

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE SAIDA - Dr MOULAY TAHAR



FACULTE DES SCIENCES
Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté par :
Abdelkrim Hakem

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Thème

Etude de l'adsorption du colorant Vert Malachite (VM)

Sur une argile modifiée par Chitosane

Soutenu le 29/06/2020 devant le jury composé de :

Président	Adjdir Mehdi	MCA	Université de Saida
Encadrant	Zaoui Fatiha	MCA	Université de Saida
Examineur	Ramdani Amina	MCA	Université de Saida

Année universitaire 2019/2020

Remerciements

Tout d'abord, je voudrais remercier Allah, qui nous a aidés à accomplir
ce travail

Je tiens à exprimer toutes mes reconnaissances à mon directeur de mémoire
Dr.Zaoui Fatiha, Maître de conférences A, je la remercie vivement d'avoir
m'encadré, orienté, aidé et conseillé pour faire aboutir à ce travail. Je la remercie
très sincèrement pour la confiance qu'il m'a accordé tout au long de ce travail,
pour l'esprit scientifique, la compréhension et la disponibilité durant toute la
période de préparation de ce travail.

Mes remerciements vont également au Dr. M. Adjir maître
de conférences à l'université de SAIDA pour avoir accepté de présider
le jury de ce mémoire, ainsi que madame RAMDANI AMINA maître
de conférences à l'université de Saida qui a aimablement accepté de
siéger à ce jury.

Je suis très reconnaissant à tous mes enseignants et à mes collègues qui
m'ont aidé. Je suis encore plus redevable à tous les membres de ma
famille pour leur patience.

Enfin, je tiens à remercier tous mes amis.

Sommaire

Introduction générale	1
Référence	3
<u>Chapitre I : L'argile</u>	
I-1 Introduction	4
I-2 Conditions de détermination de tout matériau argileux	4
I-3-Les couches d'argile	5
I-4- Propriétés des minéraux argileux	6
I-4-1- Structures d'argile	6
I-4-2 - L'épaisseur de la couche	6
I-4-3-Capacité d'échange de cations (CEC)	6
I-4-4-Surface spécifique	7
I-4-5-Densité de charge de la couche	7
I-4-6-Gonflement	7
I-5-Les groupes d'argile	8
I-6-Groupe Smectite	8
I-7-Bentonite	9
I-7-1-Histoire	9
I-7-2-Origine et composite	9
I-7-3-Montmorillonit	10
I-7-4-Application de la bentonite	10
Référence	11
<u>Chapitre II : Chitosane</u>	
II-1-Introduction	13
II-1-1-Historique du chitosane CS	13
II-1-2-Définition	13
II-2-Propriétés du chitosane	13
II-2-1-Le degré de désacétylation	14
II-2-2-Propriétés physico-chimiques du chitosane	15
II-3- Production de chitosane	15
II-3-1-Déprotéinisation	15
II-3-2- Déméneralisation	15
II-3-3-Désacétylation	16
II-4-Applications du chitosane	17
Référence	18

Sommaire

<u>Chapitre III : Les colorants</u>	
II-1-Introduction	20
II-2-Classification des colorants	20
II-2-1-Classification chimique	20
II-2-2- Selon la source	21
II-2-3-Classification industrielle des colorants	21
III-3-Applications des colorants	22
II-4-Elimination de la teinture	22
III-3-Vert malachite(VM)	22
III-3-2-Type de verte malachite	23
III-3-3-Application de vert malachite	23
III-3-4-Toxicité	24
Référence	25
<u>Chapitre IV : Adsorption</u>	
IV-1-Introduction	27
IV-2-Mécanisme d'adsorption	27
IV-3-Facteurs influençant l'adsorption	27
IV-3-1-Facteur pH	27
IV-3-2- Facteur de temps de contact	27
IV-3-3-Facteur de température	28
IV-3-4-facteur de Concentration (C_0)	28
IV-4 Adsorbant	28
IV-5-Types d'adsorption	29
IV-5-1-Absorption physique	29
IV-5-2-Absorption chimique	29
IV-6-Isothermes d'adsorption	29
IV-6-1- Courbes de type C	30
IV-6-2- Courbes de type H	30
IV-6-3- Courbes de type L	31
IV-6-3- Courbes de type S	31
IV-7-Cinétique de l'adsorption	31
IV-7-1-Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre	32
IV-7-2-Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre	32
Référence	33

Sommaire

<u>Étude expérimentale</u>	
I-Matériaux et équipements	34
II-Préparation du chitosane /argile	34
II-1-Argile	34
II-2- Chitosane	35
II-2-1-Structure du chitosane	35
II-2-2-Préparation du gel de chitosane	35
III-Intercalation du chitosane sur l'argile	35
III-1-Définition	36
III-2-Protocole d'intercalation	36
IV-Vert malachite VM	36
IV-1- Caractéristiques de vert malachite	37
IV-2-Préparation de la solution standard	37
IV-3- Analyse par spectrophotomètre UV	37
V-L'étude d'adsorption	38
VI-Résultats et discussion	38
VI -1-1-Caractérisation de l'adsorbant	39
VI-1-2-Analyse chimique XRF des argiles modifiées	39
VI-1-2-Résultat de l'analyse DRX	39
VI-1-3- Analyse des spectres FTIR	40
VI-2- Cinétique d'adsorption	43
VI-3- Modèle cinétique de l'adsorption de la VM	44
VI-3-1- Pseudo Premier ordre	44
VI-3-2- Pseudo deuxième ordre	44
VI-3-2- Résultats de la modalisation cinétique	45
Référence	46
Conclusion générale	47

Liste des Figures

Chapitre I		
Fig 1	La couche tétraédrique SiO ₄	5
Fig 2	La couche octaédrique AlO ₃	5
Fig 3	Différents types d'argile	8
Fig 4	Structure de la montmorilinite	10
Chapitre II		
Fig 1	Chitosane	13
Fig 2	Sources naturelles de chitosane	14
Fig 3	Les' étapes de production du chitosane	16
Chapitre III		
Fig 1	Les formats de VM	23
Chapitre IV		
Fig 1	Courbe de type C	30
Fig 2	Courbe de type H	30
Fig 3	Courbe de type L	31
Fig 4	Courbe de type S	31
Étude expérimentale		
Fig 1	La diffraction des rayons X de l'argile	34
Fig 2	Diffractogramme des rayons X pour le chitosane	35
Fig 3	Dissolution du chitosane dans une solution d'acide acétique	35
Fig 4	Intercalation du chitosane en monocouche et multicouches	36
Fig 5	Molécule de VM	37
Fig 6	Courbe d'étalonnage de VM	38
Fig 7	Diffractogramme des rayons X du CCN et du CCT	39
Fig 8	Spectres FTIR de l'argile	40
Fig 9	Spectres FTIR du chitosane	41
Fig 10	Spectres infrarouges FTIR du CCN et CCT	42
Fig 11	Effet du temps sur l'adsorption du VM	43
Fig 12	Les modèles cinétiques d'adsorption de la pseudo-première	45
Fig 13	Le modèle cinétique de l'adsorption du pseudo deuxième ordre	45

Liste des Tableaux

<u>Chapitre I</u>		
Tableau 1	CCE de certaines argiles	7
<u>Chapitre II</u>		
Tableau 1	Propriétés physico-chimiques du chitosane	15
<u>Chapitre III</u>		
Tableau 1	Chromophores et auxochromes colorants	20
<u>Étude expérimentale</u>		
Tableau 1	Caractéristiques physico-chimiques de VM.	37
Tableau 2	Couleurs de la VM dans les plages de ph déférent	37
Tableau 3	Analyse chimique par fluorescence X pour les argiles modifiée	39
Tableau 4	bandes du spectre d'argile	40
Tableau 5	Bandes principales du spectre du chitosane	41
Tableau 6	Bandes principales du spectre argilo-chitosane modéré (CCN et CCT)	42
Tableau 7	les constantes des pseudos premier et deuxième ordres	45

ACRONYMES

Fig : Figure

nm : nanomètre

µm : micromètre

pH : potentiel hydrogène

% : Pourcentage

DRX : diffractométrie de rayons X

IR : Infrarouge

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

XRF : Fluorescence des rayons X

λ : Longueur d'onde

ppm : partie par million

CEC : Capacité d'échange de cations

CCN : Argile modifiée par chitosane/chlorure de sodium

CCT : Argile modifiée par chitosane/thiosulfate de sodium

VM : Vert de malachite

Introduction Générale

La pollution de l'eau est le résultat de presque tous les aspects des activités humaines : domestiques, industrielles et agricoles [1]. L'un des plus grands producteurs d'eaux usées est l'industrie de la teinture [2]. Une variété de colorants synthétiques se trouve dans les effluents de différentes industries, qui comprennent le textile, le cuir, le plastique, l'agroalimentaire, les cosmétiques, le papier, l'imprimerie, les produits pharmaceutiques et la fabrication de teintures [3].

Comme de nombreux colorants sont potentiellement cancérigènes et toxiques, leur rejet dans les masses d'eau constitue souvent un grave danger pour les organismes aquatiques, et leur élimination des effluents industriels a été un problème environnemental majeur [4].

Les eaux usées contenant des colorants sont difficiles à éliminer en raison de leurs propriétés inertes. Une autre difficulté rencontrée lors de l'élimination des colorants est la faible concentration de molécules de colorants dans les eaux usées. Le coût élevé de l'élimination de traces d'impuretés fait que les méthodes conventionnelles d'élimination des colorants ne sont plus adaptées à une application à grande échelle [5].

Parmi les méthodes conventionnelles d'élimination des colorants des eaux usées, citons l'adsorption, l'adsorption sur charbon actif, l'osmose inverse par coagulation et floculation, les boues activées, l'action bactérienne, l'oxydation chimique et les méthodes physiques comme la filtration sur membrane [6]. L'adsorption s'avère être l'une des technologies les plus applicables. Divers adsorbants tels que les minéraux argileux [6-8] et les biopolymères tels que le chitosane en raison de son faible coût, de sa simplicité d'utilisation et de la production relativement faible de boues [7].

Récemment, des techniques d'adsorption utilisant des composites de chitosane ont été développées pour adsorber des colorants comme alternative aux procédés conventionnels de traitement des eaux usées [8].

La préparation des matériaux en argile/polymère a attiré une grande attention en raison de leur coût de production relativement faible et de leurs propriétés mécaniques et matérielles remarquablement améliorées [9-13].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption d'un colorant cationique le vert malachite (VM) par l'argile naturelle de Maghnia sodé par NaCl et Na₂S₂O₈ modifiée par la chitosane.

Notre travail actuel se compose de deux parties:

Première partie: Etude bibliographique:

Cette partie définit les matériaux et méthodes utilisés dans cette étude et se compose de quatre chapitres:

- Le chapitre I : constitue une étude bibliographique générale sur l'argile.
- Le chapitre II : porte sur les polysaccharides (Chitosane), et leurs applications.
- Le chapitre III : traite une synthèse bibliographique sur les colorants, une description est faite sur le colorant modèle de cette étude, le vert malachite.
- Dans le chapitre IV on donne une généralité sur l'adsorption.

Deuxième partie: Etude Expérimentale:

Cette partie explique les différentes étapes de cette étude à savoir l'expérimentation et les résultats avec discussions.

Et en fin on termine par une conclusion générale.

Référence :

- [1]. F. Renault, B. Sancey, P.M. Badot, G. Crini, Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach, *Eur. Polym. J.* 45() 1337–1348.2009.
- [2]. Teofilović, Vesna, et al. "Preparation and thermal properties of chitosan/bentonite composite beads." *Hemijskaindustrija* 68.6: 653-659. 2014.
- [3]. S. Chen, J. Zhang, C. Zhang, Q. Yue, Y. Li, C. Li, *Desalination* 252.149–156. 2010
- [4]. V. Cinanni, I.A. Gough, A.J. Sciuto, *Desalination* 106 145–150.1996
- [5]. Crini, G., &Badot, P. M. .Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solution by adsorption process using batch studies: A review of recent literature.*Progress in Polymer Science*,33, 399–447. 2008
- [6].Shi, B., Li, G., Wang, D., Feng, H., & Tang, H. Removal of direct dyes by coagulation: The performance of preformed polymeric aluminiumspecies.*Journal of Hazardous Materials*, 143, 567–574.2007.
- [7]I.M. Ahmed, M.S. Gasser, *Appl. Clay Sci.* 259. 650–656.2012.
- [8]Mouzdahir, Y., Elmchaouri, A., Mahboub, R., Gil, A., &Korili, S. A. Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solution on activated clay minerals.*Desalination*, 250, 335–338.2010.
- [9] S.S. Ray, M. Okamoto, *Polymer/layered silicate nanocomposites: a reviewfrom preparation to processing*, *Prog. Polym. Sci.* 28 .1539–1641.2003.
- [10] (He, Davis, &Illum,1999 Khan, Badshah, &Airoldi, 2015; Kurmaev et al., 2002; Rhazi et al., 2002
- [11]Sakaew S, Umpuch C. Removal of Azo Dyes from Aqueous Solution by using Chitosan-coated-Montmorillonite clay. 2011; 46: 172-178
- [12]Giannakas A, Pissanou M. Chitosan/BentoniteNanocomposites for Wastewater Treatment: A Review. *SF J Nanochem Nanotechnol*.2018; 1(1): 1010
- [13] S. Pandey, S.B. Mishra, *J. Colloid Interface Sci.* 361.

Chapitre I

Argile

I-1-Introduction:

Les minéraux argileux appartiennent au phyllosilicate, qui sont des couches d'aluminosilicates hydratées dont la taille des particules est inférieure à 4 μm contenant du potassium, du magnésium, du fer et quelques autres cations sous forme d'oxydes, donnent à l'argile ses propriétés distinctives. La qualité de l'argile et ses utilisations industrielles dépendent en grande partie du type et de la proportion de minéraux argileux qu'elle contient [1].

Les minéraux argileux sont très stables dans l'environnement humide et oxydant qui prévaut à la surface de la terre ou à proximité. Ils sont produits dans la nature principalement par l'interaction des roches avec l'eau, l'oxygène, etc. par l'altération chimique, l'altération hydrothermale et d'autres processus naturels [2].

L'application des minéraux argileux dans la lutte contre la pollution a fait l'objet d'une grande attention au cours des dernières décennies. La modification de l'argile par traitement acide, calcinations, fonctionnalisation et mise en pilotes sont parmi les nombreux moyens utilisés par les chercheurs pour améliorer son utilisation au-delà de son application sous forme naturelle [3].

I-2-Conditions pour déterminer tout matériau argileux : [4].

1) Matériel naturel:

Pour être qualifié d'argile, un matériau doit être d'origine naturelle. Toute substance synthétique ne peut être appelée argile. Par exemple, les cendres volantes peuvent être à grain fin et peuvent présenter une plasticité considérable lorsqu'elles sont humides. Mais elles ne peuvent pas être qualifiées d'argile parce qu'elles sont fabriquées par l'homme.

2) A grain fin:

Il n'y a pas de limite de taille universellement acceptée pour l'argile : les sédimentologies utilisent $<4\mu\text{m}$, les pédologues utilisent $<2\mu\text{m}$, et les chimistes des colloïdes utilisent $<1\mu\text{m}$ la taille des particules.

3) Les minéraux:

L'argile est composée de minéraux. Comme les minéraux sont inorganiques, une substance composée en grande partie de matières organiques ne peut pas être qualifiée d'argile. Cela exclut la tourbe, la boue, certains sols, etc. qui contiennent de grandes quantités de matières organiques.

4) Plastique à des teneurs en eau appropriées:

Les particules d'argile sèches et non consolidées forment une masse plastique collante lorsqu'on y ajoute de l'eau. L'argile à silex et la terre à foulon n'ont pas cette propriété.

5) Durcit lorsqu'il est séché ou cuit :

L'argile plastique humide durcit lors du séchage et de la cuisson. Une fois séchée à l'air, la matière se transforme en une masse dure et cassante.

I-3-Les couches d'argile :

Chaque couche de ces silicates stratifiés est constituée de feuilles T de Si tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ et de feuilles O d'Al octaèdres $[\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}_4]$. Les feuilles T et O sont reliées par un atome d'oxygène commun [5].

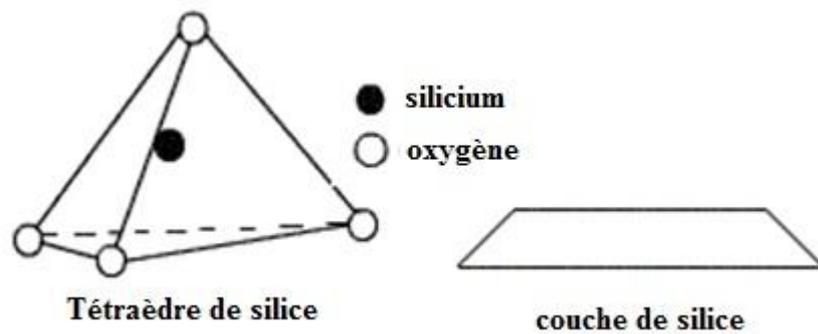


Fig 1 : Couche tétraédrique SiO_4

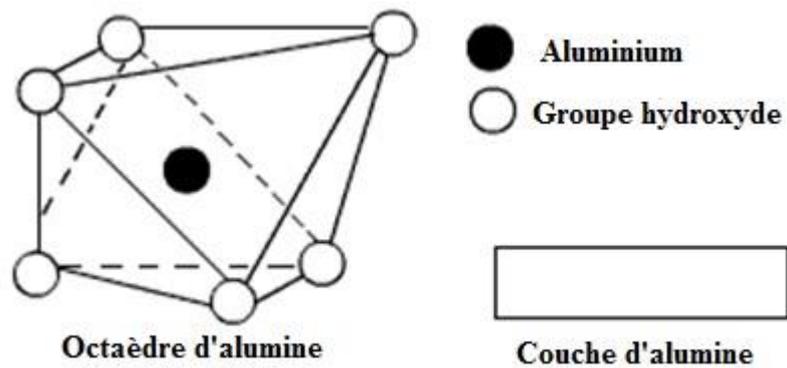


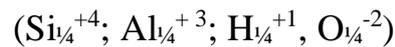
Fig 2 : Chouche octaédrique AlO_3

I-4- Propriétés de l'argile :• I-4-1- Structures d'argile:

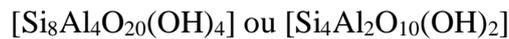
Les combinaisons possibles des feuilles T et O

✓ Modèle T O : [5]

La formule structurale chimique de la cellule unitaire est $[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$. La somme des charges formelles sur les atomes de la structure T O est égale à zéro

✓ Modèle T O T:

La structure du TOT des couches de minéraux argileux 2:1 est composée d'une feuille O (composée de cations Al^{3+} , Fe^{3+} ou Mg^{2+}), prise en sandwich entre deux feuilles Si^{4+}T . La formule chimique de la cellule unitaire est :[6].

✓ Modèle T O T O*:

Au départ c'est une structure TOT dont l'espace inter foliaire est entièrement occupé par Mg^{2+} , ce pendant les hydroxyles intercalaires des feuilles élémentaires TOT parviennent à se rencontrer latéralement pour former avec ce cation une couche octaédrique supplémentaire, donnant lieu à un assemblage de type TOTO* très stable [22].

O : couche octaédrique T : couche tétraédrique O* : couche d'hydroxyde

• I-4-2 - L'épaisseur de la couche:

✓ Minéraux à 7Å°

✓ Minéraux à 10Å°

✓ Minéraux à 14Å°

• I-4-3-Capacité d'échange de cations (CEC):

La propriété essentielle de l'argile est de se disperser au contact de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables. Les cations inter foliaires sont généralement échangeables avec des cations organiques ou minéraux, présents dans les solutions mises en contact avec l'argile [7].

$$CEC = \frac{C \cdot V}{W} \cdot F \text{ [meq/100g]}$$

- C : concentration de NH_3 (mol/l).

- W : masse de l'échantillon (mg).

- V : volume d'eau(ml).

- F : facteur de conversion.

Tableau 1 : CEC de certaines argiles

Type d'argile	CEC	
Kaollinite	3-18	meq/100g
Mika	10-40	meq/100g
Chlorite	10-40	meq/100g
Vermiculite	100-215	meq/100g
Smectite	60-150	meq/100g

- I-4-4- Surface spécifique:

La taille fine des particules d'argile leur confère une grande surface par rapport à leur volume. La surface spécifique augmente avec la diminution du diamètre. La surface des argiles est supérieure à celle des minéraux de même taille mais de forme différente.

Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe. La surface totale comprend la surface externe, entre les particules d'argile, et la surface interne, correspondant à l'espace inter polaire [8].

- I-4-5-Densité de charge de la couche:

La densité de charge des couches est la charge moyenne par unité de surface. C'est une quantité importante, car elle détermine la quantité et la disposition moléculaire des cations organiques échangeables, en particulier dans le cas de cations volumineux tels que les alkylammoniums à longue chaîne et les colorants cationiques. Ainsi, si la taille du cation organique échangeable monovalent dépasse la surface moyenne par charge dans la structure, les cations organiques échangeables doivent adopter des configurations spéciales afin de compenser les sites de charge négative du réseau [9].

- I-4-6-Gonflement : [10].

Le gonflement est l'augmentation spontanée de la distance entre les couches de particules minérales d'argile, due à l'adsorption de molécules dans l'espace entre les couches. En conséquence, la dimension c de la cellule unitaire augmente, tandis que les dimensions a et b restent constantes. On l'observe dans le spectre XRD par un décalage de la ligne d001 vers des valeurs inférieures 2θ . Le processus est régi par :

1. La densité de charge des couches minérales argileuses.
2. Le type de cation échangeable dans l'espace inter couche.
3. Le type de molécule ou d'ion adsorbant.

I-5-Les groupes d'argile :

En fonction des propriétés de l'argile mentionnées, on obtient cinq groupes d'argile de base, illustrés dans la figure 3

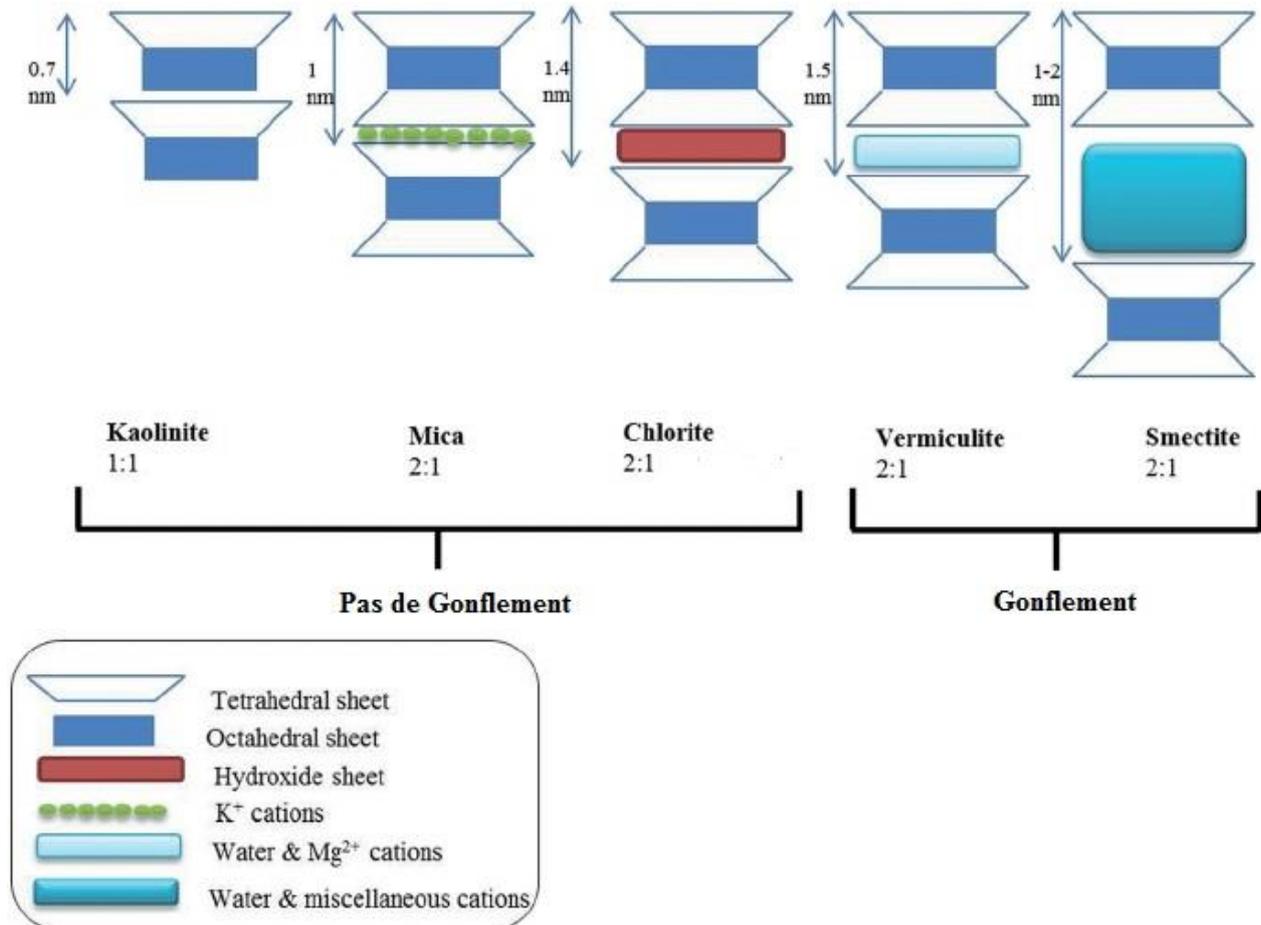


Fig 3 : Différents types d'argile [11].

I-6-Groupe Smectite :

Les smectites sont des phyllosilicates 2:1 avec une charge totale de couche (négative) comprise entre 0,2 et 0,6 par demi-unité de cellule. À l'exception de la charge de la couche et de l'hydratation des cations inter couches, leur structure est similaire à celle des autres phyllosilicates 2:1. La feuille octaédrique peut être occupée de manière dominante par des cations trivalents (smectites dioctaédriques) ou des cations divalents (smectites trioctaédriques)[23].

Les minéraux de type smectite se présentent sous forme de particules extrêmement fines de l'ordre de 0,5 nm ou moins. La smectite est plus appropriée (groupe de minéraux argileux qui comprend la montmorillonite, la saponite, la sauconite, la beidellite, la nontronite, etc.

Propriétés physiques et chimiques importantes des smectites : [13-24].

- ✓ 2:1 Couches extensibles
- ✓ Charge de couche élevée
- ✓ Grande superficie
- ✓ Capacité d'adsorption élevée
- ✓ Grande capacité de gonflement
- ✓ Haute viscosité
- ✓ Thixotropique
- ✓ Couleur : beige, vert olive, marron, gris, blanc
- ✓ Degré élevé de désordre dans l'empilement des couches
- ✓ Charge de couche modérée
- ✓ Une grande capacité d'échange cationique peu dépendante du pH ambiant
- ✓ Faible capacité d'échange d'anions
- ✓ la propension à intercaler des substances étrangères, y compris des composés organiques et des macromolécules,
- ✓ Capacité de certains membres (par exemple, les formes échangées de Li^+ et de Na^+) à présenter un gonflement inter couche à étendu dans l'eau

I-7-Bentonite :I-7-1-Histoire :

La bentonite a été découverte en 1888 à Fort Benton, dans la région de Roche-Greek, dans le Wyoming (États-Unis d'Amérique). Le nom de Bentonite lui a été donné par Knghit qui a déjà publié une étude très complète [14].

Les synonymes et noms commerciaux utilisés pour désigner la bentonite sont notamment [15].

Albapel Premium USP 4444

Magma de bentonite

Bentopharm

CI77004

minéral Montmorillonite

Volclay Bentonite

I-7-2-Origine et composite :

La transformation des cendres en bentonite n'a apparemment lieu que dans l'eau (certainement de l'eau de mer, probablement des lacs alcalins, et éventuellement d'autres eaux douces) pendant ou après le dépôt.

La bentonite est une roche d'origine volcanique ou un matériau industriel à base d'argile. Il s'agit donc d'un mélange de minéraux. La formule moléculaire ne peut être donnée, elle contient une forte teneur en argile gonflée. Principalement composée de montmorillonite, elle appartient à un groupe de smectites [16]. Elle contient une large gamme d'oxydes : SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Fe_2O_3 , Na_2O et K_2O [17].

En plus de la montmorillonite, la bentonite peut également contenir du feldspath, la biotite, la kaolinite, l'illite, la cristobalite, pyroxène, zircon et quartz cristallin [18].

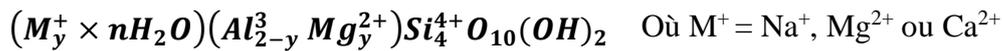
La bentonite est cassante, douce et lisse au toucher, dont la couleur dépend des composés minéraux et des impuretés (matière organique et oxydes métalliques) qui lui sont étroitement liés. Elle est blanche, grise ou légèrement jaune. Elle se caractérise par une forte adsorption, un échange d'ions et un gonflement [19].

C'est une argile dotée d'un pouvoir gonflant au contact de l'eau (5 à 30 fois son volume initial)

I-7-3-Montmorillonite :

La montmorillonite est constituée de feuilles composées de deux couches de silicium tétraédrique et d'une couche centrale d'aluminium octaédrique. Elles sont disposées de telle manière que les atomes d'oxygène des sommets de chaque tétraèdre de silicium et des molécules d'hydroxyle de la couche octaédrique se trouvent dans le même plan.

La formule moléculaire de la montmorillonite est généralement donnée comme suit [20].



Les sommets du tétraèdre sont formés par quatre atomes d'oxygène liés à l'atome de silicium central ainsi qu'aux atomes d'oxygène de l'octaèdre par des liaisons covalentes. Les octaèdres, quant à eux, ont leurs sommets occupés par quatre atomes d'oxygène et deux hydroxyles de la couche octaédrique placés directement sous les cavités hexagonales du réseau d'oxygène de la couche tétraédrique [21].

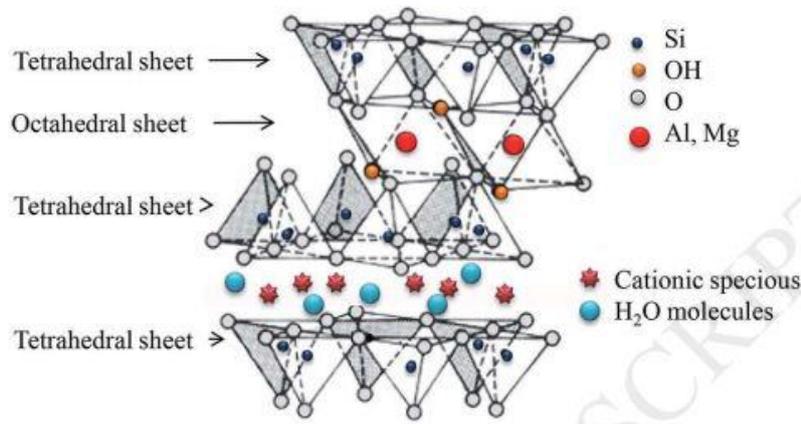


Fig 4 : structure de la montmorillonite [11].

I-7-4-Application de la bentonite :

- ✓ Produits pharmaceutiques : la bentonite de sodium est utilisée comme liant dans la fabrication de certaines pilules et la bentonite blanche sont préférées.
- ✓ Les bentonites peuvent absorber jusqu'à 100 % de leur poids sec d'eau et jusqu'à environ 80 % de leur poids d'huile en raison de leurs caractéristiques spécifiques.
- ✓ La bentonite de sodium de très fine taille est utilisée comme support de l'ingrédient, par exemple un désodorisant anti-moustique.
- ✓ Les bentonites sont utilisées comme un catalyseur de réactions et de nombreuses synthèses de laboratoire.
- ✓ Parfois, la bentonite est ajoutée dans un faible pourcentage (1 à 2 %) aux matériaux de construction pour améliorer leurs propriétés physiques, comme la céramique et le béton.

Référence:

- [1] family Bailey, S.W. Reviews in mineralogy. Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas), vol. 19. Mineralogical Society of America, Washington DC. 1988.
- [2] Patterson SH & Murray HH (1983) Clays. In: Lefond SI ed. Industrial minerals and rocks, 5th ed. New York, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, pp 585–651.
- [3] A.S.K. Kumar, R. Ramachandran, S. Kalidhasan, V. Rajesh, N. Rajesh, Potential application of dodecylamine modified sodium montmorillonite as an effective adsorbent for hexavalent chromium, Chem. Eng. J. 211 (2012) 396–405.
- [4] Schoonheydt, R. A., Johnston, C. T., & Bergaya, F. Clay minerals and their surfaces. Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals, 1–21. 2018
- [5] Johnston, C.T.,. Probing the nanoscale architecture of clay minerals. Clay Miner. 45, 245–279. 2010
- [6] Brigatti, M.F., Galan, E., Theng, B.K.G. Chapter 2 Structure and mineralogy of clay minerals. In: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), Developments in Clay Science. Elsevier. 2013
- [7] O. Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles; synthèse et caractérisation, thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 2003.
- [8] E. Eslinger, D. Peaver, Clay minerals for petroleum geologist and engineers, Short course Notes N° 22. Society Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA, (1988).
- [9] Laird, D.A., Scott, A.D., Fenton, T.E. Evaluation of the alkylammonium method of determining layer charge. Clays Clay Miner. 37, 41–46., 1989.
- [10] Schoonheydt, R. A., Johnston, C. T., & Bergaya, F. . *Clay minerals and their surfaces. Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals, 1–21.* 2018
- [11] H. Ali, E. Khan, Environmental chemistry in the twenty-first century, Environmental Chemistry Letters, 15 (2017) 329-346.
- [12] World Health Organization Geneva, 2005 BENTONITE, KAOLIN, AND SELECTED CLAY MINERALS p 9
- [13] Murray, H. H. *Chapter 6 Bentonite Applications. Applied Clay Mineralogy - Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays, 111–130.* 2006
- [14] J. Fréchet., Science 263, 1710, (1994)
- [15] CIREP . Final report [by the Cosmetic Ingredient Review Panel] on the safety of aluminium silicate, calcium silicate, magnesium aluminium silicate, magnesium silicate, magnesium trisilicate, sodium magnesium silicate, zirconium silicate, attapulgite, bentonite, Fuller's earth, hectorite, kaolin, lithium magnesium silicate, lithium magnesium sodium silicate, montmorillonite, pyrophyllite, and zeolite. Int J Toxicol, 22(Suppl 1): 37–122. 2003.
- [16] Parker SP ed. McGraw-Hill encyclopedia of the geological sciences, 2nd ed. New York, McGraw-Hill, pp 32–33, 69–72, 400–401. 1988

- [17] Holzer et al., 2010; Li, Yue, Sun, Su, & Gao, 2010.
- [18] Parkes WR Occupational lung disorders. London, Butterworths, pp 310–318.1982.
- [19] Brindley GW & Brown G ed. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. London, Mineralogical Society, 495 pp (Monograph No. 5)1980.
- [20] Kanouri R. Labide A. Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia 1.Mukherjee S.
- [21]U. Hofmann, K. Endell, D. Wilm,. Zeolit. Krist. 861, 340.,1933.
- [22] Djoudi A. Krim NEDJAH A.RAOUF Stabilisation des sols gonflants p15.2015.
- [23] Brigatti, M. F., Galan, E., &Theng, B. K. G.. Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals. Handbook of Clay Science, 19–86(2006)
- [24]Bergaya, F., &Lagaly, G. Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. Handbook of Clay Science, 1–18. (2006)

Chapitre II

Chitosane

II-1-Introduction :

II-1-1-Historique du chitosane CS :

L'histoire de la CS a commencé lorsque Rouget Charles, en 1859, a discuté de la forme désacétylée de la CS. Différents chercheurs ont discuté de la nécessité de comprendre et d'étudier ces matériaux, depuis une meilleure production, des méthodes de purification, jusqu'aux modifications de la structure de base et ses applications. La CS a été considérée comme une source de matière bioactive potentielle, mais elle présente également plusieurs limites pour être utilisée dans un système biologique, notamment sa faible solubilité dans des conditions physiologiques. Pour surmonter ces limites, les chercheurs se sont donc concentrés sur la dérivation de la CS par des modifications chimiques et sur l'hydrolyse partielle de la CS par des actions enzymatiques, car elle contient divers groupes fonctionnels réactifs. Certains chercheurs ont signalé que les modifications chimiques des structures des CS entraînent une augmentation de la solubilité dans l'eau et dans les solvants organiques, et que les CS partiellement hydrolysées par des méthodes enzymatiques présentent des propriétés significatives améliorées [1].

II-1-2-Définition :

Le chitosane est le biopolymère le plus abondant après la cellulose. Il est utilisé depuis environ trois décennies dans les processus de purification de l'eau. C'est le produit dés acétylé de la chitine, c'est un polysaccharide naturel présent dans le crabe, les crevettes, le homard, les méduses de corail, etc[2].

La nature cationique du chitosane est assez particulière, car la majorité des polysaccharides sont généralement neutres ou chargés négativement dans un environnement acide. Cette propriété lui permet de former des complexes électrostatiques ou des structures multicouches [3].

Le chitosane est un polysaccharide copolymère linéaire biocompatible, biodégradable et non toxique, constitué de $\beta(1-4)$ -amino-2-désoxy-D-glucose (D-glucosamine) et de 2-acétamido-2-désoxy-D-glucose (N-acétyl-D-glucosamine) et a la même structure que la cellulose (composée de 1 à 4 unités D-glucose liées) [4]. Le chitosane est le dérivé N-désacétylé de la chitine, bien que cette N-désacétylation ne soit jamais complète, qui possède un certain nombre de groupes amino exposés, ce qui en fait un polysaccharide polycationique. Selon avec d'autres polymères synthétiques ou naturels chargés négativement[3]. sur la quantité/étendue de désacétylation, on trouve différents grades de chitosane. En raison de sa propriété gélifiante, il a été utilisé dans la conception de systèmes d'administration de médicaments [4].

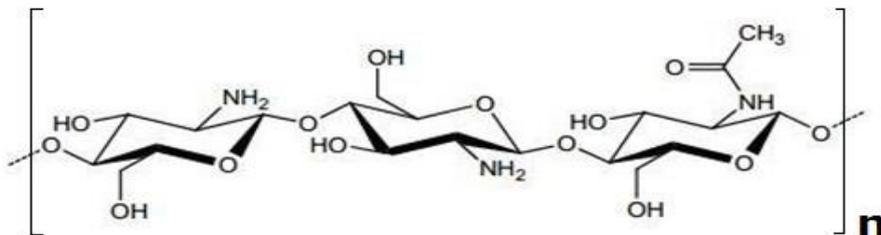


Fig 1 : Chitosane



Fig 2 : Sources naturelles de chitosane

Le chitosane est l'un des biomatériaux les plus utilisés pour le développement de pansements, d'échafaudages d'ingénierie tissulaire et de vecteurs de médicaments, en raison de ses propriétés muco-adhésives, hémostatiques et de cicatrisation des plaies. La polyvalence du chitosane réside dans sa réactivité chimique, qui permet le développement d'une large gamme de dérivés du chitosane aux propriétés physiques, chimiques et biologiques variées. En bref, le chitosane est actuellement envisagé pour diverses applications biomédicales en raison de son excellente biocompatibilité, biodégradabilité et bio-activités [5]

II-2-Propriétés du chitosane :

- II-2-1- Degré de désacétylation:

Le degré de désacétylation (DD) a souvent été cité comme un paramètre important qui détermine de nombreuses propriétés physico-chimiques et biologiques du chitosane telles que la cristallinité, l'hydrophilie, la dégradation et la réponse cellulaire. Le degré de désacétylation du chitosane est généralement contrôlé par le traitement du polymère natif avec un alcaliet en augmentant le temps et la température pour obtenir le plus haut degré de désacétylation (>90) des matériaux [6]. %

$$DD= 100 - DA$$

DA : le degré d'acétylation est le nombre de N-acétyle

II-2-2- Propriétés physico-chimiques du chitosane :

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques du chitosane

Paramètres	Description	Instrument
Aspect (poudre ou paillettes) Taille des particules	Blanc ou jaune Moins de 30 µm Moins de 5	Estimation de la forme externe Microscopie optique
Viscosité (solution à 1 %/acide	cps	Viscosité intrinsèque
Densité	entre 1,35 et 1,40 g/cm ³	Densitomètre HPLC
Poids moléculaire	50.000 à 2.00.000 Da.	pH-mètre
pH	6,5 à 7,5	Analyse gravimétrique
Teneur en humidité	Plus de 10	Analyse gravimétrique
Valeur des cendres	Plus de 2	
Matière insoluble dans l'eau	0.5 %	(test FTIR)
Degré de désacétylation	66 % à 99,8	
Métal lourd (Pb)	Moins de 10 ppm	
Métal lourd (As) Teneur en protéines	Moins de 10 ppm	La méthode Kjeldal
Perte au séchage	Moins de 0,3	
Température de transition vitreuse	Moins de 10 203°C	

II-3- Production de chitosane :

- II-3-1-Déprotéinisation:

L'étape de déprotéinisation est difficile en raison de la perturbation des liaisons chimiques entre la chitine et les protéines. Cette étape est réalisée de manière hétérogène en utilisant des produits chimiques qui dépolymérisent également le biopolymère. L'élimination complète des protéines est particulièrement importante pour les applications biomédicales, car un pourcentage de la population humaine est allergique aux mollusques et crustacés, le principal coupable étant le composant protéique. comme mentionné dans la figure 2

Les méthodes chimiques ont été la première approche utilisée pour la déprotéinisation. Un large éventail de produits chimiques ont été testés comme réactifs de déprotéinisation, notamment NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, KOH, K₂CO₃, Ca(OH)₂, Na₂SO₃, NaHSO₃, CaHSO₃ et Na₃PO₄[7].

- II-3-2-Déminéralisation:

La déminéralisation consiste à éliminer les minéraux, principalement le carbonate de calcium. La déminéralisation est généralement effectuée par un traitement acide utilisant HCl, HNO₃, H₂SO₄, CH₃COOH et HCOOH [8-9].

- II-3-3-Désacétylation:

La désacétylation est le processus de conversion de la chitine en chitosane par élimination du groupe acétyl. Il existe plusieurs facteurs critiques qui affectent l'étendue de la désacétylation, notamment la température et la durée de la désacétylation, la concentration en alcali, les traitements préalables appliqués à l'isolement de la chitine, l'atmosphère (air ou azote), le rapport entre la chitine et la solution alcaline, la densité de la chitine et la taille des particules [10].

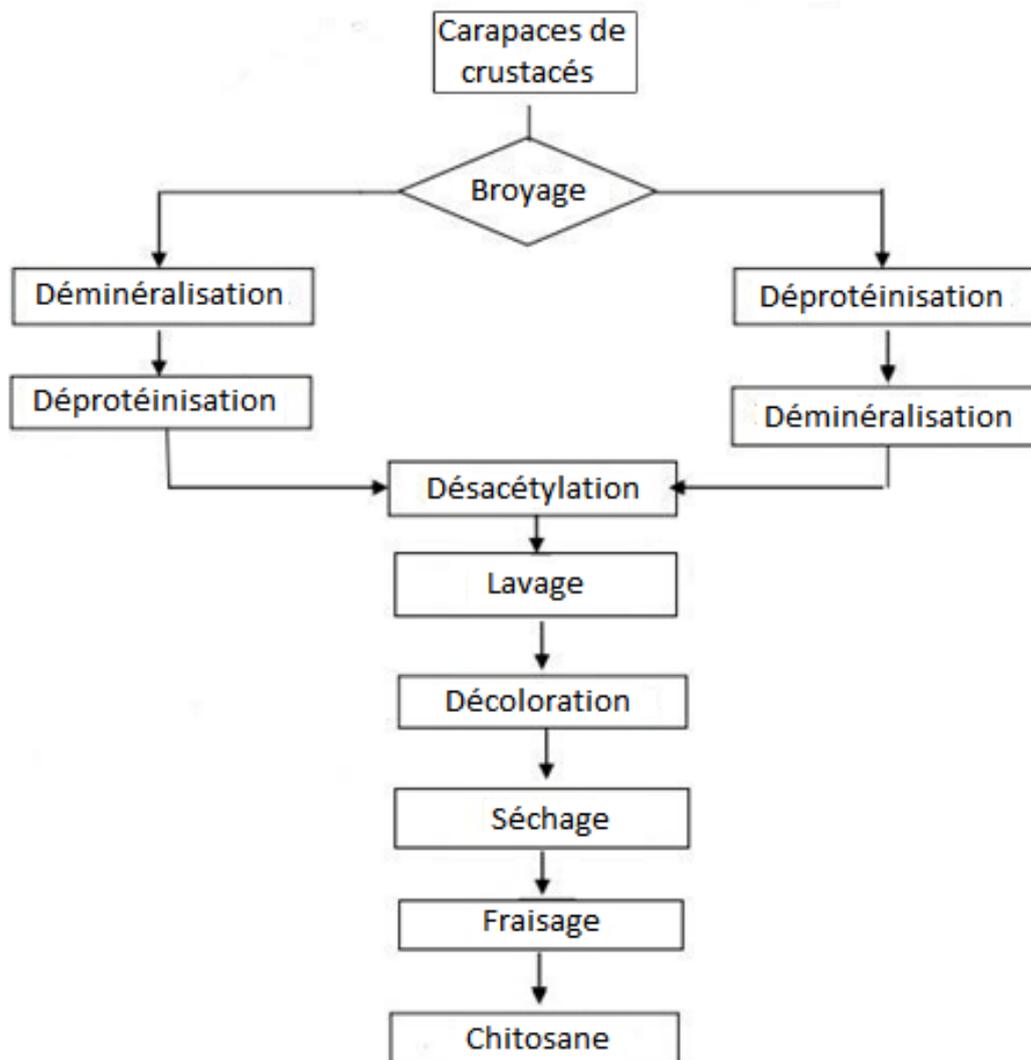


Fig 3 : Les étapes de la production du chitosane

II-4-Applications du chitosane :

- ✓ Le chitosane peut se lier sélectivement aux matières désirées telles que le cholestérol, les graisses, les ions métalliques, les protéines et les cellules tumorales[11].
- ✓ Effets antifongiques [12]
- ✓ Accélération de la cicatrisation des plaies [13] [14]
- ✓ Stimulation du système immunitaire [15] [16].
- ✓ Et l'accélération de la germination des plantes [17].
- ✓ Ingrédients alimentaires et cosmétiques [18].
- ✓ Matériaux pharmaceutiques et biomédecine [19-21].

Référence :

- [1] Chen, Y.L. Preparation and Characterization of Water Soluble Chitosan Gel for Skin Hydration. Mph Thesis, University Sains Malaysia, pp: 1-181, 2008.
- [02] L.Y. Zhou, Z. Wang, Liu, Q. Huang, Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg(II), Cu(II) and Ni(II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres, *J. Hazard. Mater.* 161 995–1002, 2009.
- [3] Venkatesan, J.; Kim, S.K. Chitosan composites for bone tissue engineering—An overview. *Mar. Drugs*, 8 2252–2266, 2010.
- [4] T. W. Wong, L.W.Chan, S. B. Kho, and P.W. SiaHeng, “Design of controlled-release solid dosage forms of alginate and chitosan using microwave,” *Journal of Controlled Release*, vol. 84, no. 3, pp. 99–114, 2002.
- [5] Cui Z, S Nair L. Chitosan: a versatile biomedical polymer. *Recent Patents on Biomedical Engineering*; 3(3):129-137, 2010.
- [6] Younes, I., & Rinaudo, M. (). Chitin and Chitosan Preparation from Marine Sources. Structure, Properties and Applications. *Marine Drugs*, 13(3), 1133–1174.
- [7] No, H.K.; Hur, E.Y. Control of foam formation by antifoam during demineralization of crustacean shell in preparation of chitin. *J. Agric. Food. Chem.* 1998, 46, 3844–3846, 2015.
- [8] Percot, A.; Viton, C.; Domard, A. Characterization of shrimp shell deproteinization. *Bio macromolecules*, 1380–1385, 2003
- [9] Sanford, P.A., 1989. Chitosan: Commercial uses and potential applications. In: G. Skjak, T. Anthonsen and P. Sanford, eds. *Chitin and Chitosan - sources, Chemistry, Biochemistry, Physical Properties and Applications*, Elsevier: London, UK, pp: 51-69.
- [10] Senstand, C. and B. Mattiasson. *Biotech. Bioeng.*, 34:387-393, 1989.
- [11]. Allan, C. R. and L. A. Hadwiger. *Exp. Mycol.*, 3(3):285-287, 1979.
- [12]. Balassa, L. L. and J. F. Prudden. *MIT Sea Grant Rep. MITSG*, 78-7, *Proc. Int. Conf. Chitin/Chitosan*, 1st PB 285 640, pp. 296-305, 1978.
- [13]. Malette, W. G. Jr., H. J. Quigley and E. D. Adiches. In *Chitin in Nature and Technology*, R. Muzzarelli, C. Jeuniaux and G. W. GooDay, eds., New York: Plenum Press, pp. 435-442, 1986.
- [14] Suzuki, K., Y. Ogawa, K. Hashimoto, S. Suzuki and M. Suzuki. *Microbiol. Immunol.*, 28:903-912, 1984.
- [15] Eida, T. and H. Hidaka. *Jpn. Fudo Saiensu*, 27(12):56-63, 1988.
- [16] Yano, S. and T. Tsugita. "Chitosan-Containing Seed Coatings for Yield Enhancement," *Jpn. Kokai Tokyo Koho JP* 63,139,102, 1988.
- [17] P.J. Chien, F. Sheu, F.H. Yang, Effects of edible chitosan coating on quality and shell life of sliced mango fruit, *J. Food Eng.* 78 () 225–229, 2007.

- [18] M.N.V. Ravi Kumar, A review of chitin and chitosan applications, *React. Funct.Polym.* 46. 1–27, 2000.
- [19] C. Du, J. Jin, Y. Li, X. Kong, K. Wei, J. Yao, Novel silk fibroin/hydroxyapatite composite films; structure and properties, *Mater. Sci. Eng.* 29 .62–68,2009.
- [20] D.J Macquarrie, Modified mesoporous materials as acid and base catalysis, Nano porous, *Materials: Science and Engineering*, in: G.Q. Lu (Ed.), 2005.
- [21] H.Q. Mao, K. Roy, V.L. Troung-Le, K.A. Janes, K.Y. Lin, W. Yan, J.T. Augustand, K.W. Leong, Chitosan-DNA nanoparticles as gene carriers: synthesis, characterization and transfection efficiency, *J. Control Release* 70 () 399–421,2001.

Chapitre III

Les colorants

III-1-Introduction :

Un colorant est un produit capable de teindre une substance de manière durable. Il a la propriété de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750nm), en lumière colorée [1].

Colorants chromophores :

Un chromophore est un arrangement de doubles liaisons conjuguées (alternées) fournissant une conjugaison d'électrons qui peuvent absorber le rayonnement dans la partie visible du spectre électromagnétique. Chaque chromophore comprend une chaîne d'un ou plusieurs groupes méthane (-CH=). Les atomes accepteurs et donateurs d'électrons (généralement de l'azote ou de l'oxygène) sont présents aux extrémités de la chaîne dans tous les composés colorés, à l'exception de certains polyènes et des grands hydrocarbures aromatiques. Les groupes aza ou indamine (- N =) peuvent remplacer les méthines, et dans certains colorants, le chromophore contient également des ponts oxygène (- O -) ou soufre (- S-). Dans presque tous les colorants [2].

Colorants auxochromes :

La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupe chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. D'autres groupes d'atomes chromogènes peuvent intensifier ou changer la couleur en raison du chromophore, ils sont appelés groupes auxochromiques comme le montre le tableau 1 [3].

Tableau 1 : Chromophores et colorants auxochromes [3].

Groupes de chromophores	Groupes auxochromes
- Azo(-N=N-)	- Amino (-NH ₂)
- Nitroso(-NO ou -N-OH)	- Méthylamino (-NHCH ₃)
- Carbonyl (=C=O)	- Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
- Vinyle(-C=C-)	- Hydroxyle (-HO)
- Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	- Alkoxy (-OR)
- Soufre (>C=S)	- Groupes de donateurs d'électrons

III-2-Classification des colorants :

III-2-1Classification chimique : [4].

La classification chimique des colorants dépend de leur composition chimique ; chaque type de couleur a une fonction chimique qui lui est propre, et c'est ainsi que nous obtenons ces types de colorants :

-
- | | |
|-------------------------------|------------------------------------|
| ✓ Colorants nitroso | ✓ Colorants xanthènes |
| ✓ Colorants indophénoliques | ✓ Colorants anthraquinoniques |
| ✓ Colorants azoïques | ✓ Colorants d'acridine |
| ✓ Colorants oxaziniques | ✓ Colorants indigoïdes |
| ✓ Colorants thiaziniques | ✓ Colorants de laquinoléine |
| ✓ Colorants stilbènes | ✓ Colorants phtalocyanines |
| ✓ Colorants ausoufre | ✓ Colorants à base deméthine |
| ✓ Colorants caroténoïdes | ✓ Colorantes organiques naturelles |
| ✓ Colorants lactones | ✓ Colorants thiazole |
| ✓ Colorants dediphénylméthane | ✓ Colorants bases d'oxydation |
| ✓ Colorants aminocétones | ✓ Colorants à l'indamine |
| ✓ Colorants detriarylméthane | ✓ Colorant inorganique mat |
| ✓ Colorants d'hydroxy-cétone | |
-

III-2-2- Selon la source :

- Colorants naturels:

Le mot "colorant naturel" couvre tous les colorants dérivés de sources naturelles comme les plantes, les animaux et les minéraux. Les colorants naturels sont pour la plupart non substantifs et doivent être appliqués sur les textiles à l'aide de mordants, généralement un sel métallique, ayant une affinité à la fois pour la matière colorante et la fibre [5].

- Colorants synthétiques:

Les colorants synthétiques sont largement utilisés dans un large éventail d'industries, dont les industries de transformation du textile sont les principales consommatrices [6].

Dès 1856, Perkin a été le pionnier de la production d'une teinture organique artificielle, le mauve. Le premier colorant organique synthétique a été produit en 1871

Lorsque Woulfe préparait l'acide picrique en traitant le colorant naturel, l'indigo, avec de l'acide nitrique. Depuis lors, plusieurs nouveaux colorants chimiques ont été ajoutés à l'acide picrique. la liste des colorants ne cesse de s'allonger [7].

III-2-3-Classification industrielle des colorants : [8].

La majorité des colorants étant consommés par l'industrie textile. Ainsi, à ce niveau, une classification peut être faite en fonction de leurs performances dans les processus de teinture. À l'échelle mondiale, environ 60 % des colorants sont basés sur des colorants azoïques qui sont consommés dans le processus de finissage textile. Les principales classes de colorants utilisés dans l'ennoblissement des textiles sont indiquées ici. Les principales classes de colorants et les substrats :

- ✓ Colorants protéiques pour textiles
- ✓ Colorants textiles à base de cellulose
- ✓ Colorants textiles synthétiques

III-3-Applications des colorants :

- ✓ Teinture du cuir et des fourrures;
- ✓ Teinture du papier et du parchemin;
- ✓ Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des plastiques;
- ✓ Colorants pour toutes les techniques de peinture;
- ✓ Préparation des couleurs à la chaux pour la pré coloration et le plâtrage des bâtiments;
- ✓ Colorants pour l'impression de papiers peints;
- ✓ Préparation des encres.
- ✓ Colorant alimentaire.
- ✓ Colorants à usage médical et cosmétique.

III-4-Elimination de la teinture :

De nombreuses industries telles que le textile, le papier, les aliments pour animaux, les cosmétiques et le cuir, entre autres, utilisent des colorants pour colorer leurs produits, et produisent donc de grandes quantités d'eaux usées contenant ce polluant organique [9].

Lors des processus de fabrication, 10 à 60 % des colorants perdent de grandes quantités d'eaux usées colorées [10]. La présence d'eaux contenant des colorants peut nuire à l'environnement aquatique en empêchant la pénétration de la lumière et en réduisant le taux de photosynthèse de la flore aquatique [11]. En outre, la plupart des colorants peuvent provoquer des irritations cutanées, des allergies, des dermatites, et peuvent également induire des cancers et des mutations cellulaires [12]. Les colorants sont des composés organiques caractérisés par des complexes aromatiques les structures moléculaires qui peuvent donner une couleur vive et ferme à d'autres matériaux. Les colorants sont stables et difficiles à biodégrader en raison de leurs structures [13]. À cet égard, les effluents contenant des colorants doivent être traités avant d'être rejetés dans l'environnement [14].

III-5-Vert malachite (VM) :

Le vert malachite est un colorant cationique soluble dans l'eau qui se présente sous la forme d'une poudre cristalline verte et qui appartient à la catégorie des triphénylméthanes [15-16]. Sa décomposition peut se produire dans l'air et à la lumière en raison de l'oxydation en une diarylcétone [18].

Les noms communs de VM sont :

(CI) Vert de base 42000	Vertastra malachite
Vert acrylique brillant,	Vertbenzal, vertChine
Vert aniline	Vertbenzaldéhyde
Vert malachite d'Aizen	

III-5-2-Type de vert malachite :

Il est disponible en trois formats différents :

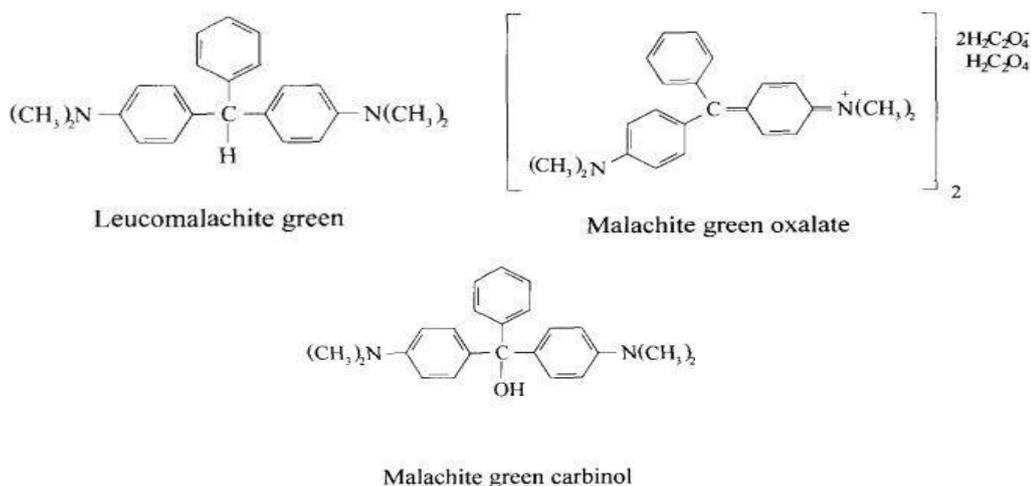


Fig1 : Les formats de VM

III-5-3-Application :

- ✓ Le VM a été la rgement utilisée pour prévenir la prolifération des champignons omycètes sur les poissons et les œufs de poisson, à la fois comme thérapie post- infection et comme prophylaxie [19].
- ✓ Le VM a également été utilisée avec succès contre l'infection par les helminthes, comme le dactylogyrusvastator dans le Cyprinuscarpio [20].
- ✓ il est également utilisé comme colorant alimentaire et additif alimentaire,
- ✓ ainsi qu'une teinture dans les industries de la soie, de la laine, du jute, du cuir, du coton, du papier et de l'acrylique
- ✓ Le vert malachite est utilisé pour la teinture directe de la soie, de la laine, du jute et du cuir, et comme colorant biologique [21].
- ✓ désinfectant médical [22].
- ✓ Indicateur de pH coloré en chimie [23].

III-5-4-Toxicité : [11].

- ✓ Le vert malachite a des effets néfastes sur le foie, les branchies, les reins, l'intestin, les gonades et les cellules gonadotropes de l'hypophyse.
- ✓ Dommages au système nerveux, au cerveau et au foie en cas d'ingestion
- ✓ Inflige des lésions sur la peau, les yeux, les poumons et les os
- ✓ Elle provoque une congestion sinusoidale et une nécrose focale du foie.
- ✓ Il endommage les mitochondries et provoque également des altérations nucléaires
- ✓ Le contact avec la malachite verte provoque une irritation des yeux accompagnée de rougeurs et de douleurs [24].
- ✓ Le vert malachite a été signalé comme étant nocif pour les yeux des lapins et des humains [25].
- ✓ Sa consommation orale est toxique, dangereuse et cancérigène en raison de la présence d'azote
Le contact de la verte malachite avec la peau provoque une irritation accompagnée de rougeurs et de douleurs [26].

Référence :

- [1] Bentahar, Y. Caractérisation Physico-Chimique Des Argiles Marocaines: Application à L'adsorption De L'arsenic Et Des Colorants Cationiques En Solution Aqueuse (Doctoral Dissertation, Côte D'azur), 2016.
- [2] Kiernan, J. Classification and naming of dyes, stains and fluorochromes. *Biotechnic & Histochemistry*, 76(5-6), 261–278, 2001.
- [3] Christie, R. *Colour Chemistry*. Royal Society Of Chemistry, 2014.
- [4] JA Kiernan Classification and naming of dyes, stains and • uorochromes p263
- [5] A.K. Samanta, P. Agarwal, Application of natural dyes on textiles, (2009)
- [6] H. Keharia, D. Madamwar, Bioremediation concepts for treatment of dye containing wastewater: a review, 2003.
- [7]. N. Mathur, P. Bhatnagar, P. Bakre, *Applied Ecology and Environmental Research* 4:111–118, 2006.
- [8] *Textile dyes and their application* p 2-10
- [9]. Alencar WS, Lima EC, Royer B et al Application of aqai stalks as biosorbents for the removal of the dye Procion Blue MX-R from aqueous solution. *Sep Sci Technol* 47:513–526, 2012.
- [10]. Hessel C, Allegre C, Maisseu M, Charbit F, Moulin P .Guidelines and legislation for dye house effluents. *J Environ Manage* 83:171–180, 2007
- [11]. Cardoso NF, Lima EC, Royer B et al Comparison of *Spirulina platensis* microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents. *J Hazard Mater* 241–242:146–153, 2012.
- [12]. Carneiro PA, Umbuzeiro GA, Oliveira DP, Zanoni MVB Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dye house effluent bearing disperse dyes. *J Hazard Mater* 174(1–3):694–699, 2010.
- [14]. Prola LDT, Acayanka E, Lima EC et al. Comparison of *Jatropha curcas* shells in natural form and treated by non-thermal plasma as biosorbents for removal of Reactive Red 120 textile dye from aqueous solution. *Ind Crop Prod* 46:328–340, 2013.
- [15]. Machado FM, Bergmann CP, Fernandes THM et al. Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. *J Hazard Mater* 192:1122–1131, 2011.
- [16] Elferink JGR, Booij HL. The action of some triphenylmethane dyes on yeast and erythrocyte membranes. *Arzneimittelforschung* 25: 1248-52, 1975.
- [17] Bradley W. () Triarylmethane dyes. Royal Institute of Chemistry Lectures, Monographs and Reports, Part 5, 6 & 7, 1958.

- [18] Nelson NC. () A review of the literature on the use of malachite green in fisheries. National Technical Information Service, U .S. Department of Commerce PB-235450, 1974.
- [19] Alderman, D.J.,). Malachite green: a review. *J. Fish Dis.* 8, 289–298, 1985.
- [20] Alderman, D.J. Malachite green: a review. *J. Fish Dis.* 8, 289–298. Alderman, D.J., 1985. Malachite green: a review. *J. Fish Dis.* 8, 289–298. Molnar, K., 1995. Effect of exposure to malachite green solution on common carp fry with *Dactylogyrus vastator* infection *Acta. Vet. Hung.* 43 (2–3), 277–286, 1985.
- [21] Merck & Co., Inc. Budavari S, ed. *Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals.* 11th ed. Rahway, NJ: Merck & Co..894, 1989.
- [22] S.P. Raghuvanshi, R. Singh, C.P. Kaushik, *Appl. Ecol. Environ. Res.* 35, 2004. [23].P.T. Hang, G.W.Brindley, Methylene blue adsorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities, *Clays, Clay, Miner*, 18,p. 203-212, 1970.
- [24] Gerundo, N., Alderman, D.J., Clifton-Hadely, R.S., Feist, S.W.,. Pathological effects of repeated doses of malachite green: a preliminary study. *J. Fish Dis.* 14, 521–532, 1991.
- [25] Grant WM. *Toxicology of the Eye*, 2nd ed. Springfield: Charles C Thomas, 430-3 , 1974
- [26] G. Crini, H.N. Peindy, F. Gimbert, C. Robert, *Separ. Purif. Technol.* 53 () 97–110 ,2007.

Chapitre IV

Adsorption

IV-1-Introduction :

L'adsorption est un phénomène superficiel qui représente la capacité de certains solides à éliminer les polluants organiques et colorés des solutions contenant des colorants il y a plus d'un siècle, mais les principes chimiques qui sous-tendent ces phénomènes n'étaient pas bien compris avant le début du XXe siècle. Ils fonctionnent dans la plupart des systèmes physiques, biologiques et chimiques naturels, et ont un grand nombre d'applications industrielles. [1-2].

L'adsorption est un processus qui se produit lorsqu'un soluté liquide s'accumule à la surface d'un solide ou d'un liquide (adsorbant) en raison de l'énergie de surface, formant un film moléculaire ou atomique (l'adsorbat). Ce processus implique une série de phénomènes qui peuvent modifier la répartition du soluté entre les phases constitutives et dans les interfaces. Le processus s'accompagne d'une séparation du soluté d'une phase à l'autre suite à son accumulation à la surface de cette dernière [1].

IV-2-Mécanisme d'adsorption :

L'adsorption est due au fait que les particules de surface de l'adsorbant ne se trouvent pas dans le même environnement que les particules à l'intérieur de la masse. À l'intérieur de l'adsorbant, toutes les forces agissant entre les particules sont mutuellement équilibrées, mais à la surface, les particules ne sont pas entourées de tous côtés par des atomes ou des molécules de leur genre, et elles possèdent donc des forces d'attraction déséquilibrées ou résiduelles. Les molécules à la surface ont une énergie plus élevée que celles de la masse. Cette énergie supplémentaire par unité de surface est appelée énergie de surface. Les forces d'attraction résiduelles de l'adsorbant sont responsables de l'attraction des particules d'adsorbat à sa surface. L'étendue de l'adsorption augmente avec l'augmentation de la surface par unité de masse de l'adsorbant à une température donnée.

IV-3-Facteurs influençant l'adsorption :

IV-3-1-Facteur pH :

L'un des facteurs les plus influents dans les études d'adsorption est l'effet du pH de la solution d'adsorbat. Les différents adsorbats ont des plages de pH appropriées différentes, en fonction de l'adsorbant utilisé. L'adsorption des molécules de contaminants est affectée par la charge de surface de l'adsorbant et la spéciation du polluant en solution, qui est à son tour influencée par le pH de la solution. Le pH de la solution influence la capacité d'adsorption et le processus global d'adsorption [3-4].

IV-3-2-Facteur de temps de contact :

Lors des études d'adsorption cinétique, il est possible de mesurer le temps minimum pour atteindre l'équilibre. Après ce temps, on suppose que le système a atteint l'équilibre. Cependant, l'utilisateur de l'adsorption doit tenir compte du fait que la concentration initiale d'adsorbat influence la vitesse d'adsorption. Par conséquent, après avoir effectué les expériences cinétiques et obtenu le temps minimum pour atteindre l'équilibre, il est sage d'augmenter le temps de contact pour une interaction correcte entre l'adsorbant et l'adsorbat afin de garantir un équilibre correct à des niveaux de concentration plus élevés[5-6].

IV-3-3-Facteur de température :

La température à laquelle le processus d'adsorption est effectué influence à la fois la vitesse de sorption et le degré de sorption. Une augmentation de la température peut entraîner une augmentation de l'énergie cinétique et de la mobilité des molécules de l'adsorbat et également augmenter la vitesse de diffusion intra-particulaire de l'adsorbat [7]. Lorsque les molécules augmentent au-delà de la mobilité de l'adsorbat, la viscosité de la solution diminue avec l'augmentation de la température, ce qui favorise la diffusion des molécules dans la surface des pores [8].

IV-3-4-Facteur de concentration (C_0) :

La concentration initiale (C_0) est un paramètre important qui donne des informations sur la capacité de l'adsorbant en utilisant une quantité fixe de l'adsorbant. Habituellement, l'augmentation de la concentration initiale de l'adsorbat entraîne une augmentation de la quantité adsorbée, jusqu'à ce que l'adsorbant soit saturé. La capacité d'adsorption augmente, puis se stabilise lorsque la surface de l'adsorbant est saturée [9].

IV-4-Adsorbant:

L'adsorbant doit avoir de bonnes propriétés mécaniques, telles que la solidité et la résistance à l'attrition, et il doit avoir de bonnes propriétés cinétiques, c'est-à-dire qu'il doit être capable de transférer rapidement les molécules adsorbantes vers les sites d'adsorption. Un matériau adsorbant doit avoir un volume interne élevé, qui est accessible aux composants retirés du solvant. La surface et la distribution de la surface par rapport à la taille des pores sont deux facteurs très importants pour déterminer l'étendue de l'adsorption. La nature de la surface intra particulaire influence considérablement les types de processus d'adsorption.

Certains adsorbants les plus utilisés :Adsorbants conventionnels :

- ✓ Charbon actif
- ✓ Polymères et résines carbonisés
- ✓ Charbon de bois en os
- ✓ Gel de silice
- ✓ L'alumine activée
- ✓ Minéraux argileux

Les adsorbants non conventionnels :

- ✓ Adsorbant fabriqué à partir de biopolymères tels que le chitosane
- ✓ Adsorbant des bios ressources
- ✓ Tourbe
- ✓ Adsorbant du charbon
- ✓ Les oxydes et les matériaux connexes comme adsorbants

IV-5-Types d'adsorption : [18].

IV-5-1-Absorption physique :

L'adsorption physique est le résultat d'une interaction solide-liquide ou gazeuse relativement faible. C'est une attraction physique résultant de forces de Van der Waal non spécifiques et relativement faibles et d'une énergie d'adsorption ne dépassant généralement pas 80 kJ/mole. Les molécules physiquement adsorbées peuvent se diffuser à la surface de l'adsorbant et ne sont généralement pas liées à un endroit précis, elles sont facilement inversées. Dans des conditions appropriées, il peut en résulter que les molécules adsorbées forment des couches multiples. L'adsorption physique est importante pour la caractérisation de la surface globale. Le moindre changement dans la forme de l'isotherme tracé est indicatif d'une caractéristique particulière de la surface. Les analyses des données sur l'isotherme d'adsorption physique révèlent la surface totale, le volume et la surface des mésopores et des micropores, le volume total des pores, la distribution du volume et de la surface des pores par taille de pore et la distribution de l'énergie de surface. Ainsi, l'adsorption physique est un outil important dans l'étude des catalyseurs, en particulier pour évaluer la structure de support

IV-5-2-Absorption chimique :

L'adsorption peut également donner lieu à un complexe de surface, une union beaucoup plus forte qu'une liaison physique avec des chaleurs d'adsorption allant jusqu'à environ 800 kJ/mole pour les liaisons chimiques... La chimisorption est très sélective et ne se produit qu'entre certaines espèces adsorbantes et adsorbées. Dans le cas typique, seule l'adsorption chimique se produit tant que l'adsorbat peut entrer en contact direct avec la surface ; il s'agit donc d'un processus à une seule couche. Les deux les adsorptions physique et chimique peut se produire à la surface en même temps qu'une couche de molécules peut être physiquement adsorbée sur une couche chimisorbée sous-jacente. La même surface peut présenter une physisorption à une température et une chimisorption à une température plus élevée

IV-6-Les isothermes d'adsorption:

Les isothermes d'adsorption décrivent la distribution d'équilibre des solutés entre les phases mobile et stationnaire, $q=f(C_e)$, dans une colonne de chromatographie. La nature des interactions varie d'un système à l'autre, de sorte qu'il existe de nombreux modèles d'isothermes d'adsorption. Chaque modèle est constitué d'un certain nombre de paramètres qui définissent l'isotherme d'adsorption spécifique pour les différents composants. Si les isothermes d'adsorption peuvent être mesurées et ajustées au modèle approprié, on obtient beaucoup d'informations sur les caractéristiques du système. En outre, il est alors possible de réaliser des simulations informatiques.

Ils dépendent des approximations suivantes :

- ✓ Le solvant est adsorbé sur les mêmes sites que le soluté. Cela implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- ✓ Le nombre de sites capables d'accueillir les molécules du soluté à la surface du solide diminue lorsque la quantité adsorbée augmente.
- ✓ L'orientation des molécules à la surface. Nous pouvons citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- ✓ Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent de façon notable dans le phénomène d'adsorption. Les isothermes sont courbes résultant d'un modèle mathématique qui décrit l'équilibre solide-liquide, dans un processus d'adsorption à température constante. [12].

IV-6-1-Courbe de type C :

Distribution linéaire du soluté entre la phase liquide et la phase solide

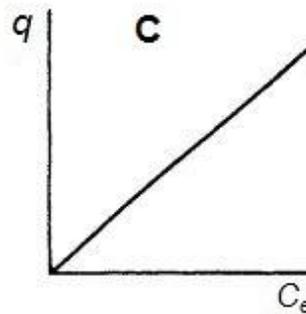


Fig 1 : Courbe de type C

IV-6-2-Courbe de type H :

Ou courbe de haute affinité : c'est un cas particulier des isothermes de type L où les molécules du soluté en solution initiale diluée sont presque toutes adsorbées sur l'adsorbant solide.

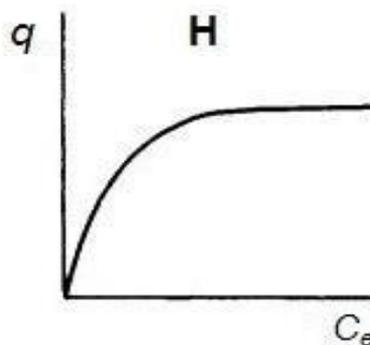


Fig 2 : Courbe de type H

IV-6-3-Courbe de type L :

Ces courbes peuvent être décrites mathématiquement par l'équation de Langmuir ou de Freundlich. Plus les molécules solutés occupent de sites, plus l'adsorption de nouvelles molécules est difficile. Les molécules sont disposées en une seule couche sur la surface du solide.

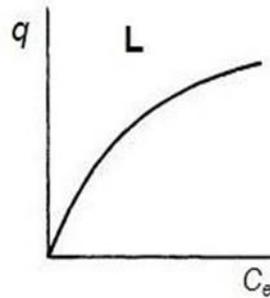


Fig 4 : Courbe de type L

IV-6-3-Courbes de type S :

Le soluté est en concurrence avec le solvant pour l'occupation des sites de fixation présents sur la phase solide. Ces courbes sont caractéristiques des molécules organiques monofonctionnelles à attractions intermoléculaires modérées

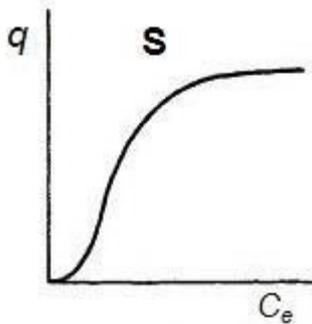


Fig 5 : Courbe de type S

IV-7-Cinétique de l'adsorption :

La cinétique d'adsorption est la mesure de l'adsorbat d'adsorption par rapport au temps à une pression ou une concentration constante et est utilisée pour mesurer la diffusion de l'adsorbat dans les pores.

- IV-7-1-Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre:

L'équation de taux du premier ordre de Lagergren est la plus ancienne connue décrivant le taux d'adsorption basé sur la capacité d'adsorption, Lagergren a décrit des systèmes d'adsorption en phase liquide solide. [16] Afin de distinguer les équations de cinétique basées sur les concentrations de solution des capacités d'adsorption des solides, l'équation de taux du premier ordre de Lagergren a été appelée pseudo-premier ordre, elle est résumée comme suit [17].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

q_t : quantité adsorbée au moment t(mg/g)

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre(mg/g)

k_1 : Constante de vitesse de Lagergren (1/min)

La forme linéaire de cette expression est :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

k_1 et q_e déterminés en traçant une courbe de $\ln(q_e - q_t) = f(t)$

- IV-7-2-Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre:

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre la molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante

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

Constante de vitesse K_2 du modèle cinétique du 2^{ème} ordre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

La forme linéaire de cette expression est:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} \frac{1}{q_e} t$$

k_2 et q_e déterminés en traçant une courbe de $\frac{t}{q_t} = f(t)$

Référence :

- [1]. Da, browski A. Adsorption—from theory to practice. *Adv Colloid Interface Sci* 93:135–224, 2001.
- [2]. Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications pp 85-105
- [3]. Calvete T, Lima EC, Cardoso NF et al. Application of carbon ad-sorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Environ Manag* 91:1695–1706, 2010.
- [4]. Prola LDT, Acayanka E, Lima EC et al. Comparison of Jatropha curcas shells in natural form and treated by non-thermal plasma as bio-sorbents for removal of Reactive Red 120 textile dye from aqueous solution. *Ind Crop Prod* 46:328–340, 2013.
- [5]. Prola LDT, Machado FM, Bergmann CP et al Adsorption of Direct Blue 53 dye from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. *J Environ Manag* 130:166–175, 2013.
- [6]. Alencar WS, Lima EC, Royer B et al. Application of aqai stalks as biosorbents for the removal of the dye Procion Blue MX-R from aqueous solution. *Sep Sci Technol* 47:513–526, 2012.
- [7]. Pillaya K, Cukrowska EM, Coville NJ Multi-walled carbon nanotubes as adsorbents for the removal of parts per billion levels of hexavalent chromium from aqueous solution. *J Hazard Mater* 166:1067–1075, 2009.
- [8]. Faria AF, Martinez DST, Moraes ACM et al (2012) Unveiling the role of oxidation debris on the surface chemistry of graphene through the anchoring of Ag nanoparticles. *Chem Mater* 24:4080–4087
- [9]. Bergmann, C. P., & Machado, F. M. (Eds.). Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications. Carbon Nanostructures, 2015.
- [10]. G. Fingueneisel, Préparation et caractérisation d'adsorbants carbonés ex lignites pour la dépollution des eaux et des fumées ; Thèse de doctorat de l'Université de Metz, 1989.
- [11] Drissa BAMBA, Elimination du diuron des eaux par des techniques utilisant les ressources naturelles de la cote d'ivoire : photocatalyse solaire et charbon actif de coques de noix de coco, Thèse de doctorat de l'Université de Metz, 2007.
- [12]. Bayard, Rémy. Etude de l'adsorption/désorption de polluants organiques dans les sols: Approche méthodologique et application au pentachlorophénol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques. Diss. Lyon, INSA, 1997.
- [13] Radnia, H., Ghoreyshi, A. A., & Younesi, H. Isotherm and Kinetics of Fe Adsorption onto Chitosan in a Batch process. *Iranica Journal of Energy & Environment*, 2(3), 250-257, 2011.
- [14] Ho, Y. S., & McKay, G. (). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451-465, 1998.
- [15]. Paul A. Webb. Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis, 2003.

**Etude
Experimentale
/
Resultat et
discussion**

I-Matériaux et équipements:

Les matériaux utilisés dans cette étude sont constitués de l'argile naturelle obtenue à partir de Hammam Bouhrara (Tlemcen), le chitosane, l'eau distillée, l'hydroxyde de sodium, le thiosulfate de sodium et l'acide acétique ($d=1,05$).

Les équipements sont: verreries ordinaires (fioles, bécher, et erlen), agitateur magnétique, et pH mètre. Des techniques physicochimiques tels que DRX – IR - fluorescence X ont été utilisées pour confirmer la préparation de nos matériaux. L'analyse du vert malachite en solution aqueuse avant et après adsorption a été réalisée par la spectroscopie UV.

II-Préparation de matériaux argileux-chitosane (Adsorbant):

II-1-Argile :

L'échantillon d'argile naturelle a été caractérisé par la diffraction des rayons X (XRF) et des rayons X (XRD).

Les compositions chimiques de la bentonite se présentent comme suit :

69,4% SiO₂, 14,7% Al₂O₃, 0,5% Na₂ O, 1,1% MgO, 0,8% K₂O, 0,3% CaO, 1,2% FeO₃, 0,2% MnO₂.

Et l'analyse par diffraction des rayons X (XRD) a montré :

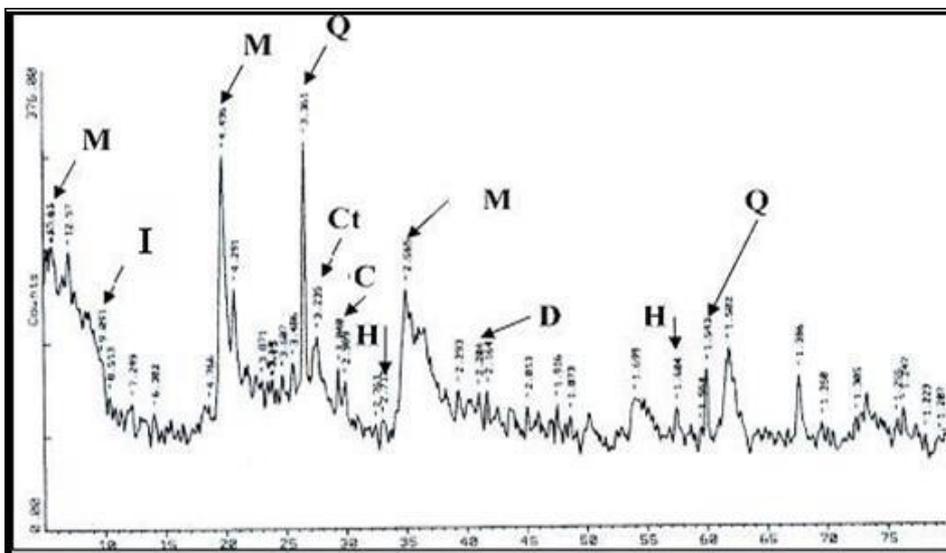


Fig 1 : La diffraction des rayons X de l'argile

M : Montmorillonite

I : illite

Q : Quartz

Ct : Cristobalite

C : Calcite

H : Hématite

D : Dolomite

La diffraction des rayons X de l'argile (figure 1), avant traitement, montre que notre argile est constituée d'un mélange de Montmorillonite-Illite intercalé. Elle contient également de nombreuses impuretés qui sont la dolomite, la calcite, l'hématite cristobalite et le quartz. La ligne de distance $15,61 \text{ \AA}$ située à $2\theta = 2,77$ est indexée comme étant la ligne(001) caractéristique de la Montmorillonite. Analyse de fluorescence aux rayons X

II-2-Chitosane :

II-2-1-Structure du chitosane :

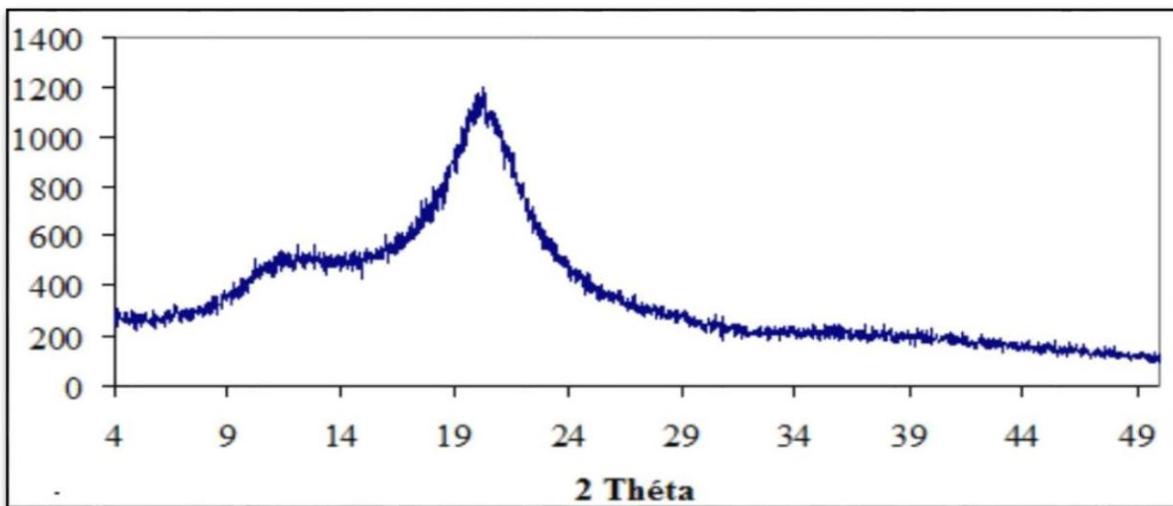


Fig 2 : Diffractogramme des rayons X pour le chitosane.

Le chitosane existe sous deux formes cristallines, la forme I est caractérisée par deux larges pics vers $2\theta = 11,2^\circ$ et 18° ; tandis que la forme II a trois pics vers $2\theta = 15^\circ, 20,9^\circ$ et $23,8^\circ$ respectivement. Le diffractogramme présenté sur la figure IV-9 révèle deux larges pics vers 11° et 19° . Ainsi, notre produit se présente sous la forme cristalline I.

II-2-2-Préparation du gel de chitosane :

La solution de chitosane a été préparée en dissolvant de la poudre de chitosane dans 25 ml de solution d'acide acétique. Le mélange a été maintenu sous agitation à température ambiante pendant 2 h 30 min. Ce processus se déroule selon l'équation de réaction suivante:

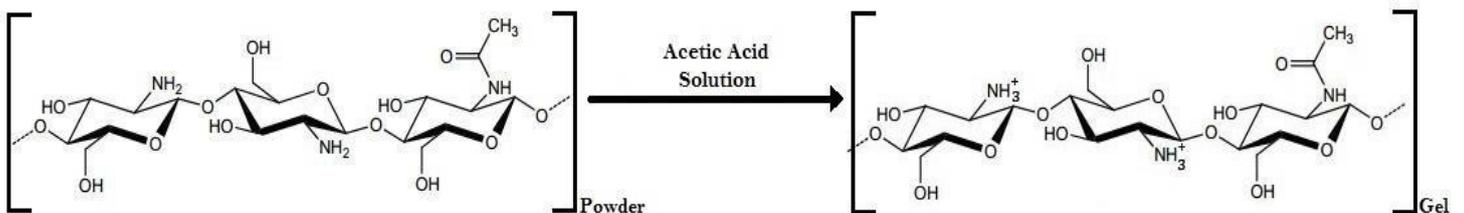


Fig 3 : Dissolution du chitosane dans une solution d'acide acétique

III-Intercalation du chitosane sur l'argile:

III-1-Définition :

Le mécanisme d'intercalation s'écarte considérablement des réactions d'échange cationique classiques de l'argile avec. Les forces motrices pour l'adsorption et l'intercalation des tensioactifs anioniques dans les argiles se produisent par l'attraction ion-dipôle sur les cations à la surface et par le remplacement des groupes structurels OH sur les bords et les couches intermédiaires. Ce phénomène de liaison a été signalé pour la première fois pour divers glycols par Bradley [1] et a ensuite été étudié par de nombreux chercheurs [2].

III-2-Protocole d'intercalation :

une suspension d'argile a été préparée en dispersant de la poudre d'argile dans des solutions de chlorite de sodium (NaCl) et de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), La solution de chitosane a été ajoutée lentement, sous agitation continue. La solution de chitosane a été ajoutée lentement, sous agitation continue. Les mélanges ont été agités en continu pendant 24 heures pour garantir le niveau élevé de charge en chitosane dans les couches de silicate à température ambiante. Après centrifugation (3000 tr/min/ 5min) et trois fois, suivie d'un séchage à 62°C pendant 24 heures, la solution de chitosane a été ajoutée lentement, sous agitation continue.

Les nanocomposites obtenus ont été notés avec :

- 1- (CCN) Chitosane intercalé sur l'argile par NaCl
- 2- (CCT) Chitosane intercalé sur l'argile par (Thiosulfate de Sodium) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

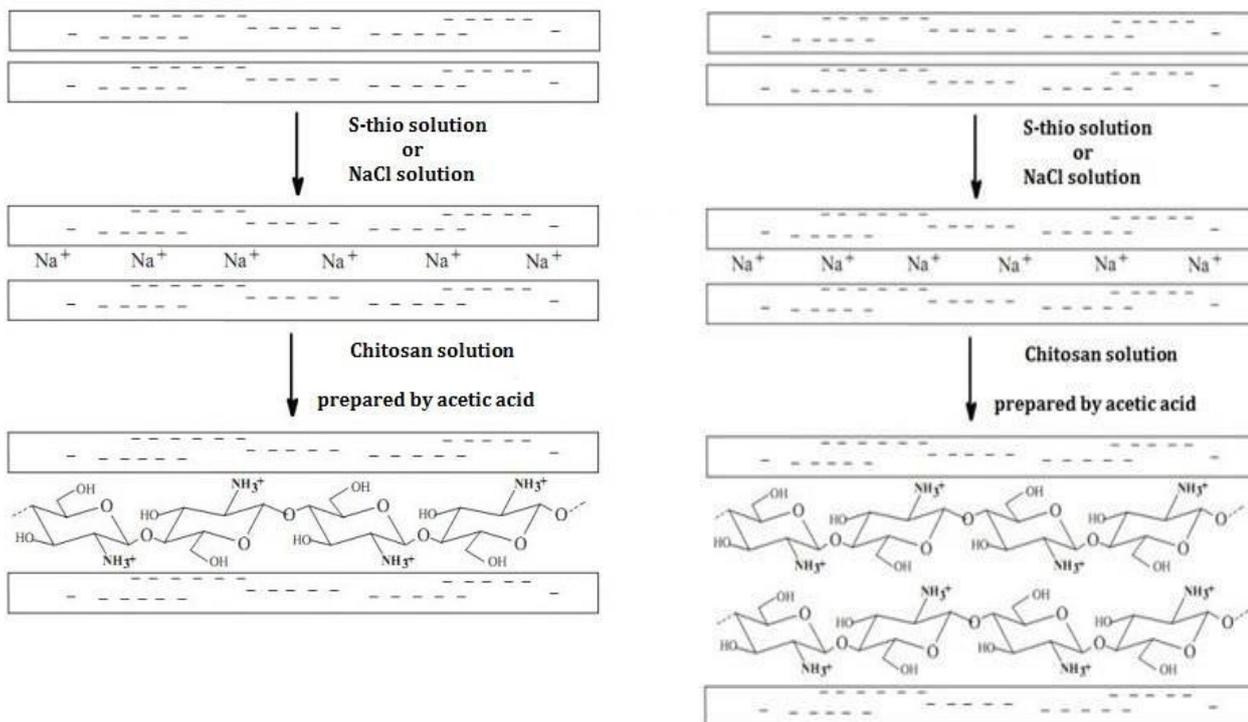


Fig 4 : Intercalation du chitosane en monocouche et multicouches [3-4]

IV-Vert malachite VM :

IV-1- Caractéristiques du vert malachite :

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques de la VM

Nom commercial	Vert malachite
Couleur	Bleu-vert
Index des couleurs	42000
Formule chimique	$C_{52}H_{54}N_4O_{12}$
masse molaire	927,01 g/mol
λ_{MAX}	618 nm
Charge	colorant cationique
Ph	3.8 – 4
État	Cristaux
Solubilité dans l'eau	Haut

Tableau 2 : Couleurs de la VM dans les plages de pH déférent

Ph	Forme acide	0.2 – 1.8	Forme classique	11.5 – 13.2	Formulaire de base
Couleurs VM					

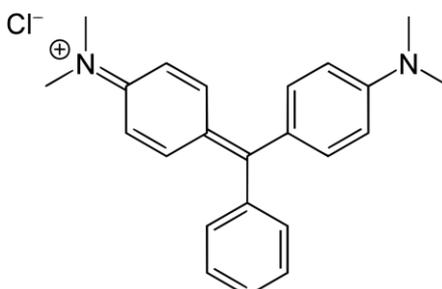


Fig 5: Molécule de VM

IV-2-Préparation de la solution standard :

La solution mère de VM (27 ppm) a été préparée en dissolvant 13,91 mg de VM séchée dans 0,5 litre d'eau distillée. La solution a été stockée dans un flacon recouvert d'une feuille d'aluminium. Les solutions expérimentales ont été préparées en diluant la solution mère avec de l'eau distillée lorsque cela était nécessaire, conformément aux exigences.

IV-3-Analyse par spectrophotomètre UV :

La couleur de la solution dépend de la quantité de VM présente dans la solution, ce qui aide le spectrophotomètre UV à identifier la quantité de VM restante

L'étalonnage de la solution mère de VM a été effectué à l'aide d'un spectrophotomètre UV. La VM a été calibrée à une longueur d'onde de 618 nm. Nous traçons le graphique de la lambeuse de bière après adsorption. Le graphique ci-dessous représente la courbe d'étalonnage de la VM qui est ensuite utilisée pour déterminer la concentration d'ammoniac dans la solution mère après le processus d'adsorption.

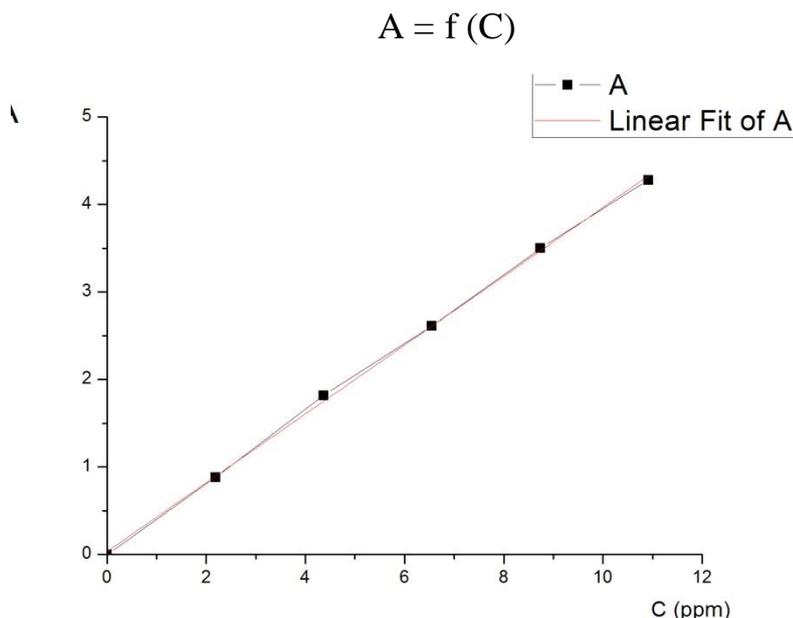


Fig 6 : Courbe de l'étalonnage de la VM

V- l'étude d'adsorption:

Afin de fixer le temps d'équilibre qui sera utilisé tout au long de cette étude, une cinétique d'adsorption est nécessaire. Ainsi, une masse de 0,05 g d'adsorbants est mise en contact avec 25 ml d'une solution de VM à une concentration de 27 ppm et un pH de 5,2. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 5 min à 90 min. Les échantillons prélevés pendant ce temps sont centrifugés pendant 5 minutes à 3000 tours/minute, puis dosés par un spectrophotomètre UV-visible à $\lambda_{\max} = 618\text{nm}$.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m}$$

C_0 : la concentration initial de la solution

C_e : la concentration de VM à l'équilibre

V : le volume initial de la solution

m : la masse de l'absorbant (g).

VI-Résultats et discussions :

VI-1-Characterisation de l'adsorbant :

Les argiles ont été caractérisées par la fluorescence des rayons X, la spectroscopie XRD et IR, qui sont les méthodes les plus fréquemment utilisées pour étudier la structure des nano composites [4].

VI-1-1-Analyse chimique par fluorescence X pour les argiles modifiées :

Tableau 3 : Analyse chimique par fluorescence X pour les argiles modifiées

	Argil (%)	CCN (%)	CCT (%)
Na ₂ O	1.860	9.130	12.474
MgO	3.767	2.823	1.959
Al ₂ O ₃	15.606	15.022	9.992
SiO*	57.006	55.123	36.140
SO ₃	0.216	0.012	10.190
K ₂ O	1.401	1.155	0.861
CaO	0.637	0.044	0.007
Fe ₂ O ₃	2.204	2.010	1.438
Mn ₂ O ₃	0.028	0.020	0.011
P ₂ O ₅	0.042	0.034	0.024
TiO*	0.160	0.147	0.103
SrO	0.014	0.002	0.001

VI-1-2-Résultat de l'analyse DRX:

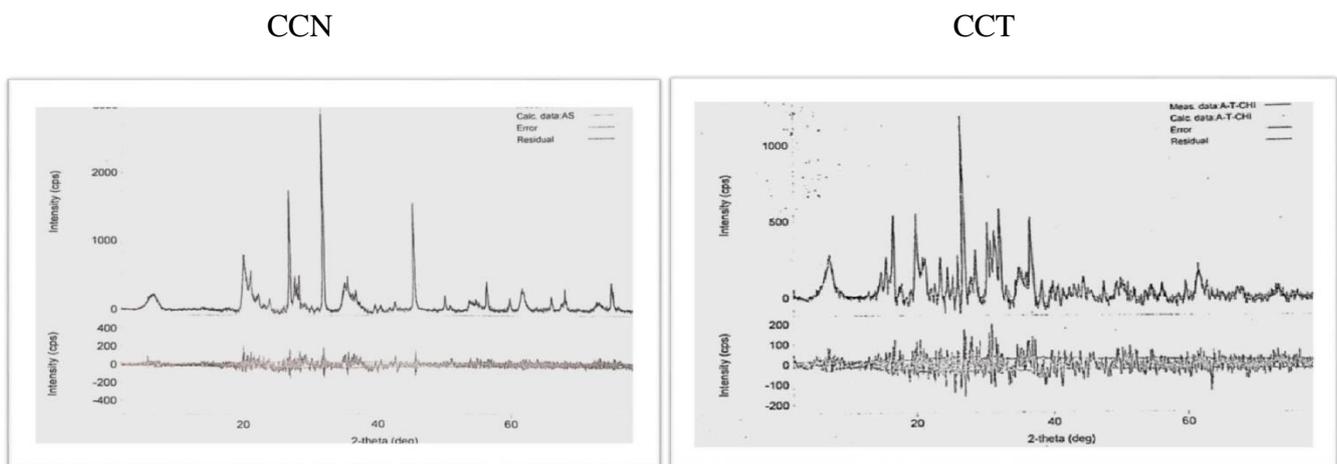


Fig 7: Diffractogramme des rayons X du CCN et du CCT

On remarque pour les deux argiles modifiantes à 2 thêta = 6,73 ; d = 13,13 pour CCN et pour CCT à 2 thêta = 7,54 ; d = 11,47 ces deux réflexions correspondant à l'espace bazaarale d001, l'ordre de grandeur de ces valeurs indique que les espèces inter foliaire de deux argiles modifiantes sont probablement occupées par le chitosane

VI-1-3- Analyse des spectres FTIR :

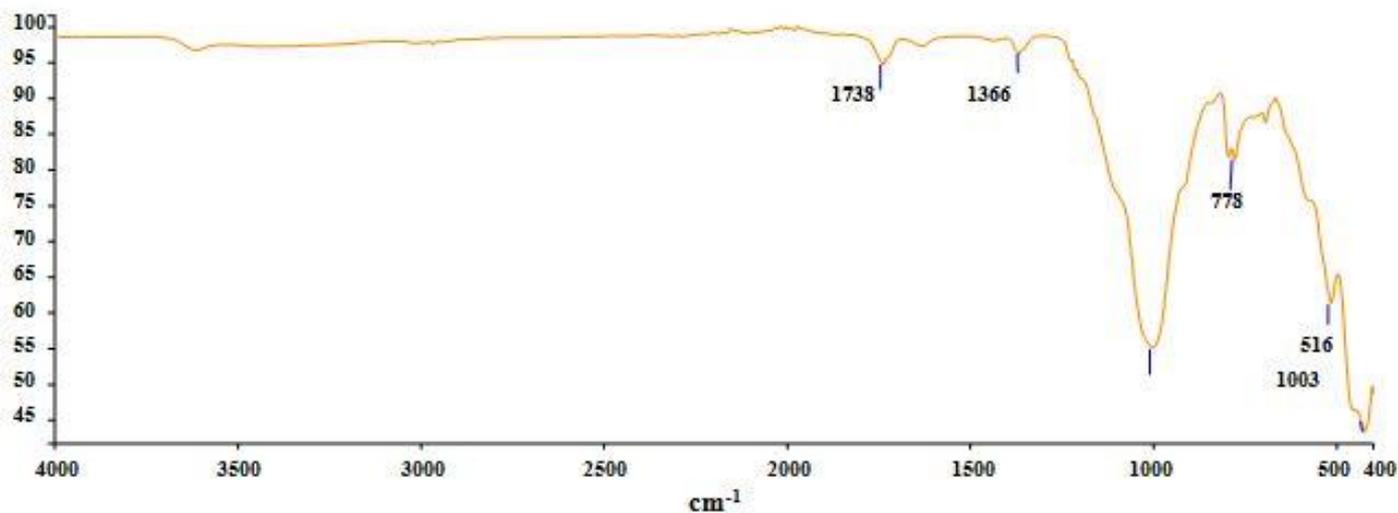


Fig 8: Spectres FTIR d'argile

Tableau 4 : Les bandes du spectre d'argile

$\tilde{\nu}$ cm-1	Types de vibrations
423	vibrations de déformation de la liaison -Si-O-Mg
516	vibrations de déformation de la liaison Si-O-Al
778	attribuée aux vibrations du quartz
1003	les vibrations de valence de la liaison Si-O.
1366	caractéristique des modes de vibration de l'allongement des liaisons C-O
1738	les vibrations de valence du groupement d'eau OH
3616	vibrations de déformation des molécules d'H2O

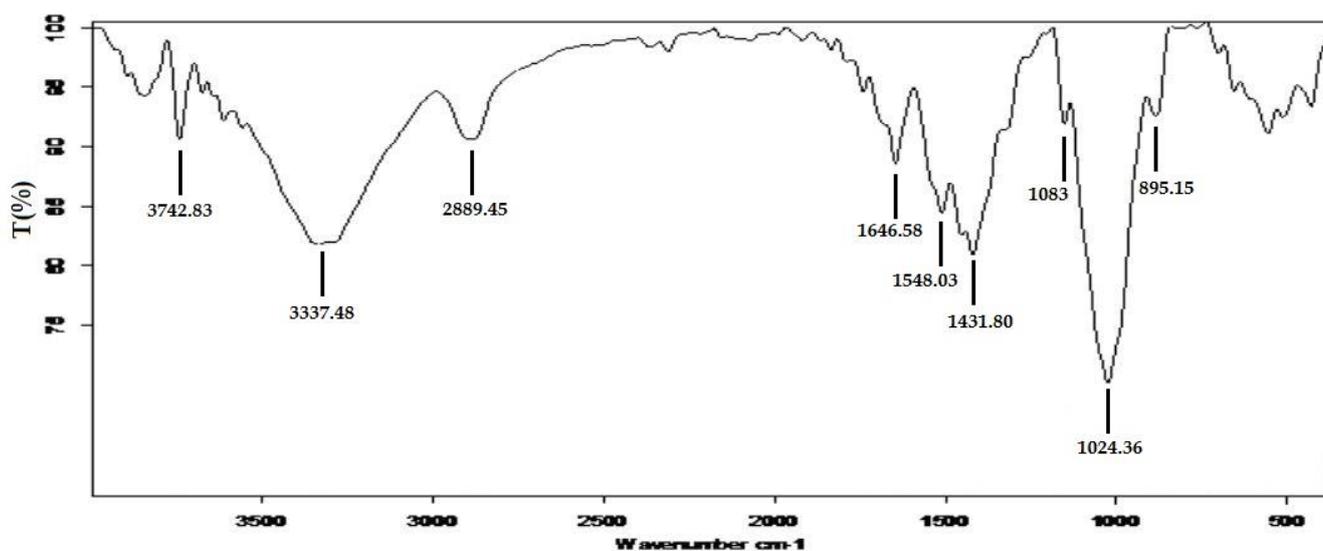


Fig 9: Spectres FTIR du chitosane

Tableau 5 : Principales bandes du spectre du chitosane

$\tilde{\nu}$ cm ⁻¹	Types de vibrations
3742.83	Vibration d'allongement de N-H
3337.48	large bande caractéristique des groupes OH
2889.45	bande d'allongement caractéristique pour les groupes C-H
1646.58	bande moyenne caractéristique des groupes NH ₂
1548.03	bande caractéristique de vibration et d'allongement de la liaison N-H
1431.80	bande caractéristique des groupes C-O-H
1083	bande de vibration caractéristique C-N
1024.36	bande caractéristique des groupes C-O-C
895.15	bande caractéristique d'un composé cyclique

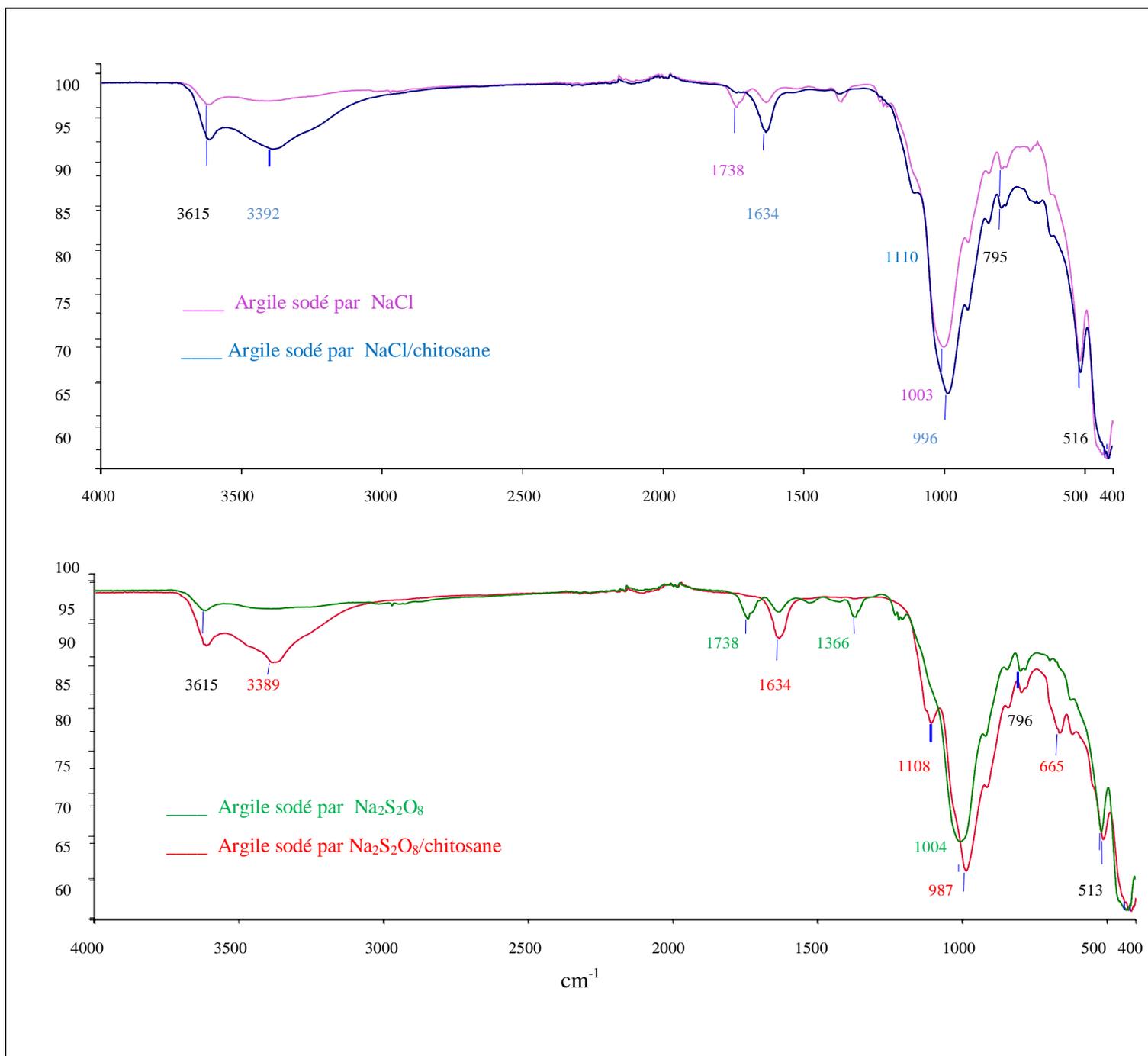


Fig 10 : Spectres FTIR infrarouge de la CCN et CCT

Tableau 6 : Bandes principales du spectre argilo-chitosane modéré (CCN et CCT)

$\tilde{\nu}$ cm ⁻¹	Types de vibrations
3615	Elongation vibration du N-H
CCN3392 CCT3389	Vibration d'allongement de O-H
1738	les vibrations de valence du groupe d'eau OH
1634	bande moyenne caractéristique du groupe NH ³⁺
CCN 1110 CC T 1108	bande de vibration caractéristique C-N

Les matériels préparés CCN et CCT ont été affrétés en utilisant la FTIR comme indiqué dans la figure (8, 9,10 et 11)

Les résultats du FTIR donnent une idée de l'interaction entre le chitosane et l'argile dans les matériaux préparés, comme suit.

Le spectre FTIR de l'argile de la figure (8) montre les bandes de vibration à 3615 cm^{-1} pour les vibrations de déformation des molécules H_2O (liaison H), 1738 cm^{-1} pour les vibrations de valence du groupe OH de l'eau et 1366 cm^{-1} caractéristiques des modes de vibration d'allongement des liaisons C-O, 1003 cm^{-1} pour les vibrations de valence de la liaison Si-O et 778 cm^{-1} attribuées aux vibrations du quartz, 516 cm^{-1} pour Al-O-Si, 423 cm^{-1} dues aux vibrations de déformation de la liaison Si-O-Mg.

Les spectres FTIR du chitosane et de l'argile. Montrent la combinaison entre les bandes d'absorption liées à la présence d'argile, de nanoparticules et de groupes amines du chitosane.

Le pic de $3615\text{-}3389\text{ cm}^{-1}$ de O-H et de N-H se chevauchant dans le chitosane pur est plus large. En outre, les pics de $-\text{NH}_2$ sont déplacés à 1634 cm^{-1} dans le CCN et le CCT. Ce déplacement correspond à la vibration de déformation du groupe amine du chitosane [5].

VI-2- Cinétique d'adsorption:

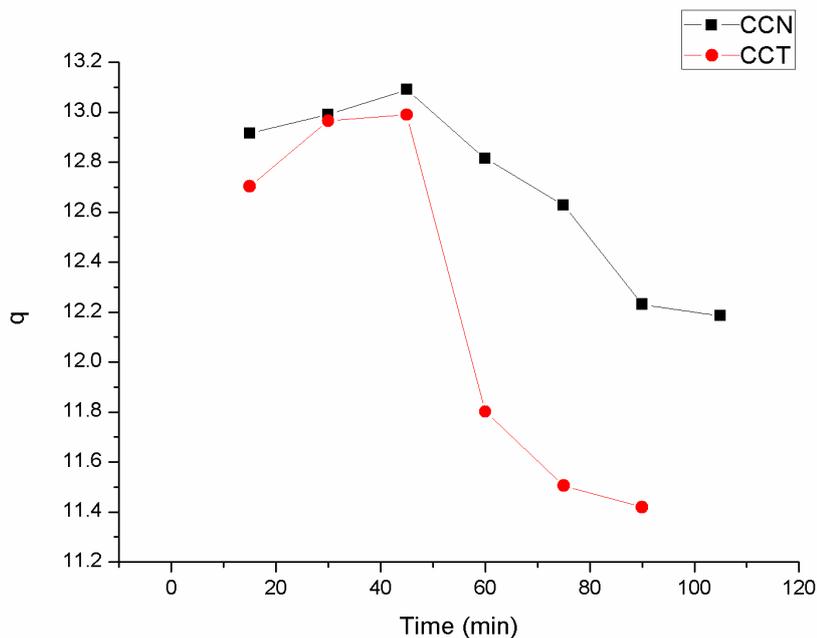


Fig 11: Etude cinétique (CCN - CCT)

$T=25\text{-}28^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 27\text{ppm}$, $V = 25\text{ml}$, $m = 0.05\text{g}$, $\text{pHi} = 5.8$

La quantité absorbée augmente dans le début du processus pour atteindre sa valeur maximale : 13,0891 mg/g (96,95%) avec CCN et 12,9897 mg/g (96,22%) avec CCT en 45 min. Après 45 min, la quantité de colorant absorbée diminue en raison de la saturation des sites d'adsorption du chitosane et de l'argile et de l'équilibre entre la solution et l'adsorbant

VI-3 Modèle cinétique d'adsorption VM:

Afin de comprendre le processus d'adsorption, des modèles cinétiques ont été étudiés avec différents modèles pour décrire la cinétique de l'adsorption. Il s'agit notamment du Pseudo Premier ordre et du Pseudo Second ordre.

VI-3-1- Pseudo Premier ordre : (équation de Lagergren)

L'équation différentielle qui décrit le premier ordre est :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

L'équation peut être réorganisée sous une forme linéaire :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t$$

VI-3-2- Pseudo deuxième ordre :

L'équation de taux de second ordre de Lagergren :

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

Cette équation peut être réarrangée pour obtenir une forme linéaire :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} \frac{1}{q_e} t$$

VI-3-3- Résultats de la modélisation cinétique :

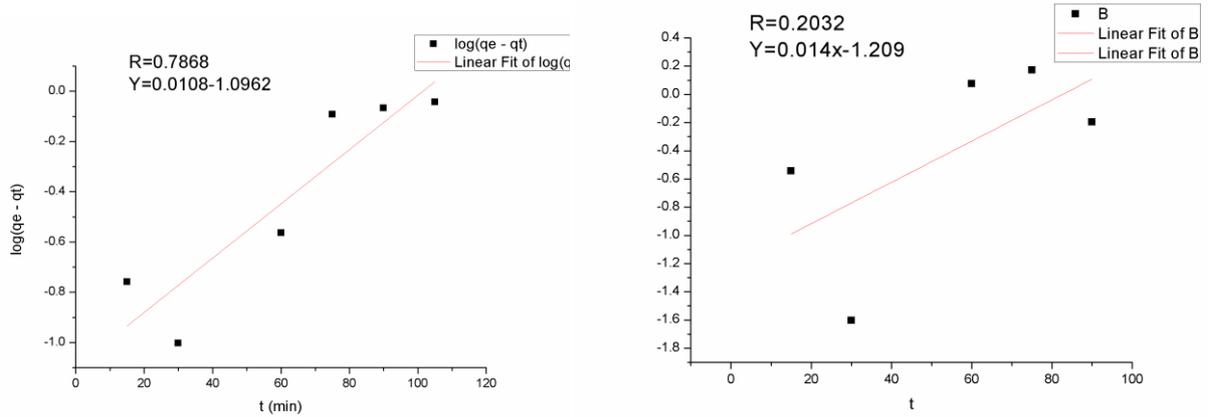


Fig 12 : Les modèles cinétiques d'adsorption du pseudo Premier ordre
(CCN et CCT)

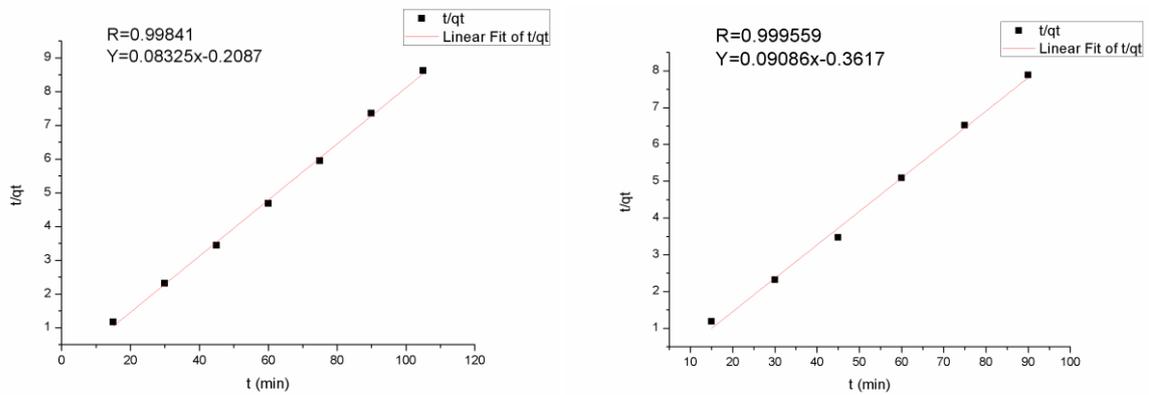


Fig 13 : Le modèle cinétique de l'adsorption du pseudo deuxième ordre
(CCN et CCT)

Tableau 7 : les constantes des pseudos premier et deuxième ordres

	q_e	K_1	R^2	q_e (exp)
CCN	12.4795	-0.0200	0.9146	13.0891
CCT	16.1808	-0.0322	0.2032	12.9897
	q_e	K_2	R^2	q_e (exp)
CCN	12.0112	-0.0332	0.9984	13.0891
CCT	11.0059	-0.0288	0.9995	12.9897

K_1 est la constante de vitesse de la pseudo-adsorption du premier ordre (min^{-1}).

K_2 : est la constante de vitesse de l'adsorption ($\text{g.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

A partir des chiffres et des résultats ci-dessus, la cinétique de l'adsorption a été suivie ; le modèle du pseudo-second ordre, ce modèle donne le meilleur ajustement aux données expérimentales pour l'adsorption de VM, qui ont les valeurs de coefficient de corrélation les plus élevées de $R^2=0,9984$ pour CCN, $R^2=0.9995$ pour CCT.

Cela signifie que le taux d'occupation des sites d'adsorption est proportionnel au nombre carré de sites inoccupés, car le modèle du pseudo deuxième ordre est basé sur un mécanisme du deuxième ordre [6]

Référence :

- [1] Sarier, N., Onder, E., & Ersoy, S. The modification of Na-montmorillonite by salts of fatty acids: An easy intercalation process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 371(1-3), 40–49, 2010.
- [2] G.W. Brindley, W.F. Moll, Complexes of natural and synthetic Camontmorillonites with fatty acids (clay-organic studies-IX), *Amer Mineral* 50 (1965) 1355–1370.
- [3] Hristodor, Claudia-Mihaela, et al. "Textural and morphological characterization of chitosan/bentonitenanocomposite." *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)* 11.3 2012.
- [4] Tan, W. ZHANG, Y. SZETO, Y. & LIAO, L. A novel method to prepare chitosan/montmorillonitenanocomposites in the presence of hydroxy-aluminum oligomeric cations. *Composites Science and Technology*, 68(14), 2917–2921, 2008.
- [5] K.B. Lakshmi, P.N. Sudha, Adsorption of copper (II) ion onto chitosan/sisal/banana fiber hybrid composite, *Int. J. Environ. Sci.* 453–471, 2012.
- [6] Al-Jomaa, S. F. A new local adsorbent for the treatment of an industrial wastewater from toxic metals. (M. Sc. Thesis). Chemical Engineering Department, College of Engineering, Basrah University , 2011.

Conclusion générale :

Ce travail a examiné l'adsorption de VM à partir d'une solution aqueuse sur des matériaux argileux-chitosane.

Nous avons confirmé par analyse DRX et FTIR que des particules de chitosane ont été insérées avec succès dans l'argile dans les cas suivants : argile NaCl et argile-thiosulfate les matériaux synthétisés ont été utilisés pour éliminer le MG de la solution aqueuse.

Dans des conditions expérimentales qui sont : [VM]=27ppm, pH=5,8, M=0,05g et T= 25°C - 28°C. Les résultats de cette adsorption montrent que :

- 1- le temps de contact était de 45 minutes avec la meilleure adsorption pour les deux matériaux
- 2- L'argile chitosane modifiée (CCN) a révélé une efficacité d'adsorption du VM supérieure à celle des matériaux (CCT) et convient comme adsorbant pour éliminer ce colorant d'une solution aqueuse.

Le pseudo-modèle cinétique 2^{ème} ordre s'est avéré le mieux adapté aux données expérimentales, de sorte que le taux d'occupation des sites d'adsorption est proportionnel au nombre de sites inoccupés au carré

Nous avons également comparé nos résultats à une étude précédente (2019). L'élimination de la BLEU BRIENT par ces matériaux a un grand taux d'adsorption (plus de 90%) en 45 min, dans notre cas nous avons environ 96% de VM ont été absorbés.

Nous étions impatients d'étudier l'impact des facteurs restants, afin d'en tirer profit pour tester l'efficacité de ces substances en matière d'activité antibactérienne, mais les travaux ont été interrompus en raison de la crise du virus Corona.

Enfin, nous concluons que l'argilo-chitosane modifié par le CCN-CCT peut être utilisé efficacement dans la décontamination des eaux usées.

ABSTRACT:

Adsorption can be efficiently employed for the removal of various toxic dyes from water and wastewater. In this work we studied the adsorption of a cationic dye VM (Malachite green) in aqueous solution by modified clays (clay /chitosan /NaCl and clay /chitosan /Na₂SO₈) were synthesized by intercalation of chitosan. They were characterized by X-R-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) and X-ray fluorescence analysis. The effect of contact time on the sorption of MG were studied under conditions (C₀=27ppm; m_{adsorbent} = 0.05g; Ph =5.8). The pseudo second- order kinetic model provided the best fit to the experimental data for the adsorption of VM by the modified clay.

Experimental results showed that the adsorption capacity was 96%. The synthesized materials can be effectively used in the depollution of liquid effluents

KEY WORDS: adsorption – clay- chitosan – dyes- environment.

الملخص

يمكننا استخدام الامتزاز بكفاءة لإزالة الأصباغ السامة المختلفة من المياه ومياه الصرف الصحي. في هذا العمل درسنا امتزاز صبغة موجبة (اخضر الملاكيت) من محلول مائي عن طريق الطين المعدل (الطين/ الكيتوزان/ كلور الصوديوم و(الطين/ الكيتوزان/ ثيوسلفات الصوديوم). تحليل الأشعة السينية وبالأشعة تحت الحمراء. تمت دراسة تأثير وقت التلامس على إمتصاص الملون تحت وقد تم تتبع العملية بالأشعة السينية و الشروط التالية (التركيز الابتدائي = 27مغ.ل⁻¹ درجة الحموضة = 5.8 كتلة الممتز = 0.05غ). قدم النموذج الحركي الزائف من الدرجة الثانية أفضل ملاءمة للبيانات التجريبية لامتصاص بواسطة الطين المعدل

أظهرت النتائج التجريبية أن قدرة الامتصاص بلغت 96%. يمكن استخدام المواد المركبة بشكل فعال في معالجة تلوث المخلفات السائلة. الكلمات المفتاحية الامتصاص- تلوث- لأصباغ - الطين- الشيتوزان

Résumé :

L'adsorption peut être utilisée efficacement pour éliminer divers colorants toxiques de l'eau et des eaux usées. Dans ce travail, nous avons étudié l'adsorption d'un colorant cationique VM (vert malachite) en solution aqueuse par des argiles modifiées (argile / chitosane / NaCl et argile / chitosane / Na₂SO₈), synthétisées par intercalation de chitosane. Ils ont été caractérisés par diffraction des rayons X (XRD), infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et analyse de fluorescence des rayons X. L'effet du temps de contact sur la sorption de VM a été étudié dans des conditions (C₀ = 27ppm; m_{adsorbent} = 0,05g; Ph = 5,8). Le modèle cinétique pseudo du deuxième ordre a fourni le meilleur ajustement aux données expérimentales pour l'adsorption de VM par l'argile modifiée.

Les résultats expérimentaux ont montré que la capacité d'adsorption était de 96%. Les matériaux synthétisés peuvent être efficacement utilisés dans la dépollution des effluents liquides

MOTS CLÉS: adsorption - argile - chitosane - colorants - environnement.