

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR



FACULTE DES SCIENCES
Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté par :

CHEREF M'hamed
MEGHERBI Youcef Mokhtar

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité: Chimie Inorganique

Thème

ADSORPTION DU CUIVRE (II) PAR DES BILLES DE CHITOSANE

Soutenu le 14/07/2021, devant le jury composé de :

Président	B.MEDJAHED	MCA	Université de Saida
Encadrant	ZAOUI Fatiha	MCA	Université de Saida
Examinatrice	A.Ramdani.	Pr	Université de Saida

Année universitaire 2020/2021

Remerciement

Tout d'abord, nous remercions le bon Dieu pour nous avoir menés jusqu'ici. Pourquoi ne pas le dire, dans cette épreuve où seuls le courage et la maîtrise des connaissances ne suffisent pas, la

force qui donne l'impulsion ne peut provenir que de Dieu.

Le présent travail a été effectué au laboratoire de chimie minérale

à l'université de Dr. Moulay Tahar Saida.

*A travers ce modeste travail, nous tenons à remercier vivement notre encadreur **Mme ZAOUI FATHA** maitre de conférence à l'université de Saida pour L'intéressante documentation qu'il a mise à notre disposition, pour ses conseils précieux et pour toutes les commodités et l'assistance qu'il nous a apportées durant notre étude et réalisation de ce travail.*

*Nos remerciements les plus vifs s'adressent aussi à **Mr Dr Medjahed Baghdad** maitre de conférence a l'université de Saida en tant que président du jury, et **Mme Ramdani Amina** professeur a l'université de Saïda en tant que membre de jury d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer notre travail.*

Dédicaces

A nos chers parents.

A nos chers frères et sœurs.

A tous nos Amis spécialement à SOLTANI HAMZA.

A tous ceux qui nous sont chers.

Liste des abréviations

SS : la surface spécifique.

AMG : argile brute.

AGM.CHI : argile chitosane.

DRX : Diffraction des rayons X.

IR : Spectroscopie Infrarouge.

XRF : Spectromètre de Fluorescence X.

ΔH ; Enthalpie.

ΔS : Entropie.

ΔG : Enthalpie libre.

$\lambda \text{ max}$: la longueur d'onde d'absorption.

DD : degré de déacétylation.

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

V : volume de la solution (ml).

C0 : concentration initiale de l'adsorbat (mol/l).

Ce : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mol/l).

m : la masse (g).

Liste des figures

Figure	page
Figure I-1: couche tétraédrique	7
Figure I.2 : couche octaédrique	7
Figure I.3: modèle structural de kaolinite	7
Figure I.4: représentation schématique de la structure d'une smectite	8
Figure I.5 : le minérale a 14a°	9
Figure I.6: la structure d'une montmorillonite	10
Figure I.7: structure multi-échelle de la montmorillonite	10
Figure I.8 : modes d'associations supposés des feuillettes de montmorillonite	11
Figure I.9 : les différents types d'espaces poreux	12
Figure I.10 : les étapes mises en jeu dans la technique de pontage des argiles	13
Figure II-1 biopolymère biodégradable origine naturel	19
Figure II-2 : procédé de la fabrication de chitine et chitosane	20
Figure II-3 : structure chimique de la chitine (a) , du chitosane(b)	21
Figure II-4 : structures du chitosane en milieu acide (a) et en milieu neutre (b).....	22
Figure III-1: modèle du cuivre en forme solide	34
Figure III-2 : modèle du cuivre dans la vie quotidienne	35
Figure IV-1 : domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	44
Figure IV-2 : les principales allures répertoriées pour les courbes Isothermes d'adsorption....	46
Figure V-1 : principe de préparation principe des billes de chitosane	52
Figure V-2 : bille de chitosane	53
Figure V-3 : photo numérique des billes hydrogels	53
Figure V-4 : diffractogramme des rayons x du chitosane	53
Figure V-5 : spectre ir de chitosane	54
Figure V-6: principe d'intercalation du chitosane dans les argiles	55
Figure V-7 : diffractogramme de rayon x de l'argile chitosane	55
Figure V-8 : spectre infrarouge de l'argile chitosane	57
Figure V-9: courbe d'étalonnage de $(\text{CuSO}_4)_{\text{aq}}$	58
Figure V-10 : Schéma représentative de procédé d'adsorption	59
Figure V-11: agitation d'argile chitosane	60
Figure V-12: filtration avec la centrifugeuse d'argile chitosane	60
Figure V-13: les billes de chitosane après filtration	60
Figure V-14 : effets de temps sur l'adsorption des ions du cuivre par (bille de chito)	61
Figure V-15 : évolution du rendement d'adsorption en fonction de la concentration Initiale de Cu(II)	61
Figure V-16 : évolution du rendement d'adsorption en fonction du ph initial de la Phase aqueuse	62
Figure V-17 : influence de la température sur l'adsorption Cu(II) par (bille .achi)	63
Figure V-18: cinétique 1 er pseudo ordre	64
Figure V-19: cinétique 2eme pseudo ordre	64
Figure V-20 : ajustement a la loi de <i>langmuir</i> pour argile chitosane	65
Figure V-21 : ajustement a la loi de <i>langmuir</i> pour chitosane	66
Figure V-22: transformation linéaire des isothermes de <i>freundlich</i> pour argile chitosane.....	66
Figure V-23 : transformation linéaire des isothermes de <i>freundlich</i> pour chitosane	66

Liste des tableaux

Tableau 1 : corrélation entre les valeurs DD et la solubilité du chitosane à pH 6.....	23
Tableau 2 : applications du chitosane dans le domaine agroalimentaire.....	25
Tableau 3 : applications du chitosane dans les domaines biomédical et pharmaceutique.....	26
Tableau 4 : applications du chitosane dans le domaine de la cosmétique.....	27
Tableau 5 : applications du chitosane dans le domaine de l'environnement	28
Tableau 6 : Les propriétés physico chimique de cuivre.....	37
Tableau 7 : caractérisations de chitosane par IR.....	54
Tableau 8 : Analyse chimique par fluorescence X pour AGM brute et AGMCHITO.....	56
Tableau 9 : Les bandes caractéristiques de la chitosane.....	56
Tableau 10 : les constants des pseudo ordre 1 et 2.....	65
Tableau 11 : Grandeurs thermodynamiques d'adsorption du Cu(II) sur l'argile-chitosane et bille chitosane.....	68

Sommaire

Introduction générale	2
Partie I - Etude bibliographique	
Chapitre I : Les argiles	
I.1 Introduction	6
1 I.2 Définition de l'argile	6
1 I.3 Origine et utilité des argiles	6
I.4 Structure et classification des argiles	6
I.4.1 Structure	6
I.4.2 Les couches d'éléments	6
I.4.3 Classification des argiles	7
a- Minéraux à 7Å	7
a.1 la kaolinite	8
b- Minéraux à 10Å	8
b.1 les smectites	8
c- Minéraux à 14Å	8
d-Minéraux interstratifiés	9
I.5. Les argiles montmorillonitiques (les Bentonites)	9
I.5.1 Origine de la bentonite	9
I.5.2 Structure et composition de la bentonite	9
I.5.3 La montmorillonite	10
I.5.3.1 La structure multi-échelle de la montmorillonite	10
a. Le feuillet	10
b. La particule primaire	11
c. L'agrégat	11
I.5.3.2 Propriétés de la montmorillonite	12
I.6 LES ARGILES INTERCALEES	12
I.6.1 Intercalation	12
I.6.2 Les argiles pontées ou à piliers	12
a) Famille des complexes organo-argileux	13
b) Famille des complexes inorgano-argileux	13
c) Famille des complexes inorgano-organo-argileux	13
Référence bibliographique	14-15
Chapitre II : Chitosane	
II-1 Définition	17
Sources du chitosane	17
Préparation du chitosane	18
Structure chimique	19
Propriétés physico-chimiques du chitosane	19
Degré de désacétylation	19
4-2 Masse moléculaire	19
4-3 Cristallinité	20
4-4 Comportement du chitosane en milieu acide	20
4-4-1 solubilité	20
4-5 Viscosité	21
4-6 Flexibilité	21
4-7 Autres propriétés physico-chimiques	21
Propriétés de biocompatibilité du chitosane	22

Propriétés biologiques	22
5- Principales applications du chitosane	22
5-1 Domaine agroalimentaire	23
5-2 Domaines biomédical et pharmaceutique	24
5-3 Domaine cosmétique	24
5-4 Domaine agricole	25
6- Traitement des eaux	26
Références bibliographie	27
Chapitre III : Les Métaux Lourds	
III- INTRODUCTION	29
III-1-Définition	29
III-2-LE CUIVRE	29
III-2-1-RISQUE SANITAIRE	30
III-2-2-Origine	30
III-2-3-Sources Alimentaires	31
III-2-3-Les propriétés chimiques du cuivre	31
III-2-4-Les applications du cuivre	32
III-2-5-Les propriétés chimiques du cuivre	33
Références bibliographie	34
Chapitre IV Adsorption	
IV-Adsorption	36
IV-1-Définition	36
IV-2- Types d'adsorption	36
IV-2-1-Adsorption physique	36
IV-2-1-1- Adsorption physique non spécifique	37
IV-2-1-2- Adsorption physique spécifique	37
IV-3-Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption	37
IV-3-3-Nature de l'adsorbat	37
IV-4-Classification des isothermes d'adsorption	38
IV-5- Modèles d'adsorption	39
IV-5- 2 Isotherme de Langmuir	40
Références bibliographie	41
Chapitre V : Partie Expérimentale résultat discussion	
Introduction	43
I. Préparation des matériaux et caractérisations	43
I-1-Préparation des billes de chitosane	43
Caractérisation de l'argile modifiée	44
Intercalation de l'argile par le chitosane	45
a) Interprétation des DRX	46
b) Analyse chimique par fluorescence X	47
Analyse spectroscopique Infra Rouge	47
II-Application des deux matériaux dans Adsorption du Cuivre(II)	48
II-1- Etablissement de la courbe d'étalonnage	48
II-2-Protocole expérimentale d'adsorption	49
II-3-ETUDE PAREMETRIQUE	50
II-3-1Etude de la cinétique d'adsorption	50
1) Protocole expérimentale	51

II-3-2-L'effet de concentration	52
II-3-3-Effets de PH	53
II-3-4-Effets de Température	54
III Modélisation de la cinétique d'adsorption	54
IV-Modélisation d'isotherme d'adsorption	56
IV-1-Isotherme de Langmuir	56
IV-2-Modèle de <i>Freundlich</i>	57
V- Etude Thermodynamique	57
Conclusion générale	61
Résume	62

Introduction Générale.

Introduction générale :

La pollution de l'hydrosphère, est un des problèmes environnementaux qui est menacée, pour une grande part, par l'activité humaine et suite aux déchets des industries chimiques. Les métaux lourds sont des composés inorganiques utilisés dans de nombreuses industries cosmétiques, agroalimentaires, textiles, agriculture produits pharmaceutiques, ainsi que dans des diagnostics médicales [1]. Leur élimination représente un des principaux problèmes dans le processus de traitement des rejets liquides. Plusieurs types sont très toxiques, carcinogène, mutagène et difficilement biodégradables [2-3]. Durant les dernières décennies, plusieurs méthodes de traitement des eaux usées ont été utilisées d'une manière sélective suivant le type d'industrie et le type de rejet. On peut citer, l'adsorption [4], la coagulation-floculation, les traitements biologiques, la séparation membranaire et l'extraction [5]. L'adsorption est une méthode très efficace pour traiter les eaux colorées et les polluants organiques. Malheureusement, la plupart des systèmes d'adsorption conventionnels utilisent le 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 coûteux 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 et sa régénération. Récemment, les recherches se sont orientées vers l'étude des produits chitineux et leurs dérivés, en particulier le chitosane qui se révèle le plus attractif économiquement. Ses propriétés intrinsèques, son abondance, sa biodégradabilité constituent des atouts majeurs pour son utilisation en vue d'une dépollution appropriée de l'environnement. Le chitosane manifeste des interactions avec toute particule solide en suspension dans un milieu aqueux, possédant des charges de surface. Parmi ces solides dont les surfaces satisfont à ces conditions, les argiles occupent une place privilégiée, car leur dispersion dans l'eau peut produire des turbidités assez persistantes, seule l'utilisation d'un agent coagulant-floculant aussi puissant que le chitosane peut en venir à bout. L'efficacité des argiles dans les processus de dépollution connaît elle aussi un grand succès mais son utilisation reste quelques fois limitée. Sa valorisation par modification en présence du chitosane va ouvrir le champ à son utilisation dans le domaine de dépollution.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la préparation de Billes de chitosane et un composite à base d'argile (l'argile naturelle de Maghnia modifier par chitosane) et à leur application dans l'adsorption des ions Cu(II) en milieu aqueux.

Ce mémoire s'articule autour de cinq 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 métaux lourds d'une part et sur le cuivre d'autre part.

Dans le chapitre IV on donne une généralité sur l'adsorption.

Le Chapitre V est divisé en deux parties ; la première partie est consacré à l'étude de la préparation des matériaux, Les diverses techniques de caractérisation sont présentée brièvement dans la même partie.

La deuxième représente l'étude expérimentale, où nous présentons les modèles cinétiques obtenus et les isothermes d'adsorption à différentes températures, suivis d'interprétation des phénomènes observés. Enfin, le manuscrit s'achève par une conclusion générale.

Introduction générale

Références bibliographiques :

- [1] **N YACINE, S AMARA, M HABOUL - 2021 - ummto.dz**
Emergence des biosurfactants dans le développement des systèmes dispersés
- [2] **F GHARBI, W KARA - 2020 - dspace.univ-msila.dz**
Dégradation Des Polluants Organiques Persistants
- [3] **B DES HYDROCARBURES - 2014 - theses.univ-oran1.dz**
CARACTÉRISATION MOLÉCULAIRE DES BACTÉRIES IMPLIQUÉES DANS
LA BIODÉGRADATION DES HYDROCARBURES
- [4] **BENALI AHMED**
PDESC ARGILE-CHITOSANE... - bibfac.univ-tlemcen.dz
- [5] **ZA Yacouba - 2020 - tel.archives-ouvertes.fr**
Couplage de procédés d'ozonation et de nanofiltration pour la réutilisation des eaux
usées urbaines
- [6] **BENALI AHMED**
PDESC ARGILE-CHITOSANE

Chapitre I : **les argiles.**

I.1. Introduction :

L'argile est l'un des matériaux les plus anciens utilisés par l'être humain à cause de leur disponibilité naturelle, l'utilisation de cette matière est diverse que variées : poterie, pharmacie, matériaux de construction, arts, plastique, protections thermiques, adsorbant, catalyseurs, etc.... c'est un matériau de la couche superficielle de l'écorce terrestre. L'argile est composée essentiellement de silice, d'alumine, d'eau et souvent de quantités non négligeables de fer (Fe), et de faibles quantités de sodium (Na), et de potassium (K). D'autres caractéristiques peuvent être citées comme : la grande superficie et la réactivité chimique à la surface [1].

I.2. Définition de l'argile :

Le mot argile a une origine grecque, il vient du terme argilos dérivé d'argos qui veut dire blanc, selon la définition donnée par Lapparent [2] en 1937, « qu'une argile est un corps minéral caractérisé spécifiquement par la nature, le nombre et l'arrangement mutuel des atomes dont sa composition physique se compose ». La structure des argiles est dite en phyllosilicate, qui signifie qu'elle est constituée d'un empilement de feuillets tétraédrique et octaédriques [3].

I.3. Origine et utilité des argiles :

Les argiles proviennent de la transformation de roches mères métamorphiques ou éruptives tel que : granite, les micas et les feldspaths. Véritable cadeau de la nature, l'argile regorge de vertus parfois étonnantes et méconnues (propriétés et utilisations). Les argiles, naissent de la terre mère, nous offrent leurs bienfaits incontestables : en les travaillant ou en les contemplant, elles nous soutiennent dans notre quotidien, nous relaxent en profondeur, augmentent notre concentration, libèrent notre potentiel créateur, nous donnent confiance en nous, nous donnent également de la sérénité, beaucoup de plaisir et de joie profonde, elles nous conduisent à une authenticité. Utilisées depuis la préhistoire elles ont été malheureusement délaissées voire oubliées avec l'arrivée des produits chimiques depuis la révolution industrielle. C'est le Dr. Valent qui, dans les années 1960, a redonné à l'argile ses lettres de noblesse : en Indochine, il avait remarqué que les paysans « salissaient » l'eau avec de l'argile avant de la boire [4].

I.4 Structure et classification des argiles :

I.4.1 Structure :

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates comme le sont les cristaux de micas (biotite ou muscovite) qui se débitent en lamelles lorsqu'ils sont macroscopiques. Le feuillet élémentaire de chaque espèce peut être décrit par un agencement spécifique de deux types de couches déterminées par la géométrie des polyèdres et la coordinence des cations : la couche tétraédrique et la couche octaédrique. La couche est dite trioctaédrique si tous les sites octaédriques sont occupés par des cations divalents et dioctaédrique si seuls deux octaèdres sur trois sont occupés par des cations trivalents. Pour constituer le feuillet élémentaire du cristal, les couches octaédriques et tétraédriques partagent des ions oxygènes. Lorsque les feuillets présentent une charge électrique négative du fait de substitutions chimiques dans les couches tétraédriques et/ou octaédriques, la neutralité électrique de l'édifice est assurée par l'ajout d'une couche interfoliaire chargée positivement.

I.4.2 Les couches des éléments :

Il y a deux types de couches d'éléments tétraèdres ou octaèdres (figure I-1 & I-2) La couche tétraédrique est composée de tétraèdres Si^{4+} entourés de quatre anions O^{2-} aux sommets.

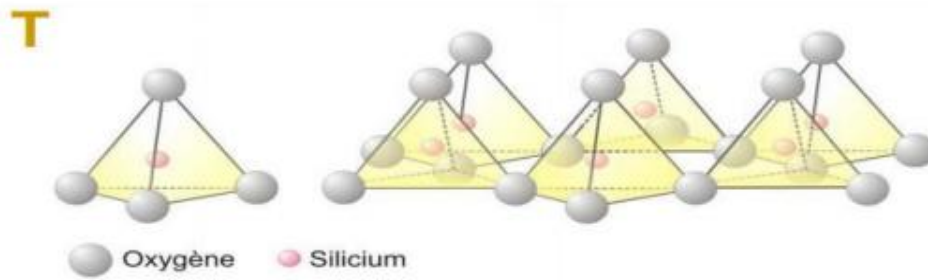


Figure I.1: Couche Tétraédrique.

La couche octaédrique est composée d' Al^{3+} généralement Entourés de six hydroxyles $-OH$

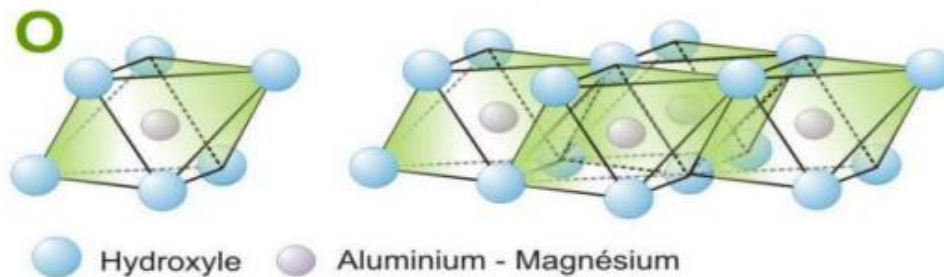


Figure I.2 : Couche Octaédrique.

I.4.3 Classification des argiles :

Selon Dion P. 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 : a- Minéraux à 7\AA : 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 7\AA . 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. A.1- La kaolinite : c'est le minéral le plus abondant de la famille des phyllosilicates 1 /1, [5] souvent associée à d'autres minéraux. La présence de quartz est quasi systématique, provenant des processus géologiques de formation des argiles. Pour les mêmes raisons, on rencontre souvent des impuretés sous forme d'oxydes, de micas et / ou de feldspaths [6].

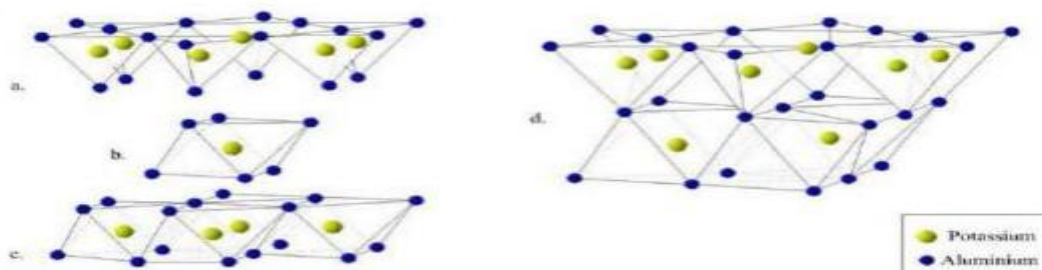


Figure I.3: Modèle structural de kaolinite : a- feuillet tétraédrique, b- octaèdre- les atomes Coordonnés peuvent être Al, Fe, ou Mg, c- feuillet octaédrique, d- modèle schématique de la couche de kaolinite.

Le feuillet élémentaire est composé d'une couche tétraédrique cœur de silicium (SiO_4) et une couche octaédrique à cœur d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_6$, la capacité d'échange d'ions est très faible de part une occupation totale des sites octaédriques ce qui limite également les possibilités de substitutions d'ions. Néanmoins, il reste une possibilité d'échange en sites tétraédriques entre Si^{4+} et Al^{3+} . Cette substitution provoque l'apparition d'un défaut de charge qui est rééquilibré par le logement d'un cation compensateur très fortement retenu, la surface spécifique est de l'ordre de $40\text{m}^2/\text{g}$ [7].

b- 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 (figure I-4) et les familles voisines talcs, vermiculites et micas.

b-1. Les smectites : Ce sont des phyllosilicates constitués de deux couches tétraédriques séparées par une couche octaédrique. L'épaisseur totale du feuillet et de l'épaisseur interfeuillet associé est d'environ 14 Å, [8] les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. [9] Les smectites portent une charge négative à la surface, neutralisée par des cations dits compensateurs, la principale origine de cette charge de surface provient de substitutions isomorphiques résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de la même taille mais de charge inférieure (la plus fréquente est la substitution d' Al^{3+} par Mg^{2+}). Ces charges entre les feuillets sont responsables à 80% de la capacité d'échange cationique (CEC) [10].

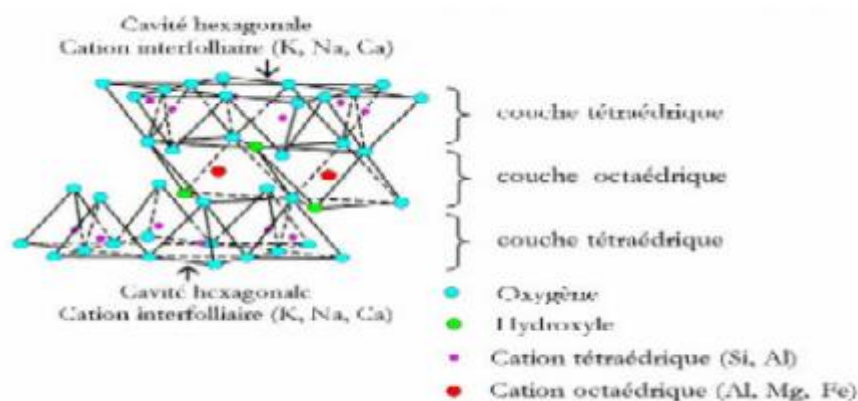


Figure I.4: Représentation schématique de la structure d'une smectite [11].

Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée, des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative, cette possibilité de gonflement des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'argiles gonflantes.

c- 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, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 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 le chlorite.

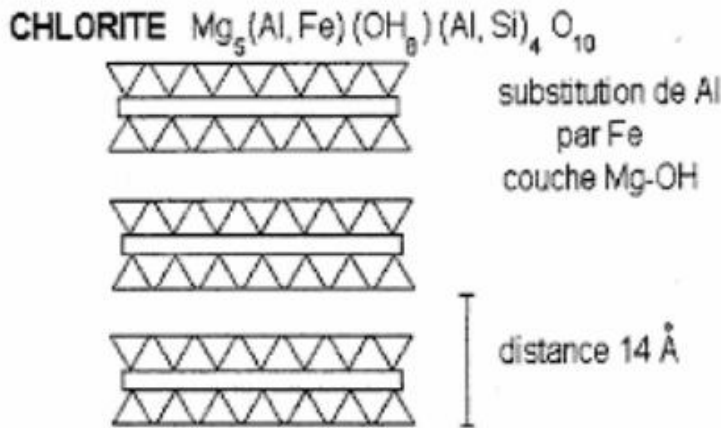


Figure I.5 : Le minérale a 14A°

Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires, [12] la surface spécifique est de l'ordre de $800\text{m}^2/\text{g}$. Nous nous intéressons maintenant plus particulièrement à l'étude de la montmorillonite car elle a la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation, [13] et possède la propriété de gonflement la plus intéressante de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates de type T-O-T, donc nous nous attachons dans cette partie à décrire leur structure à différentes échelles et leurs propriétés spécifiques parce que c'est sur cette smectite que notre travail reposera.

d- 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.

I.5. Les argiles montmorillonitiques (les Bentonites) :

I.5.1 Origine de la bentonite :

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectite. 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 ;

cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de Vienne (France) [14]. En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem avec des réserves de deux millions de tonnes [15].

I.5.2 Structure et composition de la bentonite :

La bentonite est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher, sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés (matière organique et oxydes des métaux) qui lui sont étroitement associés. Elle est blanche, grise ou légèrement jaune. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement [16]. Elle est constituée, principalement, par un minéral argileux appelé montmorillonite dont la structure est schématisée par la figure(I-6)

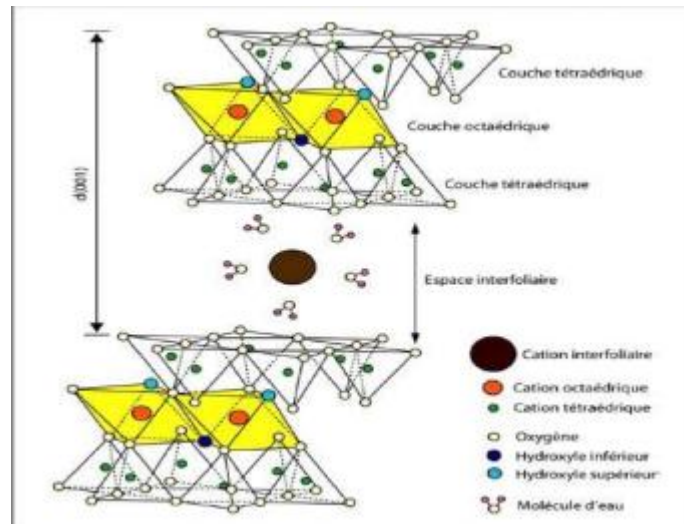


Figure I.6: La structure d'une montmorillonite .

I.5.3. La montmorillonite :

C'est des phyllosilicates de formule de base : $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, plus riche en silice que la kaolinite ; l'adsorption d'eau et la fixation de cations sont donc très marquées. La montmorillonite fait partie des smectites, correspondant à un feuillet à 3 couches: tétraédrique- octaédrique tétraédrique (2:1) d'épaisseur 10 \AA avec des substitutions au sein de la couche octaédrique où Al^{3+} est remplacé par Mg^{2+} . La capacité d'échange cationique (CEC) élevée varie de 100 à 130 meq/100g d'argile calcinée à 900°C [17]. L'une des argiles la plus connue de cette famille est la terre décolorante, cette argile n'est jamais pure à l'état naturel mais accompagnée d'impuretés minérales (quartz, muscovite, calcite...), des minerais au moins 75% de cette argile porte l'appellation commerciale de bentonite.

I.5.3.1 La structure multi-échelle de la montmorillonite :

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation [18]. Nous présentons dans cette partie les différents "objets" Caractéristiques de cette structure multi-échelle (figure I-7).

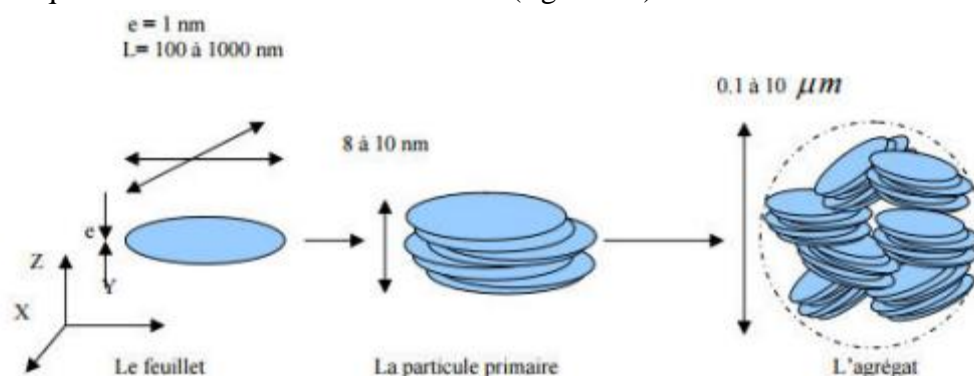


Figure I.7: Structure multi-échelle de la montmorillonite

a) Le feuillet :

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. La charge d'un feuillet varie de 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions et le taux d'occupation des couches octaédriques. La montmorillonite possède environ 0,3 à 0,4 électron par maille. On emploie

généralement les termes de montmorillonite "calcique" et de montmorillonite "sodique" pour faire référence à la nature de ces cations [19].

b) La particule primaire :

Les particules constituent le premier niveau d'organisation elles sont caractérisées par un empilement de feuillets identiques parallèlement à leur plan de base. Les forces de cohésion entre feuillets sont plus faibles que celles existant au sein du feuillet. Si on considère les principales espèces minéralogiques la structure de la particule observée dans un plan perpendiculaire au plan des feuillets peut se présenter suivant trois grands types d'empilements: Empilement ordonné, empilement semi-ordonné (ou désordre translationnel) et empilement désordonné [20].

c) L'agrégat :

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns. Cette structure multi-échelle développe différents niveaux de porosité, qui expliquent l'aptitude de la montmorillonite au gonflement. L'adsorption d'eau se fait à plusieurs niveaux : par l'hydratation des cations compensateurs mais aussi par capillarité au sein des galeries et des porosités interparticulaires et interagrégats [21]. Il existe plusieurs modes d'associations: bord à bord et face à face .

On en conclut que l'organisation de la microstructure de la bentonite (du feuillet à l'assemblage d'agrégats) ne peut être interprétée que si l'organisation de l'espace poral est prise en considération la dimension. La forme et la distribution des espaces poraux dépendent de la granulométrie de l'argile, de son caractère gonflant et aussi du fluide interstitiel et des contraintes auxquelles la bentonite est soumise.

Ont décrit l'existence de trois types d'espaces liés à l'organisation de la phase solide dans des argiles Figure I-9.

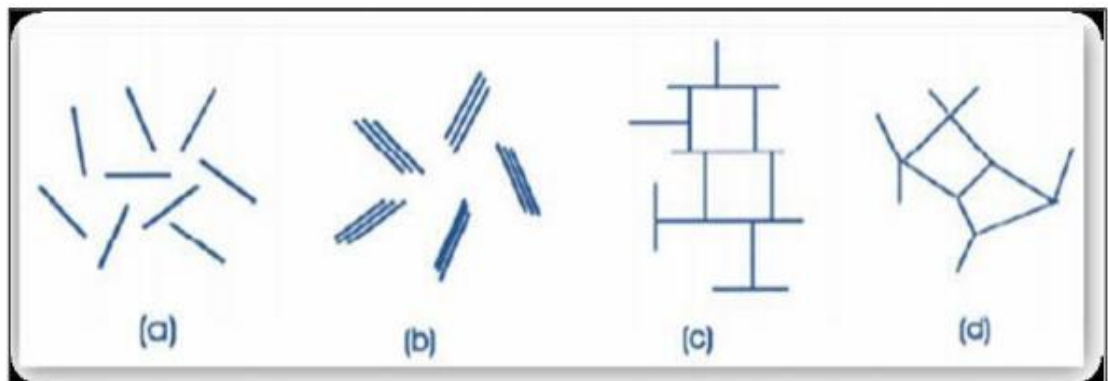


Figure I.8 : Modes d'associations supposés des feuillets de montmorillonite en suspension selon la théorie de Van Olphen (1964): (a) dispersion, (b) agrégation face-face, (c)

association bord-face, (d) association bord-bord

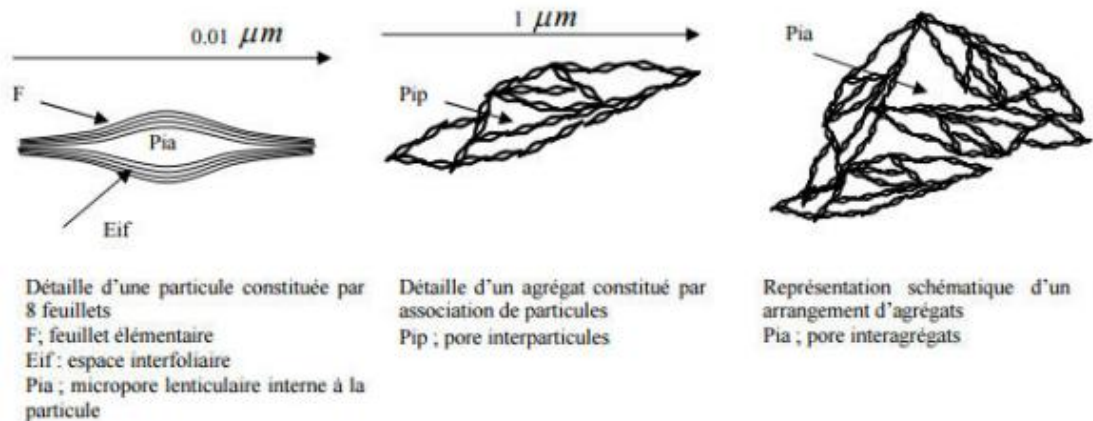


Figure I.9 : Les différents types d'espaces poreux .

I.5.3.2 Propriétés de la montmorillonite :

Les substitutions isomorphiques dans la partie cristalline de la montmorillonite sont à l'origine de la charge négative à la surface des feuillets. Cette charge négative, appelée charge permanente, permet à la montmorillonite d'échanger des cations (capacité d'échange cationique, CEC) et d'adsorber des molécules d'eau (capacité de gonflement). La montmorillonite a plusieurs autres caractéristiques intéressantes qui peuvent être résumées par sa grande surface spécifique, son coût modéré et son état colloïdal.

I.6 Les argiles intercalées :

I .6.1. Intercalation :

L'intercalation est une insertion d'espèces chimiques entre les feuillets 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 RX.

I .6.2 Les argiles pontées ou à piliers :

Les argiles à piliers d'oxydes métalliques peuvent être obtenues par le procédé dit de pontage .Ce procédé consiste à échanger en première étape les cations inter foliaires du minéral argileux avec des polycations de métal issus au préalable de l'hydrolyse de l'élément métallique et à calciner par la suite (étape 2) à une température élevée (300–500°C) pour transformer les polycations en piliers d'oxydes métalliques (Figure I-10).

La distance basale interlamellaire d_{001} de la smectite intercalée par des espèces de polycations métalliques (d_2) augmente par rapport à celle caractéristique du minéral argileux de départ (d_1). Cette distance connaît une légère diminution dans le matériau final d'argile à piliers d'oxydes métalliques (d_3) suite à la déhydroxylation et la déshydratation mise en jeu au cours de la calcination.

Le pontage confère au minéral argileux une stabilité thermique accrue et l'ouverture de ses espaces inter foliaires engendrant par conséquent une augmentation de sa surface spécifique et de son volume microporeux.

Le développement de ce nouveau type de matériaux permet de plus de doter les minéraux argileux de nouvelles fonctionnalités susceptibles d'ouvrir des voies d'applications innovantes, originales et intéressantes [22].

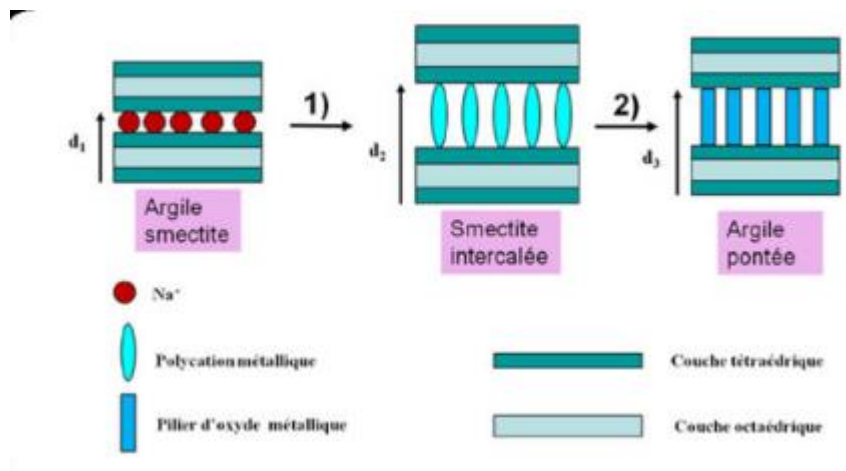


Figure I.10 : Les étapes mises en jeu dans la technique de pontage des argiles, $d_1 < d_3 < d_2$.

Etape 1 : intercalation de l'oligomère cationique du métal, **Etape 2 :** calcination.

On peut donc classer les argiles pontées en trois grandes catégories : les complexes organoargileux, les inorgano-argileux et les organo-inorgano-argileux.

a) Famille des complexes organo-argileux :

C'est le cas des bentonites modifiées (intercalées) par des ions organiques, tels que les ions tétraalkylammonium, alkylimidazolium et tétraalkylphosphonium issus de liquides ioniques qui sont des sels organiques dont les températures de fusion sont inférieures à 100°C [23].

Les complexes organo-argileux possèdent un caractère hydrophobe et organophile et peuvent être utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que les pesticides, les colorants, les phénols [24].

b) Famille des complexes inorgano-argileux :

Les complexes inorgano-argileux sont des argiles à piliers d'oxydes métalliques qui possèdent des propriétés adsorptives et catalytiques exceptionnelles.

c) Famille des complexes inorgano-organo-argileux :

Ce sont des argiles pontées mixtes, comme c'est le cas de la montmorillonite intercalées par des polycations d'aluminium et modifiées encore par Co-adsorption d'un métalkylammonium ou un autre tensioactif cationique [25].

Références bibliographiques

[1] A Sbiai - 2011 - theses.fr

Matériaux composites à matrice époxyde chargée par des fibres de palmier dattier: effet de l'oxydation au tempo sur les fibres

[2] Z Manaa - 2018 - dspace.univ-setif.dz

Élimination des composés pharmaceutiques par photo-fenton hétérogène (goéthite et argile synthétique): étude cinétique et transfert des espèces organiques à l' ...

[3] NE BOUIDIYA, O HADJ, M ABBOU - 2019 - dspace.univ-adrar.edu.dz

Approche du SIG pour la valorisation des carrières d'argiles et des sables

[4] A OUNNAS - 2015 - fshs.ummtto.dz

La réalité et la fiction dans A Quoi rêvent les loups de Yasmina Khadra.

[5] M Abbas, S Hafsi - 2017 - bib.univ-oeb.dz

Préparation et caractérisation d'un matériau composite à matrice céramique

[6] G Derafa - 2018 - dspace.univ-setif.dz

Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée: Application à l'adsorption des colorants cationiques

[7] [15] F Zahaf - 2017 - dspace.univ-mascara.dz

Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants

[8] [13] G Derafa - 2018 - dspace.univ-setif.dz

Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée: Application à l'adsorption des colorants cationiques

[9] C Meiller - 2013 - tel.archives-ouvertes.fr

Etude cristallographique de solutions solides de minéraux argileux. Impact de la déshydratation des smectites sur les surpressions dans les bassins sédimentaires.

[10] F ZAÏTER, YKM BAZA - 2021 - dspace.univ-msila.dz

Interactions de la matière organique issue de la rivière Suwannee (USA) avec la matière minérale locale

[11] [12] A Canós Valero - 2015 - upcommons.upc.edu

Influence des particules fines sur la prise des liants hydrauliques dans les sols argileux

[14] A Hamadene, MI Boumendil - 2020 - ummtto.dz

Analyse du contexte de bentonitisation des terrains volcanogènes rhyolitiques de la moyenne Tafna. Etude pétrogéochimique comparative entre gisements (HB-AT)

[16] K Ahlam, K Amel - 2019 - dspace.univ-msila.dz

Étude et caractérisation d'une argile algérienne échangée et pontée par un macrocation Al13

[17] K Bouahcida, M Boubaaya - 2020 - dspace.univ-msila.dz

Élimination de la pollution industrielle de textile par adsorption

[18] D Smail - 2019 - dspace.univ-setif.dz

Matériaux Nanostructurés: synthèse, caractérisation et étude de quelques systèmes de nanocomposites hybrides polymères-montmorillonite

[19] [21] H Boulhaia - 2018 - dspace.univ-setif.dz

Élaboration d'un matériau nanocomposite à base de polyoléfines et étude de l'effet du traitement sur les différentes propriétés

[20] R Lachache - 2017 - archives.umc.edu.dz

Effets des polluants sur la consolidation d'un mélange sable/bentonite utilisé dans l'imperméabilisation d'une décharge.

[22] MS CHEGROUCHE - 2018 - repository.usthb.dz

Contribution à l'étude de nouveaux supports pour la séparation des éléments métalliques

[24] MM Asma - 2016 - univ-usto.dz

Diplôme de Doctorat en Sciences

[23] [25] G Khadidja - 2019 - 193.194.79.137

Conception de nouveaux coagulants à base d'argiles modifiées par des polymères de Fer-Al-Mn. Utilisation dans le traitement organique des eaux usées.

Chapitre II :

Chitosane.

II-1-Définition :

Le chitosane est un biopolymère de source principalement marine. En général, les biopolymères sont une classe de polymères produits par les organismes vivants : végétaux, animaux et microorganismes. Ce sont des macromolécules biologiques biodégradables renouvelables qui sont formées par la polymérisation de molécules plus simples ou monomères reliés entre eux par des liaisons dites « covalentes ». Les polysaccharides

(celluloses et dérivés, amidons et dérivés, chitine et chitosane, etc.), les protéines (gélatine, gluten, etc.), les composés lipidiques (cires, acides gras et dérivés, etc.), l'ADN et l'ARN sont tous des exemples de biopolymères, dans lesquels les unités monomères, respectivement, sont des sucres, des acides aminés, des acides gras ou des acides nucléiques. Les biopolymères d'origine naturelle peuvent être classés en quatre classes comme le montre la Figure

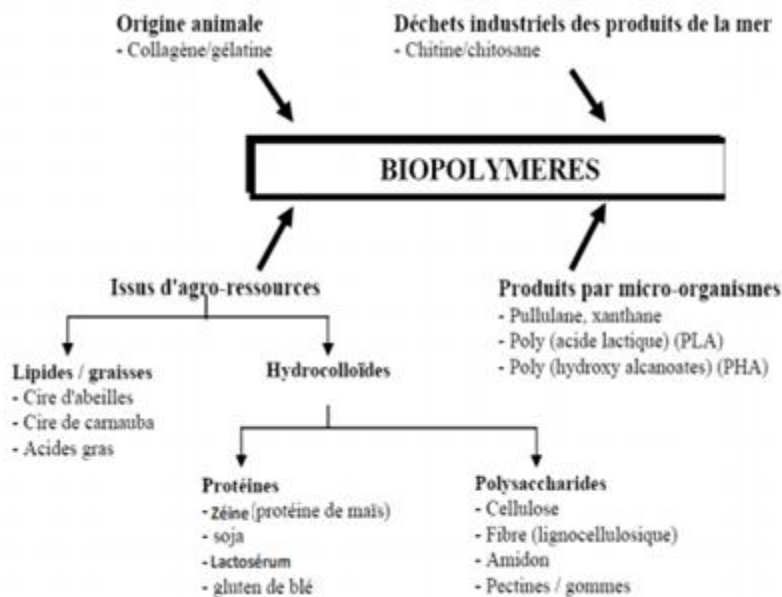


Figure II-1 biopolymere biodegradable dogigine naturel

II-2-Sources du chitosane

En 1811, le Pr. Henri Braconnot, Directeur du jardin biologique à Nancy (France) a isolé une substance fibreuse d'un certain type de champignon, qu'il a appelée "fongine". De plus, il a observé que cette substance n'est pas soluble dans les solutions aqueuses acides. Une décennie plus tard, en 1823, la même substance a été trouvée dans certains insectes (coléoptère) et a été ensuite nommée chitine (provient du mot grec "kitos" qui signifie « enveloppe ». En 1859, le Pr. C. Rouget a soumis la chitine à un traitement alcalin et a observé les différentes solubilités de la chitine. La substance, résultat du traitement alcalin, a pu être dissoute dans les acides. Cependant, c'est seulement en 1894 que cette substance a été nommée chitosane par Hoppe-Seyler. La production du chitosane a débuté en 1920, mais sa structure chimique n'a été identifiée que 50 ans plus tard grâce à la cristallographie et la spectroscopie infrarouge [1].

spectroscopie infrarouge . Depuis quelques années, les biotechnologies marines ont suscité un intérêt croissant qui s'est notamment centré sur la chitine et ses dérivés, le chitosane étant le principal. Il s'agit donc d'une source renouvelable de matériau biodégradable. Les récents progrès

réalisés dans l'étude de la fabrication du chitosane et de ses propriétés ainsi que la découverte d'un grand nombre d'applications potentielles ont favorisé cet engouement.

Le chitosane est une substance très peu répandue dans la nature. Il est rare et n'est présent que dans les parois cellulaires d'une classe particulière de champignons, les zygomycètes [2] de bactéries et de levures et chez certains insectes comme dans la paroi abdominale des reines termites, Il n'y a donc pas de source primaire de chitosane exploitable. La source majeure du chitosane vendu commercialement provient de la désacétylation de la chitine obtenue à partir de crustacés. La production de la chitine (et du chitosane) provient, en effet, des crevettes et des crabes qui représentent les deux sources naturelles les plus abondantes. Ce sont donc des produits d'origine animale. Néanmoins, de nouvelles voies alternatives sont apparues par exemple, la production du chitosane à partir du champignon de *Mucor rouxii* [3], en raison notamment des inquiétudes sanitaires liées aux maladies animales.

II-3-Préparation du chitosane

De l'industrie des crustacés sont une source très importante de chitine et de chitosane. De nombreuses méthodes ont été développées afin de préparer la chitine à partir des exosquelettes. De manière générale, ces méthodes consistent à éliminer les protéines (déprotéinisation), les éléments minéraux (démminéralisation), la couleur (blanchiment) et les groupements d'acétamides (désacétylation). La méthode standard pour préparer la chitine et le chitosane est expliquée dans la Fi

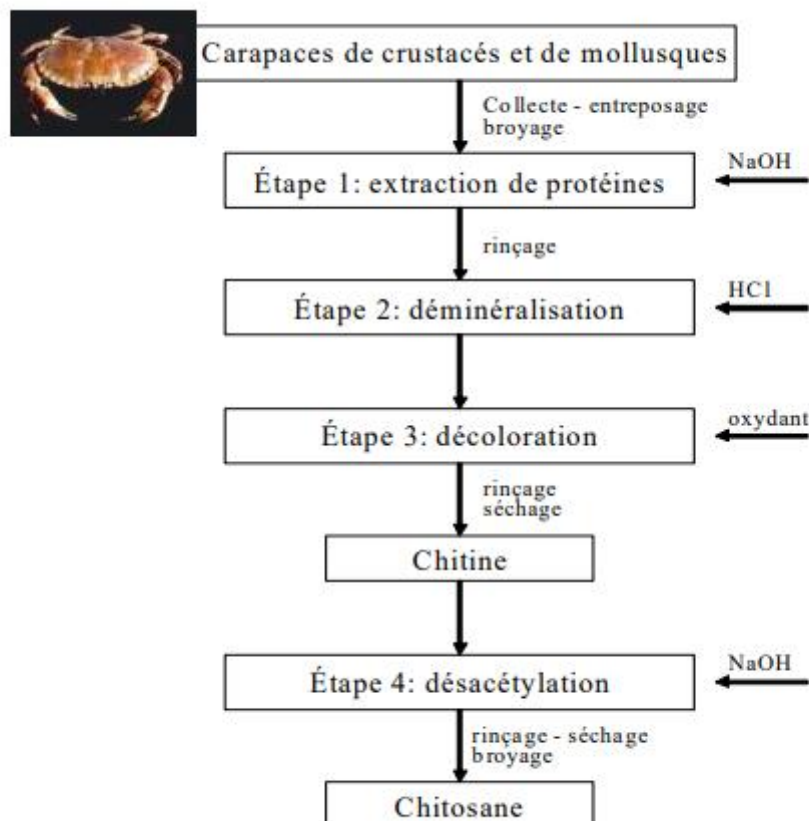


Figure II-2 : procédé de la fabrication de chitine et chitosane

II-4-Structure chimique

Le chitosane est un copolymère composé de 2-acétamido-2-désoxy- β -Dglucose et de 2-amino-2-désoxy- β -D-glucose en proportions variables. En fonction du degré de désacétylation, la molécule est appelée chitine ou chitosane. La chitine, à l'état naturel, est elle-même désacétylée à 5 ou 15 % .Il est généralement admis qu'une quantité d'amine supérieure à 7 % permet de distinguer le chitosane de la chitine.

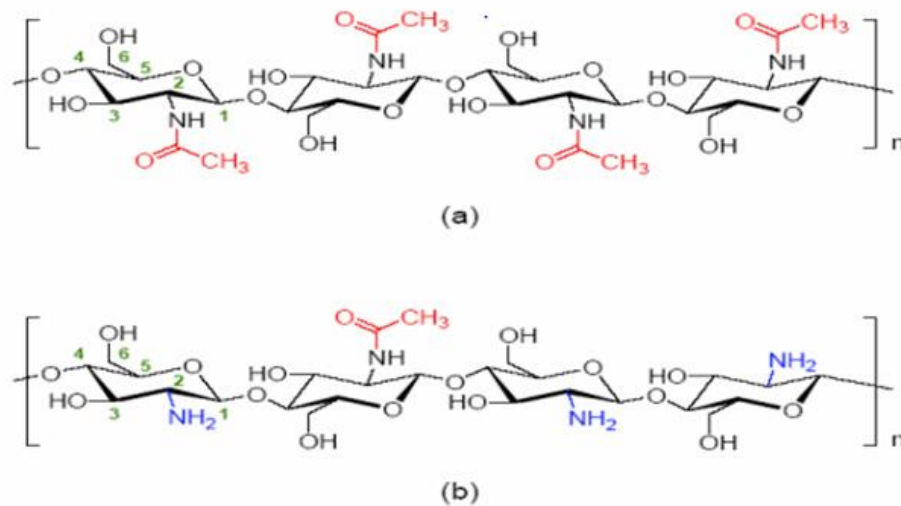


Figure II-3 : structure chimique de la chitine (a) , du chitosane(b)

II-5-Propriétés physico-chimiques du chitosane

II-5-1-Degré de désacétylation

Le traitement alcalin de la chitine conduit généralement à une désacétylation partielle. Le degré de désacétylation (DD) du chitosane est extrêmement important car il influence les propriétés des chaînes macromoléculaires des polymères et leur comportement en solution [4] comme la solubilité du chitosane, la flexibilité des chaînes macromoléculaires, la conformation du polymère et par conséquent la viscosité des solutions. De nombreuses méthodes ont été proposées pour déterminer le DD sur des échantillons solides : la spectroscopie IR , l'analyse élémentaire ,la RMN du solide, ou sur des échantillons en solution : dosage , RMN du liquide .

II-5-2-Masse moléculaire

Les chitosanes obtenus industriellement ont une masse molaire (MM) de l'ordre de 100- 500 kDa. La détermination de la MM peut se faire par des mesures viscosimétriques, par chromatographie d'exclusion stérique couplée à différentes techniques de détection (réfractométrie, microviscosimétrie, diffusion statique de la lumière multi-angle) [5] .Les masses de chitosanes dépendent, en fait, du type d'application désirée.

II-5-3-Cristallinité

La cristallinité est un paramètre important car elle contrôle un certain nombre de propriétés comme l'accessibilité des sites internes dans les chaînes macromoléculaires, les propriétés de gonflement dans l'eau ou encore les propriétés diffusionnelles. La cristallinité est, en général, déterminée par des mesures de diffraction de rayons X. En fait, le chitosane est généralement une substance semi-cristalline. Il cristallise dans le système orthorhombique et deux types de produits sont connus : le chitosane I (faible DD, sous forme de sel) est plus désordonné que le chitosane II (fort DD, forme amine libre) [6].

II-6-Comportement du chitosane en milieu acide

Le chitosane est l'un des rares polyélectrolytes naturels cationiques et il est une base faible présentant un pK_a voisin de 6,3. Il se dissout en milieu acide par protonation des fonctions amine présentes sur la macromolécule. En dessous de ce pK_a , les groupements amines sont protonés et font du chitosane un polyélectrolyte cationique, soluble dans l'eau acidifiée. Au dessus du pK_a , les groupements amines sont déprotonés et le chitosane est insoluble dans l'eau Figure II-4. Le pK_a du chitosane dépend du degré de neutralisation des groupes NH_3^+ et du DD. En général, la valeur du pK_a augmente quand le DD diminue.

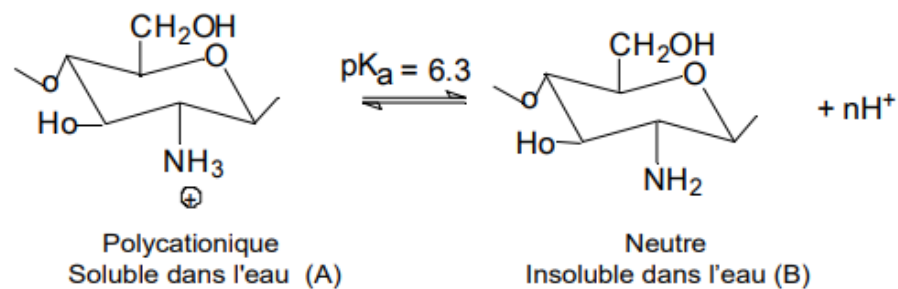


Figure II-4 : structures du chitosane en milieu acide (A) et en milieu neutre (B)

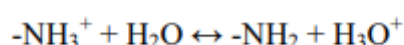
II-6-1-Solubilité

En général, la solubilité du chitosane dépend de la valeur de DD, de la force ionique, du pH, de la nature de l'acide utilisé et de la distribution des groupes acétyles le long de la chaîne macromoléculaire. En général, un chitosane avec un DD supérieur à 70 % est utilisé pour augmenter sa solubilité. Le Tableau 1 présente la corrélation entre les valeurs de DD et la solubilité du chitosane. De plus, la solubilité du chitosane augmente lorsque la masse molaire diminue [7].

Tableau 1 : corrélation entre les valeurs DD et la solubilité du chitosane à pH 6

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

Le chitosane est soluble dans les acides dilués grâce à la protonation de ses fonctions amines suivant l'équilibre (5) :



$$K_a = \frac{[-\text{NH}_2] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[-\text{NH}_3^+]}$$

Plus le milieu est acide, plus les groupements amines sont protonés, donc cela favorise la solubilité de chitosane. Le chitosane est, en effet, insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines concentrées ou diluées. Il est également insoluble dans les solvants purs et les acides concentrés, en raison de l'impossibilité d'hydrater le matériau. L'acide le plus utilisé pour préparer une solution de chitosane est l'acide acétique dilué (0,1-1 %).

II-6-2-Viscosité

La viscosité est une caractéristique importante du chitosane concernant son comportement en solution. Cette caractéristique est liée à la conformation des chaînes macromoléculaires en solution. La viscosité dépend, non seulement du DD, du MM, mais aussi du pH car ces deux paramètres déterminent la densité de charge sur la chaîne de polymère. Plus le pH est bas, plus la viscosité est donc forte. La viscosité augmente également avec le DD car plus le polymère est désacétylé, plus la proportion de groupements amine libres est importante et plus il est soluble. La viscosité augmente également avec la concentration et elle est fonction de la MM des chaînes macromoléculaires. Comme pour les autres polysaccharides, la viscosité chute lorsque la température augmente.

II-6-3-Flexibilité

Une caractéristique générale des polysaccharides est la flexibilité limitée de la chaîne macromoléculaire due à l'empêchement stérique imposée par les liaisons glycosidiques (Rinaudo, 2006). De plus, pour les polysaccharides ioniques, l'apparition d'interactions électrostatiques répulsives peut augmenter leur rigidité. Le chitosane est souvent considéré comme un copolymère cationique, linéaire et flexible. La flexibilité diminue avec le DD. En effet, les chaînes de chitosane dont le DD est égale à 85 % sont flexibles seulement pour des pH supérieurs à 3.

Autres propriétés physico-chimiques

Le chitosane est un matériau non-poreux, très stable en phase solide (sèche) et il a une conservation quasi infinie. En solution, il est relativement fragile et dégradé. Il possède un degré

élevé de réactivité chimique dû à son groupe amine primaire libre qui lui confère une forte densité de charges positives (transformation de NH_2 en NH_3^+ en milieu acide). De plus, la présence de la fonction amine permet de réaliser des réactions chimiques spécifiques telles que la N-alkylation ou la N-carboxylation .

Une autre propriété intéressante du chitosane concerne son aptitude à interagir avec d'autres substances chimiques (ions, molécules, macromolécules). Ce comportement est essentiellement attribué :

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

Le chitosane possède ainsi des propriétés de rétention d'eau, de chélation d'ions, de complexation et d'adsorption de molécules ou de polymères. Le chitosane montre de plus des propriétés d'adhésion à des surfaces chargées négativement. Son caractère cationique en milieu acide permet la fixation d'anions comme les colorants anioniques ou les anions métalliques.

Comme la plupart des polysaccharides, le chitosane, en raison de la liaison glycosidique β - $(1\sim 4)$, est un polymère semi-rigide et alors il augmente fortement la viscosité de la solution. En particulier, la possibilité de formation de ponts hydrogène inter-chaînes augmente encore ses performances. En plus de ces interactions, la nature des liaisons glycosidiques confère au chitosane d'excellentes propriétés filmogènes .

Propriétés de biocompatibilité du chitosane

La biocompatibilité d'un polymère est d'une importance fondamentale pour une utilisation thérapeutique .Le chitosane est biocompatible c'est-à-dire que sa présence dans un organisme entraîne des réactions inflammatoires et des réactions de rejet très limitées (propriétés immunologiques). Il est bio-résorbable avec des cinétiques faibles et contrôlées . La biocompatibilité du chitosane est caractérisée principalement par trois propriétés : sa non toxicité, sa cytocompatibilité et son hémocompatibilité.

II-7-Propriétés biologiques

Le chitosane présente l'avantage de réunir des propriétés très intéressantes. En effet, il inhibe la croissance de nombreux parasites et il réduit le développement des infections : c'est un bon agent antibactérien et antifongique . De plus, le chitosane a des propriétés antitumorales, antivirales, ainsi que des propriétés cicatrisantes remarquables . Il augmente la vitesse de cicatrisation des plaies ouvertes et la reconstruction des tissus tout en prévenant les infections microbiennes. Enfin, le chitosane non seulement stimule la croissance cellulaire, mais il peut également être utilisé comme substrat pour la culture cellulaire (les cellules adhèrent au matériau et le colonisent).

II-8-Principales applications du chitosane

Le chitosane est un biopolymère d'une importance croissante pour l'industrie et qui a des impacts significatifs sur la recherche et le développement dans des domaines aussi variés que la chimie, la biologie, la santé ou encore la protection de l'environnement. Ses propriétés exceptionnelles expliquent l'engouement pour cette macromolécule naturelle, extraite de carapaces

de crustacés, considérée il y a encore peu comme des déchets. Il s'est avéré que ce coproduit d'origine marine, très bon marché, peut participer à l'élaboration de nombreux produits commerciaux à haute valeur ajoutée. Pratiquement, tous les domaines d'applications industrielles, de la pharmacie à l'agroalimentaire, en passant par l'environnement, l'agriculture, le textile, la papeterie et les cosmétiques, sont concernés. Parmi ces domaines, la diététique et le biomédical sont en plein essor. Nous présentons ici les plus prometteuses.

II-8-1-Domaine agroalimentaire

Dans les industries alimentaires, l'utilisation du chitosane n'est pas encore généralisée, à l'exception des pays asiatiques comme le Japon où de nombreux produits alimentaires enrichis en chitosane (nouilles, pâte de soja) sont trouvés. Aux Etats-Unis, le chitosane est utilisé comme ingrédient fonctionnel et comme film comestible pour protéger les aliments. En Europe, la réglementation sur l'utilisation du chitosane dans le domaine alimentaire est encore restrictive, il est utilisé comme un complément alimentaire. Les applications du chitosane dans le domaine agroalimentaire sont décrites dans le Tableau 2.

Tableau 2 : applications du chitosane dans le domaine agroalimentaire

Additifs (liant, émulsifiant, stabilisant, épaississant, de conservation)
Clarification, désacidification et détoxification on des boissons et des liquides alimentaires
Activité antibactérienne (préservation des aliments) enrobage alimentaire
Effet antioxydant (prévention de l'oxydation)
Ingrédient fonctionnel (agent fixateur, capacité prebiotique)
Formation de films (emballage)

De nos jours, l'utilisation du chitosane comme un additif alimentaire la plus connue est « Fat blocker » : le chitosane inhibe la métabolisation des graisses grâce aux interactions entre ses fonctions amines et les groupements carboxyliques des lipides . De plus, le chitosane est utilisée comme un agent de conservation de fruits ou de légumes . Le chitosane est également utilisé comme agent antimicrobien pour éviter la détérioration des aliments et la prolifération bactérienne, et pour éviter la mélanose des crustacés et des mollusques .

Dans l'industrie des boissons, grâce aux propriétés coagulantes du chitosane, il sert à clarifier les jus de fruits ou à diminuer les composés phénoliques dans les vins . Le chitosane est également utilisé pour désacidifier des boissons comme les bières, les jus de fruits et les vins , ou tout simplement pour purifier et clarifier des eaux et des liquides alimentaires .

Le chitosane peut être utilisé pour la stabilisation d'émulsions dans la préparation de sauces. Il augmente la viscosité, la stabilité à l'écémage, tout en diminuant la taille des gouttelettes formées lors de l'émulsion . Le chitosane peut être utilisé comme gélifiant dans des produits restructurés de viande et de poisson .

Enfin, ce biopolymère est une alternative aux emballages d'origine pétrochimique (polymères plastiques) en raison notamment de ses propriétés filmogènes . Les emballages à base de chitosane sont appelés « emballages verts ». Même si, ces emballages verts ont un certain nombre d'avantages comme la « comestibilité », (non-toxique, non métabolisé, pas de goût et pas d'odeur), ils ont quelques inconvénients tels que l'adsorption d'eau (gonflement) et des propriétés plastiques

insuffisantes. Pour ces raisons, plusieurs études se sont intéressées à la modification du chitosane par voie chimique ou enzymatique.

II-8-2-Domains biomédical et pharmaceutique

Les nombreuses propriétés biologiques du chitosane (biocompatibilité, bioactivité...) en font un candidat de choix pour les applications pharmaceutiques, biomédicales et cliniques (Tableau 3) : agent antimicrobien, hémostatique, pansement cicatrisant... Il est également

utilisé comme système de libération contrôlée d'agents thérapeutiques par voie orale, transdermique, oculaire et nasale. Il présente en effet de bonnes propriétés muco-adhésives et une absence de toxicité qui le prédisposent à des utilisations en thérapie génique et pour la vaccination. Le chitosane possède un caractère hémostatique ainsi que des propriétés cicatrisantes remarquables

Le chitosane est un agent important en médecine classique, notamment comme « véhicule » de médicaments et d'autres substances thérapeutiques, et en médecine régénérative (chirurgie reconstructrice par exemple). Il faut noter que le chitosane utilisé dans ces domaines est ultra pur et présente par conséquent un coût très élevé

Des études récentes tendent à montrer que le chitosane exerce un effet bénéfique sur le renforcement du système immunitaire, le contrôle du niveau de cholestérol et de sucre dans le sang, et prévient le phénomène de vieillissement. Dans de nombreuses applications, le chitosane est utilisé sous forme d'hydrogels chargés pour immobiliser des médicaments, des enzymes ou encore des substances thérapeutiques comme les vaccins, les antigènes ou gènes.

Tableau3 : applications du chitosane dans les domaines biomédical et pharmaceutique

Champs d'application	Applications
Médecine	accélération de la cicatrisation et de la guérison des blessures.
Chirurgie plastique	stimulation de la régénération des tissus (prolifération des cellules).
Biologie cellulaire	agent hémostatique, agent anti-infectieux, agent anti-tumeur, encapsulation de cellules et de facteur de croissance...
Pharmacie	relargage de médicaments
Ophtalmologie	crèmes de soin, lentilles de contacts
Alicaments	complément alimentaire (produits amaigrissants).
Dentisterie	gel dentaire.
Chirurgie dentaire	implants dentaires.

II-8-4-Domaine cosmétique

Dans l'industrie des cosmétiques, les évolutions des réglementations françaises et européenne vis-à-vis de la santé publique et de l'environnement et la pression des consommateurs ont entraîné l'intégration de substances d'origine naturelle à la fois au niveau des produits, des formulations et des procédés. Ces tendances ont poussé au développement des recherches sur les macromolécules renouvelables, d'origine végétale ou marine, dont les polysaccharides. L'industrie cosmétique s'est également intéressée au chitosane car il présente diverses fonctions jouant ainsi plusieurs rôles lui permettant d'être utilisés dans des formulations cosmétiques contemporaines (Tableau 4). En effet,

le chitosane peut être utilisé à la fois comme agent hydratant, mouillant, tensioactif, épaississant, microencapsulant et/ou antimicrobien dans une même formulation cosmétique.

Tableau 4 : applications du chitosane dans le domaine de la cosmétique

Rétention (humidité), agent hydratant (humidifiant)
Agent anti-électrostatique (propriétés de gainage)
Agent épaississant (gélifiant), agent stabilisant (émulsion), agent de liaison
Agent antiallergique
Agent fongicide et bactéricide (propriétés antimicrobienne)
Relargage d'ingrédients, surfactant
Crèmes de soins, hydratantes, cicatrisantes, anti-âge (crèmes antirides)
Filtres solaires

Compte tenu de la structure chimique du chitosane, il présente l'avantage, contrairement à la majorité des produits classiques, de posséder un caractère polycationique . De ce fait, les molécules chargées négativement peuvent interagir avec la macromolécule de chitosane. C'est le cas des protéines de la peau, des lipides, des tensioactifs, des détergents et des graisses du cheveu .De plus, comme la plupart des polysaccharides, le chitosane, en raison de la liaison glycosidique, est un polymère semi-rigide et donc un bon épaississant. En particulier, la possibilité de formation de ponts hydrogène inter-macromoléculaires augmente encore ses performances allant jusqu'à un comportement de type gel physique.

Le caractère cationique et l'aptitude à former un film sur les cheveux expliquent ainsi son incorporation à de nombreuses préparations (shampoings, gel, fixant. lotions et produits de rinçage). De plus, l'adhérence au revêtement cutané du chitosane serait supérieure à l'acide hyaluronique. Le chitosane i) se fixe sur les cheveux par un mécanisme électrostatique, ii) forme un film élastique protecteur à la surface du cheveu, iii) donne à la chevelure de la souplesse tout en augmentant ses propriétés mécaniques, iv) permet le maintien de l'humidité des cheveux à une faible valeur et v) et assure le maintien de la coiffure à forte humidité .

II-8-5-Domaine agricole

Le chitosane peut également trouver des applications dans le domaine agricole. Les matériaux encapsulés à base de chitosane se retrouvent également dans des produits agricoles.

Enrobage de semences (encapsulation)
Immobilisation cellulaire (horticulture)
Fongicide (bio-pesticide)
Fertilisant
Protection des cultures
Traitement des sols
Contrôle des métaux essentiels à la croissance des plantes
Alimentation animale et vaccination animale

La présence de chitosane comme fertilisant accélère la croissance des plantes et améliore le rendement des cultures. Le chitosane pourrait devenir l'engrais naturel et le pesticide du futur en tant que «bio-pesticide». En effet, l'enrobage de semences des céréales avec le chitosane leur permettent de résister aux attaques de champignons et de bactéries pathogènes.

De plus, le chitosane permet de conserver les aliments pour bétail et protège les animaux contre des problèmes bactériologiques ou viraux. Il permet également de lutter contre les infections respiratoires qui affectent les troupeaux bovins. Il peut être aussi appliqué sous forme de spray oculaire.

II-8-6-Traitement des eaux

Les propriétés polyélectrolytes, chélatantes et complexantes du chitosane en font un bon candidat pour des applications environnementales dans le domaine du traitement des eaux usées .

Tableau 5 : applications du chitosane dans le domaine de l'environnement

Champ d'application	Application
Traitement de l'eau potable	ingénierie de l'eau (coagulation /floculation, filtration, adsorption)
Traitement des eaux usées	agent coagulant
Traitement des eaux de piscines	agent chélatant de cations
Chélation de métaux lourds	réduction des métaux toxiques et radio-isotopes
Récupération de métaux précieux	récupération de métaux réutilisables
Décoloration des eaux	enlèvement du fer et du manganèse des piscines
Filtration membranaire	agent décolorant
Traitement des boues	agent déshydratation des boues

Ces applications sont basées sur le caractère polycationique du chitosane en milieu acide et sur sa solubilité qui ouvre la porte à de nombreuses applications dans le domaine de la coagulation-floculation, de la chélation, de l'adsorption ou de l'ultrafiltration. En effet, ses groupements amines protonés en milieu acide sont capables de fixer tous les métaux de transition et les radionucléides .

Le chitosane peut être utilisé comme agent coagulant, chélatant ou adsorbant pour complexer une large gamme de polluants comme les molécules aromatiques et phénoliques, les colorants et organiques (effluents agroalimentaires, papetiers et textiles).

Une autre application récente consiste à immobiliser des microorganismes ou des boues dans des matrices polymères à base de chitosane pour traiter les eaux usées, toujours sur le même principe de l'encapsulation .

Référence bibliographique

[1] : A Aljawish – 2013

Fonctionnalisation enzymatique de chitosane par des composés phénoliques: évaluation des propriétés biologiques et physico-chimiques

[2] R Abdallah - 2020

Dépollution des eaux urbaines par les nanochitosanes et les biofilms

[3] A HASSAINIA - 2018

obtention du biopolymère «chitine» à partir du champignon «agaricus bisporus»: extraction et caractérisation

[4] N Chibani, S Mekrez, K Mohamedi – 2020

Etude des propriétés des composites à base de chitosane et de PLA en vue d'une application dans les emballages alimentaires

[5] H Belkacemi, D Zemouri, M Younsioui – 2019

Etude de l'adsorption du nickel divalent sur le chitosane, optimisation par plan d'expérience.

[6] K Chabane, A Djouadi, T Ikhlef – 2020

Élimination des antibiotiques par photocatalyse à base des matériaux hybrides TiO₂-Chitosane

[7] H Belkacemi, D Zemouri, M Younsioui – 2019

-Etude de l'adsorption du nickel divalent sur le chitosane, optimisation par plan d'expérience.

Chapitre III :

Aperçu

théorique sur le

le cuivre .

III- INTRODUCTION

Généralement, l'activité industrielle ou encore agricole génère des polluants contenant des quantités considérables en métaux lourds. Leur toxicité devient importante lorsque leur concentration dans l'organisme dépasse la valeur limite[1], l'accumulation des ions Cu (II) provoque des dysenteries et parfois des hémorragies digestives. Ils existent plusieurs méthodes de traitement qui contribuent à leur élimination, telle que l'échange ionique, l'osmose inverse et le traitement sur charbon actif dont le prix est considérable mais la plus efficace et la moins coûteuse reste l'argile naturelle. La bentonite naturelle de Maghnia a été utilisée afin d'éliminer les ions cuivriques, la méthodologie d'approche consiste en une étude de la cinétique de fixation des ions cuivriques ainsi que l'influence de certains paramètres tels que l'effet du pH, de la quantité d'argile, de la concentration du métal, du temps de contact et du mode d'agitation. Afin de déterminer l'ordre de la réaction une étude expérimentale a été appliquée sur l'isotherme de Freundlich, Langmuir et Dubinin-Radushkivich. La cinétique d'adsorption a été appliquée afin de déterminer le mécanisme d'adsorption en se basant sur la constante d'adsorption

III-2-LE CUIVRE

Naturellement présent dans la croûte terrestre, le cuivre est essentiel au développement de la vie sur Terre. Il s'agit du plus ancien métal utilisé par l'homme (traces de fusion du cuivre dans des fours datant d'il y a 7000 ans).



Figure III-1: model du cuivre en forme solide

98% du cuivre est utilisé sous forme du corps simple métallique ou en alliage, généralement grâce à ses propriétés physiques : malléabilité, ductilité, conductivité et résistance à la corrosion. On le retrouve notamment dans :

- Les équipements électriques et électroniques (électroaimants, relais, barres de distribution, commutateurs, circuits imprimés)
- La fabrication des radiateurs pour ordinateurs, des tubes à vide, des tubes à rayons cathodiques
- L'architecture : toitures, paratonnerres
- Bijoux, instruments de musique



Figure III-2 : model du cuivre dans la vie quotidienne

III-2-1-Origine :

Dans le tableau périodique des éléments, le cuivre est le numéro atomique 29, de symbole *Cu*. C'est un élément du groupe 11 et de la période 4 et appartient à la famille des métaux tout comme l'argent et l'or.

Le corps humain contient du cuivre à l'état de traces (entre 100 mg et 150 mg en tout)[2], situé au niveau du noyau des cellules, du cytoplasme et des mitochondries. Sa très faible concentration dans l'organisme et nos besoins journaliers très bas lui valent son appellation d'oligo-élément, bien que son rôle soit vital.

Ce métal rouge est utilisé depuis l'Antiquité pour combattre maladies et infections par les grecs, les égyptiens et les aztèques, pour soigner les infections et prévenir les maladies. Ils fabriquaient alors des préparations à base de cuivre pour traiter les maux de gorge ou les éruptions cutanées.

Ce n'est qu'à partir du XIX^e siècle, lorsque la relation entre les agents pathogènes et les maladies, que les scientifiques s'intéressent aux propriétés antibactériennes du cuivre. En mars 2008, l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement (EPA) homologue le cuivre et ses alliages en tant qu'agents antibactériens capable de lutter contre la prolifération de certaines bactéries potentiellement mortelles.

A fortes doses, le cuivre est toxique et vénéneux, ce qui explique qu'il ne faille pas conserver des aliments dans des récipients en cuivre.

III-2-2-Sources Alimentaires :

Le cuivre est présent à l'état de traces dans tous les aliments. Certains d'entre eux en contiennent cependant des quantités plus importantes, c'est le cas dans l'ordre du foie de veau (20 mg/100 g), du foie d'agneau (8,5 mg/100 g), de la levure de bière (5,3 mg/100 g), du cacao (2,7 mg/100 g), des oléagineux tels que les noix de cajou (2 mg/100 g) et les noix du Brésil (1,75 mg/100g), des fruits de mer et notamment des bigorneaux (1,7 mg/100 g), du tourteau, du crabe et des huîtres (1,5 mg/100g), des bulots (1,3 mg/100 g) et des crevettes (0,8 mg/100 g).

On trouve également du cuivre en quantité intéressante dans les légumineuses telles que les haricots blancs et rouges, lentilles, pois chiches (0,25 mg/100 g en moyenne) et les céréales complètes.

III-2-3-Les propriétés chimiques du cuivre :

Le cuivre ne réagit pas avec l'eau, l'ion cuivrique Cu^{2+} est soluble dans l'eau, et à faible concentration mais réagit lentement avec l'oxygène de l'air en formant une couche d'oxyde de cuivre brun-noir. Contrairement à l'oxydation du fer par une atmosphère humide, cette couche d'oxyde empêche toute corrosion en masse. Une couche verte de carbonate de cuivre, appelée vert-de-gris, se remarque souvent sur les constructions anciennes en cuivre, telles que la statue de la Liberté. La toxicité alimentaire des oxydes formés a justifié l'étamage (ajout d'une couche protectrice d'étain) traditionnel des instruments et récipients culinaire en cuivre.

Le cuivre réagit avec le sulfure d'hydrogène et toutes les solutions contenant des sulfures, formant divers sulfures de cuivre à sa surface. Dans des solutions contenant des sulfures, le cuivre, présentant un avilissement de potentiel par rapport à l'hydrogène, se corrodera. On peut observer ceci dans la vie de tous les jours, où les surfaces des objets en cuivre se ternissent après exposition à l'air contenant des sulfures. Le cuivre se dissout lentement dans les solutions aqueuses d'ammoniac contenant de l'oxygène, parce que l'ammoniac forme avec le cuivre des composés hydrosolubles. Le cuivre réagit en présence d'une association d'oxygène et d'acide chlorhydrique pour former toute une série de chlorures de cuivre. Le chlorure de cuivre(II) bleu/vert, lorsqu'il est porté à ébullition en présence de cuivre métallique, subit une réaction de rétrodismutation produisant un chlorure de cuivre(I) blanc. [3]

Le cuivre réagit avec une solution acide de peroxyde d'hydrogène qui produit le sel correspondant :

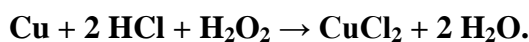


Tableau 6 : Les propriétés physico chimique de cuivre.

Métal	Cu
Etat ordinaire	Solide
Nombre atomique	29
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Masse atomique (g/mole)	63.546
Point de fusion (°C)	1083
Point d'ébullition a 1 atm (°C)	2595
Electronegativite (v)	1.9
Potentiel normal M ⁿ⁺ / M (v)	0,522/0,345
Rayon atomique (A)	1.57
Rayon ionique (A)	0,96/0,72
Masse volumique a 20°C (g. cm ⁻³)	8.96
Energie de 1 ^{ere} ionisation (KJ .mol ⁻¹)	178
Energie de 2 ^e ionisation (KJ .mol ⁻¹)	646
Energie de fusion	13,05 KJ /mol
Energie de vaporisation	300,3 KJ/mol
Volume molaire	7,11.10 ⁻⁶ m ³ /mol
Pression de vapeur	0,0505 Pa (1084,4°C)
Vitesse du son	3570 m/s (20°C)

III-2-4-Les applications du cuivre:

On retrouve du cuivre dans un grand nombre d'applications contemporaines et dans de nombreuses industries différentes : télécommunications, bâtiments, transports, énergie et énergies renouvelables[4]. Du fait de sa très bonne conductivité électrique et thermique, le cuivre est utilisé dans de nombreuses applications. Il est le meilleur conducteur électrique parmi l'ensemble des métaux non précieux. À titre d'exemple, la conductivité électrique du cuivre ($59,6 \times 10^6 \text{ S.m}^{-1}$).

Le cuivre présente une bonne résistance à la corrosion, cependant inférieure à celle de l'or. Il a d'excellentes propriétés en soudage et brasage et peut également être soudé à l'arc, bien que les résultats obtenus soient meilleurs avec la technique de soudage à l'arc sous gaz neutre, avec apport de métal.

Il est également utilisé comme matériau pour la fabrication des radiateurs pour ordinateurs ou automobiles, du fait de sa meilleure conductivité thermique que celle de l'aluminium. Les tubes à vide, les tubes à rayons cathodiques et les magnétrons présents dans les fours à micro-onde font appel au cuivre, comme les guides d'ondes pour l'émission de micro-ondes.

-Le cuivre a un effet bactériostatique et fongicide. Dans certaines applications, cette propriété sert à prévenir le développement des germes et champignons (canalisations d'eau sanitaire,

culture de la vigne, coques de bateaux et boiseries...). -Il est par ailleurs un oligo-élément vital pour toutes les plantes supérieures et les animaux. Il est naturellement présent dans le corps humain et indispensable au bon fonctionnement de nombreuses fonctions physiologiques : système nerveux et cardiovasculaire, absorption du fer, croissance osseuse, bonne marche des fonctions immunitaires et régulation du cholestérol .

Dans l'organisme, le cuivre est le constituant de plusieurs enzymes, qui interviennent dans le métabolisme des glucides, des lipides et du fer. [5].

Il sert également à la fabrication de l'hémoglobine, participe aux défenses immunitaires et à la production de la mélanine.

Le cuivre intervient aussi dans la croissance et l'entretien de la masse osseuse et cartilagineuse. Enfin, le cuivre a un rôle antioxydant, qui le rend intéressant pour lutter contre le vieillissement prématuré des cellules [6].

En supplémentation, le cuivre est utilisé en oligothérapie pour soigner les états fébriles et grippaux, les inflammations rhumatismales et l'arthrose. Il peut être indiqué aussi en cas de carence

III-2-5- Impact environnementales du cuivre:

Le cuivre peut être écotoxique même à faibles doses, notamment pour certains organismes aquatiques et pour les mousses et lichens. Un épandage trop intensif de cuivre dans l'agriculture peut entraîner une accumulation de cuivre dans le sol, entraînant des effets toxiques chez les animaux. Il a d'ailleurs été observé des effets chez le mouton. Des concentrations trop élevées se retrouvent également dans les lisiers à cause de l'utilisation du cuivre comme complément alimentaire chez les porcs.

L'absorption du cuivre étant directement liée à celle du zinc et celle du fer, un apport très élevé en fer ou en zinc (lié à une supplémentation médicamenteuse) peut diminuer l'absorption du cuivre.

L'alcool et la vitamine C peuvent également perturber son assimilation.

Un apport excessif de cuivre sur une période prolongée serait susceptible de favoriser l'apparitions de maladies neuro-dégénératives telles que Alzheimer ou Parkinson

Références bibliographiques

[1] NB BRACHEMI-MEFTAH, C HEBBAR - Journal of Water and ..., 2017 - revues.imist.ma

ELIMINATION DU CUIVRE EN SOLUTION PAR ADSORPTION SUR ARGILE DE LA VILLE DE MAGHNA DE L'OUEST ALGERIEN

[2] A BOUDEHANE, T HADDOUCHE, S DELLOUL... - 2020 - fshs.ummtto.dz

Validation d'une méthode analytique de dosage du cuivre urinaire par Spectrométrie d'Absorption Atomique Flamme.

[3] B BENZEKKOUR, A KHANNOUSSI, M BELABBACI - 2019 - dspace.univ-adrar.edu.dz

Réalisation et expérimentation d'un thermocouple type T

[4] V Aurez, L Georgeault - 2019 - books.google.com

[LIVRE] Économie circulaire: système économique et finitude des ressources

[5] S Kaushik, P de Kinkelin - 2018 - hal.inrae.fr

L'alimentation et les maladies d'origine alimentaire

[6] B Seghira - 2020 - dspace.univ-setif.dz

Etude de l'effet de la curcumine sur le stress oxydant et sur l'inflammation: Application à l'arthrite rhumatoïde induite par le collagène II chez le rat

Chapitre IV :

Adsorption.

Chapitre IV

Adsorption

IV-1-Définition :

Le terme générique adsorption est utilisé pour désigner l'accumulation chimique entre une phase liquide ou gazeuse et des surfaces solides [1], sans le développement d'un arrangement moléculaire à trois dimensions. L'adsorption se distingue alors de la précipitation, définie comme la croissance d'une structure tridimensionnelle qui se répète dans l'espace, et de l'absorption qui implique la diffusion d'une espèce à l'intérieur d'un solide [2]. L'adsorption est donc la rétention à la surface des particules solides des molécules ou ions présent dans la phase aqueuse selon divers processus, elle peut se produire sur la matière organique, les carbonates, les argiles, les zéolites, les oxydes et hydroxydes de fer ; L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I-1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

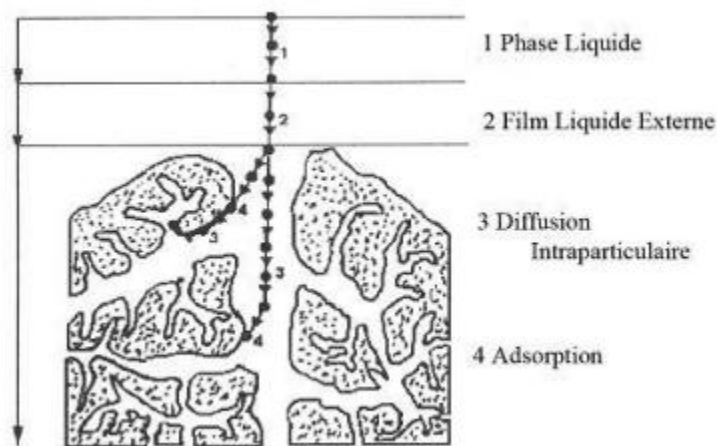


Figure IV-1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [3].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert intraparticulaire de la surface extérieure de la surface intérieure des pores.
4. Réaction d'adsorption considérée comme immobile.

IV-2- Types d'adsorption

IV-2-1-Adsorption physique

L'adsorption physique est due à l'existence de charges électriques non neutralisées à la surface et/ou à l'intérieur de certains minéraux ou colloïdes. Une particule de sol possède deux types de charge : celles dues aux imperfections cristallines à l'intérieur du solide et appelée « charge permanente » ; et celles dues à l'adsorption préférentiel de certains ions de la solution environnante ou à une dissolution non congruente « appelée charge variable ». Par exemple dans le cas des

argiles du type 2/1, des substitutions isomorphiques (Si^{+4} est remplacé par Al^{+3} en position tétraédrique) entraînant l'apparition de charges permanentes sur les surfaces basales de ces minéraux argileux [4].

IV-2-1-1- Adsorption physique non spécifique :

On parle d'adsorption non spécifique lorsque des ions qualifiés d'ions indifférents réagissent dans la couche diffuse, en jouant simplement le rôle d'ions compensateurs de charge sans que leur propre charge ne soit conférée à la surface de la particule solide dans ce cas les ions sont principalement retenus par forces électrostatiques [5].

IV-2-1-2- Adsorption physique spécifique :

L'adsorption spécifique est due à des sites chargés sur la surface de l'adsorbant [6], ces sites exercent des forces importantes sur les molécules (forces électromagnétiques) résultant principalement des liaisons de Van der Waals prédominantes à cause de la grande surface de contact, c'est le cas des argiles .

IV-2-2- Adsorption chimique

Dans ce cas, la molécule adhère à la surface du solide par des liaisons ioniques ou covalentes, elle est souvent difficilement réversible car l'ion adsorbé ainsi fixé se situe à une distance très rapprochée du solide, et l'on tend à le considérer comme appartenant au solide, cette situation confère à ce type d'adsorption spécifique une énergie élevée et le phénomène n'est pas réversible au point de vue thermodynamique.

IV-3-Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

IV-3-1-Surface spécifique :

l'adsorption lui est proportionnelle [7]. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption par ce que la surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie sa porosité totale [8].

IV-3-2- Dimensions des pores :

Leur rôle est plus important lors de l'adsorption des corps dissous, que lors de celle des gaz, du fait que les dimensions des particules des corps dissous peuvent varier dans les limites plus vastes que les dimensions des particules des gaz ainsi le bleu de méthylène ,composé de molécules volumineuses, est adsorbé quatre fois plus sur un charbon à gros pores que sur un charbon à pores fines [9].

IV-3-3-Nature de l'adsorbat :

L'adsorption est influencée par la structure chimique des corps dissous : moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ; Les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possédant le même nombre de carbone par ce que les composés aromatiques sont moins solubles que les composés aliphatiques [10].

IV-3-4-Polarité :

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques (hydrocarbures, colorants synthétiques, phénols,...etc.) est importante avec les adsorbants hydrophobes (argiles, charbon actif,...etc.) .

IV-4-Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption en milieu aqueux sont déterminées expérimentalement en mettant en contact un adsorbant en solution aqueuse (par exemple le rouge de Congo, méthyle orange) et un adsorbant (par exemple la kaolinite). En faisant varier d'une expérience à l'autre la concentration initiale en adsorbant ; Une fois l'équilibre atteint, on obtient plusieurs couples (C_e , Q_e). Ces données expérimentales peuvent être corrélées à des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures. Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par (d'où le nom de classification BET).

La figure (I-2) reproduit les principaux types d'isothermes d'adsorption recensés dans la classification BET. La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposées en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide

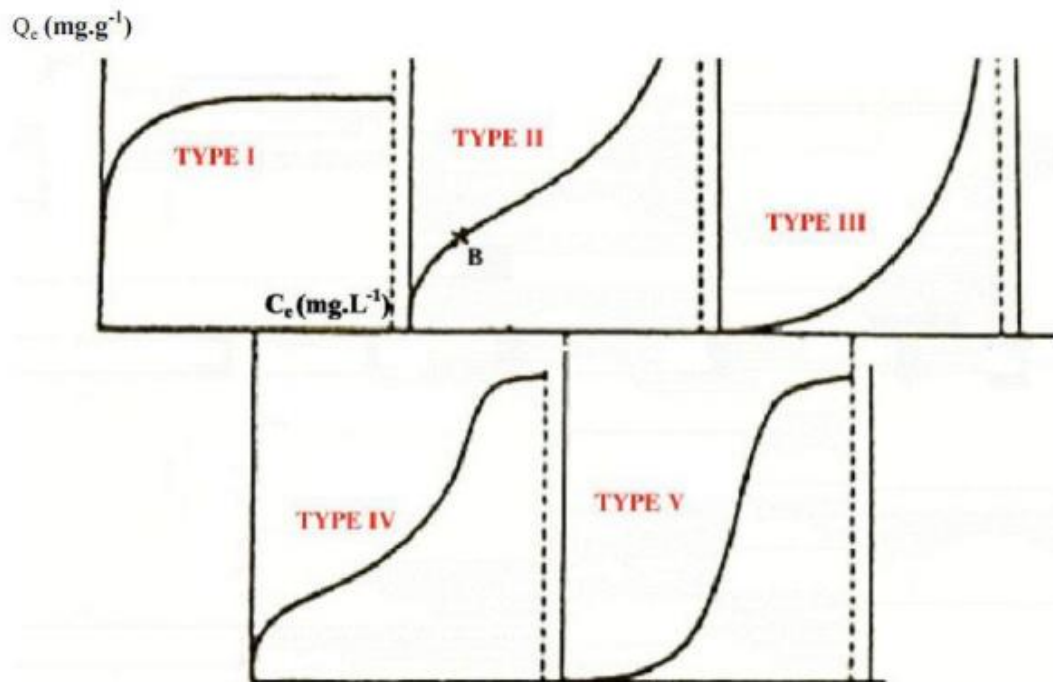


Figure IV-2 : les principales allures répertoriées pour les courbes isothermes d'adsorption.[11]

TYPE I : Isotherme dite « **de Langmuir** ». Le type d'isotherme le plus simple a été défini par Langmuir, la surface du solide adsorbant est assimilée à un nombre de sites d'adsorption définis. Les sites sont occupés au fur et à mesure par les composés adsorbables présents en solution jusqu'à la formation d'une monocouche de molécules occupant les sites disponibles du matériau adsorbant. Quand tous les sites d'adsorption du matériau sont occupés, l'augmentation de la concentration d'adsorbant en solution n'augmentera pas la quantité adsorbée; la quantité maximale adsorbée est atteinte. Il y a apparition d'un plateau sur la courbe isotherme, indiquant la saturation de l'adsorbant

TYPE II: Adsorption multicouche (ou multilayer), représente de nombreux cas. Le point B est considéré comme le point où la monocouche est atteinte. Contrairement à l'isotherme décrite par Langmuir, dans ce cas, une fois la monocouche atteinte, si la concentration d'adsorbat augmente il y a formation d'une nouvelle couche recouvrant la première couche adsorbée .

TYPE III: Cette isotherme est observée lors de l'adsorption de certains gaz sur des solides. Elle traduit une énergie d'adsorption égale ou plus petite que l'énergie de liquéfaction du gaz (ex : azote adsorbé sur de la glace) .

TYPE IV et V: Ces isothermes sont, comme celles du type III, observées lors de l'adsorption de gaz sur des solides. Ces deux types d'isothermes traduisent des phénomènes de condensation capillaire induisant un retard ou une précocité de l'atteinte du plateau de saturation. Lors de la désorption, l'isotherme peut être différente de l'isotherme d'adsorption, toujours à cause de ces phénomènes de retard/précocité dus à la condensation de gaz dans les pores de l'adsorbant (effet d'hystérésis) .

Remarque : un dernier type d'isotherme est celui des isothermes présentant des marches, classé par certains auteurs comme le type VI. Cette dénomination n'est pas systématique suivant les ouvrages.

IV-5- Modèles d'adsorption

Il s'agit d'un équilibre entre les molécules d'adsorbat fixées et celles restées libres dans la phase liquide. L'isotherme est une courbe expérimentale qui décrit la relation existante à l'équilibre pour une température donnée entre la concentration de l'adsorbat et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant. Pour ce faire, on introduit des quantités connues de kaolinite dans les volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre Q_e est donnée par l'équation suivante :

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

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

V : volume de la solution (ml).

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg.l⁻¹).

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg.l⁻¹).

m : masse du support de kaolinite (g).

Le choix du modèle est déterminant pour mieux appréhender les résultats obtenus, plusieurs modèles peuvent être utilisés :

IV-5- 1 Isotherme de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich présentée en 1926, repose sur une équation empirique à deux paramètres (K_f et $1/n$) suivante :

$$Q_e = K_f C_e^{1/n}$$

K_f : constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du sol évalué pour chaque solution et pour chaque température

n : constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour le sol en laboratoire principalement.

C_e : concentration du soluté à l'équilibre d'adsorption.

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant.

La forme linéaire de cette équation $\ln Q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e$ permet la détermination de K_f et de $1/n$ en représentant : $\ln Q_e = f(\ln(C_e))$

IV-5- 2 Isotherme de Langmuir

C'est un modèle simple proposé en 1918, il est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies : l'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;

- Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ; par conséquent, une
- Seule couche de molécules peut être absorbée. L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces
- Déjà adsorbées sur des sites voisins (chacun de ses sites a la même affinité pour les impuretés en solution). L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents.(l'absence
- D'interaction entre molécules adsorbées). Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono moléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant ; son usage est répandu pour le charbon actif et les argiles ; Il est décrit par l'expression suivante :

$$Q_e = \frac{Q_0 \cdot a \cdot C_e}{1 + a C_e}$$

Avec :

Q_e: Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant.

Q₀: Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche.

a = constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

C_e : concentration du soluté à l'équilibre d'adsorption. La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déterminer les paramètres Q_0 et a en représentant $1/Q_e = (1/C_e)$.nous pouvons déduire ainsi Q_0 et a .

References bibliographiques:

- [1] **L Boukrou, T Chaboub - 2018 - fsbsa.ummtto.dz**
Etude préliminaire portant sur l'adsorption de deux pesticides (abamectine et deltaméthrine) sur quelques biomasses bactériennes sèches.
- [2] **G.Wang, X.Wang, X.Chai, J.Liu,N.Deng,2010** «Adsorption of uranium (VI) from aqueous solution on calcined and acid –activated kaolin, Applied Clay Science, 47,448-451 ».
- [3] **Z BAHYA, M KHAWLA - 2020 - dspace.univ-guelma.dz**
Modification du kaolin DD1 en matériaux microporeux et mésoporeux et leur application dans l'adsorption du colorant de teinture «HolColex».
- [4] **C BOUANANI - 2014 - rdoc.univ-sba.dz**
Etude théorique de l'adsorption de l'aniline sur la surface tétraédrique de la Dickite substituée.
- [5] **V Chatain - 2004 - hal.archives-ouvertes.fr**
Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère
- [6] **M Larakeb - 2015 - thesis.univ-biskra.dz**
Elimination du zinc par adsorption et par coagulation-floculation
- [7] **NAS Chebira - 2008 - archives.umc.edu.dz**
Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales
- [8] **R Djedid, CZ Hazem, A Bouchemma - 2019 - bib.univ-oeb.dz**
Caractérisation analytique des collecteurs
- [9] **N Abidi - 2015 - tel.archives-ouvertes.fr**
Interactions argiles naturelles-effluents teinturiers: influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants
- [10] **B Samir - 2018 - theses.fr**
Dégradation électrochimique du thiabendazole et l'imazalil. Étude de réactivité atmosphérique des composés aromatiques hétérocycliques azotés
- [11] **A Boukhenfir, S Hafsi - 2020 - bib.univ-oeb.dz**
Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption du colorant vert brillant sur une argile locale

Chapitre V :

Partie

Expérimentale

Introduction :

Dans cette partie on présente les protocoles expérimentaux utilisés, pour préparer les matériaux (billes de chitosane) et l'intercalation de l'argile de Maghnia par la chitosane et son application dans l'adsorption des métaux lourds, nous avons choisie les ions Cu (II). Des techniques physicochimiques ont été utilisés pour confirmer l'intercalation d'une part et la détermination de la concentration des ions Cu(II) d'autre part .L'analyse des ions Cu(II) en solution aqueuse avant et après adsorption a été réalisée par la spectroscopie UV.

I. Préparation des matériaux et caractérisations**I-1-Préparation des billes de chitosane**

Le chitosane est préparé sous forme de billes hydrogel de forme sphérique.

Réactifs Utilisés

- Chitosane (Aldrich)
- Acide acétique d= 1.05 (Prolabo)
- Hydroxyde de sodium (Fluka)
- Eau distillée

Mode opératoire

Le chitosane est dissout dans l'eau distillée légèrement acidifiée par l'acide acétique, sous agitation magnétique (pour éviter la formation d'agglomérats) pendant une à deux heures. La solution aqueuse du chitosane, ainsi formée, est aspirée par une seringue puis gélifiée goutte à goutte dans un bain de solution alcaline de NaOH 0.5 - 4 M. La gélification dans cette solution est instantanée et la formation des billes de chitosane se fait par réticulation de chaînes.

Après une période de maturation de deux heures, les billes sont récupérées, filtrées puis lavées et laissées dans l'eau distillée. Les billes ainsi obtenues sont nommées hydrogels. Le principe du mode opératoire pour la préparation de ce biopolymère est présenté sur la figure V.1

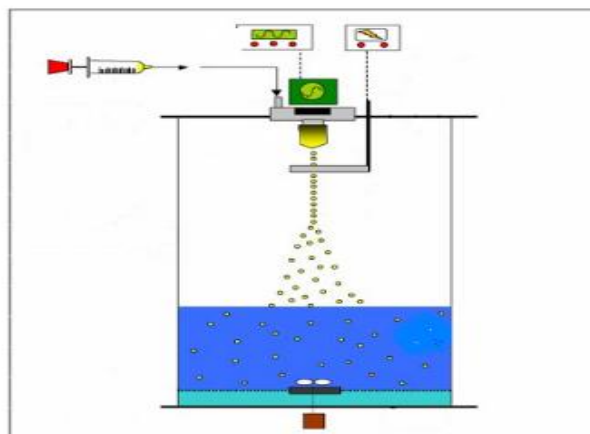


Figure V-1 : Principe de préparation Principe des billes de chitosane

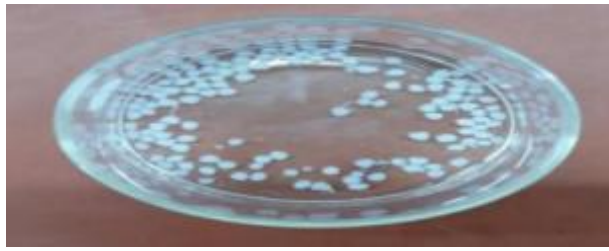


Figure V-2 : Bille de chitosane

I.2 Caractérisation du chitosane

Les billes de chitosane sont obtenues sous forme sphérique, La figure V.3 montre la forme sphérique des billes hydrogels.

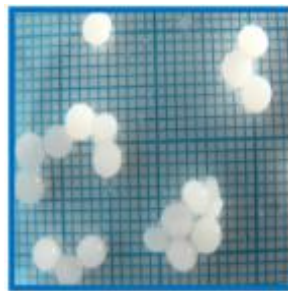


Figure V-3 : photo numérique des billes hydrogels

a)-Analyse DRX

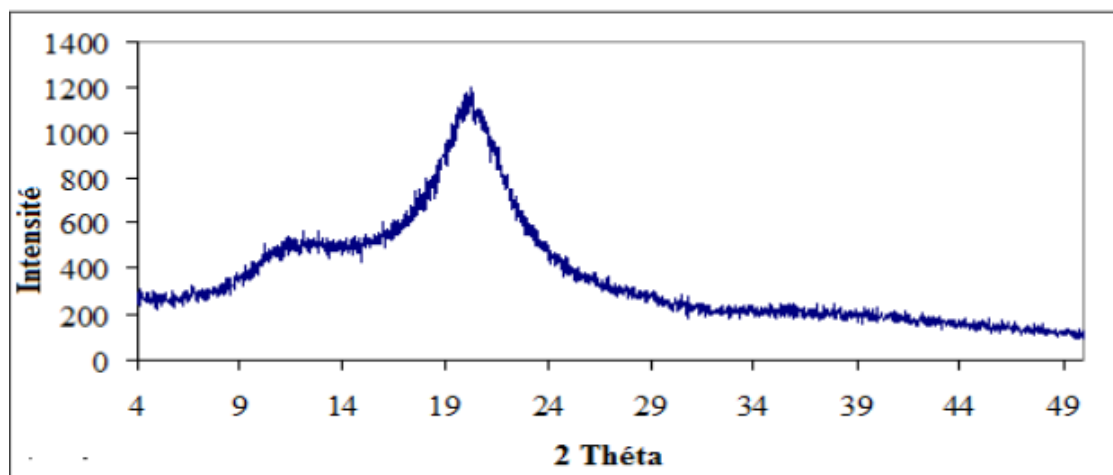


Figure V-4 : Diffractogramme des rayons X du chitosane.

Le chitosane existe sous deux formes cristallines, la forme I est caractérisée par deux pics larges vers $2\theta = 11.2^\circ$ et 18° ; tandis que la forme II présente trois pics à $2\theta = 15^\circ$, 20.9° et 23.8° respectivement. Le Diffractogramme présenté sur la figure IV-9 révèle deux pics larges vers 11° 19° . Ainsi, notre produit est de forme cristalline I.

b) Analyse IR du chitosane

La figure suivant présente un spectre infrarouge des billes de chitosane. Les bandes Caractéristiques sont :

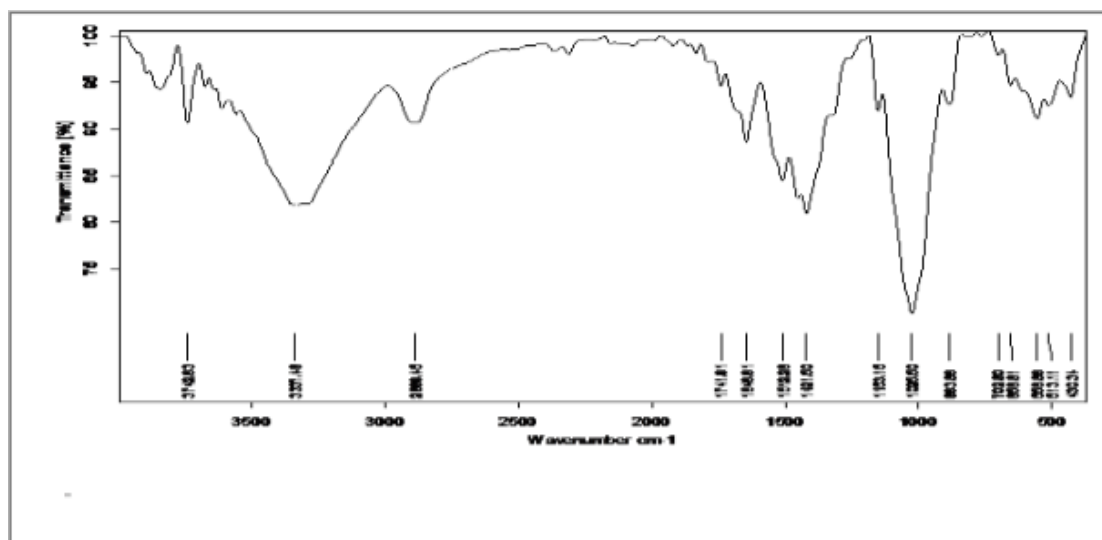


Figure V-5 : spectre IR de chitosane

Tableau 7 : Caractérisations de chitosane par IR

La bande cm^{-1}	Caractérisation
3337.48cm^{-1}	large bande caractéristique des groupements OH.
2889.45cm^{-1}	bande caractéristique d'élongation des groupements C-H.
1646.58 cm^{-1}	bande moyenne caractéristique des groupements NH_2 .
1548.03 cm^{-1}	bande caractéristique de la vibration et d'élongation de la liaison N-H.
1024.36 cm^{-1}	bande caractéristique des groupements C-O-C.
1375.08 cm^{-1}	bande caractéristique des groupements C-O-H.
1083 cm^{-1}	bande caractéristique des vibrations C-N.
895.15 cm^{-1} :	bande caractéristique d'un composé cyclique.

a) Intercalation de l'argile par le chitosane :

On prépare une suspension argileuse de 5g, sous agitation (24h), dans laquelle on ajoute goutte à goutte les billes de chitosane. Après décantation (filtration) et récupère la phase solide, on répète la l'opération 3 fois et à la fin



Figure V-6: Principe d'intercalation du Chitosane dans les argiles

I.3 Caractérisation de l'argile modifiée :**a) Interprétation des DRX :**

Cette analyse a montrée que le matériaux composite (Argile chitosane) est vraisemblent occupés par le chitosane .

D'après les figures (V.7.), on remarque pour l'argile chitosane $2\theta = 5.828$ que $d = 15.15 \text{ \AA}$ cette réflexions correspondant a l'espace basale d_{001} , l'ordre de changement de ces valeurs indique que les espèces interfoliaires l'argile modifier sont vraisemblent occupés par chitosane .

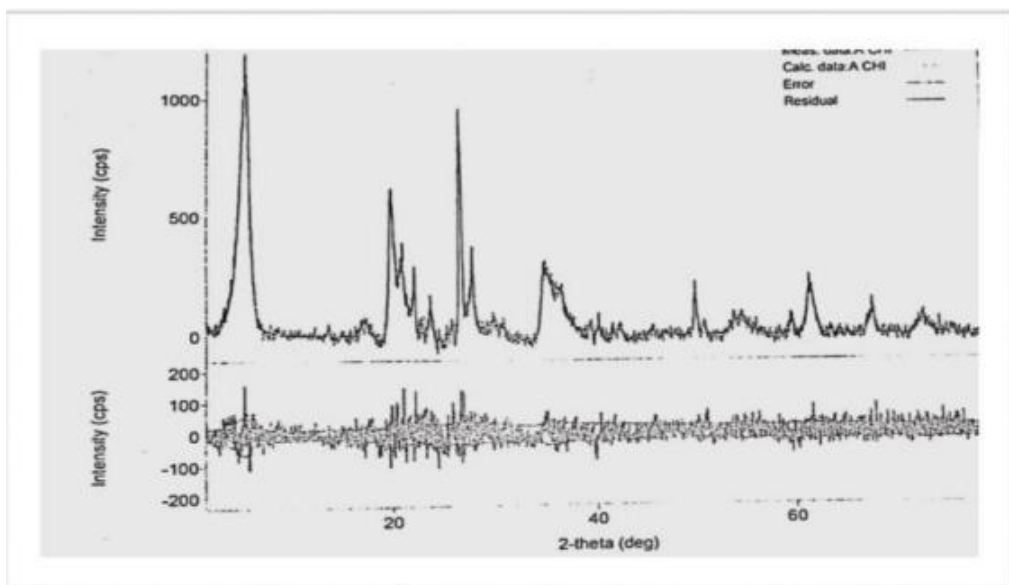


Figure V-7 : Diffractogramme de rayon X de l'argile chitosane

b) Analyse chimique par fluorescence X :

L'analyse chimique par fluorescence X nous a donné la composition chimique de nos matériaux composites ainsi préparées. Selon les résultats de cette analyse montrés dans le tableau N°8 une modification bien remarquable dans les compositions chimique de l'argile ce qui confirme l'intercalation de cette dernière par la chitosane.

Tableau 8 : Analyse chimique par fluorescence X pour AGM brute et AGMCHITO

Composés	A brute (%)	A CHI (%)
Na ₂ O	1.860	1.840
Mg O	3.767	3.470
Al ₂ O ₃	15.606	15.388
Si O ₂	57.006	55.725
SO ₃	0.216	0.021
K ₂ O	1.401	1.150
Ca O	0.637	2.536
Fe ₂ O ₃	2.204	2.364
Mn ₂ O ₃	0.028	0.022
P ₂ O ₅	0.042	0.028
TiO ₂	0.160	0.150
SrO	0.014	0.014
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	3.65	3.62

c)Analyse spectroscopique Infra Rouge :

Le spectre IR confirme l'intercalation de chitosane par la présence des bandes caractéristiques de la chitosane qui sont :

Tableau 9: Les bandes caractéristiques de la chitosane

1635.5 cm ⁻¹	bande moyenne caractéristique des groupements NH ₂
870 cm ⁻¹	bande caractéristique d'un composé cyclique.

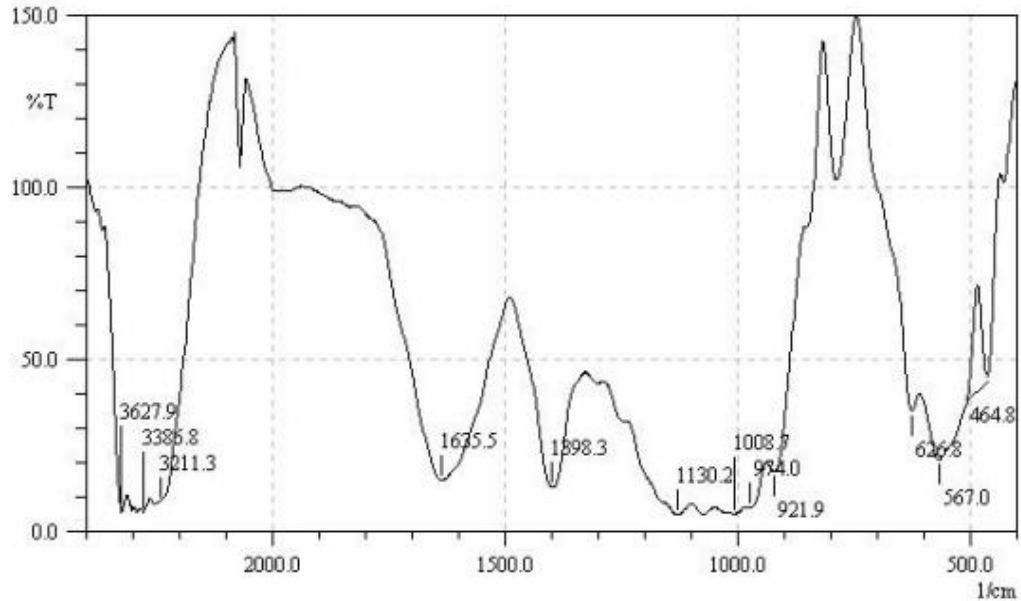


Figure V-8 : Spectre Infrarouge de l'argile chitosane

Donc les matériaux h(billes de chitosane-argile chitosane) ainsi caractérisés ont été utilisés dans l'adsorption des ions du Cu^{2+} au milieu aqueux.

II-Application des deux matériaux dans l'adsorption du Cuivre(II)

Dans cette étude, nous avons testé l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur l'efficacité et la capacité d'adsorption des ions Cu(II) par les deux matériaux (billes chitosane et argile-chitosane).

Cette étude comprend, le choix de la longueur d'onde, la courbe d'étalonnage , l'influence du pH, la cinétique d'adsorption, établissement des isothermes, l'effet de température et la modélisation des cinétiques et des isothermes d'adsorption. Les valeurs expérimentales obtenues sont modélisées par les modèles de Langmuir, Freundlich et les cinétiques par pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre.

II-1- Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Nous avons réalisé par analyse spectroscopie UV visible la courbe d'étalonnage qui nous permettra de déterminer la concentration du cuivre (II) dans la phase aqueuse après adsorption. La longueur d'onde maximale des ions Cu(II) est fixée à 820 nm. Des solutions filles ont été préparées par dilution à partir de la solution mère de concentration =100ppm.

La courbe d'étalonnage est représentée dans la figure N°. Elle est linéaire sur l'intervalle de concentration choisie ; la droite obtenue passe par l'origine et vérifie bien la loi de Beer Lambert : $A=K.C$ avec un coefficient de régression $R^2=0.997$.

$$\text{L'équation de la droite est : } A=163. [\text{Cu}^{2+}]$$

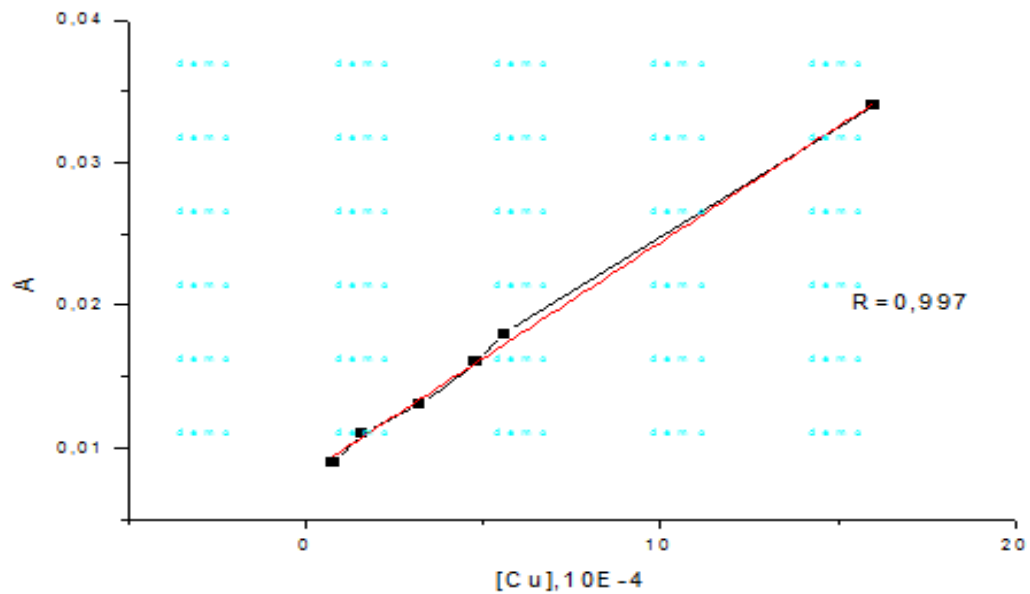


Figure V-9: Courbe d'étalonnage de $(\text{CuSO}_4)_{\text{aq}}$

II-2-Protocole expérimentale d'adsorption :

Toutes les expériences, quel que soit le paramètre étudié, ont été réalisées dans un réacteur Batch agité, **Figure V-10**, en mettant en contact une masse de l'adsorbant avec une solution de concentration $C_0=100\text{ppm}$ portée préalablement à des valeurs des températures et de pH désirées. Ce mélange hétérogène est soumis à une agitation mécanique à l'air libre pendant un temps qui doit être également optimisé (voir schéma de la **figure**). Après un temps d'agitation donné, les échantillons sont centrifugés, puis filtrés et des prélèvements sont dilués, afin de mesurer l'absorbance de la concentration résiduelle. Les résultats obtenus par analyse spectrophotométrique UV-visible, seront traités pour déterminer les taux en fonction du temps, les quantités à l'équilibre, et de voir l'influence des paramètres physicochimiques sur l'adsorption sur les matériaux .

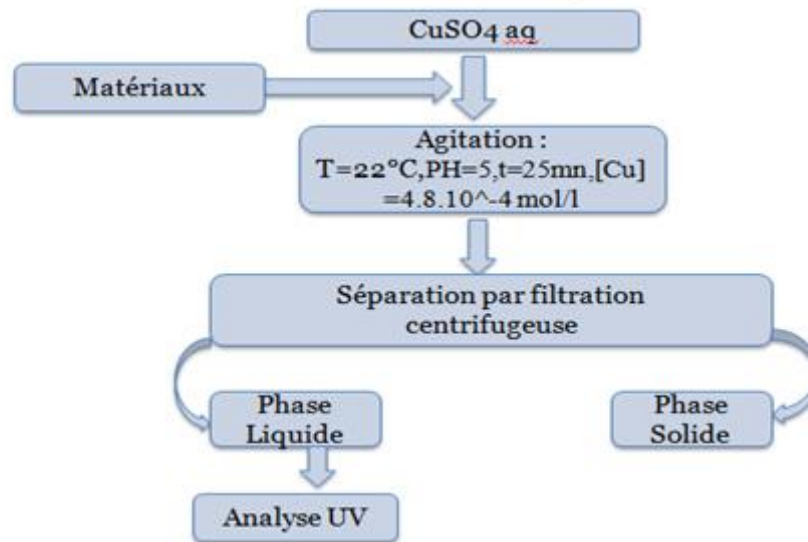


Figure V-10 : Schéma représentative de procédé d'adsorption

II-3-Etude Paramétrique

Dans le but de comparer l'adsorption des ions Cu(II) sur les deux matériaux (billes de chitosane et l'argile chitosane) ; nous avons menés une étude paramétriques suivantes : Temps d'équilibre - effet de concentrations initiales –effet PH-Effet de masse d'adsorbant –et effet température .

II-3-1Etude de la cinétique d'adsorption :

Afin de fixer le temps d'équilibre qui sera utilisé le long de cette étude, une cinétique d'adsorption s'avère nécessaire. Ainsi, une masse g d'adsorbant (bille chitosane –argile chitosane) est mise en contact avec 20 ml d'une solution des ions Cu(II) de concentration $4.10^{-4}M$ et un pH de 5.5. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 5 min à 60 minutes. Les prélèvements effectués au cours de ce temps sont centrifugés pendant 6 minutes à 4000 tours/min, en suite dosés par un spectrophotomètre UV-visible à $\lambda_{max} = 820$ nm.

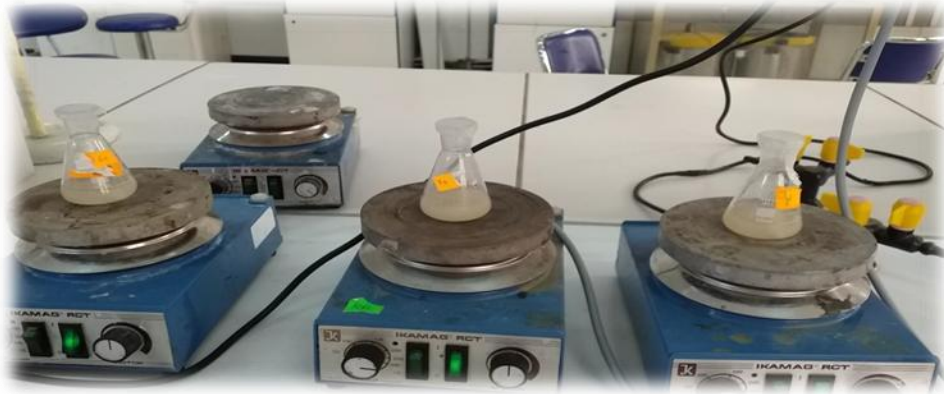
Les résultats obtenus sont rassemblés sur une courbe $R = f(t)$ dans la figure (V.13). La quantité des ions Cu(II) adsorbée est exprimée en milligramme par gramme de matériau en fonction du temps selon l'équation suivante :

$$Q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / m$$

Où : C_0 et V représentent la concentration et le volume initial de la solution, C_e la concentration de $CuSO_4$ à l'équilibre et m la masse de l'absorbant (g).

Bille de chitosane :

On a fais le même travail avec une mass de chitosane $m=0.03g$ $V= 20ml$ $ph=5.5$ a température ambiante $T= (20-25^\circ C)$:

Agitation :**Figure V-11:** agitation d Argile chitosane**Filtration :****Figure V-12:** filtration avec la centrifugeuse d'argile chitosane**Figure V-13:** le billes de chitosane après filtration .

La cinétique d'adsorption du sulfate du cuivre par les 2 matériaux est représentée sur la figure, l'adsorption est rapide au début et attend son maximum à 25 minute puis diminue et commence à se stabiliser de la réaction mais l'équilibre n'est atteint qu'après presque 25min. Nos matériaux adsorbent à peu près mg/g équivalent à une efficacité de 89 % pour l'argile chitosane, 88.89% pour les billes de chitosane comme est montré dans la figure. Le temps d'équilibre est 25 min pour les deux matériaux.

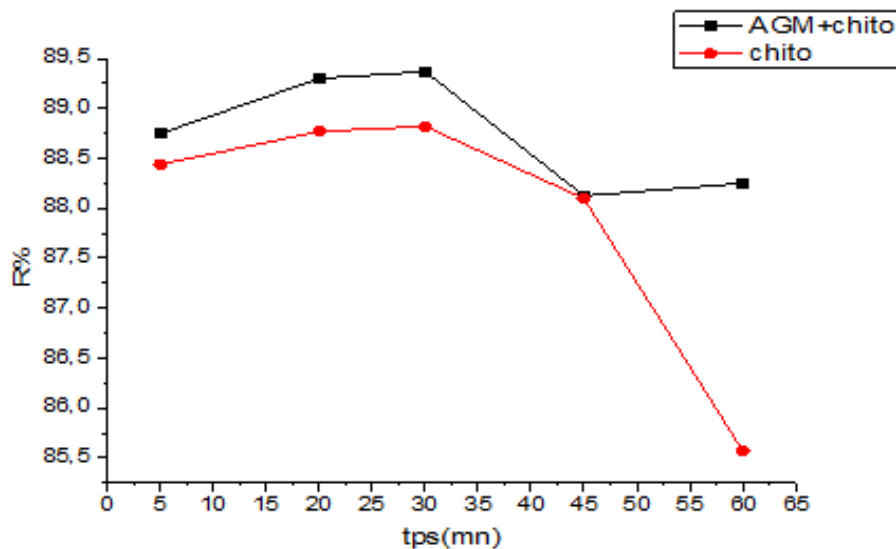


Figure V-14 : Effets de temps sur l'adsorption des ions du cuivre par

(AGMCHI .Bille de chito) a (22°C) $C_i=100$ ppm $V=20$ ml, $m_{\text{achi}}=0.05$ g, $m_{\text{chi}}=0.03$ g, $\text{pHi}=5.5$

Les résultats ont montré que la cinétique d'adsorption du Cu(II) est rapide dans les cas d'étude (Bille chitosane et argile chitosane) le temps d'équilibre correspond à une adsorption maximale est de 25 minutes. Il est à noter que l'adsorption diminue considérablement après 35 minutes suite à la destruction des billes dans la phase aqueuse.

II-3-2-L'effet de concentration:

L'étude de l'effet de la concentration des ions Cu(II) sur le rendement d'adsorption a été menée dans le domaine allant de 8.10^{-5} à $5.6.10^{-4}$ mol/L. Les résultats expérimentaux sont présentés dans la figure V-14 ci-dessous :

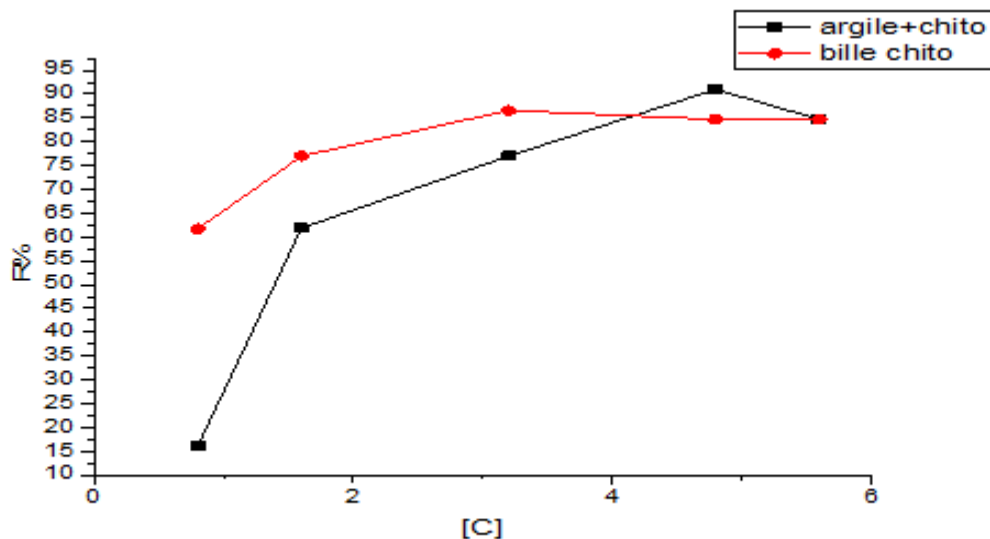


Figure V-15 : Evolution du rendement d'adsorption en fonction de la concentration initiale de Cu(II)

$T=22^{\circ}\text{C}$, $\text{PH} = 5.5$, $t=25$ mn, $m_{\text{ads}}=0.05$ g, $m_{\text{bille}}=0.03$ g

La figure montre que la concentration optimale d'adsorption est de $4.8 \cdot 10^{-4} \text{M}$ au de la de cette valeur une diminution d'adsorption est remarquée dans les cas de l'argile chitosane .suite a une saturation probable.

II-3-3-Effets de PH.

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorption et d'adsorbant ainsi que le mécanisme d'adsorption .Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité d'adsorption à différent pH, pour déterminer le domaine de pH d'adsorption des ions de Cu(II) .

Nous avons effectué des tests d'adsorption en faisant varier le pH initial de la solution, qui est égale à 5, dans un intervalle de pH compris entre 2 et 12 par l'ajout de l'acide HCl ou de la base NaOH à 0.1M.

Après agitation pendant 25 min et centrifugation, les concentrations résiduelles en cuivre sont déterminées. La courbe d'adsorption expérimentale des ions de Cu(II) par les deux matériaux est représentée sur la figure V15 ci dessous :

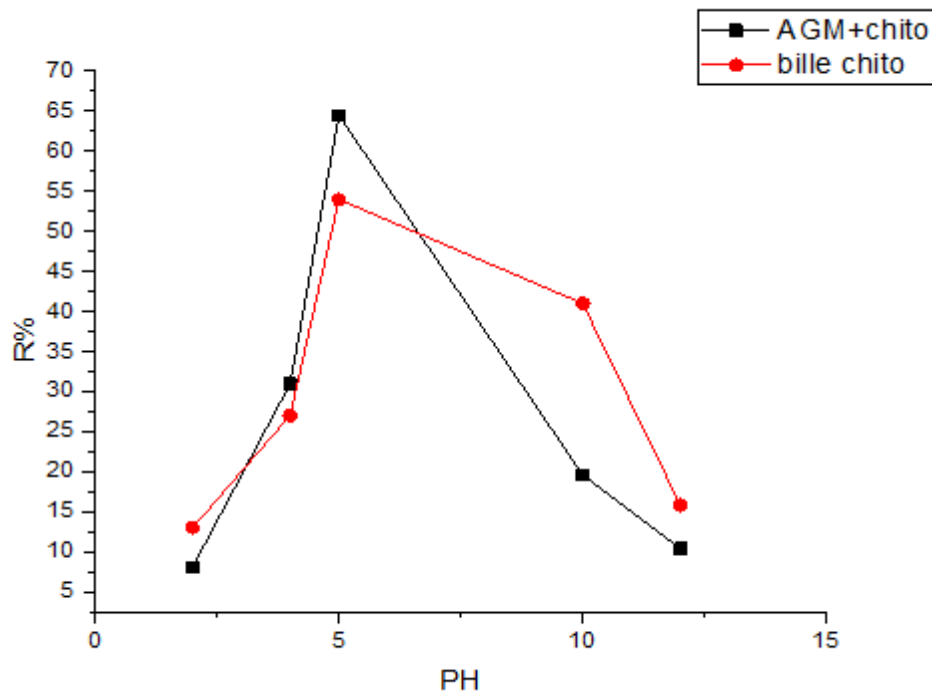


Figure V-16 Evolution du rendement d'adsorption en fonction du pH initial de la phase aqueuse $T = 22^\circ\text{C}$, , $t = 25 \text{mn}$, $m_{\text{ads}} = 0.05 \text{g}$, $m_{\text{bille}} = 0.03 \text{g}$ $V = 20 \text{ml}$
 $[\text{Cu}^{2+}] = 4.8 \cdot 10^{-4} \text{M}$

La figure montre que la valeur optimal du pH est de l'ordre 5 correspond au rendement de 65 % dans le l'argile chitosane et 55 % dans le cas des billes de chitosane . l'adsorption est défavorisé dans le milieu basique ce ci on peut l'expliqué par la précipitation d'hydroxyde du cuivre a partir de $\text{pH} > 6$.

II-3-4-Effets de Température :

La température est un paramètre très important dans le processus d'adsorption. Elle induit deux effets importants : augmentation de la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules de l'adsorbant en diminuant la viscosité de la solution ; comme elle augmente aussi la solubilité de l'adsorbat. En plus, l'étude de l'effet de la température permet de déterminer la nature endothermique ou exothermique de la réaction et de conclure sur sa spontanéité

Pour étudier l'influence de ce paramètre sur le processus d'adsorption, des expériences ont été réalisées à différentes températures (2, 20, 30 et 50 °C) et dans les mêmes conditions opératoires en utilisant un bain marie et de la glace où la température est ajustée selon le cas d'étude. Les résultats sont regroupés et présentés respectivement dans la figure V 16 ci-dessous :

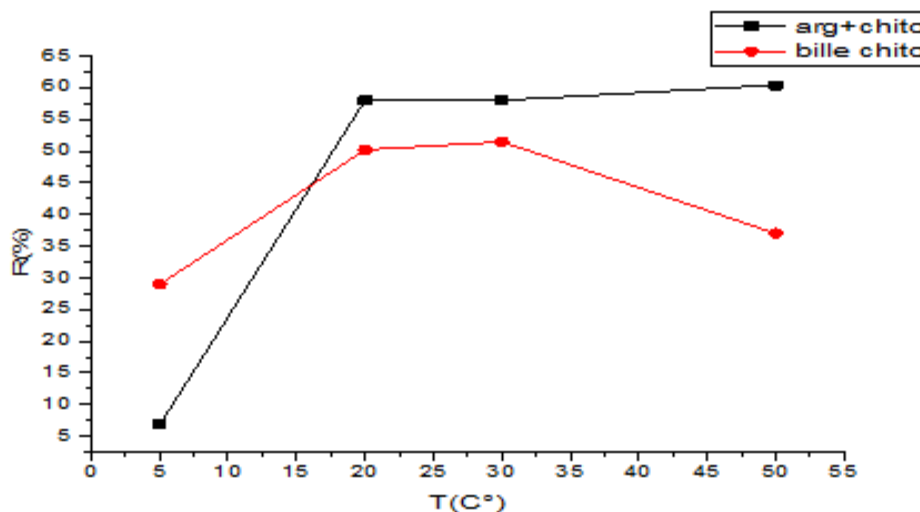


Figure V-17 : Influence de la température sur l'adsorption Cu(II) par (bille .ACHI)

$$C_i = 4.8 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad V = 20 \text{ ml} \quad m_{\text{ads}} = 0.05 \text{ g}, m_{\text{bille}}, \text{pHi} = 5 \quad t = 25 \text{ mn}$$

La **figure V-16** illustre la relation entre la température et la quantité des ions Cu(II) adsorbée. L'étude est réalisée pour un intervalle de concentration de $4.8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. On constate l'effet de la température sur la quantité adsorbée est remarquable, lorsque la température augmente la quantité adsorbée diminue dans le cas des billes de chitosane .Par contre une augmentation de rendement est observé dans le cas d'argile chitosane.

Ce résultat pourrait être justifié par une augmentation de la mobilité des ions Cu(II) avec l'élévation de la température ainsi de la nature physique de l'adsorption qui est plus exaltée aux faibles températures. Comme on peut expliquer la diminution du rendement dans le cas des billes par le changement de l'aspect des billes.

III- Modélisation de la cinétique d'adsorption :

Afin de montrer la nature de la cinétique l'adsorption du ions du cuivre par les trois matériaux, on a utilisé les lois cinétiques du pseudo premier et du pseudo second ordre (voir équations on a effectuée une modélisation des isotherme d'adsorption .ce ci est montrer dans les figures .Les figures présentent respectivement les formes linéaires de Langmuir et Freundlich au conditions opératoires obtenues par modélisation .Les valeurs des constantes de vitesses d'adsorptions (k_1 et k_2), ainsi que les valeurs calculées des capacités d'adsorption à l'équilibre (Q

max) sont regroupées dans le tableau Les constantes de vitesse d'adsorption du colorant pour les deux modèles sont déterminées graphiquement. Nous avons calculé les constantes de vitesse à partir de la droite obtenue dans les figures V.17et V.18 .

1) Le pseudo-premier ordre exprimé par l'équation de Lagergren :

$$dq/dt = k_1(q_e - qt)$$

Après intégration entre t = 0 et t, d'une part, et qt = 0, l'équation devient :

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

Le tracé de $\ln(q_e - qt)$ vs. t donne la droite avec la pente égale à $-k_1/2,303$ et l'ordonnée à l'origine égale à $\ln(q_e)$:

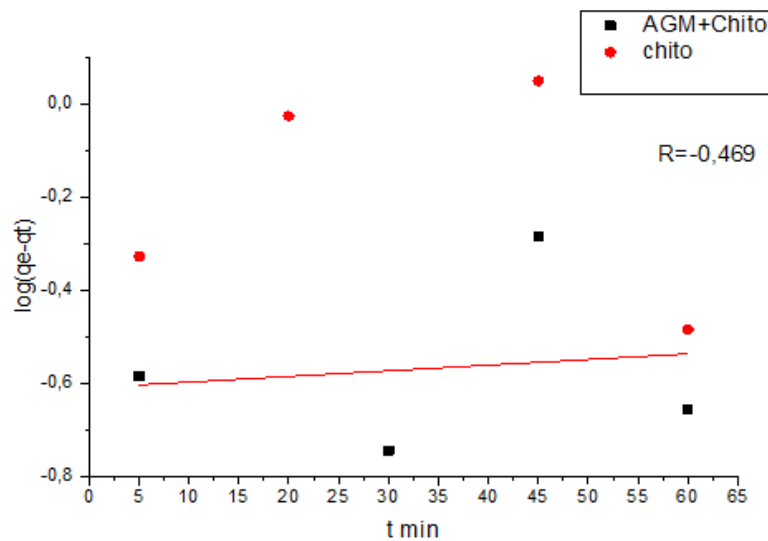


Figure V-18: cinétique 1^{er} pseudo ordre

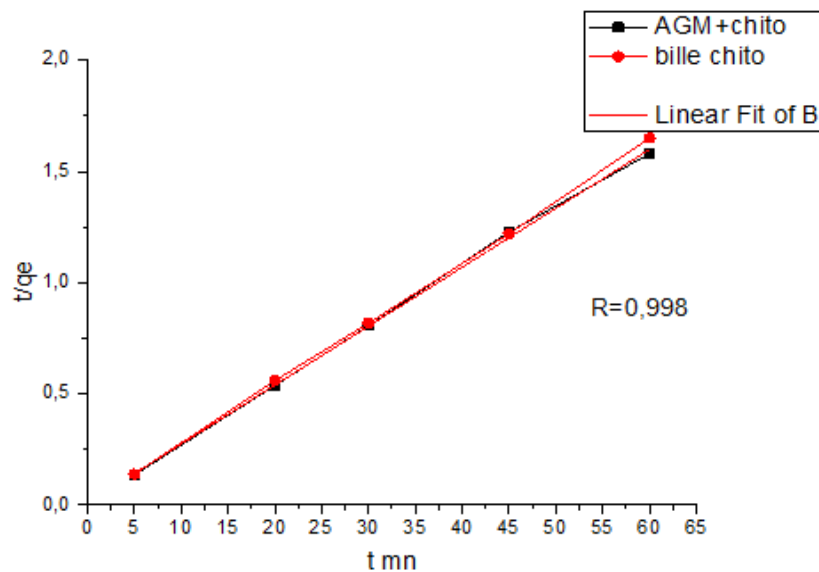


Figure V-19: cinétique 2^{eme} pseudo ordre.

D'après les résultats obtenus, indiqués sur le tableau I nous remarquons que le modèle pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre de cinétique d'adsorption des ions de cuivre par les deux matériaux puisqu'il représente un coefficient de corrélation entre ($R^2= 0,998$) meilleur à celui du modèle pseudo premier ordre qui est de $R^2=0,37$. De même et d'après le même tableau, on remarque que les valeurs de Q_e calculées par le modèle de pseudo second ordre sont très proches à celles déterminées expérimentalement, ce qui justifie de plus la validité de ce modèle.

Tableau 10 : les constants des pseudo ordre 1 et 2.

	pseudo premier ordre			pseudo seconde ordre		
	Q_e (mg/g)	K_1	R^2	Q_e (mg/g)	K_1	R^2
A.CHITO	37.18	0.042	0.469	37.18	0.0035	0.998
CHITO	35.71	0.046	0.469	35.71	0.0052	0.998

IV-Modélisation d'isotherme d'adsorption :

L'établissement des isothermes d'adsorption se fait selon le mode opératoire suivant :

Des quantités d'adsorbant sont mises sous agitation, pendant 25mn à 22°C, dans 20 ml de solution des ions $[Cu^{2+}]$ à un pH initial de solution de 5,5. A la fin de la réaction, les solutions sont centrifugées puis dosées par UV-visible à $\lambda_{max} = 820$ nm. Les résultats d'isotherme d'adsorption des ions $[Cu^{2+}]$ sont illustrés dans la **figure (V19-20)**:

IV-1-Isotherme de Langmuir

IV-1-1-Ar.Chito

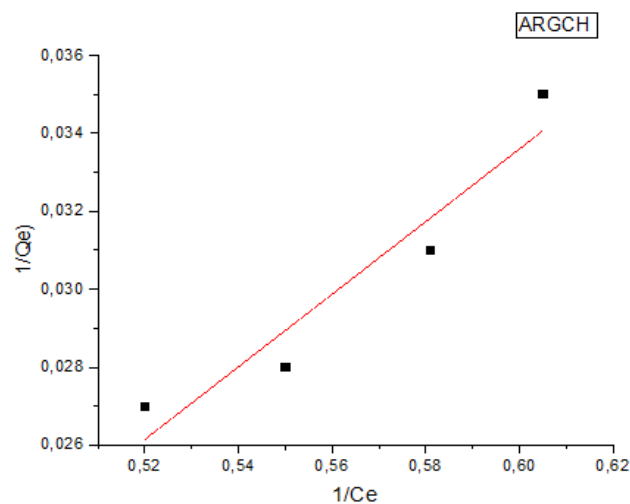


Figure V-20 : Ajustement à la loi de Langmuir pour argile chitosane

IV-1-2-Bille de chito

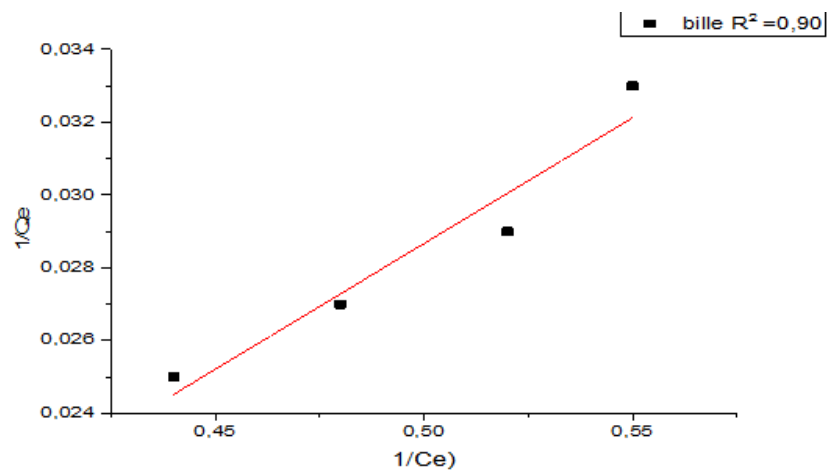


Figure V-21 : Ajustement à la loi de Langmuir pour chitosane

IV-2-Modèle de *Freundlich* :

IV-2-1-Ar.CHITO :

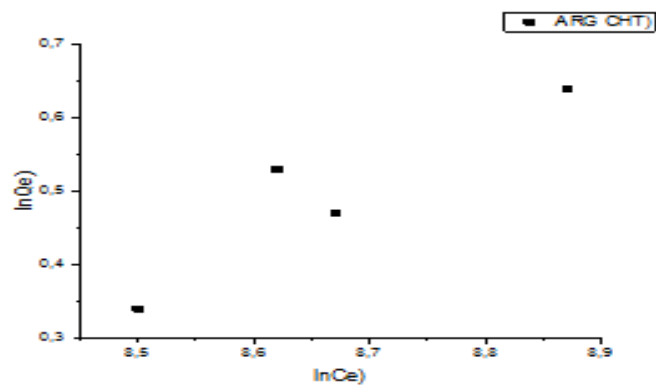


Figure V-22: Transformée linéaire des isothermes de Freundlich pour argile chitosane

IV-2-2-Bille chito :

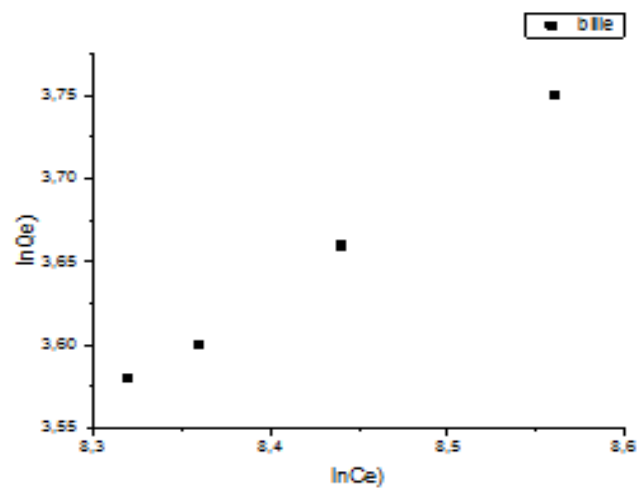


Figure V-23 : Transformée linéaire des isothermes de Freundlich pour chitosane.

Les données d'adsorption obtenues à partir des l'isotherme **figures 19-22**, sont analysées par deux modèles couramment utilisés dans la littérature (Langmuir et Freundlich) . Les résultats trouvés montrent que le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption du Cu(II) par les deux matériaux. Et l'adsorption est de nature physique

V- Etude Thermodynamique :

Les valeurs des paramètres thermodynamiques sont regroupées dans le **tableau11**

$$K_d = V/m[(C_0 - C_{eq})/C_{eq}]$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d$$

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

$$\ln K_d = (-\Delta H^\circ/R) 1/T + \Delta S^\circ/R$$

Où : ΔG° est la variation d'énergie libre standard (kJ.mol^{-1}), R est la constante des gaz parfaits $8,314 \text{ J/mol K}$ et T la température absolue (K).

Le tracé du $\ln K_d$ en foà partir de la pente et de l'intersection avec l'axe des ordonnées.

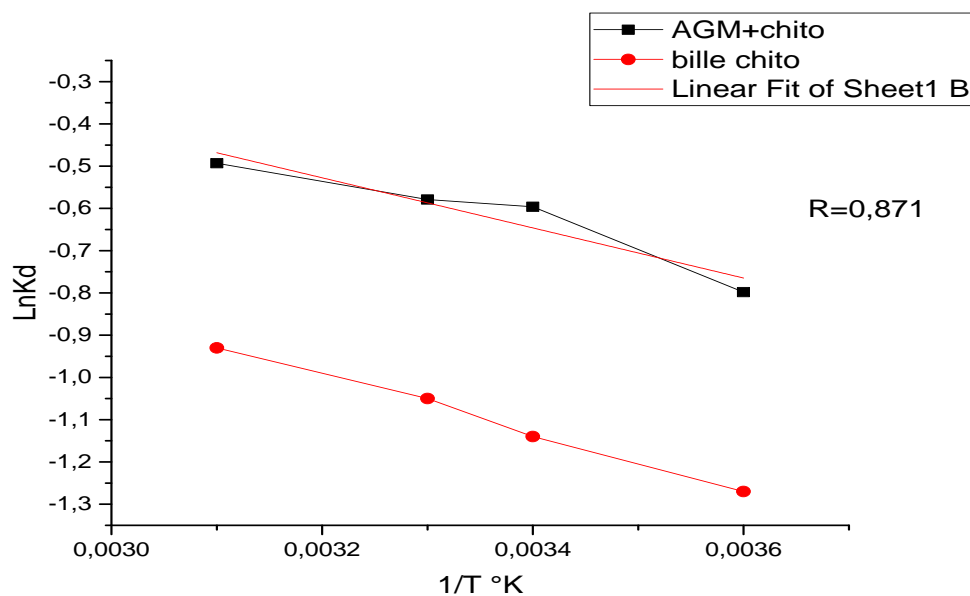


Figure V-24 : Le tracé du $\ln K_d$ en fonction de $1/T$

Les paramètres thermodynamiques, ΔH° , ΔS° , et ΔG° sont présentés sur le **tableau11** .

Tableau 11 : Grandeurs thermodynamiques d'adsorption du Cu(II) sur l'argile-chitosane et bille chitosane

Matériaux	ΔH° kJ mol ⁻¹	ΔS° J mol ⁻¹ K ⁻¹	ΔG° kJ mol ⁻¹			
			278K	293 K	303 K	323k
Billes	-5.82	10.56	-2.88	-2.7	2.62	2.4
ARGCHT	-4.1	8.73	-1.67	-1.54	-1.45	-1.28

Les valeurs de ΔH° indiquent la nature du phénomène d'adsorption est exothermique et la valeur négative de l'enthalpie libre ΔG° confirme la spontanéité de la réaction pour des les deux cas.

Conclusion générale.

Conclusion générale :

Cette présente étude avait pour objectif principal l'application des billes de chitosane et l'argile modifiée par chitosane dans l'adsorption des ions **Cu(II)** .

Les principales résultats ont montre une bonne affinités des ions Cu(II) vis a vie les matériaux (billes chitosane . argile-chitosane).

Nous avons confirme par analyse **IR . DRX** que les particule de chitosane ont été bien intercale dans l'argile ,et que les billes de chitosane sont de forme sphérique homogène .

Les deux matériaux ont été testés dans l'adsorption des Cu^{2+} dans des conditions opératoires qui sont :

$[\text{Cu}^{2+}]_i=100$ ppm , $\text{PH}_i=5.5$, $T=22^\circ\text{C}$

Les résultats de cette adsorption ont montrés que :

- Le temps de contact trouve été : **25mn** pour les deux matériaux avec $R\%=90\%$
- Une meilleure adsorption a été remarqué pour les billes dès **5mn** d'agitation.
- une forte agitation est néfaste dans le cas de l'adsorption du Cu(II) par les billes
- le pH optimal dans les deux cas est de **pH=5**
- Le model pseudo seconde ordre c'est avère le mieux pour l'adsorption du Cu(II) pour les deux matériaux.
- Les isothermes d'adsorptions dans cette étude suit mieux le model de **Freundlich** pour le cas d'argile-chitosane par contre dans le cas des bille le model **LANGUIMIR** est mieux adapté.
- Dans les deux cas on peut dire que l'adsorption est de nature physique.
- En fin l'étude thermodynamique a montre qui s'agit d'une adsorption exothermique $\Delta H^\circ < 0$ et spontané.
- De Cette étude, on conclue que l'argile modifier par chitosane ainsi que les bille de chitosane peuvent être utilise dans l'adsorption des métaux lourds.

Résumé :

L'objectif de ce travail est l'étude de l'adsorption des ions Cu(II) par deux matériaux a base de chitosane .La caractérisations a été effectuée par l'IR et DRX. La préparation des billes a été effectuée dans un milieu acide. De différents paramètres ont été étudiés tels que le temps de contact le Ph , concentration des ions de cuivre et température .

Les résultats de l'adsorption ont montrés une bonne affinité des ions cuivre vis à vis des deux matériaux avec un taux d'adsorption de 90% , Soit (37.18 pour Ag-Chito) et (36.66 pour bille de chitosane).Le modèle pseudo seconde ordre c'est avéré le mieux pour l'adsorption du Cu(II) pour les deux matériaux. Les isothermes d'adsorptions dans cette étude suivent mieux le modèle de *Freundlich* pour le cas d'argile-chitosane par contre dans le cas des billes le modèle *LANGUIMIR* est mieux adapté .En fin l'étude thermodynamique a montré qu'il s'agit d'une adsorption exothermique $\Delta H^{\circ} < 0$ et spontanée.

Les mots clés : Argile ,Chitosane ,Adsorption ,Cuivre

ABSTRACT

The objective of this work is the study of the adsorption of Cu ions by two materials (clay-chitosane and chitosane-beads). The characterizations were carried out by IR and DRX. The preparations of the beads were carried out in an acidic medium. Various parameters have been studied such as the contact time , ph . [Cu]₀

The adsorption results showed a good affinity of copper ions in both materials with an adsorption rate of 90% (37.18 for clay-Chitosane) and (36.66 for chitosane beads).

The pseudo second order model is found to be best for Cu (II) adsorption for both materials. The adsorption isotherms in this study follow the *Freundlich* model better for the clay-chitosan case, on the other hand in the case of beads the *LANGUIMIR* model is better suited.

Finally, the thermodynamic study showed that it is an exothermic <0 and spontaneous adsorption.

Keys words : Clays. Chitosane, Adsorption , Copper

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة امتزاز أيونات النحاس (II) بواسطة مادتين أساسهما الشيتوزان تم إجراء التوصيفات بواسطة الأشعة تحت الحمراء وDRX. أجريت تحضيرات الخرزات في وسط حمضي. تمت دراسة العديد من المعلمات مثل وقت الاتصال.

أظهرت نتائج الامتزاز تقاربًا جيدًا لأيونات النحاس في كلا المادتين بمعدل امتصاص 90%.

وهذا يعني (37.18% للطين-شيتوزان) و (36.66% لشيتوزان).

تم العثور على نموذج الدرجة الثانية الزائف ليكون الأفضل لامتصاص Cu (II) لكلا المادتين. تتبع متساويات الامتزاز في هذه الدراسة نموذج Freundlich بشكل أفضل لحالة الصلصال الشيتوزان ، من ناحية أخرى في حالة الكرات ، يكون نموذج LANGUIMIR مناسبًا بشكل أفضل.

أخيرًا ، أوضحت الدراسة الديناميكية الحرارية أنها طاردة للحرارة <0 وامتصاص تلقائي.

الكلمات المفتاحية : طين ، شيتوزان ، امتصاص نحاس