance, ma source de tendresse, ma vie et mon bonheur à ma mère qui a sacrifié pour moi que dieu la protège.

A mon exemple éternel, mon soutien moral et source de force et de Sagesse, à qui je dois beaucoup de respect que dieu le protège, à mon chère père.

*A mes sœurs **Nada et zineb** ;*

*A mes frère **Tarek et Hakime** ;*

*A mon cher **petit frère Alàa** ;*

*A mes neveux **Louay et Islem** ;*

A toute ma famille ;

A tous mes amis.

BOUCHRA

*D*édicace

*A la mémoire de mon cher oncle **LAMOURI Othmane***

*A ma chère maman **Fatiha** qui n'a jamais ménagé ses efforts pour que j'atteigne ce niveau*

*A mon cher père **BELHADJ Ahmed***

A mes chères sœurs

*A mon cher frère **Abdelatif***

*A mon cher neveu **Ahmed** et ma chère nièce **Sirine***

*A ma chère copine **BENDOUMA Rachida***

A tous ceux qui me sont chers

Hamida

Liste des abréviations

µm :	Micromètres
Å :	Ångstrom
T-O :	tétraédrique - couche octaédrique
T-O-T :	Deux tétraédriques -octaédrique
T.O.T.O :	Deux tétraédriques -deux octaédriques
DD :	Degré de Désacétylation
UV-VIS :	Ultraviolet visible
RMN :	Résonance magnétique nucléaire
FTIR :	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.
DRX :	Diffraction des rayons X.
UV :	Ultra-violet
I R :	Infrarouge
PAF:	Perte au feu
HCl :	Acide chlorhydrique
NaOH :	Hydroxyde de sodium
AgNO₃ :	Nitrate d'argent
H₂O₂ :	L'eau oxygénée
MMT-Na :	Montmorillonite homo ionique sodique
Bentonite -Na⁺ :	Bentonite sodique
Mn :	Manganèse

Liste des Tableaux

Tableau 01: Propriétés de la chitine et du chitosane.....	14
Tableau 02: Matériels et Produits utilisés.....	29
Tableau 03: Analyse chimique de la bentonite utilisée (% en poids).....	30

Liste des Figures

Partie Bibliographique

Chapitre I: Les Argiles

Figure 01: Eléments structuraux : les octaèdres.....	04
Figure 02: Eléments structuraux : les tétraèdres.	04
Figure 03: Représentation cristallographique des minéraux argileux T-O.	05
Figure 04: Représentation de la structure du feuillet d'argile T-O-T.	05
Figure 05: Représentation de la structure du feuillet d'argile T-O-T.	06
Figure 06: Représentation schématique d'un feuillet de phyllo-silicate 2:1	09

Chapitre II: le chitosane

Figure 07: production de la chitine et du chitosane.	12
Figure 08: structure chimique de la chitine et du chitosane.....	13

Chapitre IV : L'Adsorption

Figure 09: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.	22
--	----

Partie Expérimentale

Chapitre I: Matériel et Méthodes

Figure 10: purification de la bentonite brute. Photo original.	30
Figure 11: récupération de la bentonite en suspension. Photos original.	30
Figure 12: décarbonations minéral par HCl. Photo original.	31
Figure 13: Hominisation sodique. Photo original.	31
Figure 14: lavage par l'eau distillée. Photo original.	32
Figure 15: Montage expérimental de la préparation des solutions de polycations Al^{+3} et Fe^{+2}	35
Figure 16: Chitosane dans l'acide acétique.....	36
Figure 17: Les billes de chitosane.....	36
Figure 18: Mélange de chitosane et bentonite sodique dans l'acide acétique.....	37
Figure 19: Système de précipitation du composite obtenu dans la solution de soude.....	37
Figure 20 Filtration sur Buchner.	38
Figure 21: L'obtention des billes de composite.....	38
Figure 22: Montage de la réaction de modification de la composite bentonite sodique- chitosane par l'épichlorhydrine.....	39

Figure 23: composite bentonite sodique-chitosane modifié par l'épichlorydrine après lavage.....	39
Figure 24: composite bentonite sodique-chitosane modifié par l'épichlorydrine après séchage.	39

Chapitre II: Résultats et discussions

Figure 25: Influence du pH sur l'adsorption de chrome(III) bentonite sodique.	42
Figure 26: Influence du pH sur l'adsorption de nickel(II) bentonite sodique.	42
Figure 27: Influence du pH sur l'adsorption de chrome(III) bentonite modifiée.	43
Figure 28: Influence du pH sur l'adsorption de nickel(II) bentonite modifiée.....	43
Figure 29: Isothermes d'adsorption de chrome(III) sur la bentonite sodique (pHi=3,90, t=60min).	44
Figure 30: Isothermes d'adsorption de nickel(II) sur la bentonite sodique (pHi=4,11, t=20min).	44
Figure 31: Isothermes d'adsorption de chrome(III) sur la bentonite modifiée (pHi=3,90, t=60 min).	44
Figure 32: Isothermes d'adsorption de nickel(II) sur la bentonite modifiée (pHi=4, 11, t=20min).	44
Figure 33: Influence du volume de la phase aqueuse sur l'adsorption de chrome(III).	45
Figure 34: Influence du volume de la phase aqueuse sur l'adsorption de nickel(II).	45
Figure 35: Influence de la température sur l'adsorption de chrome (III) bentonite sodique.	45
Figure 36: Influence de la température sur l'adsorption de nickel (II) bentonite sodique.....	45
Figure 37: Influence de la température sur l'adsorption de chrome (III) bentonite modifiée	46
Figure 38: Influence de la température sur l'adsorption de nickel (II) bentonite modifiée	46
Figure39: L'effet de la variation de la concentration initiale des trois colorants sur la capacité de rétention.	46
Figure40: Effet du pH initial en phase aqueuse sur le rendement d'adsorption.	47
Figure 41: effet de la concentration initiale du rouge télon lumière sur l'adsorption.....	48
Figure 42: effet du pH initial sur l'adsorption du rouge télon lumière	48
Figure 43: Effet de temps de contact sur l'adsorption du rouge télon lumière	49
Figure 44: effet de la température sur l'adsorption du rouge télon lumière.....	50
Figure 45: effet du rapport chitosane-bentonite bille sur l'adsorption du rouge télon lumière ..	50
Figure 46: effet de la concentration initiale sur l'adsorption du bleu télon solide.....	51
Figure 47: effet du pH sur l'adsorption du bleu télon solide	52

Figure 48: effet du rapport 0.5/3 sur l'adsorption des colorants	52
Figure 49: effet du rapport 1/3 sur l'adsorption des colorants	52
Figure 50: effet du rapport 2/3 sur l'adsorption des colorants	53
Figure 51: Cinétiques d'adsorption de l'orange de télon sur les différents adsorbants.....	54
Figure 52: Effet du pH sur l'adsorption du colorant orange télon sur les composites bentonites sodique-chitosane modifié.	54
Figure 53: Isothermes d'adsorption de l'orange de télon sur les différents adsorbants.....	54

Table de Matière

Liste des abréviations	
Liste des Tableaux	
Liste des Figures	
Introduction générale	

Partie Bibliographique

Chapitre I: Les Argiles

I.1 Généralités	03
I.2 Structure des minéraux argileux	03
I.3 Classification des argiles.....	04
I.4 La bentonite	06

Chapitre II: Le Chitosane

II.1 Historique	11
II.2 Source et structure du chitosane	11
II.3 Production de la chitine et du chitosane	11
II.4 Caractérisation du chitosane	13
II.5 Propriétés de la chitine et du chitosane	13
II.6 Applications du chitosane.....	15

Chapitre III: les Colorants

III.1 Historique	16
III.2 Définition	16
III.3 Classification des colorants	17
III.4 Application des colorants	19

Chapitre IV: L'Adsorption

IV.1 Définition	20
IV.2 Types d'adsorption.....	20
IV.3 Mécanisme et cinétique d'adsorption	21
IV.4 Classification des isothermes	21
IV.5 Modélisation de l'adsorption	23
IV.6 Les facteurs influençant l'adsorption	24
IV.7 Méthodes de caractérisation.....	26

Partie Expérimentale

Chapitre I: Matériel et Méthodes

I.1 Matériels et Produits utilisés	29
I.2 Purification de la bentonite	29
I.3 Intercalation et pontage de la bentonite	32
I.4 Exemple de préparation des argiles pontée.....	34
I.5 Exemple d'encapsulation de bentonite sodique.....	36
I.6 Adsorption du colorant orange télon.....	40

Chapitre II: Résultats et discussions

II.1 Exemple 01: L'Adsorption des métaux lourds et des colorants par la bentonite sodique et modifiée.....	42
II.2 Exemple 02: Adsorption des colorants rouge télon lumière et bleu télon solide par le chitosane-bentonite.....	48
II.3 Exemple 03: Adsorption de colorants orange télon par des différents adsorbants	53

Conclusion générale

Références Bibliographiques

Résumé



Introduction générale

En Algérie, l'eau est une ressource de plus en plus précieuse. Elle est menacé dans sa qualité et dans sa quantité, la qualité des eaux superficielles se dégrade dans des bassins d'importance vitale sous l'effet des rejets de déchets urbains et industriels, les barrages réservoirs s'ensavent et perdent de la capacité utile et le rejet de la vase dans les cours d'eau pose d'énormes problèmes écologiques et environnementales. Les eaux souterraines sont polluées à partir de la surface et sont irréversiblement endommagées par l'intrusion d'eau saline, la surexploitation des couches aquifères entame la capacité de celle-ci à retenir l'eau, ce qui provoque l'enfoncement des couches sous-jacentes. Nombre de villes se révèlent incapables de fournir en quantité suffisante de l'eau potable et des équipements d'hygiène [1].

Afin d'éviter ce grand problème, les chercheurs ont tenté de trouver et créer des solutions et des techniques pour préserver et améliorer la qualité des eaux qui sont adsorption, la coagulation-floculation, les traitements biologiques, la séparation membranaire et l'oxydation chimique... qui sont utilisée d'une manière sélective suivant le type d'industrie et le type de rejet.

L'adsorption est une méthode attractive et très efficace pour traiter les eaux colorées et les polluants organiques. Malheureusement, La plupart des systèmes d'adsorption conventionnels utilisent le matériau naturel charbon actif malgré son coût de production et ses difficultés de régénération. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins couteux et largement disponibles. En effet, la performance et l'efficacité de cette technique, dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération, etc [2].

Les argiles sont des nanoparticules particulièrement remarquables de par leur surface ubiquité et leur réactivité. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillets offre une grande surface spécifique vis –à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grande nombre de polluants d'origine naturelle ou anthropique [3].

De nos jours, les argiles sont très largement étudiées par de nombreux chercheurs. L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échange des cations interfoliaires est l'une des propriétés essentielles d'une argile très utilisée comme la bentonite qui a la capacité d'adsorber les métaux lourds ainsi que les substances organiques contenues dans des solutions aqueuses polluées. Toutes ces propriétés décrites et d'autres sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et elles

confèrent à ces argiles comme des matériaux très exceptionnelles [4].

L'efficacité remarquable présente par les produits chitineux et en particulier le chitosane à encourager de l'utiliser dans le traitement des eaux grâce à leur propriété intrinsèque. Leur abondance et faible coût ces derniers sont aussi biodégradables et bioresorbables donc ils n'ont aucune menace à l'environnement.

L'objectif principal de notre étude est la préparation d'un biosorbant naturel formé de la bentonite de Maghnia modifier et encapsuler par le chitosane pour utiliser comme un adsorbant naturel dans l'adsorption des polluants organiques et inorganiques qui se trouvent dans l'eau. Au vu de cet objectif et les travaux réalisés, nous avons d'articuler ce mémoire en 2 parties :

- La première partie est consacrée à la partie bibliographie qui est divisée en 4 chapitres: Le premier chapitre comporte la présentation sur les argiles, le deuxième chapitre focalise une généralité du chitosane. Le troisième et le quatrième chapitre présenteront une description des colorants et du phénomène d'absorption respectivement
- La deuxième partie est consacrée à la partie expérimentale qui est divisé en 2 chapitres: Le premier chapitre présente le matériels et méthodes utilisés ainsi les résultats obtenus par différents techniques de caractérisation et on termine par une conclusion générale.



Partie bibliographique



Chapitre – I –

Les argiles

I.1 Généralités

Le terme d' "argiles" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte et dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$).

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangéabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [5].

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc....) et de certaines impuretés [6].

Les impuretés sont constituées de :

- Oxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- Minéraux ferrières : l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4 .
- Carbonates : la calcite CaCO_3 .
- Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- Matières organiques

I.2 Structure des minéraux argileux

Les cristallites d'argile sont formées par un empilement parallèle de feuillet élémentaire dont le squelette est essentiellement constitué par des ions oxygènes et hydroxyles.

Les cations beaucoup plus petits se logent dans les cavités de squelette [7].

I.2.1 La couche octaédrique

Cette structure est composée de deux feuillets d'oxygène ou hydroxyles compacts dans lesquelles des ions d'aluminium, de fer et de magnésium sont incrustés [7].

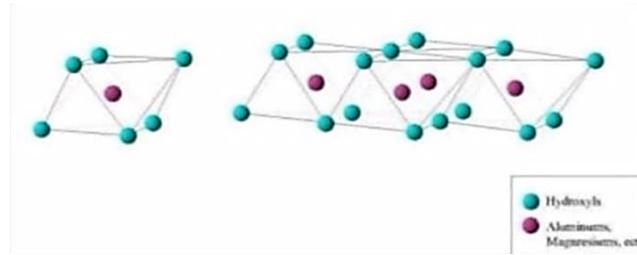


Figure 01: Eléments structuraux : les octaèdres. [8].

I.2.2. La couche tétraédrique

Dans chaque couche tétraédrique, un atome de silice se trouve au centre d'un tétraèdre à équidistance des quatre atomes d'oxygènes ou d'hydroxyles.

Les groupes tétraèdres de silice sont disposés en réseau hexagonal qui se répète à l'infini pour former une feuille de composition $\text{Si}(\text{OH})_4$.

C'est les différentes combinaisons entre les deux unités (la feuille octaédrique d'alumine et feuille tétraédrique de silice) ainsi que la modification de la structure de base qui forment la gamme des minéraux argileux possédant des caractéristiques différentes [7].

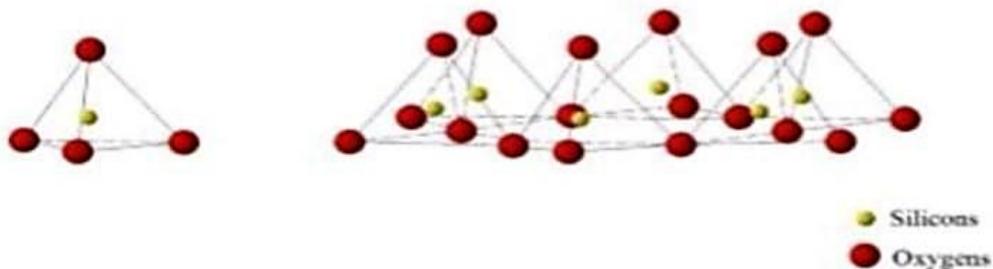


Figure 02: Eléments structuraux : les tétraèdres [8].

I.3 Classification des argiles

Selon Dion P. (1998), Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. Elles sont classées en quatre groupes : [9]

I.3.1 Minéraux à 7Å

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7Å.

A ce type correspond le groupe de la kaolinite et les familles voisines: dickite, nacrite et halloysite. Dans la kaolinite, les espaces interfoliaires sont vides, Les feuillets sont liés directement entre eux par des liaisons de type hydroxyle [9].

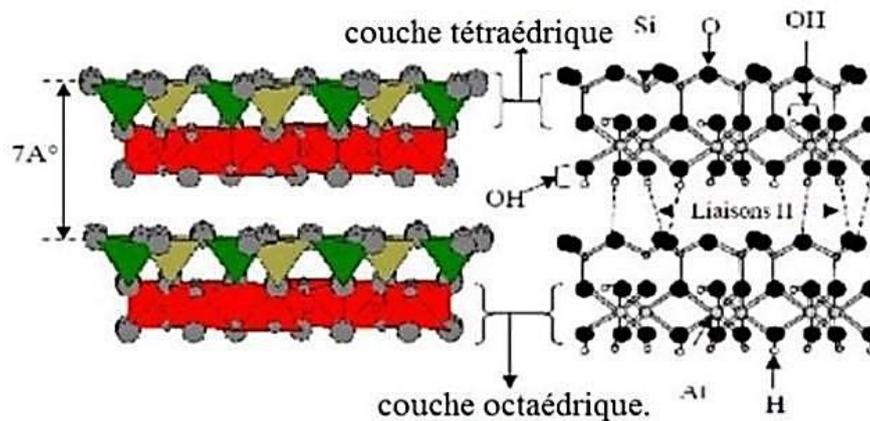


Figure 03: Représentation cristallographique des minéraux argileux T-O [10].

I.3.2 Minéraux à 10Å

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å. Dans ce groupe d'argile figurent les minéraux de type smectites et les familles voisines talcs, vermiculites et micas [9].

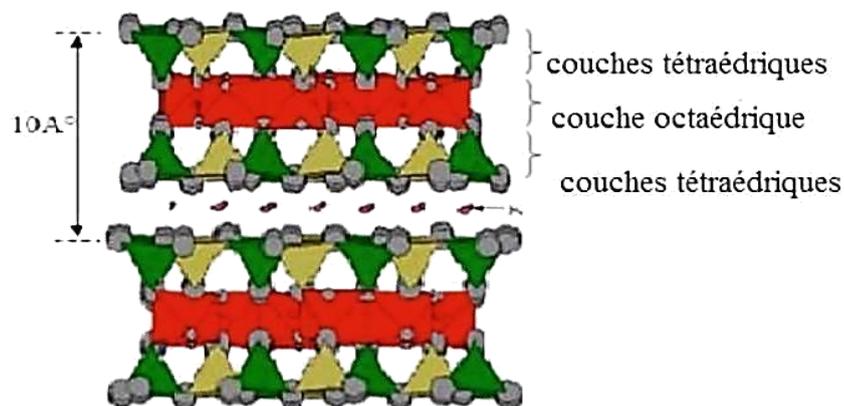


Figure 04: Représentation de la structure du feuillet d'argile T-O-T [10]

I.3.3 Minéraux à 14Å

Ce troisième type de feuillet est constitué par deux couches tétraédriques et de deux couches octaédriques. La structure se compose en couches alternées de feuillets T:O:T et d'une couche octaédrique non liée (couche de brucite, Mg(OH), avec substitution Mg-Al) ou de type 2:1:1. Cette couche octaédrique interfoliaire neutralise les charges portées par les feuillets T:O:T. Le minéral type de ces phyllosilicates est la chlorite [9].

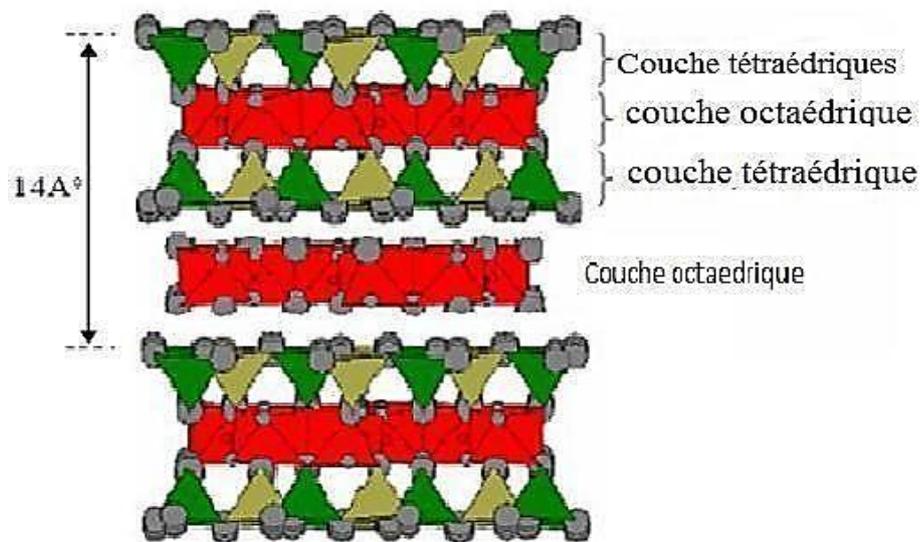


Figure 05: Représentation de la structure du feuillet T.O.T.O [10].

I.3.4 Minéraux interstratifiés

Les minéraux interstratifiés sont formés d'empilements réguliers ou irréguliers de feuillets de deux types différents. Ainsi, lorsque l'un des feuillets est de type smectites, le comportement s'avérera gonflant. C'est le cas de la montmorillonite-kaolinite, la saponite-chlorite, la montmorillonite-micas, et l'illite -montmorillonite [9].

I.4 La bentonite

Découverte au 19^{ème} siècle dans la montagne Montmorillon près de Vienne (France), c'est une roche friable, onctueuse, sa couleur est blanche ou grise. La bentonite est constituée de moins de 75% de montmorillonite. Cependant, elle contient d'autres types d'argiles telles que la kaolinite et l'illite et des minéraux non argileux, sous forme d'impuretés, tels que le gypse [11].

I.4.1 Origine de la bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcanique riches en verre entraînent de néoformation des minéraux argileux (Besq ,2003), qui font partie principalement du groupe de smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de fort Benton (Wyoming, Etats –unis). Elle contient plus de 75% de montmorillonite (Besq, 2003) ; cette dernière fut découvert pour la première fois en 1847 près de montmorillon, dans le département de la vienne (France) [12].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'ouest algérien. On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [5].

I.4.2 Types de bentonite

a. Bentonite naturel

Il y a deux types de bentonite naturelle qui sont :

- **Bentonites calciques**

Elles constituent la plus grande part de gisements exploités dans le monde. Elles contiennent essentiellement des ions (Ca^{2+}) en position interfoliaire. Ces argiles présentent un taux de gonflement de 3 à 7 fois le volume initial [13].

- **Bentonites sodiques**

Ce sont des argiles rares. Leur ion interfoliaire ou échangeable est Na. Elles ont un pouvoir de gonflement très élevé (12 à 18 fois) [13].

Ces deux types de bentonites, éventuellement après un séchage à 80-90 °C, sont simplement broyés avant leur commercialisation.

b. Bentonites activées

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des bentonites calciques, ces dernières sont le plus souvent activées par du carbonate de sodium puis séchées et broyées; on obtient ainsi des bentonites calciques activées dont les propriétés sont égales ou supérieures à ceux des bentonites sodiques. Les propriétés de ces bentonites ainsi activées ou permutées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent de l'activation et des taux de magnésium, calcium et sodium. Ces différents types de bentonites se présentent sous forme de poudre ou de granulés sphériques ou cylindriques. Elles ont des couleurs très variables allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres [14].

I.4.3 Structure de la Montmorillonite

La structure de la montmorillonite a été définie par HOFMAN, ENDEL et WILM.

Selon HOFMAN :

La montmorillonite est constituée par une couche d'octaèdres comprise entre deux couches de tétraèdres. Les sommets des octaèdres sont formés de quatre atomes d'oxygène et deux hydroxydes reliés à l'atome central d'aluminium par des liaisons de coordinence.

Les tétraèdres ont par contre leurs sommets occupés par des atomes d'oxygène reliés à l'atome central de silicium. Les atomes d'oxygène aux sommets du tétraèdre et d'octaèdre sont reliés par une liaison covalente. La projection horizontale de la maille donne des paramètres $a = 5.19 \text{ \AA}$, $b = 9.98 \text{ \AA}$ et le cristal anhydre a une hauteur ou une distance réticulaire de 9.6 \AA . La structure de la Montmorillonite est obtenue en substituant dans le réseau pyrophyllite un certain nombre d'ions d'aluminium dans la couche octaédrique par les ions de magnésium Mg^{2+} ou de fer Fe^{2+} , il en résulte ainsi un déficit de charges positives qui est compensé par la fixation d'un cation H^+ , Na^+ , Ca^{2+} qui se placent dans l'espace interfoliaire des feuillets.

La composition chimique de la pyrophyllite est :



Elle devient pour la montmorillonite



M : Est un cation compensateur monovalent en dehors du feuillet. X : est le nombre de cations compensateurs.

Les exposants IV et VI indiquent les positions à coordinence tétraédrique et octaédrique. Cette formule est celle de la montmorillonite dont les feuillets sont caractérisés par une superposition désordonnée, par contre dans la pyrophyllite, les feuillets sont superposés régulièrement de façon à former un réseau cristallin à trois dimensions [2].

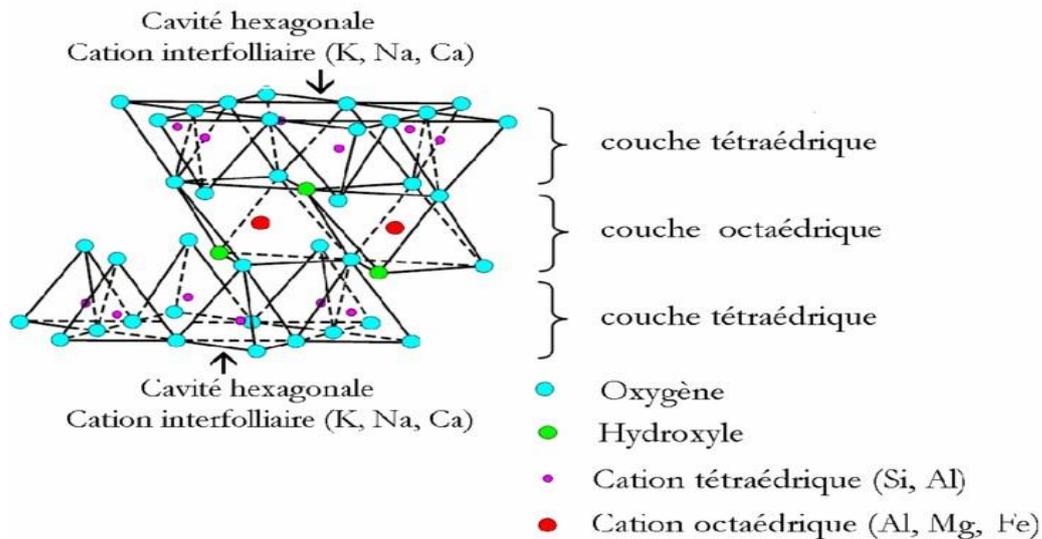


Figure 06: Représentation schématique d'un feuillet de phyllo-silicate 2:1[15].

I.4.4 Propriétés de la bentonite

I.4.4.a Propriétés de gonflement

Parmi les propriétés la plus importante de la bentonite est son gonflement dans l'eau en formant une masse visqueuse et gélatineuse. Pour qu'une argile soit vraiment une bentonite au sens commercial du terme, elle doit au moins se gonfler cinq fois l'équivalent de son volume au contact de l'eau. Ce gonflement est dû à son adsorption de l'eau par la structure de sa molécule qui s'effectue entre les feuillets et écarte les uns des autres.

L'adsorption de l'eau par la bentonite est un processus exothermique qui se traduit par la formation des liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyles de la montmorillonite et l'hydratation des cations échangeables. Ce gonflement est un processus réversible. Cela veut dire qu'une bentonite gonflée après son séchage à des températures modérées pourra être ensuite gonflée l'essentiel que l'eau adsorbée est pure ne contient pas d'impuretés, d'autres auteurs ont montré que la présence de certains métaux ou cations d'un grand rayon ionique pouvaient diminuer le gonflement interfoliaire [16].

I.4.4.b Etat colloïdal

La stabilité de l'état colloïdal de la bentonite est due, tout d'abord, à la taille de ses particules (environ 2 μm .) et aussi à sa charge négative. En effet, ces particules de bentonite sont dotées de charges négatives importantes. En conséquence, elles se repoussent les unes des autres lorsque elles flottent dans l'eau et elles demeurent en mouvement constant, qui s'appelle mouvement Brownien. Elles s'entourent d'un certain nombre d'ions de charges opposées et se disposent régulièrement dans l'espace en formant une double couche de

matière à maintenir l'électro-neutralité du système. Les ions positifs se rassemblent autour de la particule solide chargée négativement et se répartissent en deux couches:

- Une couche fixe de faible épaisseur liée au solide ;
- Une couche diffuse et mobile qui forme une sorte de nuage. Le pH, force ionique et la température influent sur la stabilité de l'état colloïdal de la bentonite. L'augmentation de la température diminue l'épaisseur de la double couche qui devrait réduire la stabilité colloïdale.

Les particules hydratées se déplacent dans l'eau librement et sont soumises à des forces d'attraction moléculaire qu'elles subissent et aux forces de répulsion dues à la charge négative qu'elles portent.

Si les forces électrostatiques de répulsion l'emportent, les particules restent séparées et peuvent donner une suspension stable : l'argile est alors défloculée.

La stabilité de la suspension dépend des facteurs suivants :

- La charge des particules ;
- La nature de l'atmosphère ionique, pH et la température [16].

I.4.4.c Cations échangeables

Une des propriétés les plus anciennement connues des argiles est leur aptitude à retenir des cations. Ces propriétés d'échange sont liées à la structure des minéraux argileux en particulier à l'existence d'espaces interfoliaires entre les feuillets.

Les argiles peuvent fixer pratiquement tous les cations : d'une manière générale, l'affinité des argiles pour ces cations est d'autant plus grande que leur valence et leur masse molaire est plus élevée.

Les cations courants peuvent être classés par affinité croissante de la façon suivante :
 $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{H}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$

Dans le cas de la montmorillonite, les cations compensateurs ont la propriété d'être échangeables par d'autres cations du milieu dans lequel se trouve l'argile. Cette propriété est quantifiée par la capacité d'échange cationique.

La capacité d'échange représente la quantité de cations qu'une argile est susceptible de retenir; elle s'exprime en milli-équivalents pour 100 g d'argile. Pour la montmorillonite, la CEC varie de 80 à 120 meq /100g [16].



Chapitre – II–

Le chitosane

II.1 Historique

La découverte de la chitine par le professeur français H. Braconnot spécialisé en Histoire de la nature, date du 18^{ème} siècle. Les premiers brevets d'invention en chitine furent obtenus en 1935 par Ricardo. A sous le titre, «chitine». Ce n'est pas que les années 1970 que ces polymères ont suscitées un réel intérêt, quand les gouvernements américain et japonais ont cherché à valoriser ces déchets et ont lancé les premiers programmes de recherche. Actuellement, il est connu que la chitine et le chitosane (collectivement appelés les substances chitineuses), sont des sources renouvelables que l'on peut trouver en abondance dans la nature. Ce fait a attiré plus d'intérêt pour le développement durable. Produits par certains animaux. Ils sont donc biodégradables biorésorbables. Ces deux propriétés sont primordiales à notre époque où la protection de l'environnement joue un rôle important [17].

II.2 Source et structure du chitosane

Le chitosane est polysaccharide linéaire formé d'unités D-glucosamines liées entre elles par des liens glycosidiques et des N-acétyl-D-Glucosamine. Le chitosane est dérivé de la chitine, le deuxième composant très abondant dans la nature après la cellulose. Elle est la composante principale d'exosquelette des céphalopodes (crustacé) ou de l'endosquelette des céphalopodes (calamards,...), des cuticules des insectes. Ce polymère se trouve également dans la paroi de la plupart des champignons et des certaines algues chlorophycées, levures et bactéries. En plus de son rôle dans maintien de la rigidité de la cellule, elle contribue au contrôle de la pression osmotique.

II.3 Production de la chitine et du chitosane

Le chitosane est le produit de la désacétylation (enlèvement groupements acétyles) chimique en milieu alcalin ou enzymatique de la chitine. Cette dernière subit au préalable une déminéralisation à l'acide chlorhydrique, une déprotéinisation par la soude ou la potasse, et enfin un blanchiment par la présence d'un agent oxydant (Figure 7). En jouant sur la durée du traitement alcalin et sur la température, il est possible d'obtenir différents chitosane à partir d'une même chitine [17].

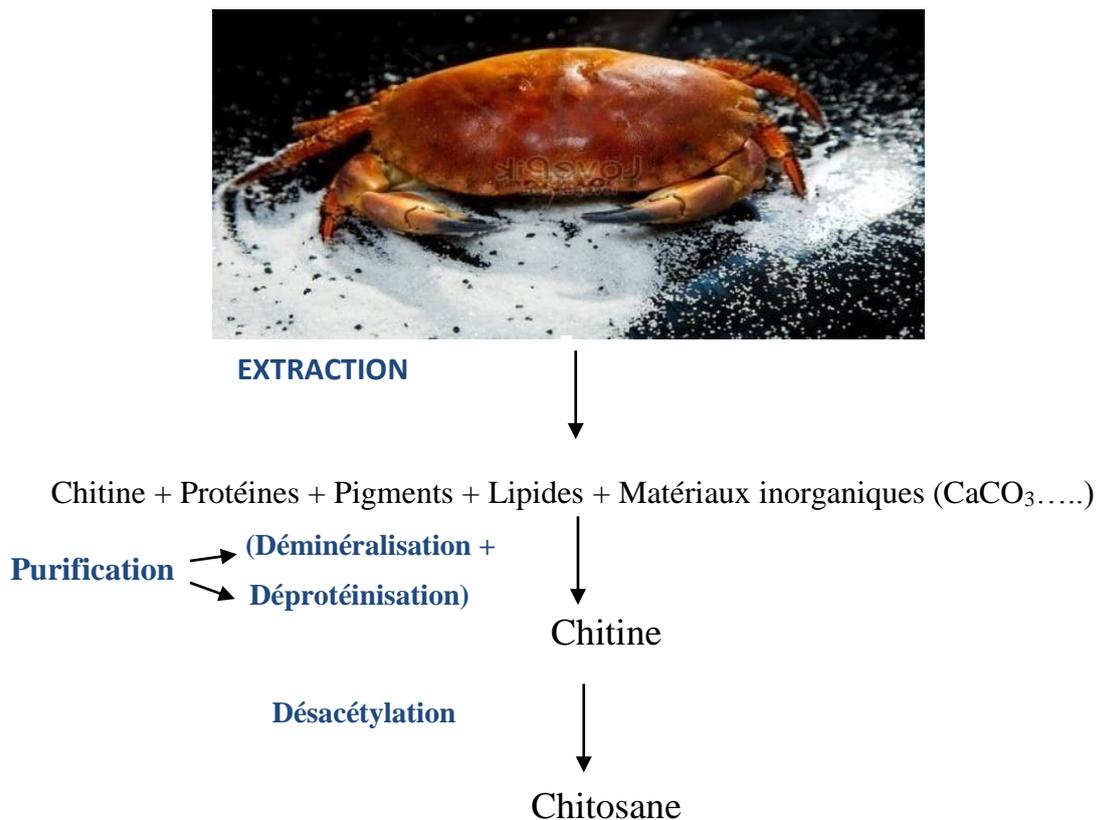


Figure 07: Production de la chitine et du chitosane [17].

Le chitosane ne diffère de la chitine que par les groupes amines ($-\text{NH}_2$) (Figure 8), chargés Positivement. Ces derniers confèrent au chitosane une nature cationique, intéressante dans un milieu acide. Ces groupements sont également responsables de son activité floculante. Le chitosane comporte plus d'un centre réactif, grâce à ses fonctions alcool et amine.

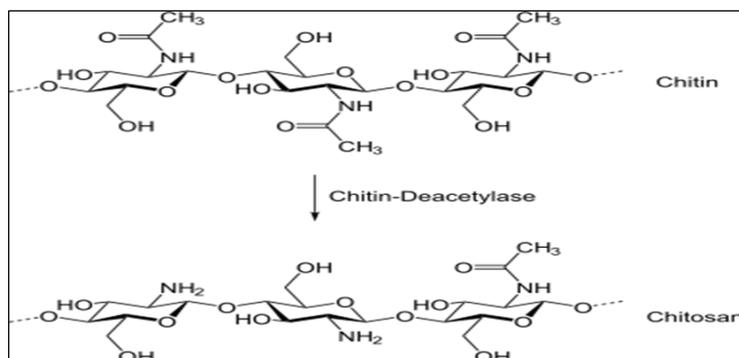


Figure 08: structure chimique de la chitine et du chitosane

II.4. Caractérisation du chitosane

Le chitosane est caractérisé par son degré de désacétylation, sa viscosité et son poids moléculaire.

Le degré de Désacétylation (DD) est le pourcentage molaire de l'élimination des groupements N- acétyl. Ce paramètre (DD) influe sur toutes les propriétés physico-chimiques (masse moléculaire en poids, viscosité, solubilité, ...) du chitosane et apparaît donc comme le plus important. La détermination du DD est l'une des analyses de routine lors de l'extraction de la chitine et la préparation du chitosane. Plusieurs méthodes sont proposées à savoir, le titrage potentiométrique (ou volumétrique), la spectrométrie infrarouge (IR), la spectrophotométrie ultraviolet visible (UV-VIS), l'analyse élémentaire, et la résonance magnétique nucléaire (RMN).

La viscosité du chitosane dépend : de son degré d'acétylation : plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amine libres, plus le chitosane est soluble, et plus sa viscosité est importante; de sa concentration, de la température, et le pH [17].

Le poids moléculaire du chitosane peut être déterminé par HPLC. Toutefois, le viscosimètre demeure une méthode simple et rapide pour connaître le poids moléculaire en utilisant la formule de Marc-Houwink et Sakurada.

II.5. Propriétés de la chitine et du chitosane

La chitine et le chitosane présentent de nombreuses propriétés intrinsèques, physiques, chimiques et biologiques qui sont résumées dans le **tableau 01**

Tableau 01: Propriétés de la chitine et du chitosane [18].**Propriétés physiques et chimiques**

- Structure D-glucosamine rigide et cristalline
- Aminopolysaccharide linéaire et hydrophile
- % azote élevé
- Capacité à former des liaisons hydrogènes
- Réactivité des groupements amino (chitosane) et hydroxyle (chitine et chitosane)
- Base faible (pKa ~ 6,3) (caractère nucléophile de la fonction amine)
- Insoluble dans l'eau et les solvants organiques
- Solubles dans les solutions acides diluées (chitosane)
- De nombreux groupements réactifs (activation chimique)
- Conductivité ionique

Propriétés polyélectrolytes du chitosane en milieu acide

- Polyamine cationique (interaction avec des molécules anioniques)
- Forte densité de charge
- Excellent flocculant
- Propriétés chélatantes et complexantes
- Propriétés d'encapsulation
- Matériaux pour l'isolation de biomolécules

Propriétés biologiques

- Non toxique
- Biodégradable
- Biocompatible (hémobiocompatible, absorbable, non fermentable)
- Bioadhésif (muco-adhésivité, formation des films biologiques)
- Bioactif (activité antimicrobienne et antifongique, agents antiacide, antiulcère et antitumorale, propriétés anticoagulantes et anticholestérol)

Autres

- Propriétés de rétention d'eau
- Propriétés d'adhésion à des surfaces chargées négativement (chitosane)

Propriétés filmogènes

II.6 Applications du chitosane

Compte tenu de sa structure chimique, et en mettant à profit ses diverses propriétés spécifiques, le chitosane trouve des applications importantes dans plusieurs domaines (agriculture, santé, environnement,...). Le chitosane s'avère très efficace pour ses effets hypocholestérolémiants, ses actions anti-ulcère et anti-acide anti-tumorale et immunostimulantes (environnement,...). Le chitosane s'avère très efficace pour ses effets hypocholestérolémiants, ses actions anti-ulcère et anti-acide anti-tumorale et immunostimulantes.

Dans le secteur agroalimentaire, deux principales applications du chitosane sont exploitées. En premier lieu, de par ses propriétés flocculantes, il permet de séparer les particules colloïdales dispersées dans les résidus des industries de transformation. En second lieu, il est utilisé comme matrice pour l'immobilisation d'enzymes ou de cellules microbiennes, animales et végétales.

Les potentiels environnementaux du chitosane ont suscité un grand nombre de recherches dans le traitement d'assainissement des eaux, dans la réduction de la turbidité et dans la stabilisation des hydrocarbures. Le chitosane permet de traiter les eaux (de rinçage ou résiduelles) chargées en métaux lourds et/ou en métaux précieux de différentes sources, induisant à une diminution globale des coûts opérationnels de l'industrie [17].



Chapitre – III–

Les colorants

III.1 Historique

Certains des composés colorés que l'on rencontre chez les végétaux et parfois chez les animaux, ont servi pendant fort longtemps à teindre les étoffes. Les secrets de leurs fabrications étaient jalousement gardés et quelques une d'entre eux étaient si rares que leur usage était réservé aux hauts personnages, comme la pourpre antique, dont le nom finit par figurer dans les titres des familles impériales de Byzance. En effet, les membres de ces familles étaient appelés porphyrogénètes, c'est-à-dire dans la pourpre.

Le nombre des composés colorés naturels qui peuvent effectivement servir de matières colorantes est plus faible, en teignant des étoffes de façon prolongée. L'ingéniosité des chimistes a pu de très bonne heure élargir de façon fantastique le nombre de matières colorantes dont peut disposer le teinturier et la production industrielle de ces composés peut être considérée comme le début de la deuxième révolution industrielle, la révolution chimique.

Le premier colorant synthétique utilisé résulte d'une expérience faite par PERKIN dans son extrême jeunesse (il avait 18 ans!). Tirant argument d'une similitude de formule brute entre l'allyltoluidine et la quinine, PERKIN tente en 1856 d'oxyder l'allyltoluidine impure dont il dispose et obtient la mauvéine. Il se rend rapidement compte que c'est en réalité l'aniline qu'il a oxydé, et la mauvéine est le premier «colorant d'aniline» utilisé dans l'industrie textile [18].

III.2 Définition

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique. En fait, un colorant est un corps susceptible d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir alors les couleurs complémentaires. Ce sont des composés organiques comportant dans leurs molécules trois groupes essentiels : le chromophore l'auxochrome et la matrice. Le site actif du colorant est le chromophore, il peut se résumer à la localisation spatiale des atomes absorbant l'énergie lumineuse. Le chromophore est constitué de groupes d'atomes dont les plus classiques sont le nitro ($-\text{NO}_2$), le diazo ($-\text{N}=\text{N}-$), le nitroso ($-\text{N}=\text{O}$), le thiocarbonyl ($-\text{C}=\text{S}$), le carbonyl ($-\text{C}=\text{O}$), ainsi que les alcènes ($-\text{C}=\text{C}-$). L'absorption des ondes électromagnétiques par le chromophore est due à l'excitation des électrons d'une molécule. La molécule qui les contient devient chromogène. La molécule chromogène n'a des possibilités tinctoriales que par l'adjonction d'autres groupements d'atomes appelés «auxochrome».

Ces groupes auxochrome permettent la fixation des colorants et peuvent modifier la couleur du colorant. Ils peuvent être acides (COOH , SO_3 , OH) ou basiques (NH_2 , NHR , NR_2).

Le reste des atomes de la molécule correspond à la matrice, la troisième partie du colorant.

III.3 Classification des colorants

Les colorants sont classés en fonction de leurs origines :

- **Origine naturelle**

a. **végétale** : indigo, garance, roucon, safran, orseille, cachou, curcuma, naprum, pastel, noix de galle, gaude,...

b. **animale** : cochenille, kernès, pourpre,...

c. **minérale** : oxyde de fer, bleu de prusse, graphite,

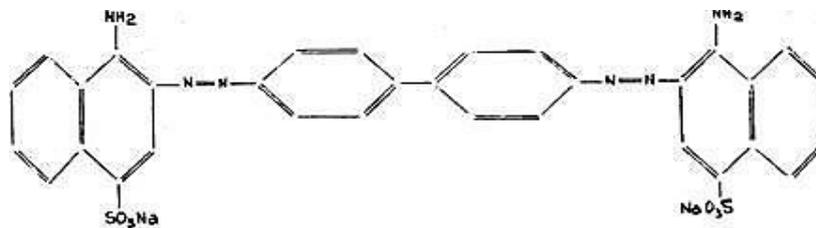
- **Origine synthétique**

La classification chimique des colorants se base sur la structure de leurs molécules et en particulier sur la nature des groupes actifs qu'elles comportent. Le composé coloré doit en outre pouvoir se fixer sur la fibre et, une fois fixé, y rester en résistant au lavage. Se sont alors les propriétés tinctoriales des différents textiles qui conduisent à choisir telle ou telle classe de colorants. Ainsi, on distingue trois types de colorants :

III.3.1 Les colorants solubles dans l'eau

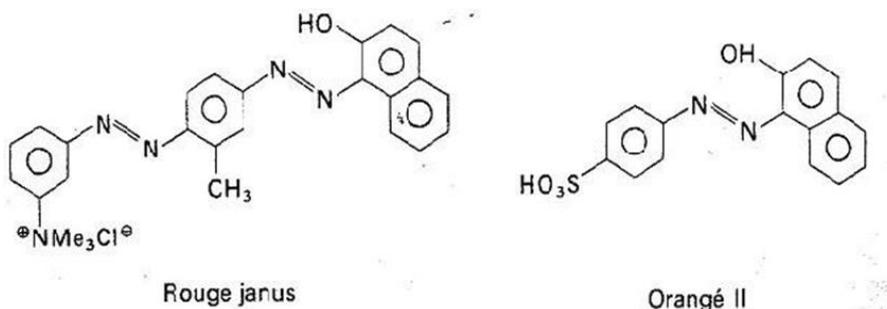
Dans cette classe de colorants, on a plusieurs sous classes :

III.3.1.a Les colorants acides



Formule développée du rouge congo

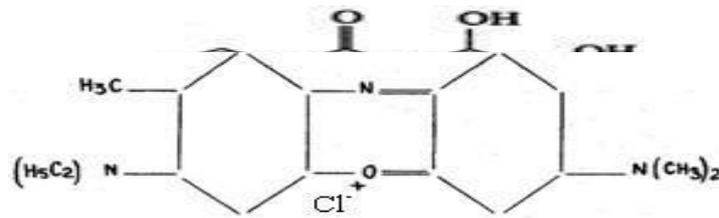
III.3.1.b Les colorants directs ou substa



Rouge janus

Orangé II

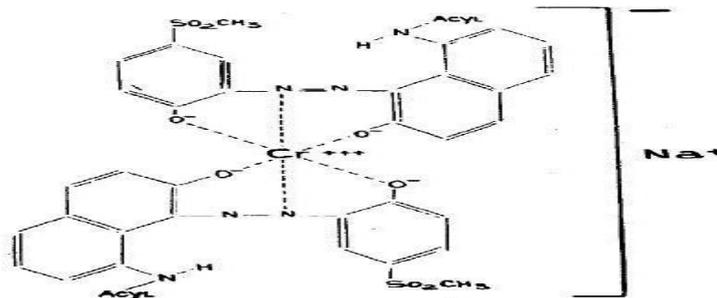
III.3.1.c Les colorants mordançables



III.3.1.d Les colorants basiques

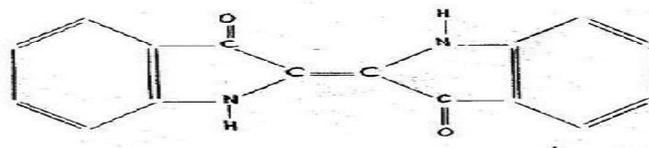
Bleu Capri

III.3.1.e Les colorants métallifères



III.3.2 Les colorants insolubles dans l'eau

III.3.2.a Les colorants de cuve

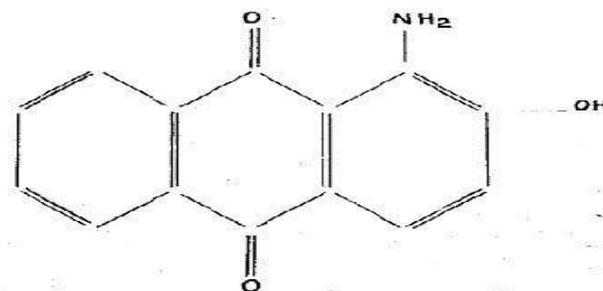


Indigo

III.3.2.b Les colorants formés par oxydation

III.3.2.c Les colorants azoïques insolubles

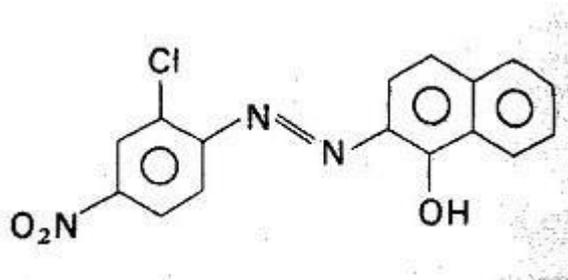
III.3.2.d Les colorants platosolubles



1-amino-2-hydroxy-anthraquinone

III.3.2.e Les colorants réactifs**III.3.2.f Les colorants pigmentaires**

Ce sont des composés insolubles dans tous les solvants usuels.



Rouge permanent R essentielles : [18]

III.4 Application des colorants

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques
- Teinture du cuir et des fourrures Teinture du papier et du parchemin
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture
- Préparation des couleurs à la chaux pour les précolorations et enduits sur bâtiments
- Colorants pour l'impression des papiers peints
- Préparation des encres
- Colorations des denrées alimentaires
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.



Chapitre – IV–

L'adsorption

IV .1 Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide (ou solide- gaz). Très souvent l'adsorption de molécules organiques par les sols est caractérisée au laboratoire à l'aide de la technique appelée en "batch" qui consiste à agiter des suspensions d'adsorbants dans des solutions aqueuses contenant l'adsorbât dans des récipients fermés jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption. Les quantités adsorbées sont classiquement calculées par la différence des concentrations entre la solution initiale et celle à l'équilibre [Robert, 1989].

Cette technique permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu. L'adsorption est certainement impliquée, mais on ne peut pas écarter les autres phénomènes de rétention [20].

IV .2 Types d'adsorption

Les interactions adsorbat-adsorbant mettent en évidence deux types d'adsorption: L'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption.

IV .2.1 L'adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique est un phénomène réversible gouverné par des forces attractives de nature physique, comprenant les forces de Wan Der Waals. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules adsorbées et lorsqu'elles opèrent, elles correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 40 kcal par mole. Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide, il est favorisé par un abaissement de la température (Chebira, 2008) [21].

IV .2.2 L'adsorption chimique ou chimisorption

L'adsorption chimique est un phénomène irréversible géré par des interactions chimiques qui provoquent un transfert ou une mise en commun d'électrons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. On assiste donc à une destruction de l'individualité des molécules adsorbées et la formation de nouveaux composés à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée variant de 40 à 200 kcal par mole (Bendou, 2009 ; Ayrat, 2009).

Il est à noter qu'un grand nombre de processus d'adsorption fait intervenir les deux types d'adsorption, et qu'il n'est pas facile de les distinguer. En fait, la limite entre les deux types d'interaction n'est pas aussi précise, d'autant plus que lorsque les sites d'adsorption sont hétérogènes, les deux modes d'adsorption peuvent coexister. Il apparaît donc que la limite supérieure de 40 kcal/mole habituellement fixée pour la physisorption ne peut être considérée que comme une valeur approximative (Reffas, 2010) [21].

IV.3 Mécanisme et cinétique d'adsorption

L'adsorption est un processus de séparation au cours duquel les molécules d'un fluide (adsorbat) viennent se fixer sur la surface d'un matériau solide, appelé adsorbant. C'est actuellement une des techniques de séparation les plus utilisées pour séparer, complexer et purifier des liquides et des gaz dans des domaines variés.

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et /ou cinétique) des polluants par un adsorbant grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés : c'est un simple transfert de masse de la phase liquide vers la surface du solide. La capacité d'adsorption dépend de la surface spécifique du matériau (surface de contact interne et externe), de la concentration du produit en solution, des caractéristiques hydrodynamiques de l'échange (temps de contact) et de l'affinité de la surface adsorbant- adsorbat. Cette affinité dépend elle-même de nombreux facteurs comme le pH, la température et de la nature de la surface de l'adsorbant [21].

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact. L'adsorption se fait généralement en quatre étapes (Meunier et al., 2003)

- **1^{ère} étape** : transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide lié à la particule solide (diffusion externe). C'est une étape très rapide.
- **2^{ème} étape** : transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant, étape rapide aussi
- **3^{ème} étape** : C'est une étape lente, elle se fait par diffusion à l'intérieur de la particule de l'adsorbant (vers les sites actifs) sous l'influence du gradient de concentration selon deux voies à l'état adsorbé, par diffusion de surface, à l'état libre, par diffusion dans les pores.
- **4^{ème} étape** : Réaction d'adsorption au contact des sites actifs [21].

IV.4 Classification des isothermes

Les isothermes d'adsorption en phase liquide peuvent être classées en quatre types (Classification de Giles) : S, L, H et C. Les sous-groupes de chaque type concernent le Comportement aux concentrations élevées.

IV.4.1 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 des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [22].

IV.4.2 Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en 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. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [22].

IV.4.3 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 de polymères formées à partir des molécules de soluté [22].

IV.4.3 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 ouverts préalablement par le solvant [22].

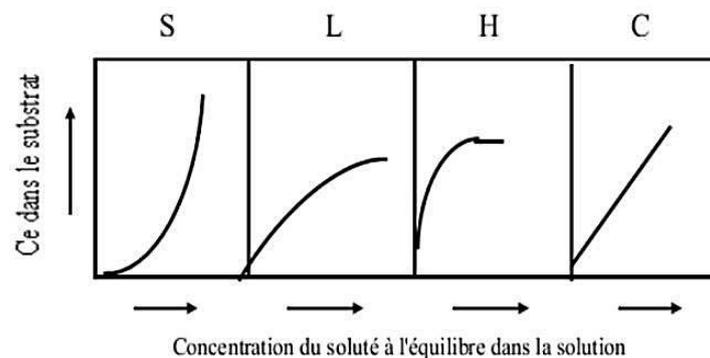


Figure 09: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [22].

IV.5 Modélisation de l'adsorption

La modélisation de l'adsorption (systèmes monocomposés simples et/ou multicomposés) consiste généralement à représenter par des lois mathématiques plus ou moins complexes, l'équilibre existant entre la phase fluide et le matériau adsorbant solide. Elle permet aussi de quantifier le transfert de l'adsorbat de la phase fluide jusqu'à les sites actifs de l'adsorbant tout en tenant compte de l'hydrodynamique du réacteur concerné [22].

IV.5.1 Isotherme de Langmuir

Dans certains cas, l'adsorption obéit à l'équation de LANGMUIR qui repose sur un certain nombre d'hypothèses 4 :

- L'adsorption se produit seulement sur sites spécifiques.
- L'adsorption maximale complète une couche mono moléculaire.
- Les sites sont énergiquement homogènes.
- Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.

L'isotherme de LANGMUIR rend mieux compte de ce que souvent l'adsorption pourrait tendre vers limite quand la concentration du soluté va en croissant.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

Q_m : la quantité maximale d'adsorption (mg/g).

K_L : la constante de l'équilibre d'adsorption (l/mg).

C_e : concentration à l'équilibre du soluté (mg/l).

Q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g) [22].

IV.5.2 Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle se présente sous la forme :

Q = K C_e^{1/n} **Q** : Quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

K et 1/n: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné. Ou 0,3 < n < 0.5

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\ln Q = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e$$

En traçant $\ln Q$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln KA$ ce modèle l'adsorption est localisée sur des sites bien définis qui possèdent la même énergie, les molécules adsorbées n'ont pas d'interaction entre elles.

L'adsorption s'effectue dès le début en plusieurs couches, les molécules adsorbées dans la première couche servent de sites d'adsorption pour les molécules de la deuxième couche et ainsi de suite [22].

IV .6 Les facteurs influençant l'adsorption

La capacité d'adsorption est influencée par la propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonction de surface, porosité, ...), de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...) [23].

IV .6 .a Le PH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, il permet le contrôle de ce processus et il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât. Il est bien connu que la charge de surface d'adsorbant peut être modifiée par le changement du pH de la solution et l'espèce chimique [3].

IV .6 .b La température

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température [23].

IV .6 .c Concentration de l'adsorbant

Pour les faibles concentrations de produits dissous le taux d'adsorption suit généralement la loi de Freundlich, avec l'accroissement de la concentration, on observe parfois que l'adsorption passe par un maximum puis décroît pour devenir négative mais il est difficile de prévoir de façon quantitative la variation de la vitesse d'adsorption en fonction de la concentration de la substance dissoute [22].

IV .6 .d Nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé [23].

IV .6 .e Nature de l'adsorbat

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par la règle de Traube et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue. [23]

IV .6 .f Orientation des molécules

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbant sur le solide, c'est le cas par exemple de l'adsorption des acides gras de formule générale $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ dans un solvant organique adsorbé sur certains métaux comme le platine, l'orientation est verticale et l'aire moléculaire de l'acide est 20.5 \AA^2 par contre sur le noir de carbone la molécule d'acide gras s'oriente à plat 114 \AA^2 , dans les deux cas on obtient une isotherme de type H [23].

IV .6 .g Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [23].

IV .6 .h Polarité

Un soluté polaire a plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (Hydrocarbures, dérivés colorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbon actif, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles [22].

IV .6 .i Taille de la molécule

La taille de la molécule (ou la masse molaire) a également un effet plus important sur le taux d'adsorption puisque son encombrement peut l'empêcher d'atteindre des sites d'adsorption situés dans les pores les plus petits [22].

IV.7 Méthodes de caractérisation

Les techniques utilisées pour caractérisées les échantillons sont : La diffraction par Rayons X (DRX), la Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), spectrophotométrie UV/visible.

IV.7.1 La spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est l'étude de l'adsorption par une substance du rayonnement électromagnétique dans les domaines du visible et proche ultra-violet : en général, les spectres d'adsorption seront tracés pour des longueurs d'onde comprises entre 300 et 800 nm. Cette méthode sert alors à l'identification d'un composé par son spectre d'adsorption qui présente des maxima caractéristiques du composé. La spectrophotométrie UV-Visible est également utilisée en chimie analytique quantitative pour déterminer des grandeurs thermodynamiques (constantes d'acidité, constantes de dissociation de complexes, coefficients de partage) et cinétiques (ordres des réactions, constantes de vitesse, énergies d'activation) du fait des lois d'absorption.

En effet, pour une solution traversée par un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde λ et d'intensité I_0 . L'intensité du faisceau lumineux à la sortie de la cuve sera I , inférieure ou égale à I_0 . L'absorbance de la solution à la longueur d'onde λ sera caractérisé par l'absorbance définie de la façon suivante :

$$A = \log \left\{ \frac{I_0}{I} \right\}$$

Des lors, pour une solution suffisamment diluée, la loi de Berr-Ambert permet de relier la concentration à l'absorbance de la solution, suivant la relation :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Où c est la concentration de la solution en substance absorbante, exprimée en mol.l^{-1} , et l la longueur de la cuve exprimée en cm , ϵ est le coefficient d'adsorption molaire (exprimé en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) qui est caractéristique de la substance et varie avec la longueur d'onde du rayonnement monochromatique.

Les absorbance ont la propriété d'être additives .Ainsi, pour une solution contenant deux substances qui absorbent à la longueur d'onde λ , l'absorbance de la solution sera la somme des solutions,

. Les absorbance ont la propriété d'être additives .Ainsi, pour une solution contenant deux substances qui absorbent à la longueur d'onde λ , l'absorbance de la solution sera la somme des absorbance à la longueur d'onde λ de chacune des substances prise séparément [24].

IV.7.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

• Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière.

Le principe du FTIR repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen). Cependant, certaines molécules ne donnent pas lieu à une absorption infrarouge, c'est le cas par exemple des molécules diatomiques homonucléaires (N_2 , O_2 , etc.) car leur moment dipolaire est nul.

Il existe deux principaux types de vibrations : les élongations (stretching) le long de l'axe de la liaison, et les déformations (bending) occasionnant une modification de l'angle entre deux liaisons adjacentes, dans le plan ou hors du plan. Ces élongations et déformations peuvent être symétriques ou asymétriques. Elles sont illustrées figure 24 en prenant pour exemple la liaison

C-H [25].

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation). Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones:

- proche infrarouge : $\lambda = 0,8$ à $2,5\text{ mm}$ (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}).
- moyen infrarouge : $\lambda = 2,5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).
- lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}) [26].

IV.7.3 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

L'analyse de diffraction des rayons X des phases préparées a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre D8 advance (Brukeraxs). L'anticathode est en cuivre (**raie CuK α**) avec un monochromateur arrière en graphite (tension 40 kV, courant 40 mA).

Son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{II-1})$$

Avec :

- λ : La longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1.5406$).
- d : La distance interréticulaire entre les plans diffractants
- θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractants. Le domaine de l'angle (θ) est compris entre 2 et 80°. L'ensemble des mesures des intensités diffractées lors d'un balayage en θ est un spectre de diffraction des rayons X [27].



Partie expérimentale



Chapitre – I –

Matériel et méthodes

I.1 Matériels et Produits utilisés

Tableau 02 : Matériels et Produits utilisés

I.1.1 Petit matériel	I.1.2 Appareillage	I.1.3 Produits utilisés
<ul style="list-style-type: none"> – Verrerie de laboratoire : Éprouvettes graduée, Fioles jaugées, Entonnoirs, Béchers, Pipettes, Tubes à essai, Flacons, erlen meyer, boîte pétri... – Papier filtre – Mortier – Thermomètre 	<ul style="list-style-type: none"> – Balance de précision – Agitateur – Etuve – Centrifugeuse – Spectrophotomètre Infrarouge(IR) – Spectrophotomètre ultraviolet (UV) – Diffraction des rayons X (DRX) – pH mètre 	<ul style="list-style-type: none"> – Acide chlorhydrique (HCl) – Hydroxyde de sodium (NaOH) – Nitrate d'argent (AgNO₃) – Chlorure de sodium (NaCl) – L'eau oxygénée (H₂O₂)>w – Chitosane

I.2 Purification de la bentonite

Est-ce fait en deux étape :

I.2.1 Purification par sédimentation

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle par homo ionisation sodique travers le processus d'échange cationique consiste, non seulement, à éliminer toutes les impuretés telles que les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de nature différente par des cations de sodium. Il permet également d'extraire des fractions granulométriques bien définies, de taille < 2 µm, correspondant à la montmorillonite homo ionique sodique (MMT-Na) [28].

20 g d'argile brute sont introduits dans un bécher de 1L contenant 1L de l'eau distillée. Le mélange est mis sous agitation mécanique pendant 2 h. Le contenu a été versé dans une éprouvette de 1l. Après décantation de la suspension pendant 24 h. Puis récupération de 400 ml de La partie surnageant puis séchée à 80 °C. Le produit obtenu est broyé au mortier et tamisé à 0,2 µm.



Figure 10: Purification de la bentonite brute. Photo original.



Figure 11: Récupération de la bentonite en suspension. Photo original.

I.2.2 Traitement chimique

La bentonite purifiée est mise sous forme sodique par échange d'ions suivant le protocole opératoire :

▮ Destruction de la matière organique par H_2O_2

On traite l'argile par l'eau oxygénée (10g d'argile mis dans 250 ml d' H_2O_2 pendant 2h sous l'effet de la température de $60^\circ C$ et l'agitation mécanique) qui permet d'éliminer la matière organique. Après passage la solution dans la centrifugation.

▮ Décarbonations du minéral

10g d'argile en poudre sont dispersés dans un erlen de 250ml contenant de 250 l'acide chlorhydrique HCl (0.1M) sont agitée pendant 4 heures après le liquide et filtrée. Cette opération est suivie par plusieurs lavages successifs avec l'eau distillée jusqu'à ce que le ph des eaux de lavage sont neutre, nous avons testé avec $AgNO_3$ qui employée pour identifier les ions de chlorure Cl^- « il se forme un précipité blanc ».

(Pour la préparation de la solution de nitrate d'argent, on disperse 1.09g d' $AgNO_3$ dans 100 ml d'eau distillée)

▮ **Le but de ce traitement :** est de dissoudre les carbonates et l'élimination du sulfure de fer, l'hydroxyde et l'oxyde d'aluminium déposés.



Figure 12: Décarbonations minéral par HCl. Photo original.

Homo-ionisation sodique

La bentonite déjà purifier est redisperser dans 1L de NaCl (1M) sous l'agitation mécanique pendant 24h, après ce liquide est filtrés et on lave par l'eau distillée. Jusqu'à ce que le pH des eaux de lavage soit neutre, nous avons testé avec AgNO_3 , a fin la bentonite sodique (bentonite $-\text{Na}^+$) recueille et sèche on 60°C de l'étuve pendant 2 jours, puis broyer en fine poudre et stocké.



Figure 13: Hominisation sodique. Photo original.



Figure 14: Lavage par l'eau distillée. Photo original.

Mais en raison de la situation sanitaire que le monde a connue au cours de la période précédente, et ses implications sur la fermeture des laboratoires pour terminer le côté pratique de ce travail nous avons choisi des exemples qu'ils ont le même principe de travail avec notre mémoire.

I.3 Intercalation et Pontage de la bentonite

I.3.1 Intercalation

L'intercalation est une insertion d'espèces chimique entre les feuilles des argiles qui voit le plus souvent son espace interfoliaire augmenté .Ceci se traduit alors par le déplacement des distances $d(001)$ observées par la diffraction des R.X.

I.3.2 Pontage

Le principe du pontage est prendre une argile gonflante et d'y insérer entre les feuillets des espèces cationiques d'une taille suffisante, atteignant parfois le double de l'épaisseur du feuillet intrinsèque .Ces espèces insérées doivent résister à l'augmentation de la température.

Les caractéristiques recherchées lors du pontage par les polymères cationiques sont suivant :

- Un écartement des feuillets suffisamment important : celui-ci est lié à la stabilité thermique de l'argile, à la nature et à la taille du pilier.
- Une surface totale développée plus grande.
- Une microporosité importante.
- Et enfin une acidité développée qui être de force d'origine différente,(de Bronsted ou de Lewis) .

I.3.2 Argile intercalées par des composés organique

De nombreux chercheurs tentent aujourd'hui de préparer de nouveaux absorbants moins coûteux à base d'argile naturelle intercalée par des grandes espèces polymérique organique ou par des espèces mixtes organique-inorganique afin d'obtenir des adsorbants hydrophobes et organophiles.

Ce type de solide initialement décrit par Barrer qui introduit dans l'espace interfoliaire des ions alkyl ammonium a ensuite été développé par d'autres auteurs à partir du 1,46 – diazobicyclo (2, 2, 2) octane.

Leur utilisation comme catalyseur a été restreinte à des réactions effectuées à des températures inférieures à 300 °C, au de la de laquelle les intercalaires organiques sont décomposés conduisant à l'effondrement de la structure microporeuse.

Par ailleurs barrer et al ont séparé les feuillets d'argile par des ions tetraalkylammoniums, après chauffage, les ions introduits se décomposent et l'espace interlamellaire décroît.

Lee et al a traité la montmorillonite au tétraméthylammonium pour la fixation des vapeurs de benzène, toluène et xylène.

Pratiquement-il possible d'intercaler les argiles par des espèces organique mais leur utilisation dans le domaine catalytique reste limitée. Ainsi les recherches sont orientées vers des composées plus stables ayant des surfaces spécifiques plus importantes.

I.3.4 Argile intercalées par des composés organométalliques

Ce type de solide particulièrement intéressant en catalyse a été développé par Pinnavaia et coll. selon une méthode qui consiste à immobiliser dans la montmorillonite des espaces cationiques de type catalyseur de Wilkinson telles que par exemple : Rh (1,5 – cycloocatadiène) $[P(C_6H_5)_3]^+$; 563.+Ru₃ (CO)₁₂ ; Ir (CO) ; C₁₂ Pd NC₅H₄CH₂⁺ acétylacétone de silicium, aminopropyltrim ethoxysilane aminopropyl methyldimethoxysilane.

Ils conduisent à des activités et des sélectivités particulières dans des réactions d'hydrogénation et d'isomérisation et dans le domaine de l'adsorption des polluants.

I.3.5 Argiles intercalées par des composés inorganiques

L'intercalation par des espèces inorganiques conduit à des matériaux présentant une bonne stabilité thermique et des surfaces spécifiques élevées. Ceci est le plus aisément réalisé à partir d'hydroxydes de cation facilement hydrolysable tels que l'aluminium.

Ce type d'argile intercalée a été introduit par Brindley et Semple en 1977 en utilisant une solution d'hydroxyde d'aluminium. Lahav et Shabtai se sont intéressés à l'intercalation des

montmorillonite par des polycations $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ par la suite ce type d'intercalation ainsi que les cations $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ ont été les plus étudiés.

Cependant les cations étudiés jusqu'à présent sont le Ni (Yamanka et Brindley, 1978) et dès 1979 le Fe ; le Zr (Vaughan et al, 1979 ; Yamanaka et Bartley, 1979 ; Brindley et Burch 1985 ; Burch et Warburton, 1986 ; Bartley, 1988) ; le Cr (Brindley et Yamanaka , 1979 ; Hopkins et al, 1984 ; Pinnavaia et al , 1985 b et 1987 ; Tzou et Pinnavaia , 1988 ; le Mg (Brindley et Roa , 1980) ; le Si (Endo et al , 1980 et 1981 ; Pinnavaia et al , 1983) ; Bi (Yamanaka et al , 1980) ; le Be (Atkins, 1984) ; le B (Atkins , 1985) ; le Nb et le Ta (christiano et al , 1985) ; le Mo (christiano et Pinnavaia, 1986) ; Ti (Sterte , 1986 ; Yamanaka et al, 1987 et plus récemment le Cu (Yamanaka b et al, 1987 a) et le Ga (Brindley, Kydd et Yamadaghi, 1992)

La possibilité de combiner deux types au sein de certains polycations a aussi permis de synthétiser de nombreux types d'argile intercalées par des piliers mixtes : AL – Fe ; Si ; lanthamides ; Si - Fe [29].

I.4 Exemple de préparation des argiles pontée

I.4.1 Solutions pontantes conditions d'expérimentation

Nous avons préparé quatre solutions pontantes à base d'aluminium Al(III), de fer Fe(III), de manganèse Mn(II), et de la combinaison Fe/Al et de Mn/Al. La méthodologie suivie consiste à titrer une solution d'un sel métallique par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH à l'aide d'une pompe péristaltique fonctionnant avec un débit discontinu (goutte à goutte). Lors du titrage, l'homogénéisation de chaque solution est réalisée par le moyen d'un agitateur rapide et puissant, muni d'une tige en verre afin d'éviter la sur- alcalinité locale des solutions, qui peut déclencher la formation d'un précipité d'hydroxyde métallique $[Al(OH)_3, Fe(OH)_3]$. Nous avons suivi et contrôlé quotidiennement l'évolution du pH, du maximum d'absorption dans le visible et de la couleur des quatre solutions pontantes.

Tout au long de cette étude, reviendront les notations $Al_x(OH)_y$ et $Fe_x(OH)_y$, qui désigneront à chaque fois les polycations fournis respectivement par les deux solutions pontantes.

I.4.2 Préparation des solutions pontantes de fer et d'aluminium à taux d'hydroxylation déterminé

Les agents précurseurs sont des chlorures ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3 \cdot 9H_2O$), avec deux réactifs traditionnellement utilisés pour la neutralisation : le bicarbonate de sodium et la soude.

L'apport de NaOH nécessite des vitesses d'ajout très faibles : 0,5M de NaOH avec un

débit de $4 \text{ cm}^3/\text{h}$, afin d'éviter des concentrations locales d'ions hydroxydes élevées qui provoqueraient la formation immédiate de composés fortement polymérisés et la précipitation des hydroxydes métalliques $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Le rapport d'hydroxydation est défini par :

$$R = \frac{\text{Nombre d'OH}^- \text{ apportés}}{\text{Nombre de } \text{Al}^{3+} \text{ ou } \text{Fe}^{3+} \text{ mis en solution}}$$

Les valeurs optimums de r sont : 1,3, 1,8 et 2. Pour obtenir ces rapports, des volumes d'hydroxyde de sodium 0,2 M, sont ajoutés aux solutions de chlorure ferrique et de chlorure d'aluminium 0.2 M, sous agitation modérée et un débit de 0.2 ml/minute.

Lors du titrage on note une variation de pH de 3,77 à 4,14 pour les solutions d'aluminium et de 1,49 à 1,85 pour les solutions de fer.

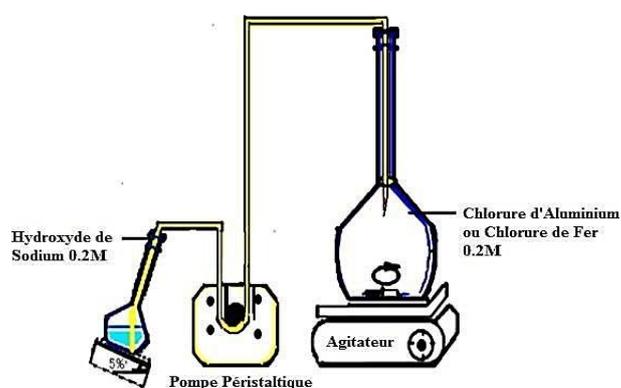


Figure 15: Montage expérimental de la préparation des solutions de polycations Al^{3+} et Fe^{2+} .

I.4.3 Fixation des composés hydroxylés sur les argiles

Le pontage des montmorillonites par des polycations d'oxydes métalliques est réalisé selon une procédure devenue classique, qui fait appel à une succession d'opérations fondamentales qui sont l'échange cationique suivi du traitement thermique.

Des suspensions de Mt-Na de concentrations pondérales 0,5 % (w/w), homogénéisées

pendant une heure sont titrées goutte à goutte ($0,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) à l'aide d'une pompe péristaltique par des solutions pontantes de Fe et Al sous agitation rapide et permanente.

A la fin de la titration, le mélange montmorillonite-solutions pontantes est laissé au repos pendant 4 heures pour assurer une bonne insertion des polycations de Fe et d'Al sur la matrice argileuse. Après plusieurs lavages à l'eau et filtration sous vide, les complexes sont séchés dans une étuve à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 heures [30].

I.4.3 Préparation des argiles à piliers mixtes Fe/Al et Mn/ Al

Les solutions d'intercalation au Fe-Al et au Mn-Al ont été préparées par titrage d'une solution cationique de $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, et de $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{MnCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec une solution de NaOH $0,2 \text{ mol/L}$. La concentration métallique en Al, Fe et Mn dans les solutions cationiques AlCl_3 , FeCl_3 , MnCl_2 était respectivement de $0,2$, $0,02$, et $0,02 \text{ mol/l}$.

La procédure consiste à ajouter lentement la solution de NaOH sur les solutions cationiques maintenues à 70°C , jusqu'à obtention des rapports molaires préfixés ($\text{OH}/\text{métal}=2$). Après vieillissement pendant 24 h, la solution d'argile à piliers est lavée jusqu'à élimination totale des ions chlorures, puis séchée à 60°C et finalement calcinée à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h [30].

I.5 Exemple d'encapsulation de bentonite sodique par chitosane

I.5.1 Préparation des billes de chitosane

Pour préparer les billes de chitosane nous avons solubilisé 2 g de chitosane poudre dans 80 ml d'une solution d'acide acétique 5% (v/v). Le mélange est laissé sous agitation pendant 24 h ensuite précipité dans 500 ml d'une solution de NaOH ($0,5\text{M}$), on obtient des billes qui sont filtrées et lavées à l'eau bidistillée jusqu'à ce que le pH des eaux de lavage soit neutre. Les billes sont ensuite séchées à l'étuve à 65°C pendant 24h, et finalement broyées à l'aide d'un mortier.



Figure 16: Chitosane dans l'acide acétique.



Figure 17: Les billes de chitosane.

I.5.2 Préparation de composite bentonite sodique-chitosane

Pour préparer le composite bentonite-chitosane bille, un mélange de 2 g de chitosane poudre et 3 g de la bentonite sodique est solubilisé dans 80 ml d'une solution d'acide acétique à 5% (v/v) pendant 24h. Le produit obtenu est précipité dans 500 ml d'une solution de NaOH (0.5M) sous agitation moyenne et continue, les billes ainsi obtenues sont filtrées et lavées à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH des eaux de lavage soit neutre, le composite obtenu est séché à l'étuve à 65°C pendant 24h, et finalement broyées à l'aide d'un mortier.



Figure 18: Mélange de chitosane et bentonite sodique dans l'acide acétique.



Figure 19 : Système de précipitation du composite obtenu dans la solution de soude.



Figure 20: Filtration sur Büchner.



Figure 21: L'obtention des billes de composite.

I.5.3 Préparation de composite bentonite sodique-chitosane modifié

Pour préparer la composite bentonite sodique-chitosane modifié, nous avons adopté le mode opératoire suivant:

La composite bentonite sodique-chitosane déjà préparé voir (IV.2.1.d) est dispersé dans 125ml d'une solution de soude NaOH 0,067 M contenant 1,157 g d'epichlorhydrine. Ce mélange est chauffé à 50°C pendant 2h dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique chauffant. Le produit obtenu est filtré puis lavé à l'eau bidistillée plusieurs fois jusqu'à pH neutre des eaux de lavage. Après filtration, le composite obtenu est Stocké dans des boites pétrie et laissé sécher à l'étuve à 65°C pendant 24h, finalement le matériau est broyé finement à l'aide d'un mortier [2].



Figure 22: Montage de la réaction de modification de la composite bentonite sodique-chitosane par l'épichlorhydrine.



Figure 23: Composite bentonite sodique-chitosane modifié par l'épichlorhydrine après lavage.



Figure 24: Composite bentonite sodique-chitosane modifié par l'épichlorhydrine après séchage.

I.6 Adsorption du colorant orange télon

I.6.a Préparation des solutions de colorants

Pour réaliser les différentes expériences d'adsorption de colorant sur les différents adsorbants qu'ils ont préparé une solution mère de concentration de 1g/L de colorant orange télon par dissolution de 250 mg de colorant dans un volume précis de 250 ml d'eau bidistillée. Pour préparer des solutions de concentrations désirées, la solution mère est diluée dans des volumes connus d'eau bidistillée. Le pH des solutions préparées est de 6,2.

I.6.b Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max})

La détermination de la longueur d'onde maximale d'absorption (λ_{max}), a été faite par l'établissement du spectre visible d'un échantillon d'une solution de concentration de 100mg/L en colorant. Le spectre obtenu est présenté dans la partie résultats et discussion.

I.6.c Vérification de a loi de Beer-Lambert

Pour établir la courbe d'étalonnage, nous avons mesuré à la longueur d'onde maximale, les absorbances des échantillons des solutions de colorant de différentes concentrations préparés à partir de la solution mère (1g/l).

I.6.d Cinétiques d'adsorption du colorant orange télon

Pour estimer le temps d'équilibre de l'interaction entre le colorant orange télon et les différents adsorbants (bentonite sodique, billes de chitosane, composite bentonite sodique- chitosane et la bentonite sodique-chitosane modifié), nous avons procédé comme suit :10 mg d'adsorbant sont mis en contact avec 50 ml d'une solution de colorant à 20 mg/l. Les expériences d'adsorption ont été suivies pendant plus de 640, 360,120 et 60 minutes pour les systèmes bentonite sodique-chitosane, chitosane, bentonite sodique-chitosane modifié et bentonite sodique respectivement. Une vitesse d'agitation de 400 tours/min a été choisie pour toutes les expériences.

Pour déterminer la quantité de colorant retenue en fonction du temps, on doit doser par spectrophotométrie visible la solution après l'interaction avec les différents adsorbants. Pour ce fait, le mélange adsorbant/solution de colorant est centrifugé à 3000 tr/min pendant 10 minutes. Le surnageant est récupéré et son absorbance est mesurée à la longueur d'onde d'absorption maximale.

I.6.e Influence du pH

Une concentration de 20 mg/L en colorant avec un volume de 50 mL sont mis en contact avec 10 mg d'adsorbant. Le pH des solutions de colorant a été varié entre 2 et 11 en utilisant une solution de soude NaOH à (0,1M ou 1M) ou une solution d'acide chlorhydrique

HCl à (1M ou 0,1M). L'adsorption du colorant, a été suivie pour seulement deux types d'adsorbant (bentonite sodique-chitosane et bentonite sodique-chitosane modifié). Pendant les expériences, nous avons respecté les temps d'équilibres pour les l'interaction du colorant avec les deux composites.

I.6.f Effet de la concentration initiale du colorant sur l'adsorption

Les concentrations du colorant et de l'adsorbant sont des facteurs très importants pour une adsorption efficace. Pour démontrer l'effet de la concentration du colorant sur l'adsorption, des expériences ont été effectuées à différentes concentrations en colorant, elles étaient comprises entre 20 et 1000 mg/L avec un volume de 50 mL. Le pH des solutions a été ajusté à 4.

I.6.g Régénération des composites bentonite sodique-chitosane et bentonite - sodique-chitosane modifié

Les composites préparés peuvent être régénérés. On peut les utiliser plusieurs fois pour l'adsorption. Les composites « bentonite sodique-chitosane » et « bentonite sodique- chitosane modifié » ont été lavés pendant 2h en utilisant une solution d'acide chlorhydrique HCl (0.1M) et séchés à l'étuve à 65°C pendant 24 h après chaque expérience d'adsorption. Un rapport de 1/10 (masse d'adsorbant/volume de HCl) a été respecté pour les lavages. Des conditions opératoires optimales de pH, de temps d'équilibre et de rapport masse d'adsorbant/volume de la solution de colorant ont été choisies pour réaliser les expériences de régénération.

Les résultats qu'ils ont obtenez sont montrée dans le dernier chapitre.



Chapitre – II –

Résultats et discussions

Pour des raisons très connues nous n'avons pas eu la chance de réaliser nos expériences sur le terrain, donc on a essayé d'étudier le plus possible des articles, thèses et mémoires qui ont presque le même principe et axe de notre thème et faire une comparaison entre les résultats des exemples qu'on a trouvé.

Toutes les expériences dans ce travail ont été réalisées sur un même lot de bentonite provenant du gisement de Roussel (Maghnia-Algérie).

Les principales caractéristiques de cette bentonite sont regroupées dans le **Tableau 03** [5].

Tableau 03: Analyse chimique de la bentonite utilisée (% en poids)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	As	PAF
%	69.4	14.7	1.2	1.1	0.3	0.5	0.8	0.2	0.05	11

PAF: perte au feu à 900 °C.

II.1 Exemple 01: L'Adsorption des métaux lourds et des colorants par la bentonite sodique et modifiée

Le but de cet exemple est l'étude de l'efficacité d'adsorption des métaux lourds et des colorants par la bentonite sodique et bentonite modifiée organiquement par le sel de bisimidazolium [4].

II.1.1 Les paramètres influençant à l'adsorption des ions métalliques

II.1.1.a Effet du pH

Bentonite sodique

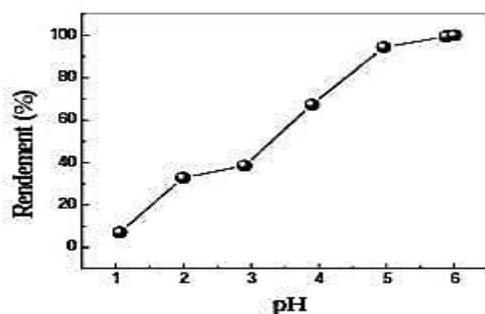


Figure 25: Influence du pH sur l'adsorption sur l'adsorption de chrome(III).

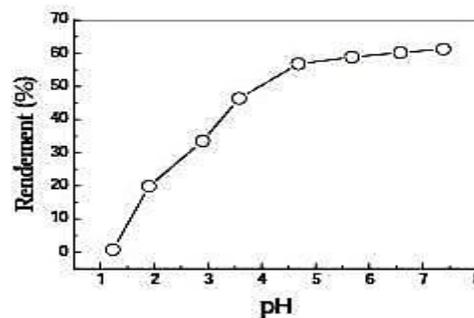


Figure 26: Influence du pH de nickel(II).

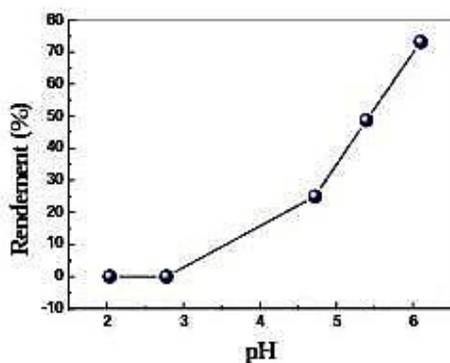
Bentonite modifiée

Figure 27: Influence du pH sur l'adsorption de nickel(II).

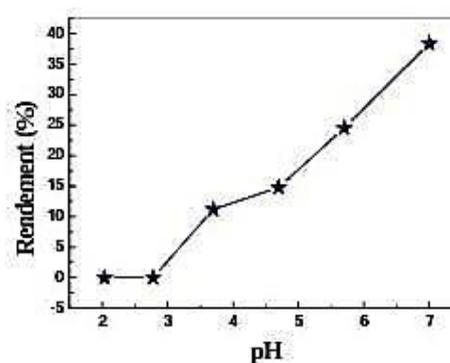


Figure 28 :Influence du pH sur l'adsorption de chrome(III).

D'après les résultats qu'ils ont obtenus on peut constater qu'il y a une augmentation de rendement d'adsorption avec l'augmentation de pH pour les deux ions nickel et chrome on vu que lorsque le pH est fortement acide l'adsorption est négligeable qui peut être expliquée par une compétition des H^+ avec les ions métalliques pour former des liaisons avec les sites d'adsorption de ces adsorbants ce qui résulte d'une faible adsorption pour chaque métal. Et à partir de pH 3 il y a une augmentation du taux d'adsorption de ces deux métaux. Ceci peut être expliqué par la diminution de la concentration des H^+ et la stabilisation des ions métalliques. Et à pH élevé le rendement d'adsorption par bentonite sodique atteint une valeur maximale de 100% pour le chrome à pH 6 et 61,22% à pH= 7,38 pour le nickel et par bentonite modifiée atteint une valeur maximale de 73,142% pour le chrome (III) à un pH=6,1, et 38,35% à un pH=7 pour le nickel (II). Cela est dû aux conditions favorables à la formation d'un complexe l'un de ces métaux avec la bentonite sodique et aussi par le grand nombre de sites actifs d'absorption qui sont libérés, ce qui conduit à l'efficacité maximale des ions dans ces valeurs de pH. À partir de là on peut indiquer que les rendements d'adsorption des deux métaux par la bentonite modifiée sont plus faibles par rapport à la bentonite sodique.

II.1.1.b Effet de la concentration initiale en métal

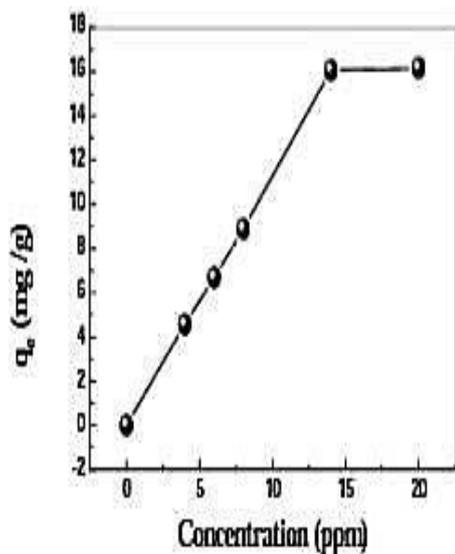


Figure 29: Isothermes d'adsorption de chrome(III) sur la bentonite sodique ($V=18\text{mL}$, $m=0,015\text{g}$, $T= 22\pm 2^\circ\text{C}$).

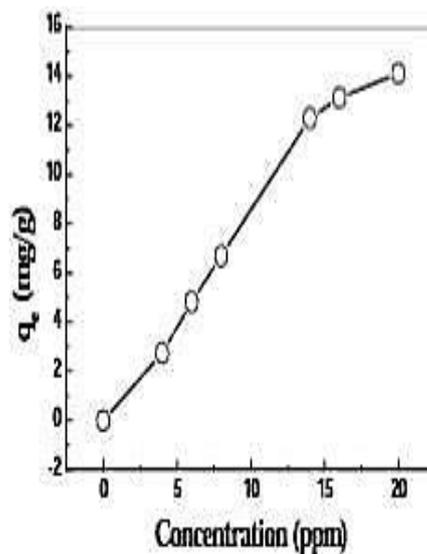


Figure 30: Isothermes d'adsorption de nickel(II) sur la bentonite sodique ($V=18\text{mL}$, $m=0,015\text{g}$, $T= 22\pm 2^\circ\text{C}$).

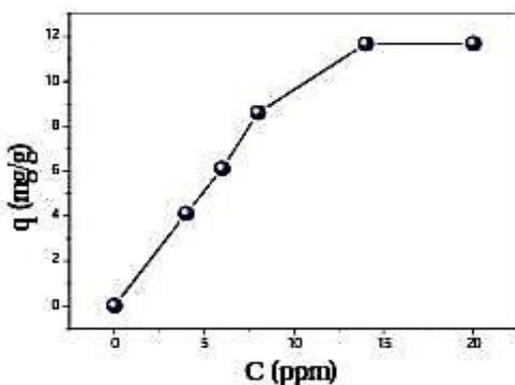


Figure 31: Isothermes d'adsorption de chrome(III) sur bentonite modifiée ($\text{pH}_i=3,90$, $t= 60\text{min}$).

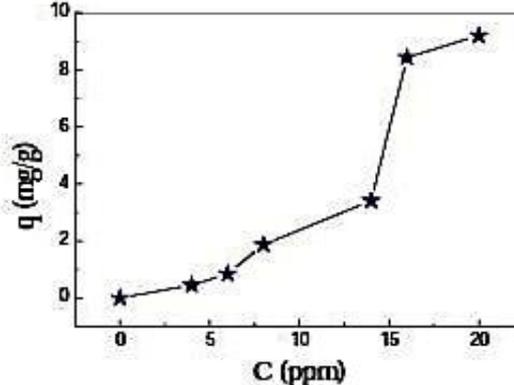


Figure 32: Isothermes d'adsorption sur de nickel(II) sur la bentonite modifiée ($\text{pH}_i=4,11$, $t=20\text{min}$).

D'après les résultats qu'ils ont obtenus, on peut montrer que la capacité d'adsorption par la Bentonite sodique et la bentonite modifiée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale pour les deux métaux, on remarque dans la zone des faibles concentrations il y a une augmentation rapide de la capacité de rétention qui est expliquée par une forte interaction entre la bentonite sodique et les cations et aussi due à l'augmentation du nombre de moles des ions métalliques ce qui pousse l'équilibre d'adsorption vers la formation de plus de complexes de métal dans la phase solide. Ensuite on constate un plateau de saturation, traduisant la saturation des sites actifs impliqués dans le processus.

d'adsorption. Selon les résultats on peut remarquer que la capacité maximale d'adsorption en ions Cr(III) et Ni(II) sur la Bentonite-Na⁺ est meilleur par rapport à la Bentonite modifiée.

II.1.1.c Effet de volume de la phase aqueuse

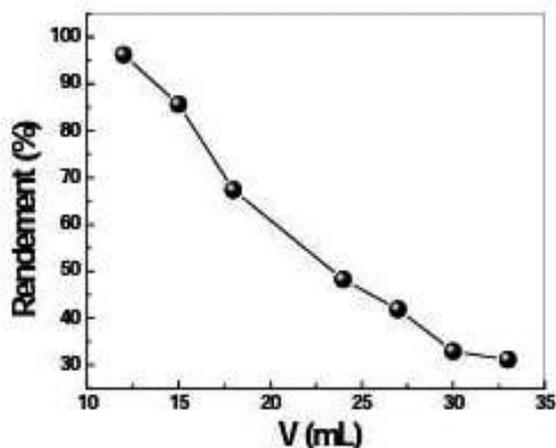


Figure 33: Influence du volume de la phase aqueuse sur l'adsorption de chrome(III).

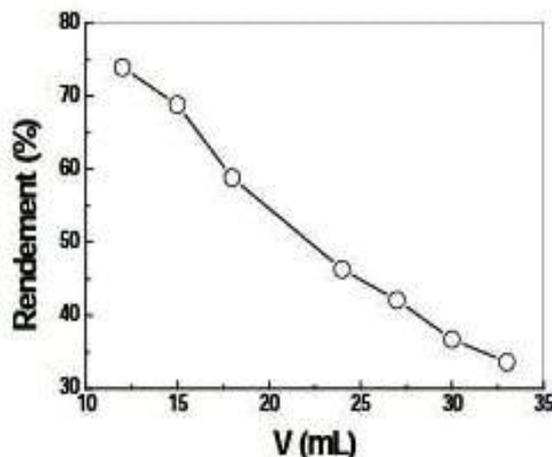


Figure 34: Influence du volume de la phase aqueuse sur l'adsorption de nickel(II).

($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$; $m=0,015\text{g}$; $pH_i(\text{Cr}^{3+})=3,90$; $pH_i(\text{Ni}^{2+})=4,11$; $T=(22\pm 2\text{ }^\circ\text{C})$).

D'après les résultats qu'ils ont obtenus, on peut montrer que le rendement d'adsorption diminue avec l'augmentation de volume de la phase aqueuse, cela est dû à la saturation des sites d'adsorption qui abaisse l'efficacité de la bentonite sodique.

II.1.1.d Effet de la température

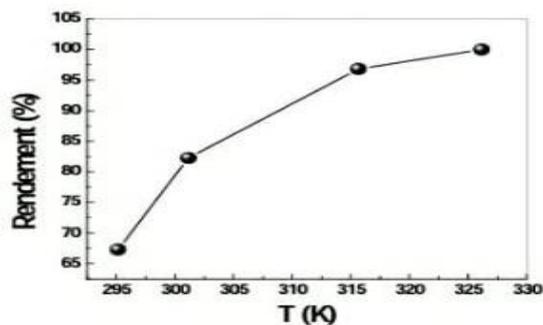


Figure 35: Influence de la température sur l'adsorption de chrome (III).

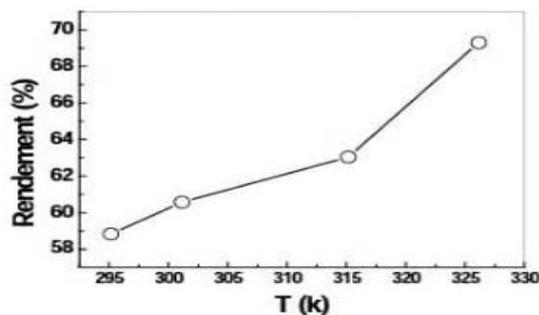


Figure 36: Influence de la température sur l'adsorption de nickel(II).

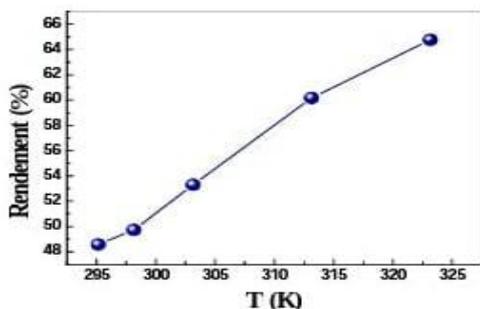


Figure 37: Influence de la température sur l'adsorption de chrome (III).

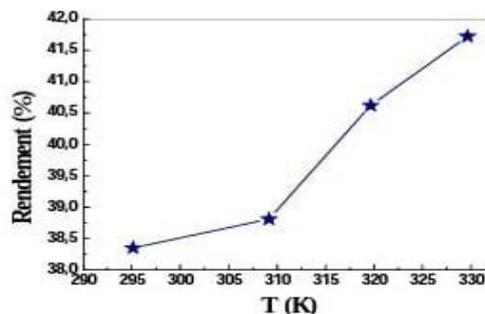


Figure 38: Influence de la température sur l'adsorption de nickel (II).

Selon les résultats qu'ils ont trouvés on peut montrer que le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à atteint son maximum. Cette augmentation peut être expliquée par le gonflement de la bentonite sodique et bentonite modifié sous l'action de la chaleur où on peut avoir une augmentation de la surface et des pores de ces adsorbants, ce qui nous donne une adsorption optimale. On peut aussi expliquer cette augmentation par la vitesse de diffusion de Cr (III) et Ni (II) vers les sites actifs de la bentonite sous l'effet de l'augmentation de température. Selon les résultats on peut constater que la modification de la bentonite par le sel de bisimidazolium diminue le rendement d'adsorption de Chrome (III) et de Nickel (II) par rapport à la bentonite sodique.

II.1.2 Etude paramétrique de l'adsorption des colorants vert, bleu, rouge par la bentonite sodique :

II.1.2.a Effet de la concentration initiale

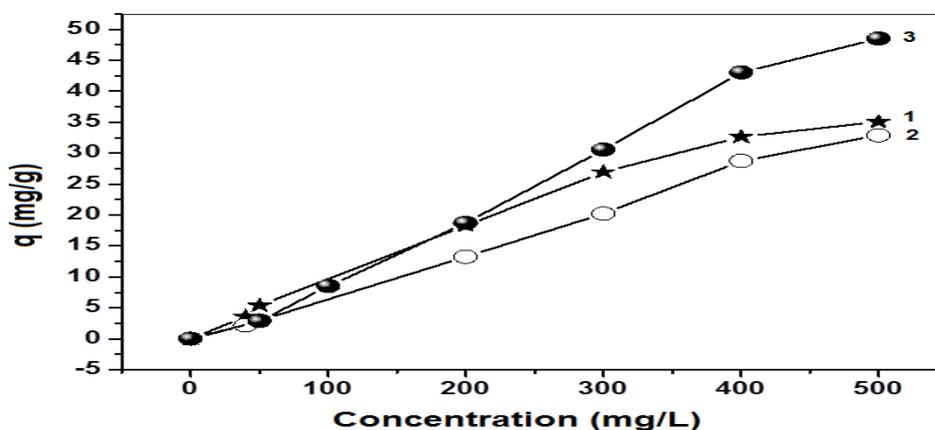


Figure 39: L'effet de la variation de la concentration initiale des trois colorants sur la capacité de rétention.

(1): *Bleu* (2) : *Vert* (3) : *Rouge*

D'après les résultats qu'ils ont trouvé, ils ont montré que :

La capacité d'adsorption augmente rapidement avec l'augmentation de la concentration

- Initiale des colorants.
- L'augmentation de la concentration initiale en colorant améliore la force d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant, qu'il faut vaincre les résistances de transfert de la masse entre eux.
- Cette augmentation est devenue plus lente après 300 ppm, c'est à cause de la saturation de la plupart des sites d'adsorption avec l'augmentation de la concentration initiale de colorants.

II.1.2.b Effet de pH

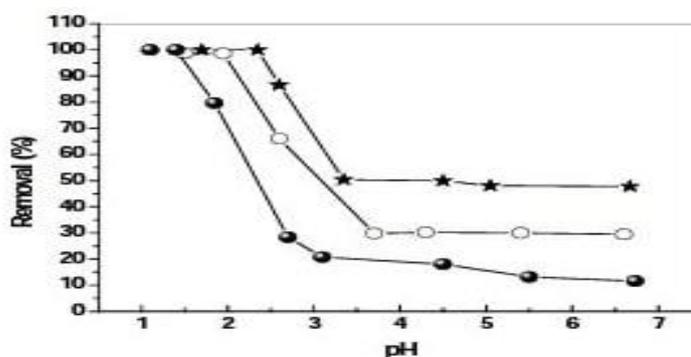


Figure 40: Effet du pH initial en phase aqueuse sur le rendement d'adsorption.

Dans cette étude ils ont varié le pH initial de la phase aqueuse entre 1,1 et 6,73 et gardé tous les autres paramètres constants.

A partir des résultats qu'ils ont trouvés, ils ont pu observer une augmentation du rendement lorsque le pH initial est diminué.

Conclusion

Selon **BELBACHIR.I (2018)** on peut constater que :

- La modification de la bentonite par le sel bisimidazolium n'est pas efficace à l'adsorption de chrome et de nickel.
- La bentonite sodique pourrait être utilisée comme un matériau à faible coût, dans le domaine de l'élimination des colorants Bezathren des effluents et dans le domaine d'adsorption des métaux [4].

II.2 Exemple 02 : Adsorption des colorants rouge télon lumière et bleu télon solide par le chitosane-bentonite

Le but de cet exemple est l'étude de l'efficacité d'adsorption de rouge télon lumière et le bleu télon solide par le chitosane-bentonite par différentes proportions [30].

II.2.1. Les paramètres influençant à l'adsorption de rouge télon solide

II.2.1.a Effet de la concentration initiale du colorant

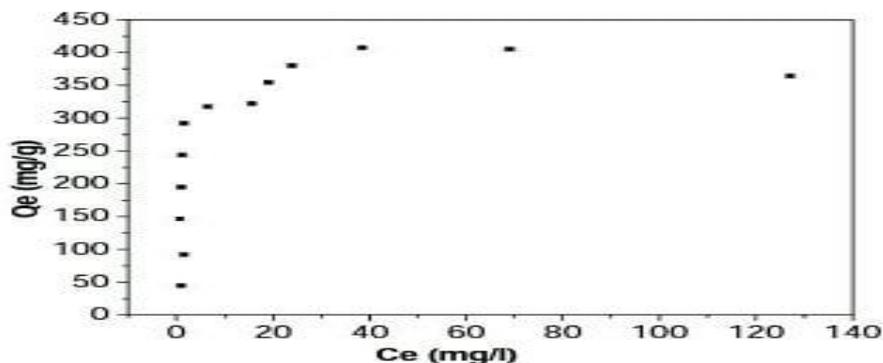


Figure 41: effet de la concentration initiale du rouge télon lumière sur l'adsorption

Selon les mesures qu'ils ont faites sur la concentration initiale du colorant sur l'adsorption ils ont constaté qu'il y a une forte augmentation de la quantité du colorant adsorbé jusqu'à l'atteinte d'un palier, au-delà l'adsorption du biosorbant devient constante et la concentration optimale égale à 150mg/g. Qui peut expliquer par la saturation de site de biosorption du colorant biosorbé.

II.2. 1.b Effet de PH sur le rouge télon lumière :

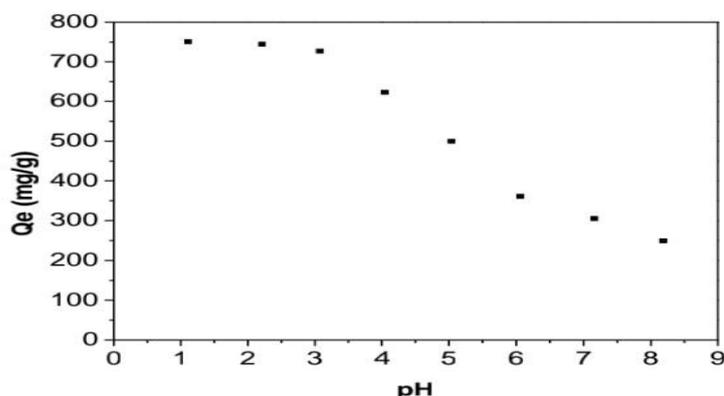


Figure 42: effet du pH initial sur l'adsorption du rouge télon lumière

D'après les résultats qu'ils ont trouvé nous pouvons constater que a un pH=1 il y a une forte adsorption du colorant sur le biosorbant est égal 750mg/g qui correspond au palier obtenu et à partir d'un pH 3 la quantité adsorbé et diminuer avec le pH jusqu'à le pH 8 est égal 200 mg/l.

Ces résultats sont expliqués par le chargement positif de la surface du biosorbant qui attire les anions du colorant ($R-SO_2^-$) après saturation des sites il y a répulsion entre les groupements ($R-SO_2^-$) et surface absorbante ce qu'il y a une diminution du pH.

II.2.1.c Effet du temps de contact sur le rouge de télon lumière

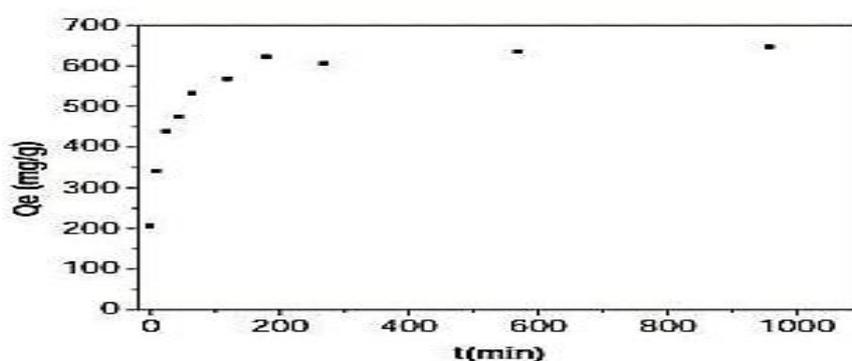


Figure 43: effet du temps de contact sur l'adsorption du rouge télon lumière

Les résultats dans ce cas montre qu'il y a une forte augmentation d'adsorption du colorant par le biosorbant pour les premières minutes de contact, suivi une augmentation lente jusqu' a atteindre un état d'équilibre a un temps est égale environ 5h, et la quantité du colorant adsorbé par le chitosane-bentonite bille à l'équilibre est d'environ 625 mg/g. cela peut être expliqué par, qu' a partir d'équilibre la surface spécifique du biosorbant est saturée. On constate que le temps optimal est obtenu qu' partir du 3h.

II.2.1.d Effet de la température

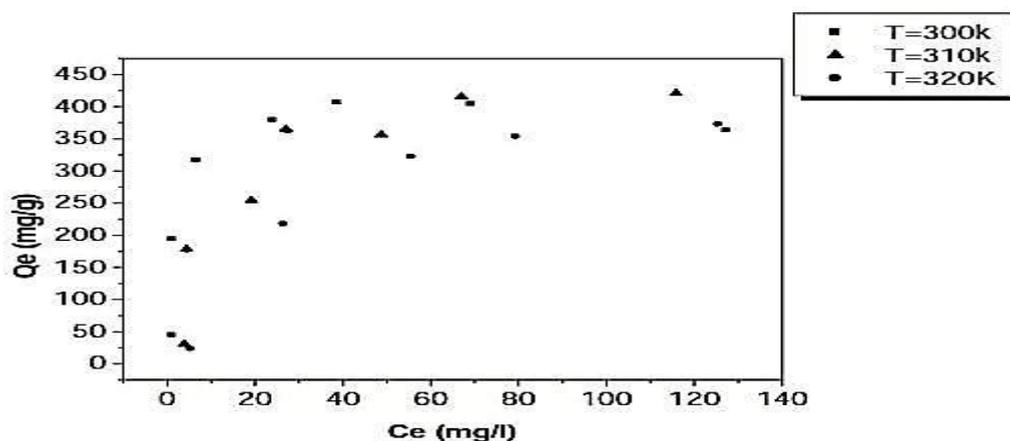


Figure 44: effet de la température sur l'adsorption du rouge télon lumière

D'après les résultats qu'ils ont trouvés, nous pouvons constater que à la température de 300 k il ya une augmentation de la quantité maximale de colorant biosorbé 44,21 mg/g à 404,16 mg /g et lorsque la température dépasse 300 k on observe une diminution de la quantité maximale atteinte du colorant biosorbé, ce qui explique que le processus d'adsorption est probablement endothermique.

II.2.1.e Effet du rapport chitosane-bentonite sur le rouge télon lumière

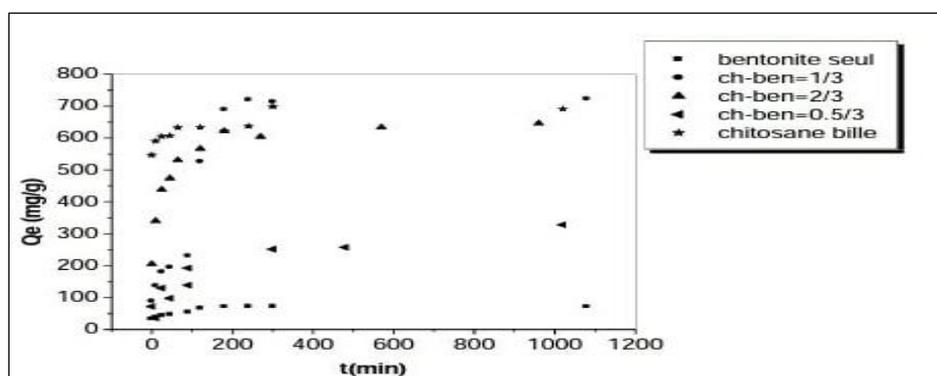


Figure 45: effet du rapport chitosane-bentonite bille sur l'adsorption du rouge télon lumière

Selon les résultats qu'ils ont obtenus par les différents rapports chitosane-bentonite bille (1/3, 2/3, 0,5/3 et bentonite seule) ils montrent qu'il y a une forte augmentation d'adsorption pour le rapport chitosane-bentonite bille égale 1/3 et 2/3 et une moyenne adsorption pour le rapport chitosane-bentonite bille égale 0,5/3 avec une faible adsorption

pour la bentonite seule.

Ces résultats sont expliqués par l'ajout du chitosane qui améliore l'adsorption de colorant et donne des meilleurs résultats, avec le rapport chitosane-bille est égale 1/ 3 de quantité adsorbée est égale à 720 mg/g. Le chitosane bille donne un meilleur résultat que le rapport chitosane-bentonite bille 2/3 et 0.5/3 et la quantité adsorbée par celui-ci est égale à 700 mg/g. la quantité adsorbée par le rapport chitosane-bentonite bille 2/3 est égale à 650 mg/g c'est une quantité supérieure à celle adsorbée par le rapport 0.5/3 ($Q_e=325$ mg/g) et de la bentonite seule (50 mg/g).

II.2.2. Les paramètres influençant à l'adsorption de bleu télon solide

II.2.2.a Effet de concentration initial sur l'adsorption du bleu télon solid

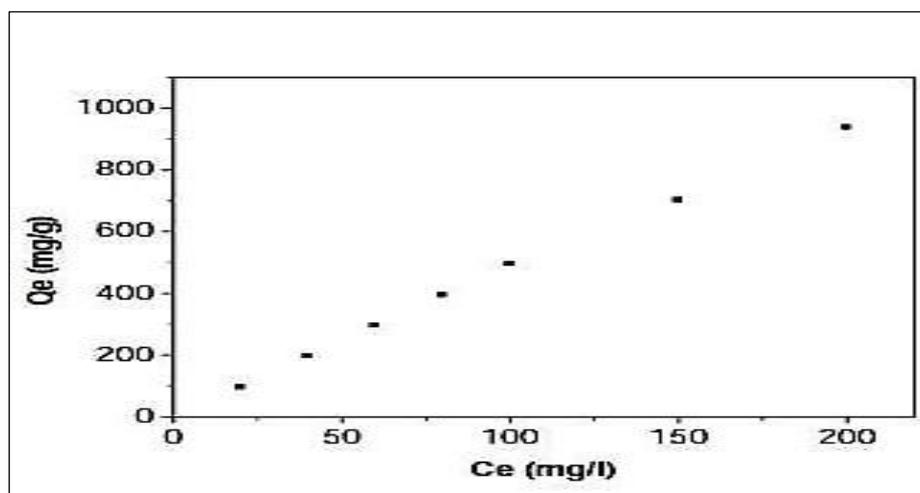


Figure 46: effet de la concentration initiale sur l'adsorption du bleu télon solide

Selon les résultats qu'ils ont trouvé on peut voir que dans les première minute de contact de solution avec chitosane bentonite bille il ya une augmentation de la quantité biosorbé, suivie d'une augmentation lente et atteint une quantité maximale qui égale à 900 mg/g.

II.2.2.b Effet de ph sur l'adsorption du bleu télon solide

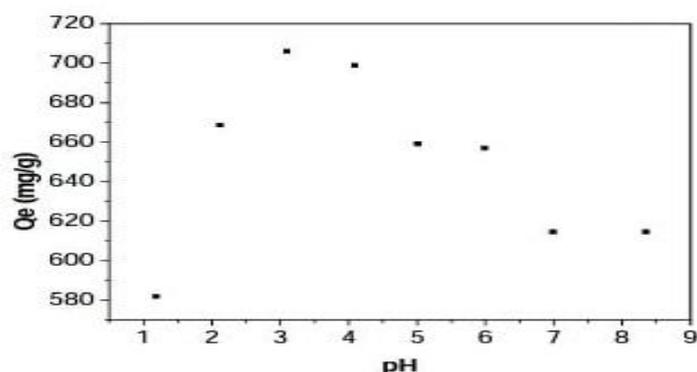


Figure 47: effet du pH sur l'adsorption du bleu télon solide

D'après les résultats qu'ils ont obtenus, on peut constater qu'il y a une faible adsorption de colorant à $\text{pH} = 1$ et à partir de ce pH il y a une forte adsorption du colorant jusqu'à atteindre une quantité maximale à $\text{pH} 3$ est égale 710 mg/g , suivie par une diminution de la quantité adsorbée jusqu'à $\text{pH} 7$ et reste constant qui peut être expliqué par le chargement positif de la surface du biosorbant qui attire le groupement anionique de colorant.

II.2.2.c Effet du rapport chitosane-bentonite bille sur l'adsorption du bleu télon solide

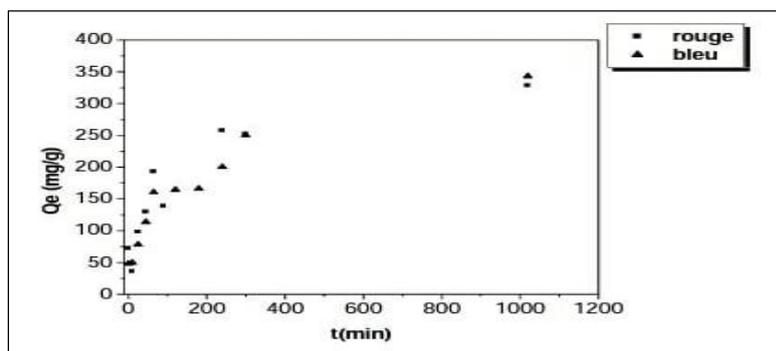


Figure 48: effet du rapport 0.5/3 sur l'adsorption des colorants

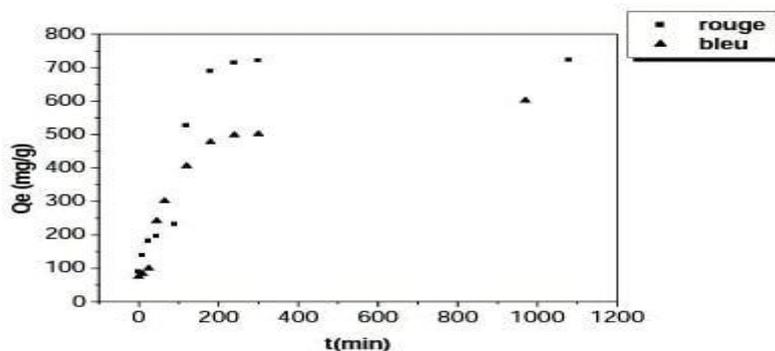


Figure 49: effet du rapport 1/3 sur l'adsorption des colorants

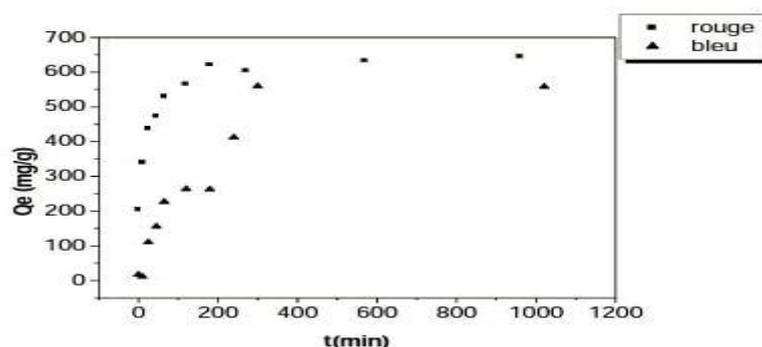


Figure 50: effet du rapport 2/3 sur l'adsorption des colorants

Selon les résultats qu'ils ont obtenus par les différents rapports de chitosane – bentonite bille (0,5/3 , 1/3 , 2/3) pour les deux colorants. Ils montrent que lorsque le rapport chitosane- bentonite bille égale à 1/3 a donné de meilleur résultat pour l'adsorption du rouge télon lumière est égale de 720 mg/g et pour le bleu télon solide est égale 600 mg/g par rapport aux rapports 0.5/3 et 2/3 , et on voit que l'adsorption de rouge télon lumière est mieux que bleu télon solide.

Conclusion

Selon **BENSOUMAN.A (2011)** la préparation le biomatériau bentonite- chitosane bille est un bon adsorbant des colorants rouge télon lumière et bleu télon solide dans une solution aqueuse [30].

II.3 Exemple (3) : Adsorption de colorants orange télon par des différents adsorbants

Le but de ce exemple est étudier les cinétiques d'absorption colorant orange télon par des différents adsorbants (bentonite sodique, chitosane, bentonite sodique-chitosane et bentonite sodique-chitosane modifiée) [20].

II.3.1. Les paramètres influençant à l'adsorption de bleu télon solide

II.3.1.a Effet de temps de contact sur l'adsorption d'orange télon

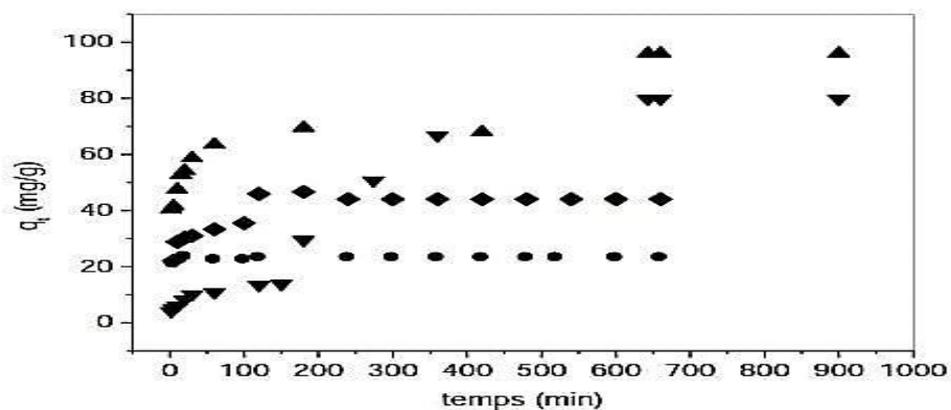


Figure 51: Cinétiques d'adsorption de l'orange de télon sur la bentonite sodique (□), le chitosane (▼), le composite bentonite sodique/chitosane (▲) et le composite bentonite sodique/chitosane modifié (◻) en solution à pH= 6.2, (V solution, m adsorbant) (50ml, 0.01g), concentration initiale de la solution de colorant 20 mg/l, T= 298K.

D'après les résultats qu'ils ont obtenus, nous remarquons que la bentonite sodique - chitosane est efficace à la rétention de l'orange télon par rapport aux autres adsorbant qui expliqué pour la bentonite par le chargement négatif de l'argile qui ne pas interagir avec les charge négatif des groupes SO_3^- présent sur le colorant et pour la bentonite sodique chitosane modifier par la réticulation des chaînes du chitosane provoqué par l'ajout de l'épicholohrydine qui empêche les interactions des groupes SO_3^- du colorant avec les charge positive de ce biosorbant.

II.3.1.b Effet de pH de la solution de colorant sur la capacité d'adsorption

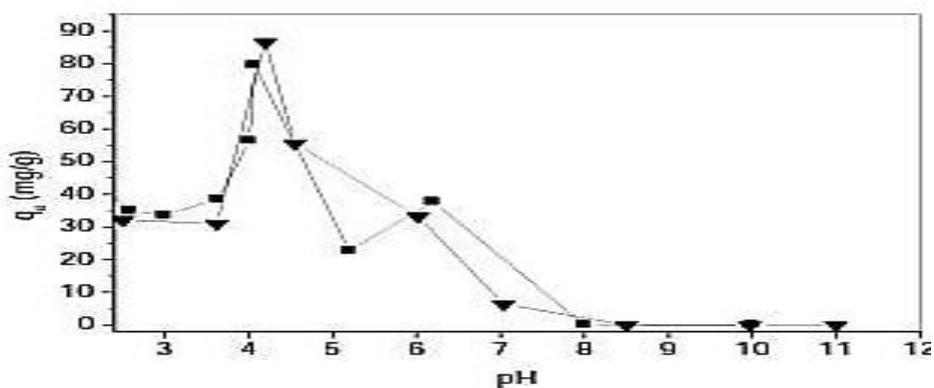


Figure 52: Effet du pH sur l'adsorption du colorant orange télon sur les composites bentonites sodique-chitosane modifié (▼) et bentonite sodique-chitosane (■), (V

solution, m adsorbant) (50 mL, 0.01g), concentration initiale des ions 20 mg/L, T=298K.

Selon les résultats qu'ils ont obtenus, on peut constater qu'il ya une faible adsorption lorsque le pH égal 2,5 pour les deux composite suivie par une augmentation considérablement autour de ph 4 et ensuite elle diminue et demeure presque nulle à pH=8 Qui expliqué par le chargement positive de la surface du biosorbant qui attire le groupement anionique de colorant Mais la répulsion entre les fonctions SO₃ et l'adsorbant augmente avec l'augmentation du pH. L'adsorption à l'équilibre devient très faible pour des pH supérieurs à 7 où les fonctions amines ne sont plus protonés et ne peuvent plus attirer les anions présents sur le colorant.

II.3.1.c effet de la concentration initiale en colorant sur la capacité d'adsorption

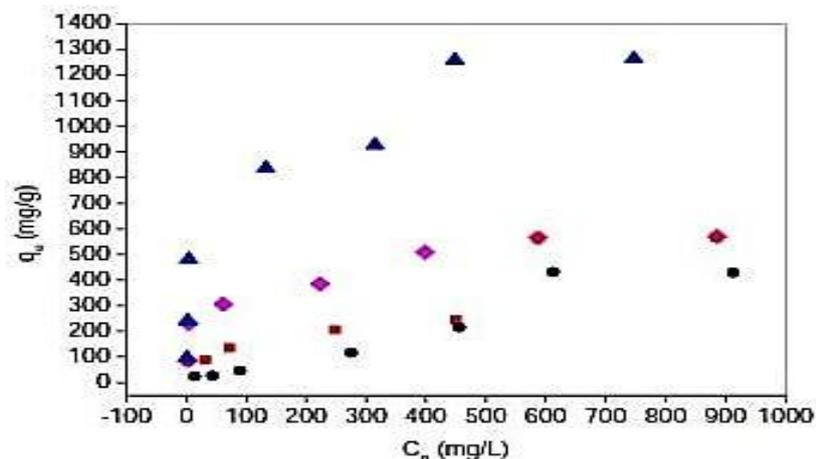


Figure 53: Isothermes d'adsorption de l'orange de télon sur la bentonite sodique (□), le chitosane (■), le composite bentonite sodique/chitosane (▲) et le composite bentonite sodique/chitosane modifié (◊) en solution à pH= 4, (V solution, m adsorbant) (50ml, 0.01g), concentration initiale des ions 20, 50, 100, 300, 500, 700, 1000 mg/l, T= 298K.

D'après les résultats qu'ils ont trouvés ils confirmés que :

- ▀ Quand la concentration initiale en colorant augmente, les sites d'adsorption disponibles sont de plus en plus occupés ce qui fait diminuer l'efficacité de l'adsorption.
- ▀ Les composites à base de chitosane et de bentonite sodique ont une capacité d'adsorption plus importante envers le colorant que celles de la bentonite seule et du chitosane seul. Il est évident que plusieurs facteurs sont responsables de ce phénomène: 1-

Le nombre de sites de coordination, les fonctions amine dans ce cas, 2- L'accessibilité des molécules de colorant à ces sites L'adsorption des chaînes de chitosane sur les particules de bentonite dépend de leur conformation et par conséquent la diffusion du colorant vers les fonctions amine est différente dans les deux types de composite. Dans le cas du composite à base de chitosane modifié par l'ajout de l'épichlorohydrine, on remarque une plus faible adsorption du colorant par rapport au composite à base de chitosane seul. En effet, les sites des interactions entre l'adsorbant et le colorant sont de plus en plus difficilement accessibles car la réticulation induit la formation de réseaux rigides qui empêchent l'approche des molécules de colorant.

Conclusion :

Selon **BENALI A,(2013)** les matériaux préparés sont de très bons adsorbants pour le colorant orange télon et ces adsorbants ont une meilleure adsorption par rapport à la bentonite sodique seule et le composite bentonite sodique-chitosane modifié n'est pas aussi efficace que la bentonite sodique-chitosane quant à l'adsorption d'orange télon ceci peut être justifié par le fait que l'ajout de l'épichlorohydrine provoque la formation d'un réseau. La multiplication des liens entre les chaînes de chitosane cristallise sa structure et réduit l'accès des groupements ionisables du colorant à son réseau interne.



Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de notre étude est la préparation d'un biomatériau qui est facile à exploiter et moins coûteux à partir d'un polymère naturel et la bentonite de Maghnia modifier pour étudier les possibilités d'améliorer le pouvoir adsorbant de ce biomatériau vis à vis l'élimination des polluants organiques et inorganiques dans l'eau.

Mais malheureusement, nous n'avons pas terminé la partie pratique de ce travail à cause de la maladie de Corona, et pour cela nous avons fait une comparaison entre les résultats des études précédentes pour étudier l'influence des différents paramètres (pH, température) Sur l'adsorption des polluants organiques et inorganiques par le biomatériau que nous avons préparé et déterminé l'efficacité de ce biomatériau.

La première étude qu'on a faite concerne la possibilité de préparer par bentonite sodique des matrices adsorbants et l'intercalation de ce dernier par les cations de bisimidazolium pour l'adsorption des métaux lourds et des colorants.

● L'étude de cet exemple nous a permis de conclure que la modification de bentonite par le sel de bisimidazolium diminue la capacité d'adsorption des métaux lourds par rapport à la bentonite sodique qui est un très bon adsorbant des métaux lourds et des colorants.

La deuxième étude qu'on a faite concerne l'efficacité du chitosane bentonite bille dans différentes proportions à adsorber les deux colorants rouge télon et bleu télon dans une solution aqueuse.

● L'étude de cet exemple nous a permis de confirmer l'idée de la possibilité de préparer à partir d'un biosorbant naturel forme de chitosane bentonite bille des adsorbants de très bonne capacité d'adsorption des colorants rouge télon et bleu télon dans une solution aqueuse.

La troisième étude que nous avons faite consiste à la comparaison entre la capacité maximale d'adsorption des différents adsorbants (bentonite sodique, bentonite sodique chitosane, bentonite sodique chitosane modifiée) sur le colorant orange télon.

● L'étude de cet exemple nous a permis de conclure que la modification de chitosane par l'épichlorohydrine diminue la capacité d'adsorption d'orange télon par rapport à la bentonite sodique chitosane qui est un très bon adsorbant de colorant.

Les résultats obtenus de cette étude peuvent être qualifiés car l'aspect d'intercalation et l'encapsulation de la bentonite est un aspect original notamment qu'ils mettent l'accent sur l'utilisation des produits naturels biodégradables dans la préservation de l'environnement et mérite d'être approfondi dans des études ultérieures afin d'optimiser un traitement réel à l'échelle industrielle par ces matériaux.



Références Bibliographiques

Références bibliographique

- [1] Remini.B, Larhyss Journal, 27-46. 8 (2010).
- [2] Benali.A, Preparation des composites argile-chitosane, application a La rétention des Colorants, Mémoire de Master, Université Abou-Bakr Belkaid Tlemcen. (2013).
- [3] Ferat.M, Co- adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculant minérale et biologique, Mémoire de Magistère, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 2012.
- [4] Belbachir.I, Modification de la bentonite de maghnia et applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds, Thèse de doctorat, université Abou-Bakr Belkaid Tlemcen, 2018.
- [5] Omar.B, propriétés absorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2003.
- [6] Dellache.K et Boudjedjou M, Utilisation des argiles dans la l'élimination des métaux lourds(Pb), Mémoire de Master, Université de Khemis Miliana, 2018.
- [7] Bendou.S, Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Mémoire de Magistère, Université M'hamed Bougara Boumerdes, 2009.
- [8] Gautier.M, Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes », Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France, (2008).
- [9] Belaïdi .I, Modification de la bentonite par un sel de bisimidazolium et Applications à l'adsorption du Chrome (III) et du Nickel (II), Mémoire de master, Université Abou Bakr Belkaid –Tlemcen, 2016.
- [10] Bentaiba.F, Optimisation des paramètres opératoires dans l'oxydation photo catalytique de certains colorants synthétique dans l'eau, Mémoire de Magister, Université de Blida, 2008.
- [11] Kadouche.S, Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 2013.
- [12] k.Batouch, Intercalation de liquide ionique les argiles .Mémoire de Magister ,Université de Constantine,2010.
- [13] Dahmane.S ,Beddoud.N, électrodéposition d'un composite chitosane / Montmorillonite sur un substrat métallique, Mémoire de Master, Université M'hamed Bougara Boumerdes, 2018.
- [14] Bougdah.N, Etude de l'adsorption de micropolluants organique sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université Skikda, 2007.
- [15] Adel.B, Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles- polymère Effets de

Références bibliographique

- l'ajout de polymères”, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg I. (2006).
- [16] Bouderga.M, Adsorption du vert malachite par des composites «alginate/bentonite », Mémoire de Master, Université Tlemcen, 2015.
- [16] Fortin-chevalier. T, Nikiema.J, & Cabana.H, Etude du réacteur biologique a support fluidise et evaluation de la de phosphatation au chitosane , 2012.
- [17] Crini. G. Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application. Presses Univ. Franche-Comté, 2009.
- [18] Kesraoui.A. Biosorption of alpacide blue from aqueous solution by lignocellulosic biomass: Luffa cylindrica fibers. *Environemental Science and Pollution Research*, vol. 23, p. 15832- 15840, 2016,
- [19] Kouloughli.S, Etude expérimentale des mélanges sable bentonite - leurs performances comme barrières de confinement,Thèse de Doctorat, Universite Mentouri Constantine, 2007.
- [20] Daas.N, Synthèse et caractérisation des matériaux modifiés : Application à l'élimination des micropolluants, Mémoire de Magistère, Université Ferhat Abbas Sétif- 1-UFAS, 2015.
- [21] Selmani O, Etude de l'adsorption d'un colorant sur un matériau à base d'argile modifiée par le cuivre et le cadmium, Mémoire de Master, Université Djilali Bounaâma de Khemis Miliana ,2018.
- [22] Bougdah Nabil, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55, Skikda, 2007.
- [23] Nicolas.C, Michael, La microchimie: Techniques et expériences, bibliothèque nationale, Paris ,2018.
- [24] Magamou.G, Caractérisation par infrarouge a transformée de fourier des réactions chimiques entre post-de charges et précurseurs organosilicies : cas du 3-aminopropyltriethoxysilane (aptes),Thèse de Doctorat, Université de Lorraine,2016.
- [25] Mazouni.M, Dépollution des eaux usées par un support naturel Chitosane- polyaniline, Mémoire de Master, Universite Tlemcen, 2016.
- [26] Gomri.F, Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols. Mémoire de Magister, Universite Ferhat Abbas Setif ,2010.
- [27] Dairi.N, Synthèse et propriété de superabsorbants composites à base de polysaccharide, Mémoire de Magister, USTHB, 2009.

Références bibliographique

- [28] Bekkouche .Z, Récupération de métaux lourds par l'argile de maghnia modifiée cas du cuivre et du plomb, Mémoire de Magister. Université d'oran, 2006.
- [29] Khadidja.G. Conception de nouveaux coagulants à base d'argiles modifiées par des polymères de Fer-Al-Mn. Utilisation dans le traitement organique des eaux usées. Thèse de doctorat, 2019.
- [30] Benosman .A, Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane Bentonite, Mémoire de Magistère, Université Tlemcen, 2011.

الملخص

الأعمال المنجزة في الأمثلة التي قمنا بدراستها هي عبارة عن تجارب تبين مدى امتزاز الملوثات العضوية والغير العضوية الموجودة في الماء من قبل بنتونيت الصوديوم ، بنتونيت الصوديوم المعدل، مركب بنتونيت الصوديوم والشيتوزان . مركب بنتونيت الصوديوم والشيتوزان المعدل وذلك تحت تأثير مختلف العوامل المتغيرة (درجة الحرارة التركيز الزمن درجة الحموضة...). النتائج المتحصل عليها في الأمثلة المدروسة أثبتت أن مركب بنتونيت الصوديوم والشيتوزان هو المركب الأكثر فعالية في امتزاز الملوثات العضوية والغير العضوية الموجودة في الماء.

الكلمات المفتاحية : - الماء الملوث - امتزاز - بنتونيت الصوديوم المعدل - مركب بنتونيت الصوديوم والشيتوزان .

Résumé

Les travaux réalisés dans les exemples que nous avons étudiés sont des expériences qui démontrent l'adsorption des polluants organiques et inorganiques qui se trouve dans l'eau par la bentonite sodique et la bentonite sodique modifiée. Le composite bentonite sodique - chitosane et le composite bentonite sodique- chitosane modifié et cela sous l'influence des différents paramètres (la température, le temps, la concentration et le pH). Les résultats obtenus dans tous les exemples étudiés ont prouvé que le composite bentonite sodique-chitosane est le composite le plus efficace dans l'adsorption des polluants organiques et inorganiques qui se trouvent dans l'eau.

Mots- clés: l'eau polluée, adsorption, La bentonite modifiée, Le composite bentonite sodique – chitosane-.

Abstract

The work done in this study that we have performed is experiments that demonstrate the adsorption of organic and inorganic pollutants found in water by sodium bentonite and modified sodium bentonite. The sodium bentonite - chitosan composite and the sodium bentonite - chitosan composite modified and this under the influence of various parameters (temperature, time, concentration and pH). The results obtained in all the examples studied have proven that the sodium bentonite-chitosan composite is the most efficient composite in the adsorption of organic and inorganic pollutants found in water.

Keys words: polluted water, adsorption, Modified bentonite, Sodium bentonite - chitosan composite