

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 :

Touam Tahar
Nabi Younes chems Eddine

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Thème

L'INTERCALATION DE L'ARGILE DE MAGHNIA PAR UN BIOMATERIAUX
ET APPLICATION DANS L'ADSORPTION DU COLORANT BLEU BRILLANT

Soutenu le 10 /07/2019

Président	Adjddir Mehdi	MCA	Université de Saida
Encadreur	Zaoui Fatiha	MCA	Université de Saida
Examineur	Haddad .B	Professeur	Université de Saida
Examineur	Ouald Kada Zahra	MCB	Université de Saida
Invitée M ^{me}	Lahbabe Fatima		

Année universitaire 2018/2019

Dédicaces

A nos chers parents

A nos chers frères et sœurs

A tous nos Amis

A tous ceux qui nous sont chers

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 Saïda.

A travers ce modeste travail, nous tenons à remercier vivement notre encadreuse Mme ZAOUI FATIHA 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 aux messieurs le président et les membres de jury d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer notre travail.

Un grand merci au Mme LEHBAB, et M. ADJDDIR MEHDI Pour nous avoir aidés à finaliser de ce mémoire. Nous exprimons également notre gratitude à tous les enseignants qui ont collaboré à notre formation depuis notre premier cycle d'étude jusqu'à la fin de notre cycle universitaire.

Un grand merci au M. KADDECHE ABDELKADER ET MELLE THABITI ALIYA pour nous aidez a notre travail

Un grand merci au nos collègues CHEOUAF ABDEREZAK et NORAI NOUR EL HOUDA.

A tous nos collègues d'université et nos camarades du laboratoire, Nous leur sommes redevable des meilleures moments qu'on a passés ensemble.

On terminera en pensant, sans les nommer, à tous ceux que nous avons croisé notre chemin et qui ont contribué à rendre possible notre parcours.

Liste des abréviations

SS : la surface spécifique.

CEC : Capacité d'échange cationique.

A.CHI : argile chitosane.

A.S.CHI : argile sodé chitosane.

A.T.CHI : argile thiosulfate chitosane.

BB : Cloront bleu brillant.

DRX : Diffraction des rayons X.

IR : Spectroscopie Infrarouge.

XRF : Spectromètre de Fluorescence X.

ΔH ; Enthalpie

ΔS : Entropie

ΔG : Enthalpie libre

λ_{max} : la longueur d'onde d'absorption

DDA : degré de déacétylation

THM : Trihalométhanes

SPD : Sous-produits de chloration

Liste des figures

Figure I.1: Couche tétraédrique.....	2
Figure I.2 : Couche Octaédrique.....	2
Figure I.3: Modèle structural de kaolinite	3
Figure I.4: Représentation schématique de la structure D'une semectite.....	4
Figure I.5 : le minérale a 14A°.....	5
Figure I.6: la structure d'une montmorillonite (D'après Grim, 1968).....	6
Figure I.7: Structure multi-échelle de la montmorillonite.....	7
Figure I.8 : Modes d'associations supposés des feuillets de montmorillonite	8
Figure I.9 : Les différents types d'espaces poreux.....	9
Figure I.10 : Les étapes mises en jeu dans la technique de pontage des argiles.....	10
Figure II.1 : Les structures de la chitine, chitosane et de la cellulose.....	17
Figure II.2 : Source de chitine.....	17
Figure III.1 : structure de Rouge para.....	23
Figure III.2 : Structure de triphénylméthane.....	24
Figure III.3 : Structure du carmin d'indigo.....	25
Figure III.4 : Structure du xanthène.....	25
Figure III.5 : Structure d'anthraquinone.....	26
Figure III.6 : Structure de la phtalocyanine.....	26
Figure III.7 : Structure de colorant Nitrosés.....	27
Figure III.8: Colorant C.I. Acid red 27.....	27
Figure III.9: Structure du bleu de méthylène.....	28
Figure III.10: structure de el direct Bleu.....	29
Figure III.11 : structure de CI mordant bleu 9.....	29
Figure III.12 : Structure chimique de Bleu Brillant	34
Figure IV.1: Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide.....	38
Figure IV.2 : Représentation des différentes isothermes d'adsorption.....	41
Figure V.1: Diffractogramme de rayon X de AMN.....	48
Figure V.2 : Spectre IR argile brute.....	49
Figure V.3 : bille de chitosane.....	50
Figure V.4 : Photos numériques des billesdu chitosane (a) avant séchage et (b) après séchage.	

.....	51
Figure V.5 : Diffractogramme des rayons X du chitosane.....	52
Figure V.6 : Spectre infrarouge du chitosane.....	53
Figure V.7 : Principe d'intercalation du Chitosane dans les argiles.....	54
Figure V.8 : Diffractogramme de rayon X D'argile chitosane.....	55
Figure V.9 : Diffractogramme de rayon X D'argile Thiosulfate chitosane.....	55
Figure V.10 : Diffractogramme de rayon X D'argile sodé.....	56
Figure V.11 : Spectre Infrarouge de l'argile chitosane	58
Figure V.12 : Spectre Infrarouge de l'argile sodé chitosane	58
Figure V.13 : Spectre Infrarouge de l'argile thiosulfate chitosane.....	59
Figure V.14 : courbe d'étalonnage de BB.....	60
Figure V.15 : Effet de temps sur l'adsorption du bleu brillant par (A.CHI .A.S.CHI .A.T.CHI)a température ambiante) $C_i=24.8$ mg/L $V=10$, $m=0.05$ g, $\phi=5.8$	62
Figure V.16 : Effet de temps sur l'adsorption du bleu brillant par (A.CHI .A.S.CHI .A.T.CHI)a température ambiante) $C_i=24.8$ mg/L $V=10$, $m=0.05$ g, $\phi=5.8$	63
Figure V.17 : Effet de PH sur l'adsorption du bleu brillant par (A.CHI .A.S.CHI .A.T.CHI)a température ambiante) $C_i=24.8$ mg/L $V=10$, $m=0.05$ g,	64
Figure V.18 : Influence de la masse d'argile sur l'adsorption du BB brillant par (A.CHI .A.S.CHI .A.T.CHI) a température ambiante) $C_i=24.8$ mg/L $V=10$	65
Figure V.19 : Influence de la température sur l'adsorption du bleu brillant par (A.CHI .A.S.CHI .A.T.CHI) a température ambiante) $C_i=24.8$ mg/L $V=10$, $m=0.05$ g, $\phi=5.8$	66
Figure V.20 : Linéarisation de l'équation du pseudo premier ordre de l'argile chitosane	68
Figure V.21 : Influence de la température : Linéarisation de l'équation du pseudo premier ordre de l'argile sodé chitosane.	68
Figure V.22 : Linéarisation de l'équation du pseudo premier ordre de l'argile thiosulfate chitosan....	69
Figure V.23 : Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de colorant par l'argile chitosane.....	69
Figure V.24 : Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de colorant par l'argile sodé chitosane	70

Figure V.25 : Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de colorant par l'argile thiosulfate chitosane	70
Figure V.26 : Isotherme d'adsorption de colorant par l'argile chitosane	71
Figure V.27 : Isotherme d'adsorption de colorant par argile sodé chitosane.....	72
Figure V.28 : Isotherme d'adsorption de colorant par argile thiosulfate chitosane.....	72
Figure V.29 : Transformée linéaire des isothermes de Freundlich pour argile chitosane.....	73
Figure V.30 : Transformée linéaire des isotherme de Freundlich pour argile sodé chitosane.....	73
Figure V.31 : Transformée linéaire des isotherme de Freundlich pour argile thiosulfate chitosane.....	74
Figure V.32 : Ajustement à la loi de Langmuir argile chitosane.....	74
Figure V.33 ; Ajustement à la loi de Langmuir argile sodé chitosane.....	75
Figure V.34 : Ajustement à la loi de Langmuir argile thiosulfate chitosane.....	75

Liste des tableaux

Tableau 1: Classification des groupements chromophores et auxochromes.....	23
Tableau 2 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles textiles.....	33
Tableau 3: Les paramètres caractéristiques des types d'adsorption.....	39
Tableau4: Composition chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids).....	47
Tableau 5 : Analyse chimique par fluorescence X pour les trois argiles modifié.....	57
Tableau 6 : Les constants des pseudo ordre 1 et 2.....	71
Tableau 7 : Constante des Langmuir et Freundlich.....	76
Tableau 8 : Grandeurs thermodynamiques d'adsorption de bleu brillant sur les trois matériaux (argile-chitosane, argile sodé-chitosane et argile -thiosulfate-chitosane).....	78

Liste des matériaux

Introduction Générale

Références bibliographiques

Partie I - Etude bibliographique

Chapitre I : Les argiles

I.1 Introduction	1
I.2 Définition de l'argile	1
I.3 Origine et utilite des argiles	1
I.4 Structure et classification des argiles	2
I.4.1 Structure.....	2
I.4.2 Les couches d'éléments	2
I.4.3 Classification des argiles	3
a- Minéraux à 7Å.....	3
a.1 la kaolinite	3
b- Minéraux à 10Å.....	4
b.1 les smectites.....	4
c- Minéraux à 14Å.....	4
d- Minéraux interstratifiés.....	5
I.5.Les argiles montmorillonitiques (les Bentonites).....	5
I.5.1 Origine de la bentonite.....	5
I.5.2 Structure et composition de la bentonite.....	6
I .5.3La montmorillonite	6
I.5.3.1 La structure multi-échelle de la montmorillonite	6
a- Le feuillet	7
b- La particule primaire	7
c- L'agrégat.....	8
I.5.3.2 Propriétés de la montmorillonite	9
I.6 LES ARGILES INTERCALEES	9
I .6.1 Intercalation	9

I .6.2 Les argiles pontées ou à piliers.....	9
a) Famille des complexes organo-argileux	10
b) Famille des complexes inorgano-argileux.....	10
c) Famille des complexes inorgano-organo-argileux.....	11
Référence bibliographique.....	12
Chapitre II : Chitosane.....	15
II.1 INTRODUCTION	16
II.2 Origine	16
II.3 Structure	17
II.4 Sources de chitine	17
II.4.1 Les différentes sources de chitine.....	18
II.5 application	18
II.6 Propriétés physico-chimiques du chitosane	18
II.7 Caractérisation de chitosane	19
II.7.1 Degré de déacétylation (DDA).....	19.
II.7.2 Viscosité.....	19
II.7.3 La solubilité	19
Référence bibliographique.....	20
Chapitre III : les colorants.....	21
III.1 Introduction	22
III.2 Définition.....	22
III.3 Classification des colorants	23
III.3.1 Classification chimique	23
a- Colorant azoïque	23
b- Les colorants triphénylméthanes	24
c- Les colorants indigoïdes	24
d- Les colorants xanthènes	25
e- Les colorants anthraquinoniques	25
f- Les phtalocyanines	26

j- Les colorants nitrés et nitrosés	26
III.3.2 Classification tinctoriale	27
1- Les colorants acide ou anionique	27
2- Les colorants basique ou cationique.....	28
3- Les colorants développés ou azoïques insolubles	28
4- Les colorants de cuve:.....	29
5- Les colorants directes	29
6- Les colorants à mordant	29
7- Les colorants réactifs.....	30
8- Les colorants dispersés	30
9- Les Colorants alimentaires	30
III.3.3 Application des Colorants :.....	30
III.3.4 Toxicité des colorants synthétique.....	30
III.3.4.1 Danger des colorants synthétique.....	31
III.3.5 Normes algériennes	33
III.3.6 Méthode d'élimination des colorants	33
a- Méthode physique	33
b- Méthode chimique	34
c- Méthode biologique.....	34
III.4 Conclusion	34
References bibliographiques	35
Chapitre IV : L'adsorption.....	37
IV.1 Introduction	38
IV.2 L'adsorption	38
IV.2.1 Définition de l'adsorption.....	38
IV.2.2 Mécanisme d'adsorption.....	38
IV.2.3 Type d'adsorption	39
a- Adsorption physique.....	39
b- Adsorption chimique.....	39
IV.2.4 Différents types d'adsorbants.....	40
IV.2.5 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption	40

IV.2.6 Isotherme d'adsorption :.....	40
IV.2.7 Les types des isothermes d'adsorption en phase Liquide/solide.....	41
a- Isotherme de Langmuir.....	41
b- Isotherme de Freundlich.....	42
IV.2.8 Cinétique d'adsorption	42
IV.2.8.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre	43
IV.2.8.2 Modèle de la cinétique du pseudo seconde ordre.....	43
Référence bibliographique.....	44
Parties II : Etude expérimental.....	46
V.1 Introduction	47
V.2 Origine et Composition chimique de la bentonite de Maghnia.....	47
V.2.1 Préparation et caractérisation des échantillons d'argiles de Maghnia.....	47
V.2.1.1 Broyage et tamisage.....	47
V.2.1.2 Composition chimique de l'argile brute.....	47
V.2.1.3. Diffraction des rayons X	48
V.2.1.4 Etude par spectroscopie infrarouge	49
V.3 Mesure du pH de la suspension argileuse.....	49
V.4 Synthèse et caractérisation du chitosane	50
V.4.1 Préparation des billes de chitosane.....	50
V.4.1.2 Mode opératoire.....	50
V.4.2 Caractérisation du chitosane.....	51
a) Billes de chitosane	51
b) Structure du chitosane.....	51
c) Bandes caractéristiques du chitosane	52
V.5 Intercalation de l'argile par le chitosane.....	53
V.5.1 Protocoles de préparation.....	53
V.5.2 Caractérisation des argiles modifiées.....	55
V.5.2.1 Interprétation des DRX	55
V.5.2.2 Analyse chimique par fluorescence X.....	56
V.5.2.3 Analyse spectroscopique Infra Rouge.....	57
a) Argile chitosane	57
b) Argile sodée chitosane.....	58

c) Argile thiosulfate chitosane	59
V.5.3 Etude de l'adsorption du bleu brillant par l'argile modifiée.....	59
V.6 Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	60
V.7 Adsorption du bleu brillant par les 3 argiles.....	60
V.7.1 Etude de la cinétique d'adsorption	61
V.7.2 Protocole expérimentale	61
V.8 Résultat et discussion	61
V.8.1 Etude cinétique	61
V.8.1.1- Etude cinétique Influence de temps	61
V.8.1.2- L'effet de concentration du bleu brillant	63
V.8.1.3- Influence du pH sur la fixation du colorant :.....	63
V.8.1.4- L'effet de masse de matériaux	64
V.8.1.5- Influence de température	65
V.8.2 Modélisation de cinétique d'adsorption du colorant	66
V.8.2.1 Le pseudo-premier ordre exprimé par l'équation de Lagergre	67
V.8.2.2 Le pseudo second ordre	69
V.8.3 Modélisation de l'isotherme d'adsorption	71
V.8.3.1 Linéarisation par le modèle de Langmuir et Freundlich	73
a) Modèle de Freundlich	72
b) Modèle de Langmuir	74
V.8.5 Thermodynamique	76
Références bibliographie.....	77
Conclusion Générale	78

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 au déchets des industries chimiques .

Les colorants sont des composés organiques 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 usés ont été utilisées d'une manière sélective suivant le type d'industrie et le type de rejet. On peut citer, l'adsorption [4, 5], la coagulation -floculation, les traitements biologiques, la séparation membranaire et l'extraction [6-7].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 couteux et largement disponibles. En effet, la performance et l'efficacité de cette technique, dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance et sa régénération [8].

Récemment, les recherches se sont orientés 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 [9].

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. Son implication dans les processus

d'adsorption concerne principalement les colorants cationiques [10]. Sa valorisation par modification en présence du chitosane va ouvrir le champ à son utilisation même en présence de colorants anioniques.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la préparation de matériaux à base de chitosane et de l'argile naturelle de Maghnia et à l'étude de leurs interactions avec un colorant anionique nommé le bleu brillant.

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 colorants, une description est faite sur le colorant modèle de cette étude, le bleu brillant .

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

- Le Chapitre V est divisé en deux partie ;la première partie est consacré à l'étude de la préparation et l'intercalation de nos 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.

Référence bibliographique

[1] **Teng, T. T., & Low, L. W. (2012).** Removal of dyes and pigments from industrial effluents. In *Advances in Water Treatment and Pollution Prevention* (pp. 65-93). Springer, Dordrecht.

[2] **Alahiane, S., Qourzal, S., El Ouardi, M., Belmouden, M., Assabbane, A., & Ait-Ichou, Y. (2013).** Adsorption et photodégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de TiO₂/UV/O₂ (Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using TiO₂/UV/O₂). *J Mater Environ Sci*, 4, 239.

[3] **Chatterjee, S., Lee, M. W., & Woo, S. H. (2010).** Adsorption of congo red by chitosan hydrogel beads impregnated with carbon nanotubes. *Bioresource technology*, 101(6), 1800-1806.

[4] **Rocher, V., Siaugue, J. M., Cabuil, V., & Bee, A. (2008).** Removal of organic dyes by magnetic alginate beads. *Water Research*, 42(4-5), 1290-1298.

[5] **Medjahed, K., Tennouga, L., Mansri, A., Chetouani, A., Hammouti, B., & Desbrieres, J. (2013).** Interaction between poly (4-vinylpyridine-graft-bromodecane) and textile blue basic dye by spectrophotometric study. *Research on Chemical Intermediates*, 39(7), 3199-3208.

[6] **Panswad, T., & Wongchaisuwan, S. (1986).** Mechanisms of dye wastewater colour removal by magnesium carbonate-hydrated basic. *Water Science and Technology*, 18(3), 139-144.

[7] **Akogou, F. U., Kayodé, A. P., den Besten, H. M., & Linnemann, A. R. (2018).** Extraction methods and food uses of a natural red colorant from dye sorghum. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 98(1), 361-368.

[8] **Barka N., Nounah A., Assabbane A., AïtIchou Y.** L'adsorption des colorants textiles sur l'hydroxy apatite mal cristallisée, *Recherphos*, p (262-266), (2006).

[9] **Kofuji, K., Qian, C. J., Nishimura, M., Sugiyama, I., Murata, Y., & Kawashima, S. (2005).** Relationship between physicochemical characteristics and functional properties of chitosan. *European Polymer Journal*, 41(11), 2784-2791.

[10] **Murray, H. H. (2000).** Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied clay science*, 17(5-6), 207-221.

Partie I

Etude bibliographique

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 Laparent [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 phyllo silicates 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 interfoliaires chargée positivement.

I.4.2 Les couches des éléments :

Il y a deux type de couche d'élément tétraèdres ou octaèdres (figure 1 & 2)

La couche tétraédrique est composée de tétraèdres Si^{4+} entourés de quatre anions O^{-2} aux sommets.

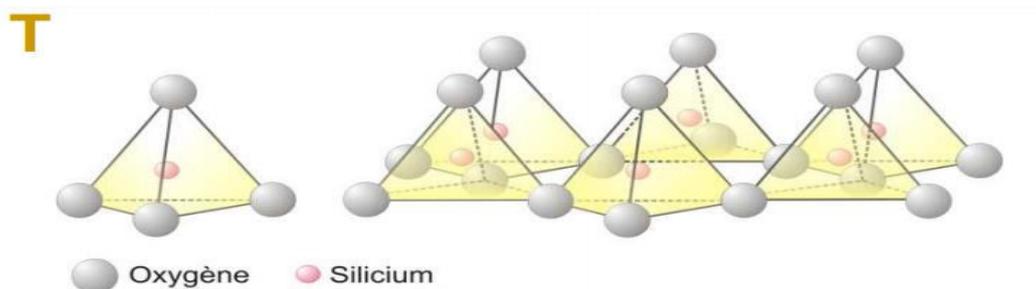


Figure I.1: Couche Tétraédrique.

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

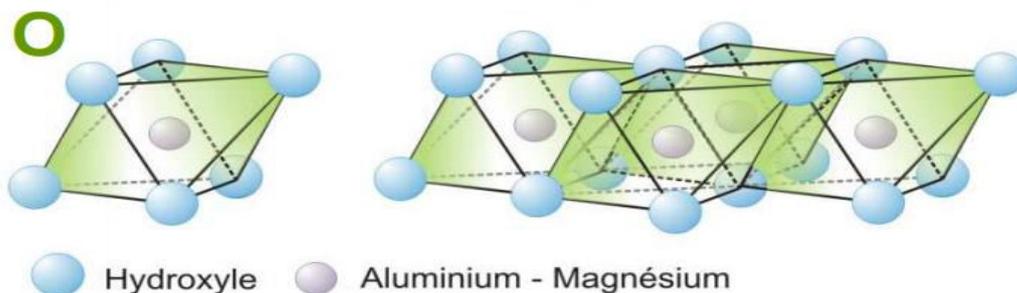


Figure I.2 : Couche Octaédrique.

I.4.3 Classification des argiles :

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

a- Minéraux à 7Å :

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7Å. A ce type correspond le groupe de la kaolinite et les familles voisines: dickite, nacrite et halloysite. Dans la kaolinite, les espaces interfoliaires sont vides, Les feuillets sont liés directement entre eux par des liaisons de type hydroxyle.

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]

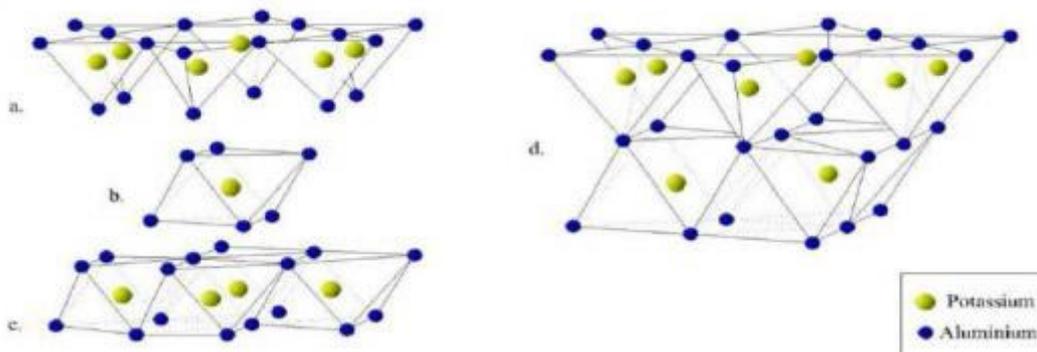


Figure I.3:Modèle structural de kaolinite : a- feuillet tétraédrique, b- octaèdre- les atomes Coordonnés peuvent être Al, Fe, ou Mg, c- feuillet octaédrique, d- modèle schématique de la couche de kaolinite. [7]

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 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'Al³⁺ par Mg²⁺). Ces charges entre les feuillets sont responsables à 80% de la capacité d'échange cationique (CEC). [10]

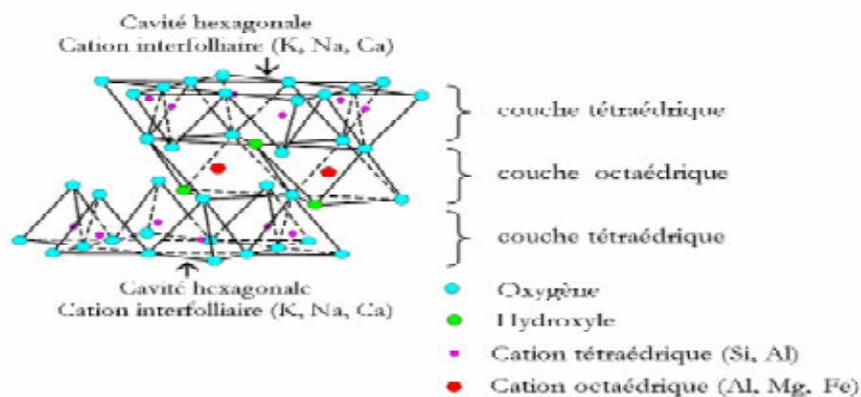


Figure I.4: Représentation schématique de la structure D'une smectite. [11]

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, Mg(OH), avec substitution Mg-Al) ou de type 2:1:1. Cette

couche octaédrique interfoliaire neutralise les charges portées par les feuillets T:O:T. Le minéral type de ces phyllosilicates est le chlorite.

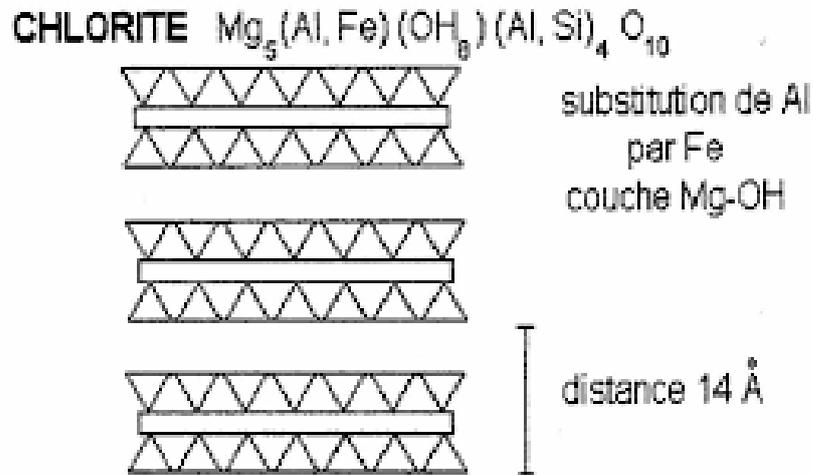


Figure I.5 : Le minérale a 14A°

Il n’y a pas d’hydratation des espaces interfoliaires, [12,9] la surface spécifique est de l’ordre de 800m² /g. [5] 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) [14-16]. 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 (Hammam Bouhrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M’zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [15-18].

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 [14,15,19]. Elle est constituée, principalement, par un minéral argileux appelé montmorillonite dont la structure est schématisée par la figure 3.

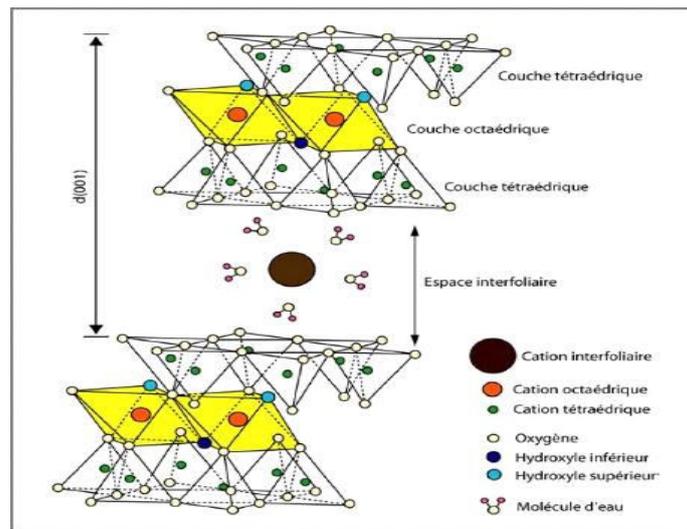


Figure I.6: La structure d’une montmorillonite (D’après Grim, 1968)

I .5.3.La montmorillonite :

C’est des phyllosilicates de formule de base : $4SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, 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 Å 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 [14]. 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 [20]. Nous présentons dans cette partie les différents "objets" Caractéristiques de cette structure multi-échelle (figure4).

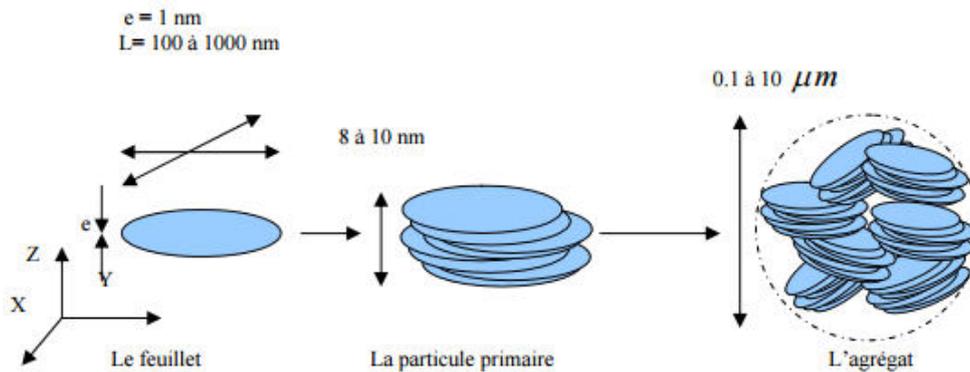


Figure I.7:Structure multi-échelle de la montmorillonite

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. [21]

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 (ou désordre turbostatique). [21]

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 inter agrégats [20]. Il existe plusieurs modes d'associations (Van Olphen, 1964) : bord à bord et face à face (figure 8).

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, [Touret et al. (1990)]. Ont décrit l'existence de trois types d'espaces liés à l'organisation de la phase solide dans des argiles Figure 9.

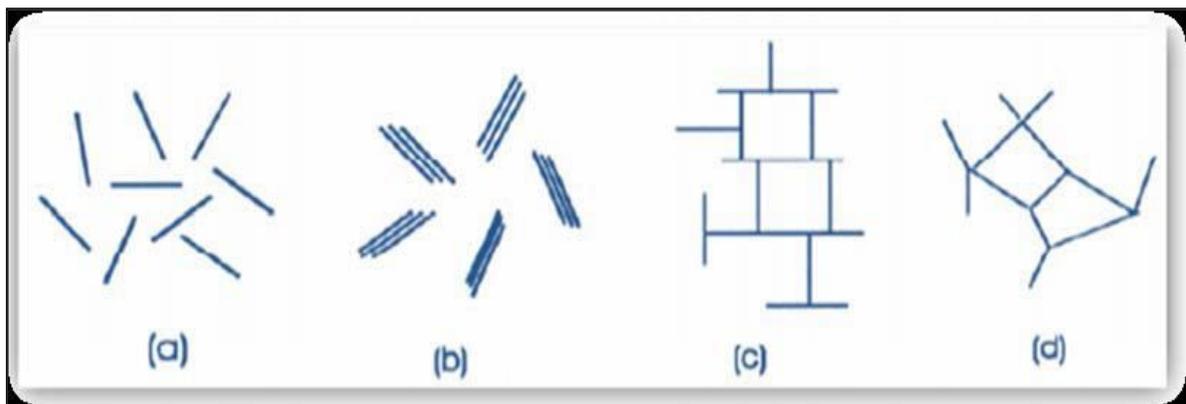


Figure 1.8 : Modes d'associations supposés des feuillets de montmorillonite en suspension selon la théorie de Van Olphen (1964): **(a)** dispersion, **(b)** agrégation face-face, **(c)** association bord-face, **(d)** association bord-bord

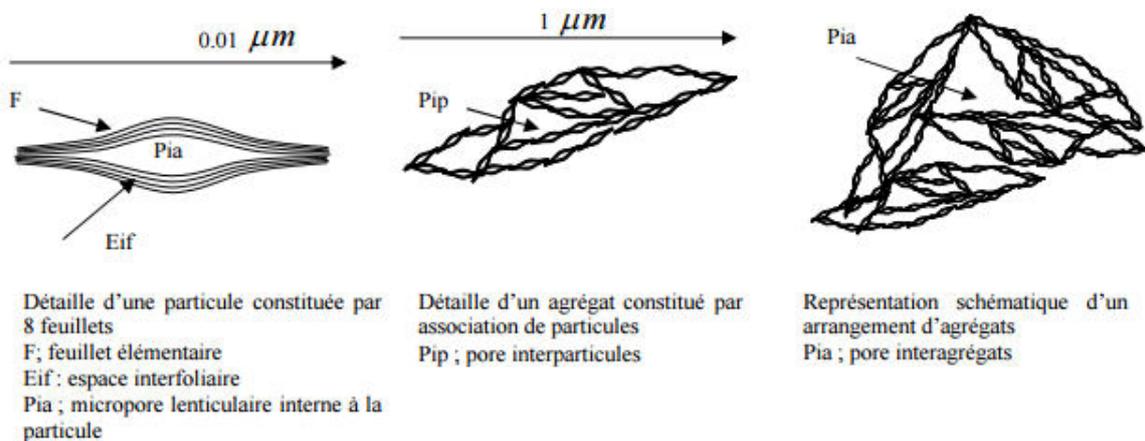


Figure I.9 : Les différents types d'espaces poreux [22].

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 (traduit du terme anglais Pillared Interlayered Clays (P.I.L.C)) peuvent être obtenues par le procédé dit de pontage (pillaring en anglais). Ce procédé consiste à échanger en première étape les cations interfoliaires 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 13). 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 interfoliaires 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 [23].

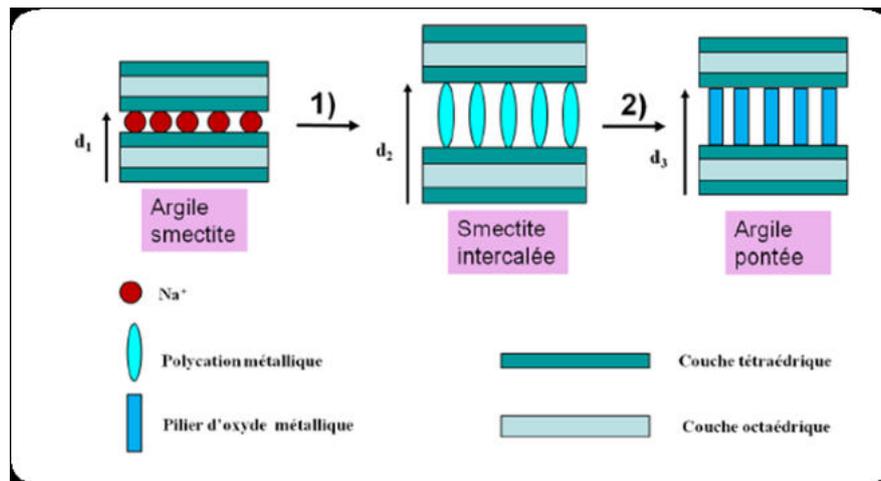


Figure I.10 : Les étapes mises en jeu dans la technique de pontage des argiles, $d_1 < d_3 < d_2$.

Etape 1 : intercalation de l'oligomère cationique du métal, **Etape 2 :** calcination [23].

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 [24]. 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 [25-27].

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 [28]

Références Bibliographique :

- [1] Montes-Hernandez, G. (2002). Etude expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM) et l'analyse digitale d'images (Doctoral dissertation, Université Louis Pasteur (Strasbourg)).
- [2] Lamia, M. D. Y. purification et caractérisation de l'attapulгите algérienne. Application a l'adsorption du bleu de methylene.
- [3] Youcef, L. D. (2012). Purification et caractérisation de l'attapulгите Algérienne. Application à l'adsorption du bleu de méthylène, Mémoire of Magister.
- [4] Chenchouni, H. (2009, November). Place des argiles dans la caractérisation écopédologique du Chott de Djendli (Batna, Algérie) et mise en évidence de la relation salinité–répartition des halophytes. In Proceedings of the 3rd Maghrebin Symposium on Clays ‘SMA (Vol. 3, pp. 23-25).
- [5] Kadirvelu, K., Karthika, C., Vennilamani, N., & Pattabhi, S. (2005). Activated carbon from industrial solid waste as an adsorbent for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution: Kinetic and equilibrium studies. *Chemosphere*, 60(8), 1009-1017.
- [6] Garg, V. K., Gupta, R., Yadav, A. B., & Kumar, R. (2003). Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Bioresource technology*, 89(2), 121-124.
- [7] Goudarzi, A., Aval, G. M., Sahraei, R., & Ahmadpoor, H. (2008). Ammonia-free chemical bath deposition of nanocrystalline ZnS thin film buffer layer for solar cells. *Thin Solid Films*, 516(15), 4953-4957.
- [8] Goudarzi, A., Aval, G. M., Sahraei, R., & Ahmadpoor, H. (2008). Ammonia-free chemical bath deposition of nanocrystalline ZnS thin film buffer layer for solar cells. *Thin Solid Films*, 516(15), 4953-4957.
- [9] Ma, J., Yu, F., Zhou, L., Jin, L., Yang, M., Luan, J., ... & Chen, J. (2012). Enhanced adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution by alkali-activated multiwalled carbon nanotubes. *ACS applied materials & interfaces*, 4(11), 5749-5760
- [10] Mane, V. S., & Babu, P. V. (2011). Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated saw dust. *Desalination*, 273(2-3), 321-329.

- [11] Al-Degs, Y. S., El-Barghouthi, M. I., El-Sheikh, A. H., & Walker, G. M. (2008). Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and pigments*, 77(1), 16-23.
- [12] Bulut, Y., & Aydın, H. (2006). A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*, 194(1-3), 259-267.
- [13] Lv, L., He, J., Wei, M., Evans, D. G., & Duan, X. (2006). Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: equilibrium and kinetic studies. *Water Research*, 40(4), 735-743.
- [14] Airoidi, C., & Critter, S. A. (1997). Brazilian red Latosol a typical soil as an exchanger: A thermodynamic study involving Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Ca and Na. *Clays and clay minerals*, 45(2), 125-131
- [15] Weber, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31-60
- [16] FERRAH, N. (2013). *Fonctionnalisation de Matrices Polymériques et leurs Applications dans la Rétention de Cd (II), Cu (II), U (VI) et Eu (III)* (Doctoral dissertation)
- [17] Makhoukhi, B., Djab, M., & Didi, M. A. (2015). Adsorption of Telon dyes onto bis-imidazolium modified bentonite in aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 1384-1392.
- [18] Abderrahim, O., Ferrah, N., Didi, M. A., & Villemin, D. (2011). A new sorbent for europium nitrate extraction: phosphonic acid grafted on polystyrene resin. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 290(2), 267-275.
- [19] Abderrahim, O., Didi, M. A., Moreau, B., & Villemin, D. (2006). A new sorbent for selective separation of metal : polyethylenimine methylenephosphonic acid. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 24(6), 943-955

[20] Joubert, A., Jauzein, M., Lucas, L., Jouliau, C., & Garrido, F. (2006). Étude des processus biogéochimiques prépondérants responsables de la mobilité du Pb, Cd, Zn, As et Hg du sol vers l'hydrosphère. Rapport BRGM/54483-FR, 151p.

[21] Benchabane, A. (2006). Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères : Effets de l'ajout de polymères (Doctoral dissertation, Strasbourg 1)

[22] Tixier, N. (2003). Approche des propriétés rhéologiques de suspensions biologiques floculées. Université de Limoges.

[23] Namasivayam, C., & Yamuna, R. T. (1999). Studies on chromium (III) removal from aqueous solution by adsorption onto biogas residual slurry and its application to tannery wastewater treatment. *Water, Air, and Soil Pollution*, 113(1-4), 371-384.

[24] Inglezakis, V. J., Loizidou, M. D., & Grigoropoulou, H. P. (2002). Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb²⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ and Cu²⁺ on natural clinoptilolite. *Water Research*, 36(11), 2784-2792.

[25] Gupta, V. K., & Ali, I. (2004). Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste. *Journal of colloid and interface science*, 271(2), 321-328.

[26] Gupta, V. K., & Ali, I. (2004). Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste. *Journal of colloid and interface science*, 271(2), 321-328.

[27] van Hullebusch, E. D., Peerbolte, A., Zandvoort, M. H., & Lens, P. N. (2005). Sorption of cobalt and nickel on anaerobic granular sludges: isotherms and sequential extraction. *Chemosphere*, 58(4), 493-505.

[28] Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K., & Velan, M. (2005). Biosorption of cobalt (II) and nickel (II) by seaweeds : batch and column studies. *Separation and Purification Technology*, 44(1), 53-59.

Chapitre II

Le Chitosane

V.1 Introduction :

Dans cette partie on présente les protocoles expérimentaux utilisés, pour réaliser l'intercalation de la bentonite de Maghnia par la chitosane et son application dans l'adsorption d'un colorant alimentaire le bleu brillant. Des techniques physicochimiques ont été utilisés pour confirmer l'intercalation. L'analyse du bleu brillant en solution aqueuse avant et après absorption a été réalisée par la spectroscopie UV.

V.2 Origine et Composition chimique de la bentonite de Maghnia :

Le matériau argileux, objet de notre étude, provient du gisement de **Hamam Boughrara**, situé au nord-est de Maghnia, nous le désignerons par AMN (Argile de Maghnia Naturelle). L'échantillon AMN se présente sous forme de poudre finement broyée est de couleur blanche gris

V.2.1 Préparation et caractérisation des échantillons d'argiles de Maghnia :

V.2.1.1 Broyage et tamisage :

L'échantillon brut de l'argile a été d'abord broyé à l'aide d'un mortier en céramique propre et sec pour libérer la phase bentonitique plus fines des grains, et aussi pour éviter toute contamination au niveau de leurs compositions chimiques. Les poudres très fines obtenues ont été ensuite tamisées à 100 μm . Cette opération préliminaire de tamisage permet d'ores et déjà de réduire considérablement la quantité des impuretés de phases minéralogiques (quartz, carbonates, feldspaths...) en éliminant les grosses particules correspondantes ; ce qui facilitera la suite des opérations.

V.2.1.2 Composition chimique de l'argile brute :

La composition chimique de l'argile en principaux oxydes avec quelques impuretés mineures, a été déterminée grâce à l'analyse par fluorescence X effectuée à la cimenterie de Saida .et sont regroupées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Composition chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids)

Composition chimique	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	SO ₃	Cl	MnO ₂
AMN % (poids)	69.4	14,7	1.1	1.2	0.5	0.8	0,3	0,23	0,167	0.2

Certains auteurs présentent le rapport $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ comme étant l'indice caractéristique de la montmorillonite lorsque sa valeur varie entre 2 et 5,5[1]. Notre rapport est de 4,72 ce qui montre que notre argile est une argile Montmorillonitique associée à des impuretés.

V.2.1.3. Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse des solides qui élucide la structure cristalline des matériaux. Elle consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur un échantillon de poudre déposé uniformément sur un porte-échantillon en verre. Le faisceau de rayons X, émis par une source fixe, atteint l'échantillon mobile autour de son axe de support. Par réflexion, le rayon diffracté est détecté par un compteur à scintillations et vérifie la loi de Bragg tel que :

$$2. d_{hkl}. \text{Sin}\theta = n.\lambda$$

d_{hkl} : représente la distance inter-réticulaire (Å).

2θ : représente l'angle formé par les faisceaux incidents et diffractés (°).

λ : représente la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre (1,5406Å°).

n : représente un nombre entier.

Le Diffractogramme de l'AMN, représenté sur la figure ..

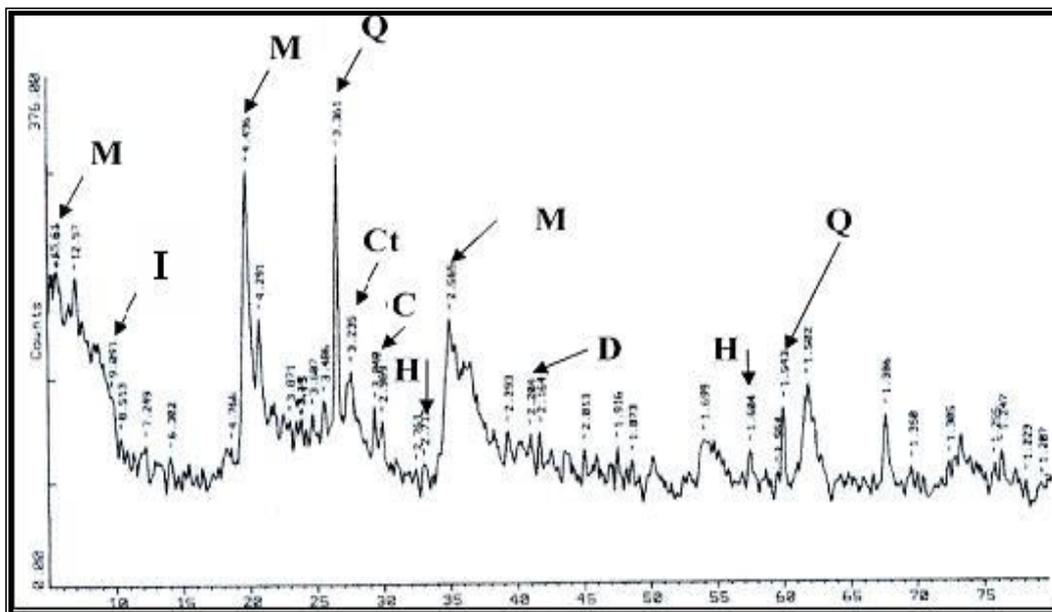


Figure V.1 : Diffractogramme de rayon X de AMN

Où

M : Montmorillonite, **Q** : Quartz, **C** : Calcite, **Ct** : Cristobalite, **H** : Hématite, **D** : Dolomite, **I** : illite.

La diffraction des RX de AMN (**Figure**), avant traitement, montre que notre argile est constituée d'un mélange inter stratifié Montmorillonite-Illite. Elle contient également de nombreuses impuretés qui sont la dolomite, la Calcite, la cristobalite l'hématite et le quartz.

La raie de distance 15.61 Å° située à $2\theta = 2,77$ est indexée comme étant la raie (001) caractéristique de la Montmorillonite.

V.2.1.4 Etude par spectroscopie infrarouge

Cette étude a été essentiellement entreprise dans le but de compléter les résultats de l'analyse chimique et l'analyse DRX. Elle a été effectuée au sein de laboratoire de chimie physique de l'université de Saida. La spectroscopie IR étudie surtout le comportement de groupements fonctionnels. Elle permet d'avoir une confirmation supplémentaire de la présence de diverses impuretés minérales et argileuses mises en évidence par les autres techniques d'analyse.

Dans cette étude, les spectres infra rouge sont obtenus dans le domaine 4000-400 cm^{-1} . Le spectre infrarouge de l'argile AMN est donné par la **Figure** .Ainsi, on confirme la nature de silicate lamellaire de notre matériau comme le montre la bande large caractéristique des liaisons Si-O, centrée à 1031,80 cm^{-1} pour AMN.

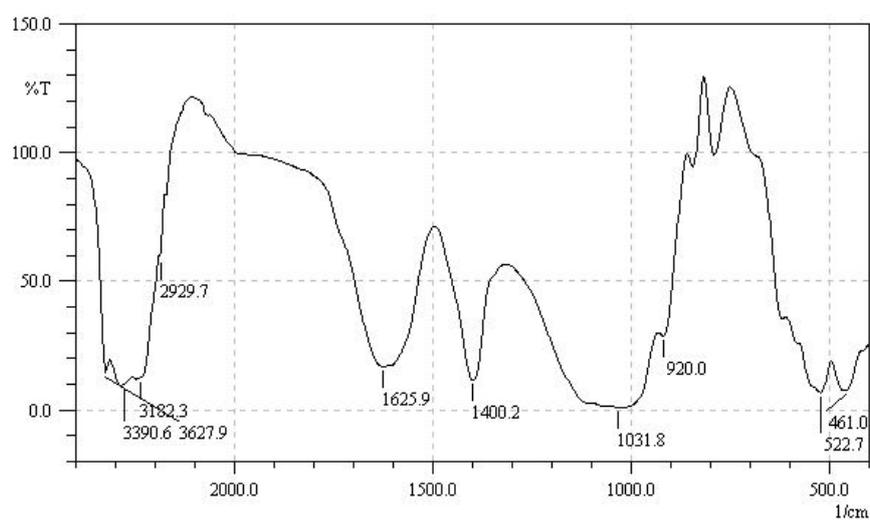


Figure V.2 : Spectre IR argile brute.

V.3 Mesure du pH de la suspension argileuse :

La mesure d'acidité met en évidence les sels solubles existant au sein de notre suspension argileuse, pour cela nous avons utilisé la méthode électrométrie, en utilisant une électrode de verre. Le résultat de la mesure a donné un **pH= 8,06**

On note que le pH de notre suspension argileuse AMN est basique. La teneur assez élevée provient de la présence des cations alcalins et alcalino-terreux[2].

V.4 Synthèse et caractérisation du chitosane

V.4.1 Préparation des billes de chitosane

Le chitosane est préparé sous forme de billes après séchage à l'air libre.

- **Réactifs Utilisés :**

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

V.4.1.2 Mode opératoire

Le chitosane est dissout dans l'eau distillée légèrement acidifiée par l'acide acétique, sous agitation magnétique pendant 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 M. on obtient ainsi des billes de chitosane. Après une période de maturation de deux heures, les billes sont récupérées, filtrées puis lavées et laissées dans l'eau distillée. Le principe du mode opératoire pour la préparation de ce biopolymère est présenté sur la FIGURE



Figure V.3 : bille de chitosane

V.4.2 Caractérisation du chitosane

a) Billes de chitosane

Les billes de chitosane sont obtenues sous forme de bille sphériques, après séchage à l'air libre comme est montré dans la figure (a) et (b). Seules les billes (a) seront utilisées pour la suite du travail.

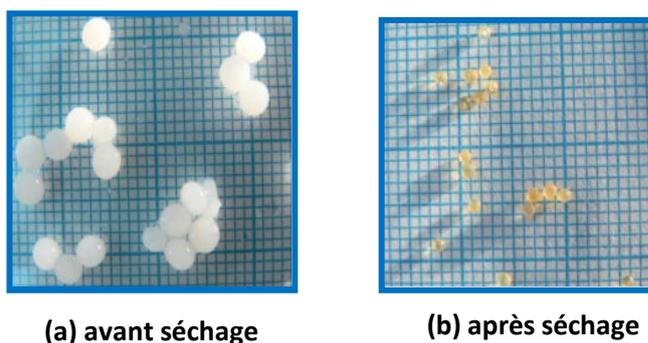


Figure V.4 : Photos numériques des billes de chitosane (a) avant séchage et (b) après séchage.

b) Structure du chitosane

La diffraction des rayons X est une analyse non destructive et nécessite une faible masse d'échantillon (~30 mg). Elle permet l'accès à des informations structurales de la matière et donne un aperçu important sur le réseau cristallin.

L'identification des phases formées se fait par référence aux fiches ASTM et la technique permet de déterminer rapidement la nature cristallographique des solides. Le diffractogramme de la figure est enregistré sur un diffractomètre Bruker AXS D-8 utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre [3].

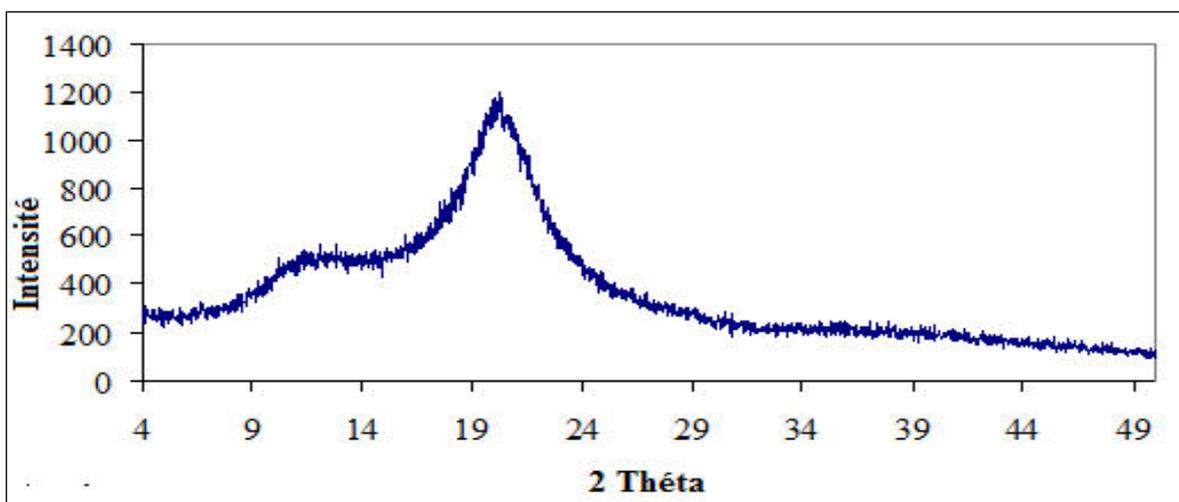


Figure V.5 : Diffractogramme des rayons X du chitosane.

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 [4,5]. Le Diffractogramme présenté sur la figure IV-9 révèle deux pics larges vers 11° et 19° . Ainsi, notre produit est de forme cristalline I.

c) Bandes caractéristiques du chitosane :

La figure présente un spectre infrarouge des billes de chitosane. Les bandes caractéristiques [3] sont :

- 3337.48 cm^{-1} : large bande caractéristique des groupements OH.
- 2889.45 cm^{-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.

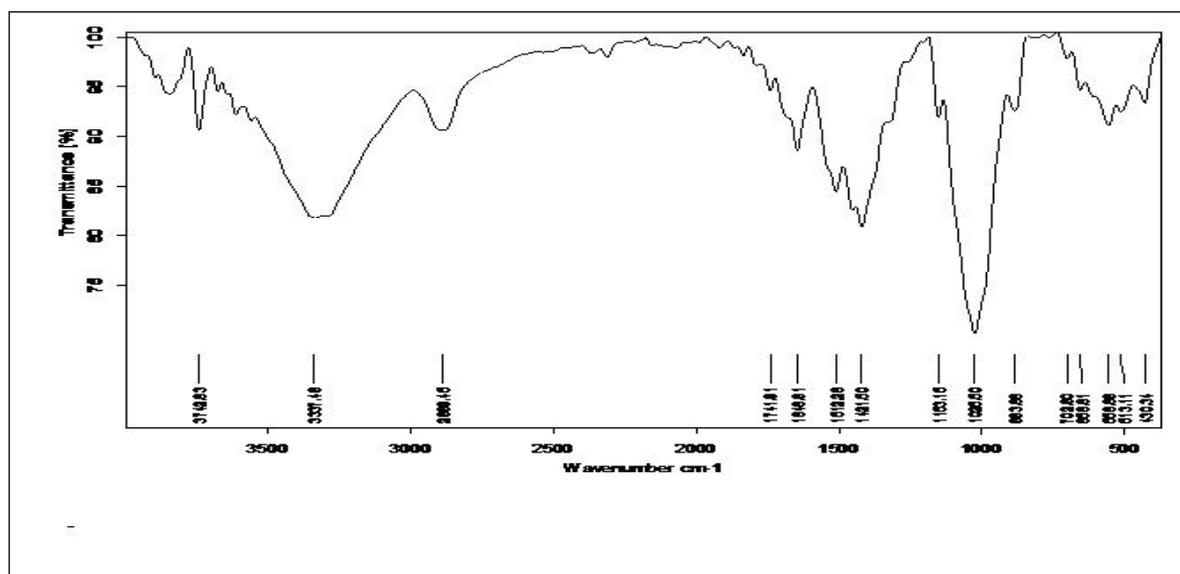


Figure V.6 : Spectre infrarouge du chitosane

V.5 Intercalation de l'argile par le chitosane

Dans cette étude trois protocoles sont été réalisés dans le but d'intercaler l'argile de Maghnia naturel par le chitosane.

V.5.1 Protocoles de préparation

Réactifs Utilisés

- Chitosane (Aldrich)
- Acide acétique d= 1.05 (Prolabo)
- Hydroxyde de sodium (Fluka)
- Eau distillée
- Argile AMN
- Thiosulfate
- Chlorure de sodium
- **1^{er} PROTOCOLE**

On prépare une suspension argileuse de 5g, sous agitation, dans laquelle on ajoute goutte à goutte les billes de chitosane. Après décantation, on récupère la phase solide et on sèche dans l'étuve pendant 24 heures.

➤ **2^{ème} PROTOCOLE**

On mélange la solution préparée à base du chitosane à la suspension argileuse préparée avec NaCl (1M) suivant la même procédure que le protocole N °1. Le produit est récupéré après décantation, séchage et broyage.

➤ **3^{ème} PROTOCOLE**

On prépare une solution à base d'argile et de thiosulfate de sodium (1M), à laquelle on ajoute lentement, goutte à goutte, la solution chitosane. La suspension est séchée, broyée et stockée.



Figure V.7 : Principe d'intercalation du Chitosane dans les argiles

V.5.2 Caractérisation des argiles modifiées :

V.5.2.1 Interprétation des DRX :

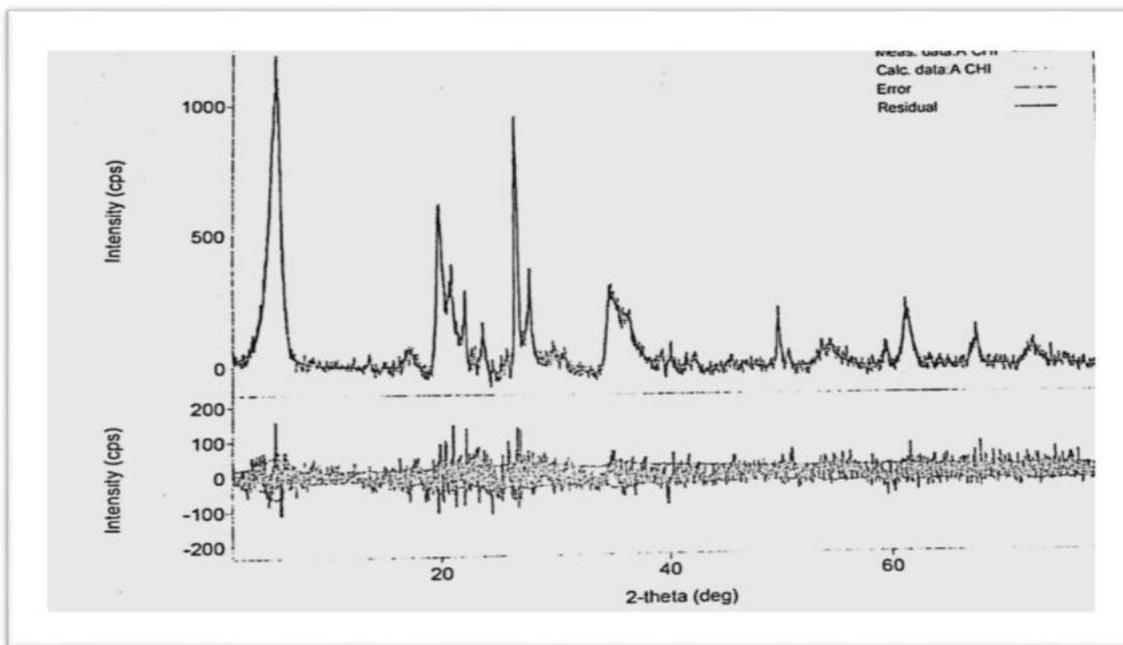


Figure V.8 : Diffractogramme de rayon X D'argile chitosane

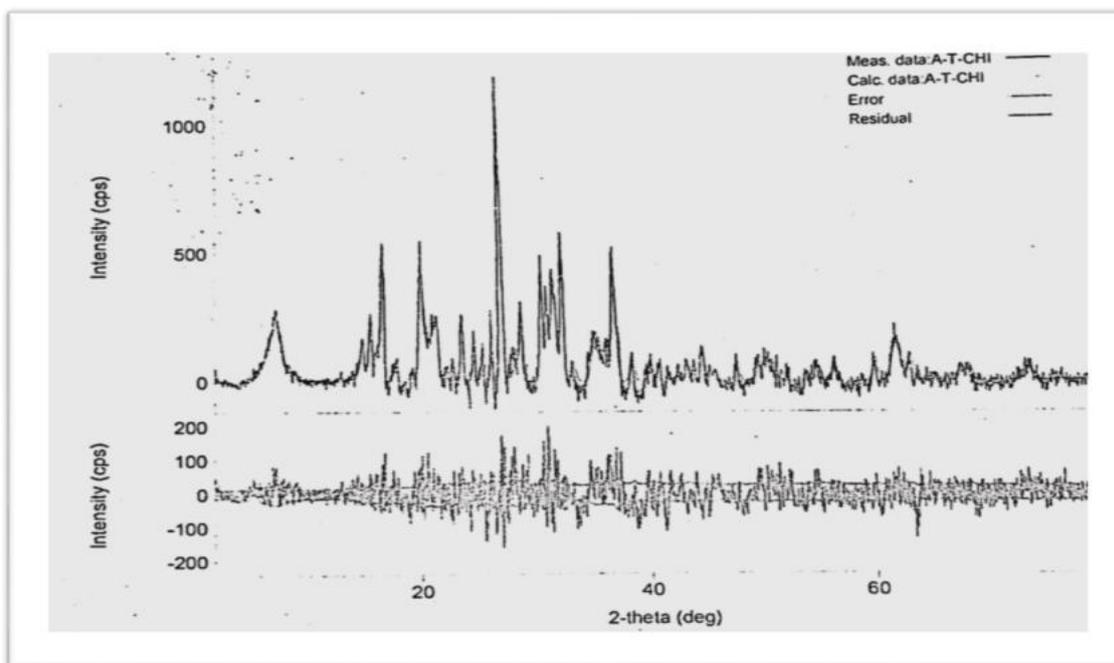


Figure V.9 : Diffractogramme de rayon X D'argile Thiosulfate chitosane

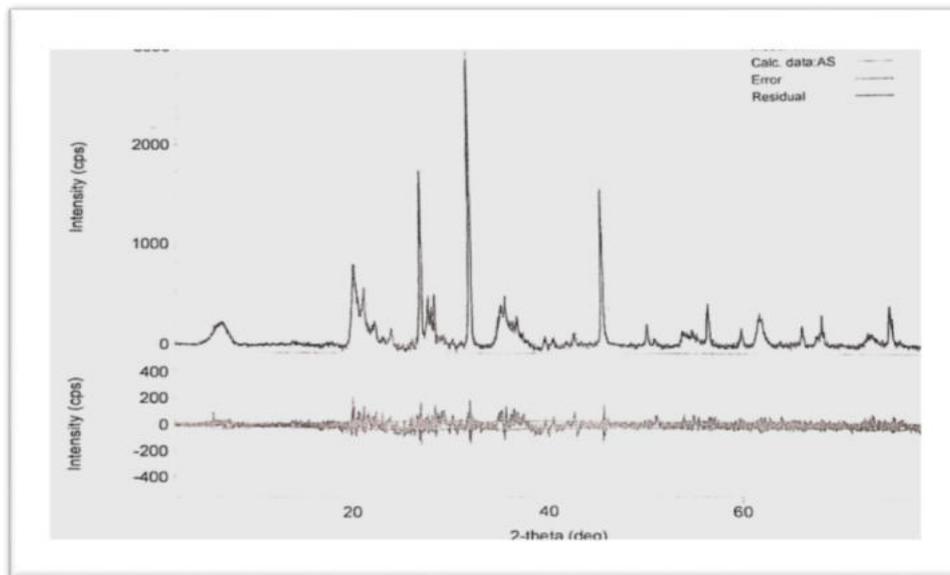


Figure V.10 : Diffractogramme de rayon X D'argile sodé

On remarque pour les trois argiles modifier a 2 theta = 5.828 que $d = 15.15 \text{ \AA}$ pour argile chitosane et a 2 theta = 6.73 $d = 13.13$ pour argile sodé chitosane et pour argile thiosulfate chitosane a 2 theta = 7.54 $d = 11.47$ ces trois réflexions correspondant a l'espace basale d_{001} , l'ordre de changement de ces valeurs indique que les espèces interfoliaires de trois argiles modifier sont vraisemblablement occupés par chitosane dans le cas de A CHI , A.S.CHI et A.T.CHI .

V.5.2.2 Analyse chimique par fluorescence X :

Tableau 5 : Analyse chimique par fluorescence X pour les trois argiles modifié

Composés	A brute (%)	A CHI (%)	A S CH (%)	A T CHI (%)
Na ₂ O	1.860	1.840	9.130	12.474
Mg O	3.767	3.470	2.823	1.959
Al ₂ O ₃	15.606	15.388	15.022	9.992
Si O ₂	57.006	55.725	55.123	36.140
SO ₃	0.216	0.021	0.012	10.190
K ₂ O	1.401	1.150	1.155	0.861
Ca O	0.637	2.536	0.044	0.007
Fe ₂ O ₃	2.204	2.364	2.010	1.438
Mn ₂ O ₃	0.028	0.022	0.020	0.011
P ₂ O ₅	0.042	0.028	0.034	0.024
TiO*	0.160	0.150	0.147	0.103
SrO	0.014	0.014	0.002	0.001
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	3.65	3.62	3.66	3.61

Selon les résultats de l'analyse chimique, une modification bien remarquable dans les compositions chimique de l'argile ce qui confirme l'intercalation de cette dernière par la chitosane, le sodium et le thiosulfate .

V.5.2.3Analyse spectroscopique Infra Rouge :

a) Argile chitosane :

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

- 1635.5 cm⁻¹ : bande moyenne caractéristique des groupements NH₂.
- 870 cm⁻¹ : bande caractéristique d'un composé cyclique.

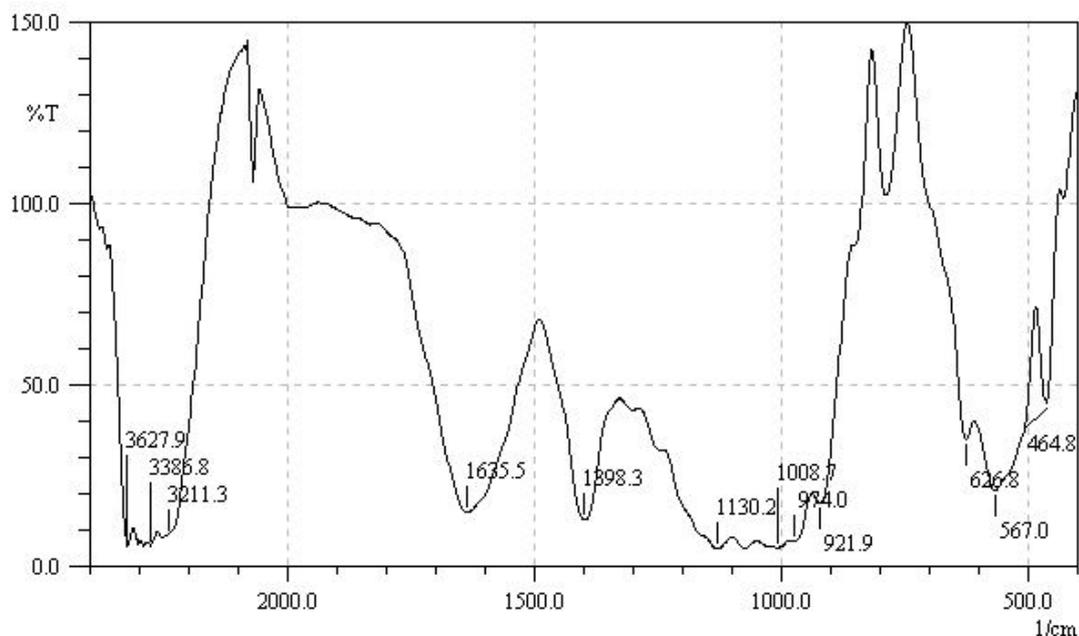


Figure V.11 : Spectre Infrarouge de l'argile chitosane

b) sodé chitosane

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

- 1633.6 cm^{-1} : bande moyenne caractéristique des groupements NH_2 .
- 880 cm^{-1} : bande caractéristique d'un composé cyclique.

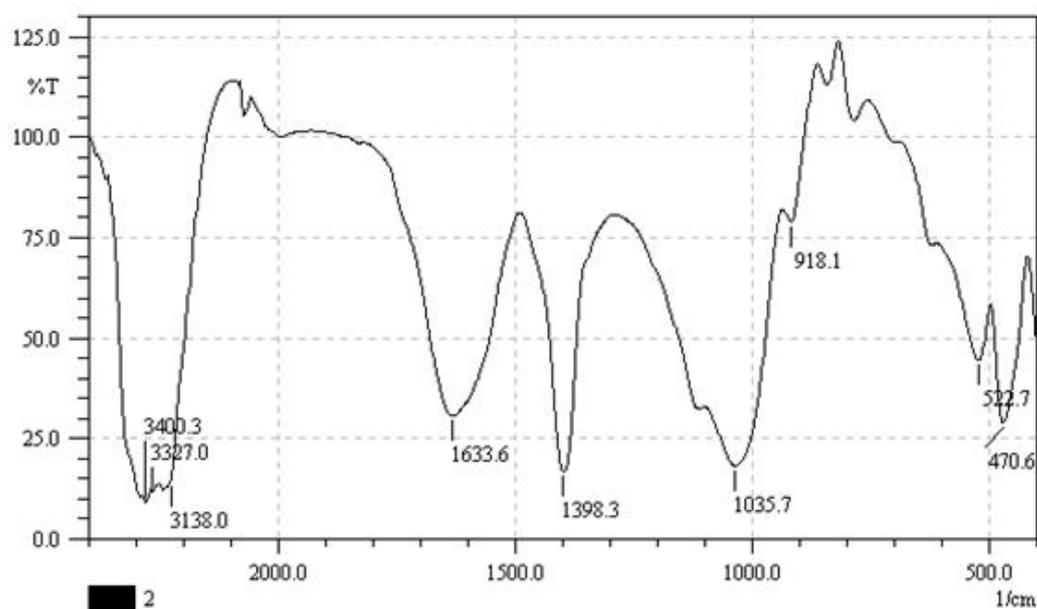


Figure V.12 : Spectre Infrarouge de l'argile sodé chitosane

c) Argile thiosulfate chitosane :

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

- 1614.3 cm^{-1} : bande moyenne caractéristique des groupements NH_2 .
- 880 cm^{-1} : bande caractéristique d'un composé cyclique.

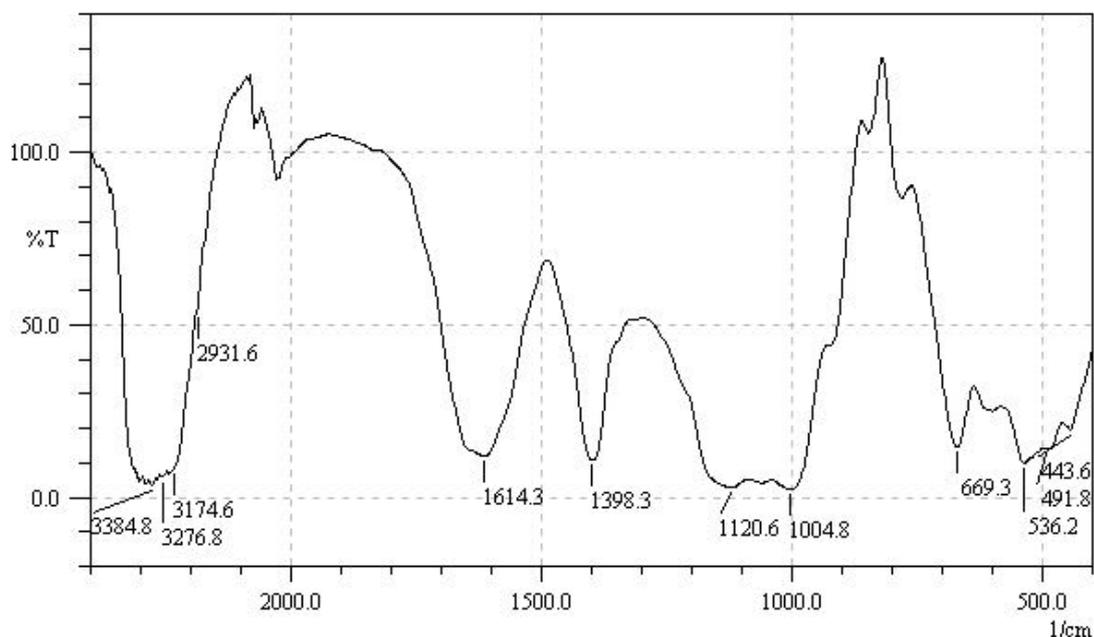


Figure V.13 : Spectre Infrarouge de l'argile thiosulfate chitosane

V.5.3 Etude de l'adsorption du bleu brillant par l'argile modifiée :

Dans cette étude, nous avons testé l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur l'efficacité et la capacité d'adsorption du bleu brillant par les trois types d'argile modifiée selon le protocole 1,2 et 3.

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.

V.6 .Etablissement de la courbe d'étalonnage ;

Nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage pour le colorant utilisé afin de déterminer le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite). Les mesures ont été faites sur des solutions préparées par dilution (à partir d'une solution mère de colorant de concentration $3 \times 10^{-5} \text{M}$ et à un pH initial de 4.57).

La courbe d'étalonnage de bleu brillant est linéaire et obéit à la loi de Beer-Lambert. Le calcul de régression nous donne la droite optimale d'équation : $Y = X$ (voir la figure)

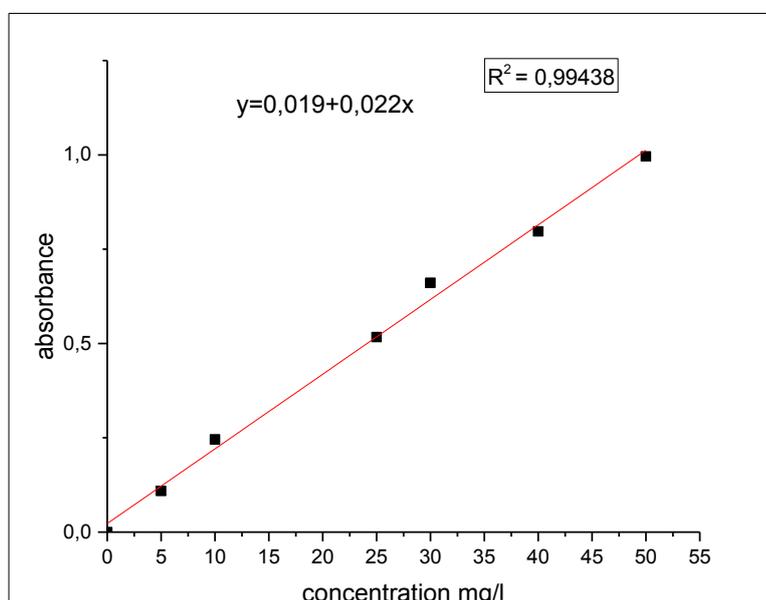


Figure V.14 : courbe d'étalonnage de BB

V.7 Adsorption du bleu brillant par les 3 argiles :

Nous avons testé l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur l'efficacité et la capacité d'adsorption du bleu brillant sur l'argile modifiée. Cette étude comprend, le choix de la longueur d'onde, la cinétique d'adsorption, l'effet de la concentration, l'influence du pH, 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.

V.7.1 Etude de la cinétique d'adsorption :

V.7.1.1 Protocole expérimentale :

Toutes les expériences, quel que soit le paramètre étudié, ont été réalisées dans un réacteur Batch agité, figure II.3, en mettant en contact une masse de l'adsorbant avec une solution de concentration C_0 (mg/l) portée préalablement à des valeurs de température 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.

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, et de la comparer aux étalons dans les limites de leurs concentrations, et sous les mêmes conditions de préparation des étalons. 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 l'argile.

V.8 Résultat et discussion :

V.8.1 Etude cinétique :

V.8.1.1 Etude cinétique Influence de temps :

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 (l'argile modifiée par NaCl chitosane - chitosane –et chitosane thiosulfate) est mise en contact avec 10 ml d'une solution de bleu brillant de concentration $3 \cdot 10^{-5} M$ et un pH de 4.57. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 5 min à 360 minutes. Les prélèvements effectués au cours de ce temps sont centrifugés pendant 5 minutes à 6000 tours/min, en suite dosés par un spectrophotomètre UV-visible à $\lambda_{max} = 550$ nm.

Les résultats obtenus sont rassemblés sur une courbe $Q_t = f(t)$ dans la figure (). La quantité de bleu brillant adsorbée est exprimée en milligramme par gramme de matériau en fonction du temps selon l'équation suivante :

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

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

La cinétique d'adsorption du bleu brillant par les trois matériaux est reportée respectivement dans les tableaux 1-2.3 et représentée sur la figure, l'adsorption est rapide au début et attend son maximum à 45 minute puis diminue et commence à se stabiliser de la réaction mais l'équilibre n'est atteint qu'après presque 45min. Nos matériaux adsorbent à peu près mg/g équivalent à une efficacité de 99 % pour l'argile chitosane, 89% pour l'argile sodée et 69% pour l'argile thiosulfate chitosane comme est montré dans la figure. Le temps d'équilibre est 45 min pour les trois matériaux.

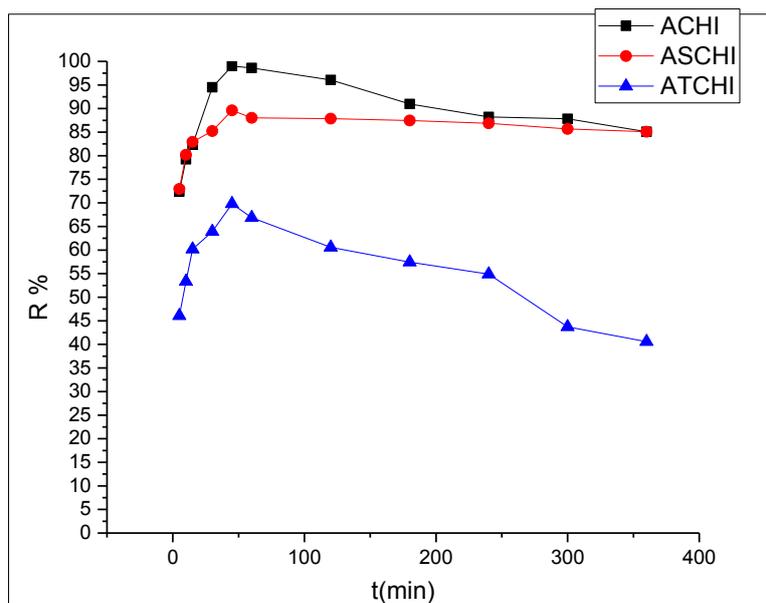


Figure V.15 : Effet de temps sur l'adsorption du bleu brillant par (A.CHI .A.S.CHI .A.T.CHI) a (température ambiante) $C_i=24.8$ mg/L $V=10$, $m=0.05$ g, $\phi=5.8$

2- L'effet de concentration du bleu brillant :

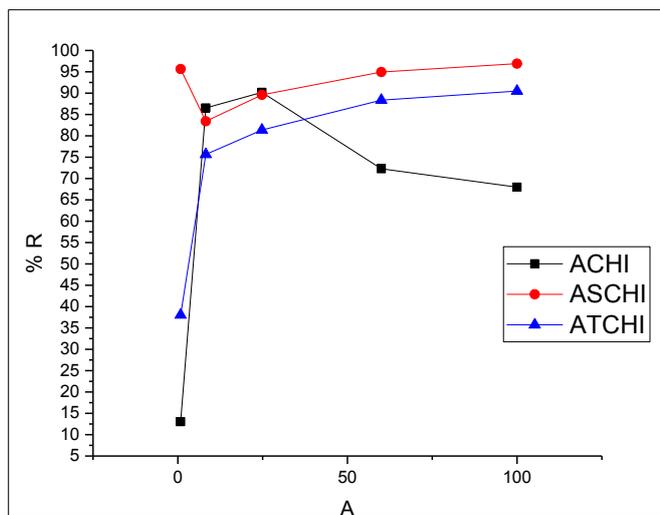


Figure V.16 : Effet de temps sur l'adsorption du bleu brillant par (A.CHI .A.S.CHI .A.T.CHI) à température ambiante) $C_i=24.8$ mg/L $V=10$, $m=0.05$ g, $\text{phi}=5.8$

La figure montre que le meilleur rendement est atteint pour une concentration de 100ppm pour l'argile sodé chitosane et l'argile thiosulfate chitosane alors pour l'argile chitosane le meilleur rendement est atteint pour une concentration 24.8 ppm.

3- Influence du pH sur la fixation du colorant :

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 [1].

Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité d'adsorption à différent pH, pour déterminer le domaine de pH d'adsorption de bleu brillant

Nous avons effectué des tests d'adsorption en faisant varier le pH initial de la solution, qui est égale à 4.57, dans un intervalle de pH compris entre 2 et 10 par l'ajout de l'acide HCl ou de la base NaOH à 0.1M.

Après agitation pendant 45 min et centrifugation, les concentrations résiduelles en colorant sont déterminées. La courbe d'adsorption expérimentale du bleu brillant par les trois matériaux est représentée sur la figure.

La figure représente l'évolution du pourcentage d'adsorption du colorant en fonction du pH initiale de la solution. Il est clair que les faibles valeurs de pH favorisent l'attraction du colorant par les trois matériaux. A titre d'exemple, à pH égale à 2, une efficacité de d'adsorption du colorant de 97-98.92 % est observé voir figure - par ailleurs l'adsorption diminue considérablement a pH basique. Toutefois, notre étude est réalisée au pH initial de la solution, qui est de 4.57.

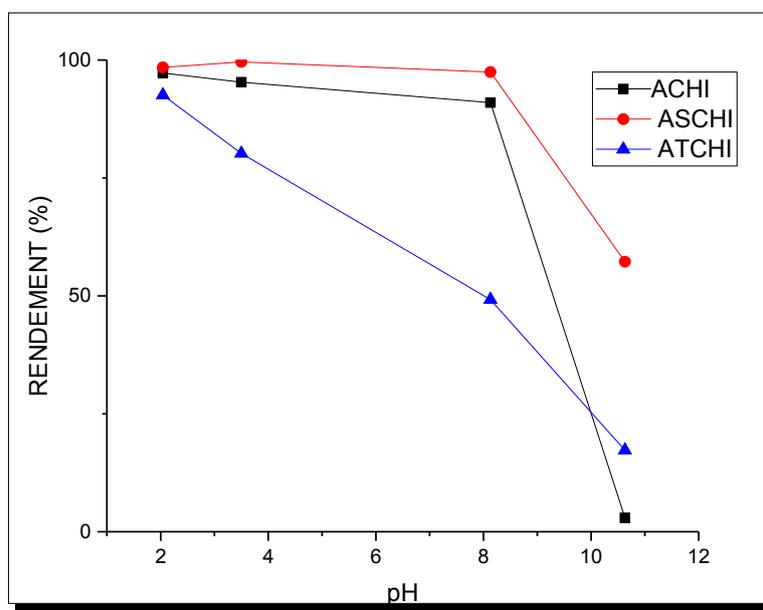


Figure V.17 : Effet de PH sur l'adsorption du bleu brillant par (A.CHI .A.S.CHI .A.T.CHI) a température ambiante) $C_i=24.8$ mg/L $V=10$, $m=0.05$ g,

4- L'effet de masse de matériaux

Les expériences sont suivies à 25°C pendant 45 minutes pour une concentration initiale 3.10^{-5}M du colorant et pour des masses variables des matériaux allant de 0.01 à 0.2 g les résultats sont présentés dans la figure.

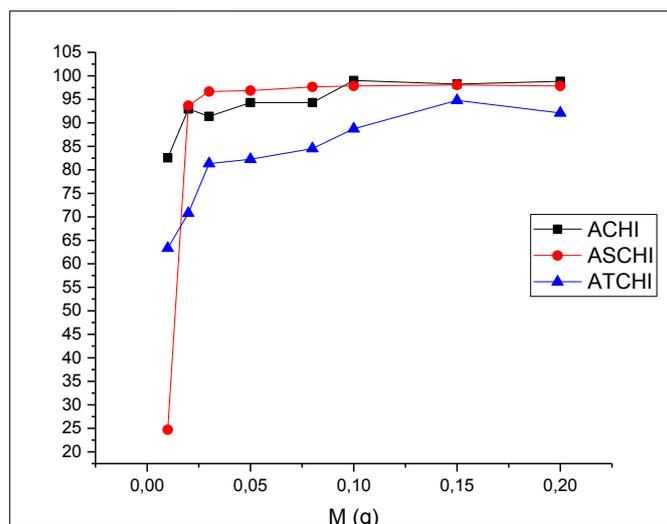


Figure V.18 : Influence de la masse d'argile sur l'adsorption du BB brillant par (A.CHI .A.S.CHI .A.T.CHI) a température ambiante) $C_i=24.8$ mg/L $V=10$

La figure ci-dessus montre que le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant pour les trois matériaux, le rendement commence à se stabiliser à partir d'une masse d'adsorbant égale à 0.1 g. l'adsorption devient quantitative à une masse d'adsorbant prise égale 0.15 g .

5- Influence 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'adsorbé 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'adsorbé.

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, 10, 45 et 65 °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.

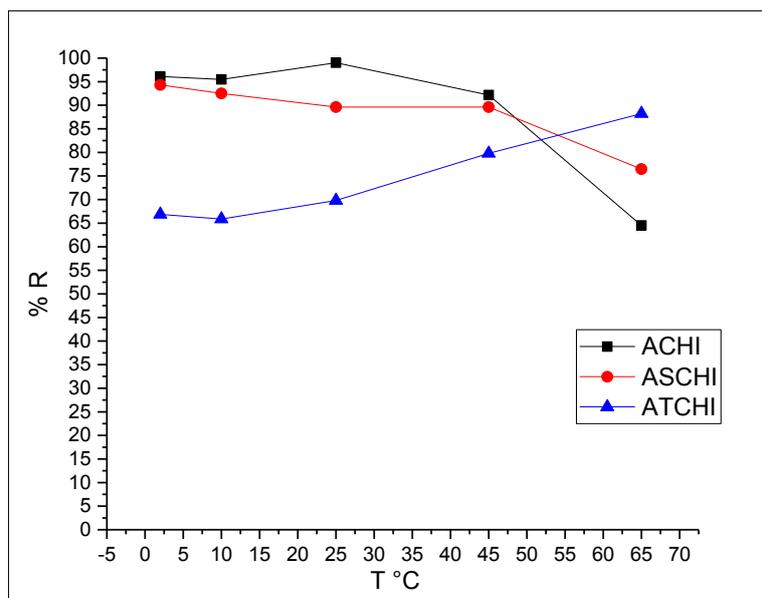


Figure V.19 : Influence de la température sur l'adsorption du bleu brillant par (A.CHI, A.S.CHI, A.T.CHI) à température ambiante) $C_i=24.8$ mg/L $V=10$, $m=0.05$ g, $\phi=5.8$

La **figure** illustre la relation entre la température et la quantité de colorant adsorbée. L'étude est réalisée pour un intervalle de concentration de $\approx 3.10^{-5}$ M ppm. On constate l'effet de la température sur la quantité adsorbée est remarquable, lorsque la température augmente la quantité adsorbée diminue dans le cas d'argile chitosane et l'argile chitosane sodé. Par contre une augmentation de rendement est observée dans le cas d'argile thiosulfate chitosane. A titre d'exemple : pour une concentration initiale de 24.8mg/L en colorant, en passant de 2°C à 10°C, l'adsorption sur l'argile-thiosulfate-chitosane passe de 68.68 mg/g à 60.5 mg/g. Dans le même intervalle de température, 2°C - 10°C, et pour la concentration initiale, la quantité adsorbée diminue dans le cas de l'argile sodé chitosane.

Ce résultat pourrait être justifié par une augmentation de la mobilité du colorant avec l'élévation de la température ainsi que de la nature physique de l'adsorption qui est plus exaltée aux faibles températures.

V.8.2 Modélisation de cinétique d'adsorption du colorant :

Afin de montrer la nature de la cinétique l'adsorption du bleu brillant par les trois matériaux, on a utilisé les lois cinétiques du pseudo premier et du pseudo second ordre (voir équations) on a effectué une modélisation des isothermes d'adsorption. Ceci est montré dans les

figures .Les figures présentent respectivement les formes linéaires de Langmuir et Freundlich au conditions opératoires (t , T , $[]$. masse d'adsorbant). 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 des droite obtenues figures

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 du colorant par les trois matériaux puisqu'il représente un coefficient de corrélation entre ($R^2= 0,9916-0.95169$) 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.

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

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - qt)$$

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

$$\log(q_e - qt) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

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

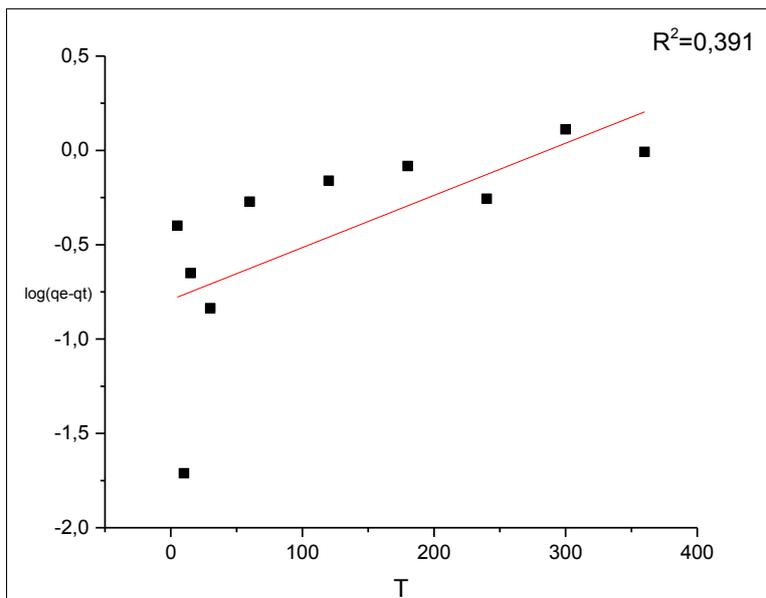


Figure V.20 : Linéarisation de l'équation du pseudo premier ordre de l'argile chitosane

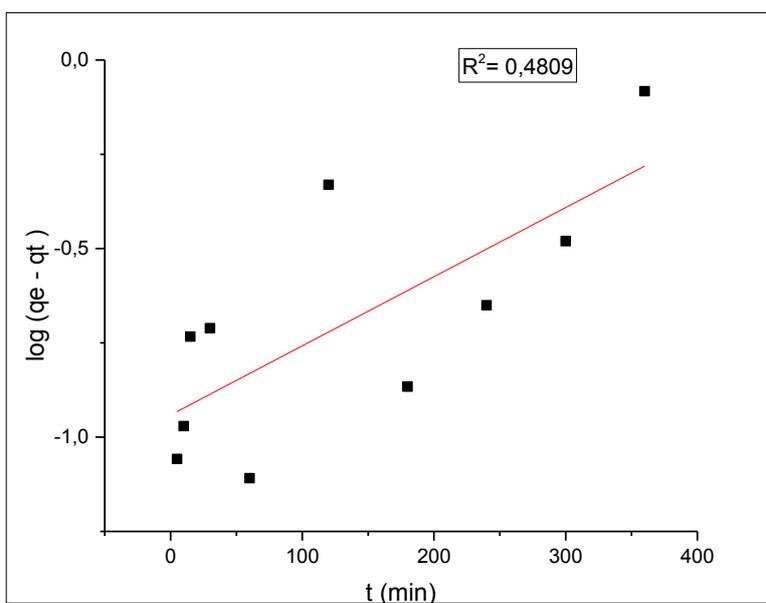


Figure V.21 : Influence de la température : Linéarisation de l'équation du pseudo premier ordre de l'argile sodé chitosane

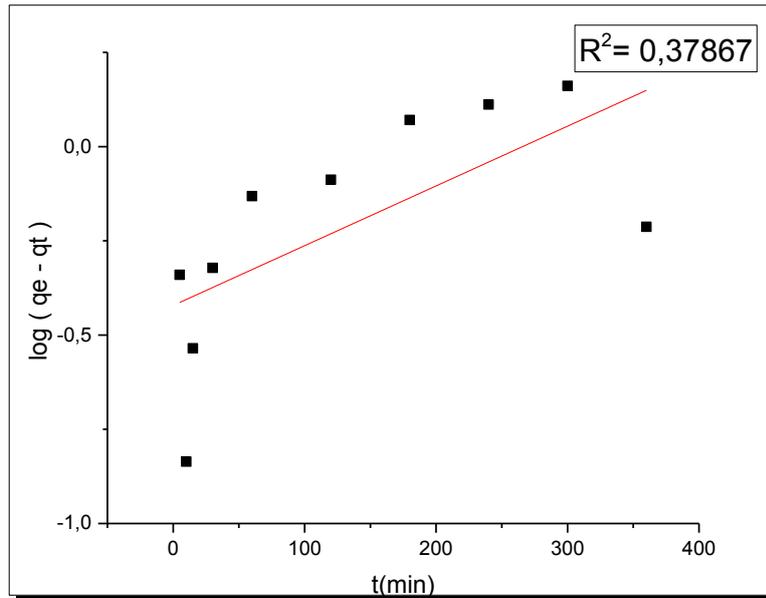


Figure V.22 : Linéarisation de l'équation du pseudo premier ordre de l'argile thiosulfate chitosan

2- Modèle du pseudo second ordre : exprimé par l'équation (HO et MCKAY, 1999) .

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

Après intégration entre t = 0 et t, d'une part, et qt = 0 et qt on obtient la forme linéaire :

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

Les constantes peuvent être déterminées en traçant la droite t/qt vs.

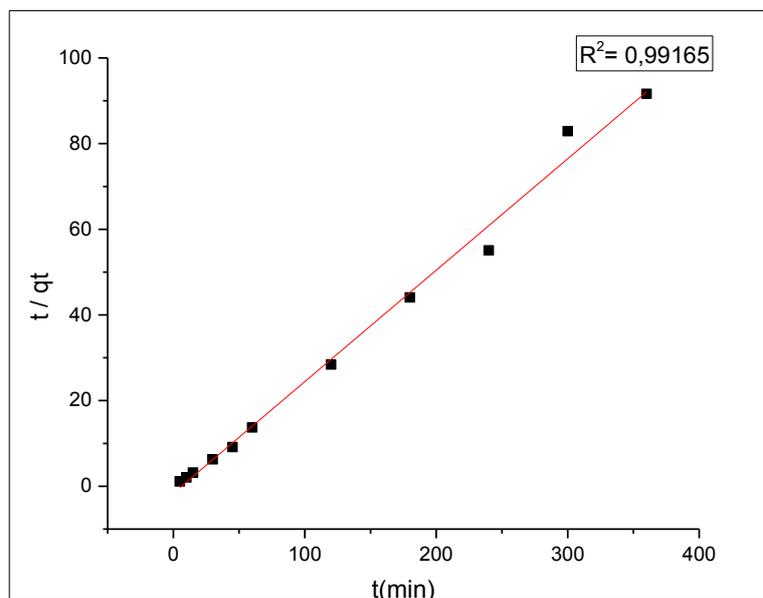


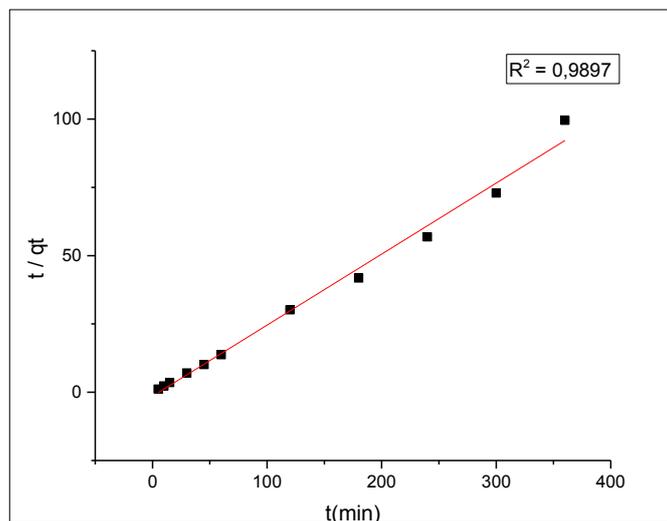
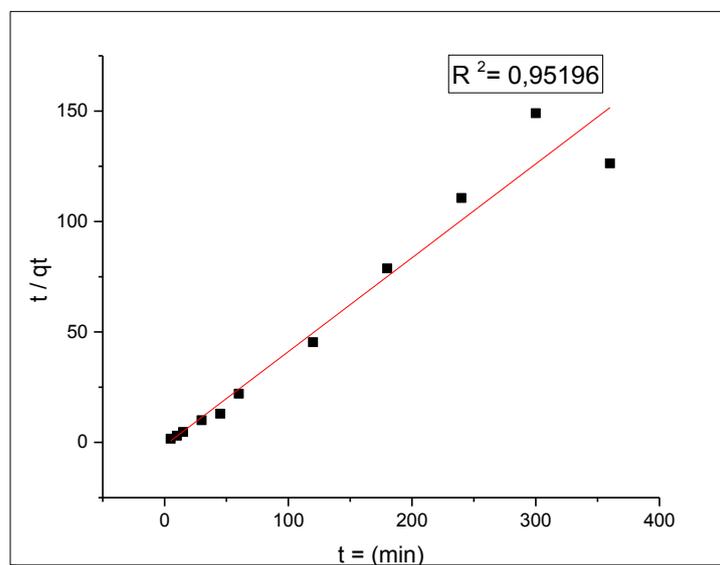
Figure V.23 : Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de colorant par l'argile chitosane**Figure V.24** : Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de colorant par l'argile sodé chitosane**Figure V.25** : Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de colorant par l'argile thiosulfate chitosane

Tableau 6 : les constants des pseudo ordre 1 et 2.

	pseudo premier ordre			pseudo second ordre			qe(exp) (mg/g)
	Qe (mg/g)	K ₁	R*	Qe (mg/g)	K*	R ²	
A.CHI	0.453	-0.002	0.391	3.842	-0.163	0.991	4,91137
A.S.CHI	0.390	-0.004	0.480	3.847	-0.182	0.989	4.4445
A.T.CHI	0.656	-0.003	0.378	2.353	-0.304	0.951	3.462

V.8.3 Modélisation de l'isotherme d'adsorption :

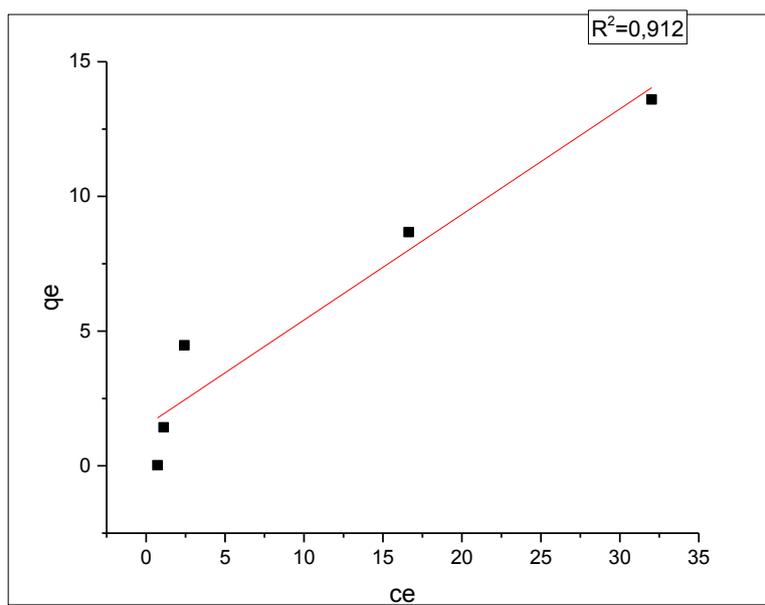


Figure V.26 : Isotherme d'adsorption de colorant par l'argile chitosane

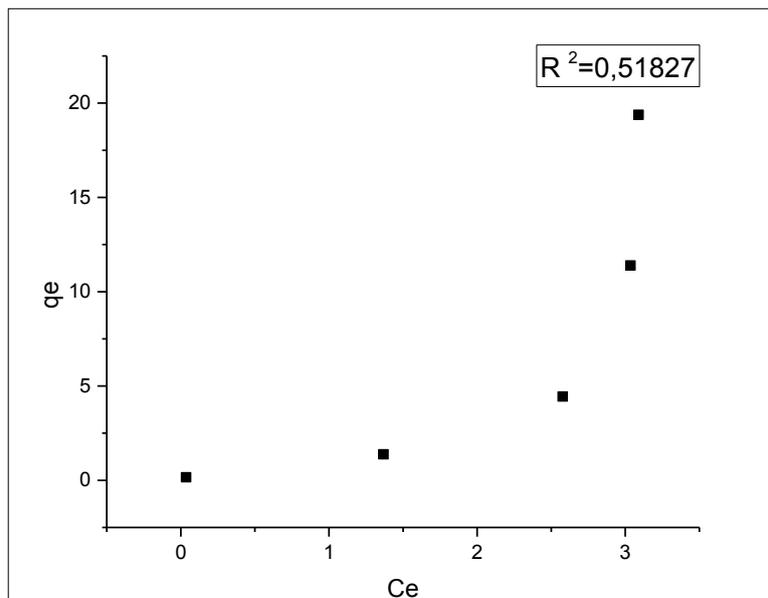


Figure V.27 : Isotherme d'adsorption de colorant par argile sodé chitosane

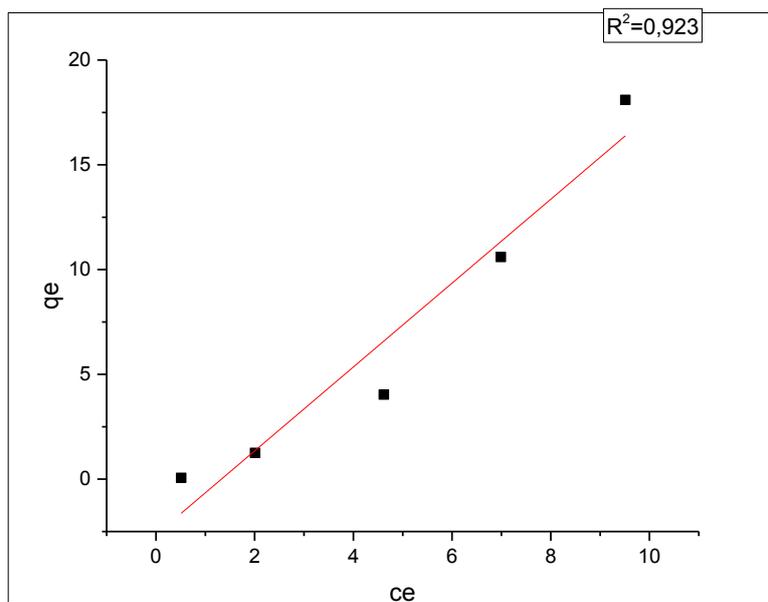


Figure V.28 : Isotherme d'adsorption de colorant par argile thiosulfate chitosane

Les données d'adsorption obtenues à partir de l'isotherme figure, sont analysées par deux modèles couramment utilisés dans la littérature, Freundlich et Langmuir,

V.8.3.1 Linéarisation par le modèle de Langmuir et Freundlich ;

a) Modèle de Freundlich :

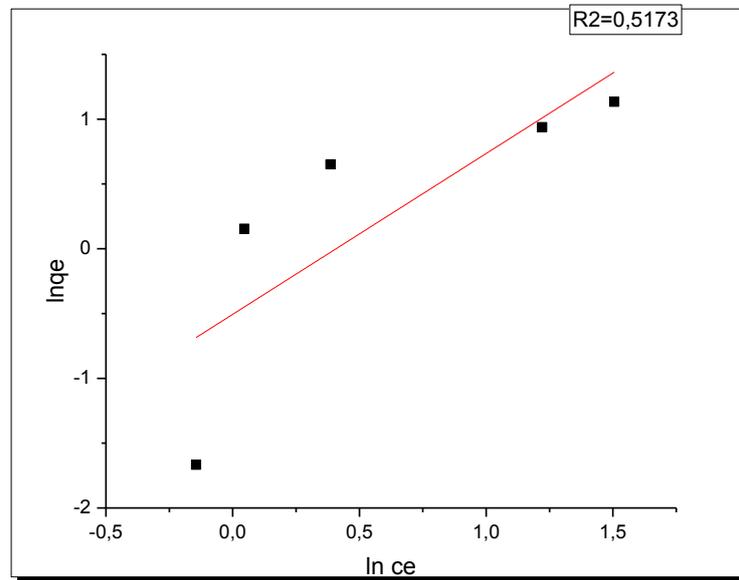


Figure V.29 : Transformée linéaire des isothermes de Freundlich pour argile chitosane

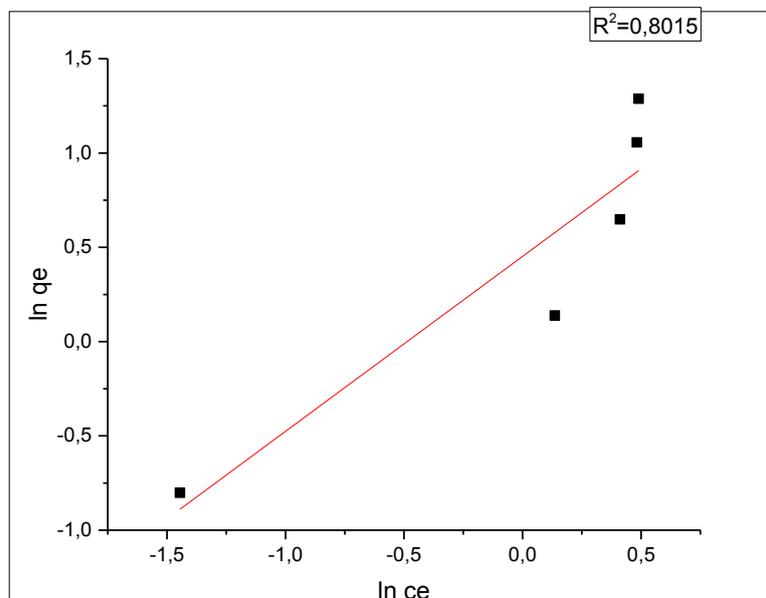


Figure V.30 : Transformée linéaire des isothermes de Freundlich pour argile sodé chitosane

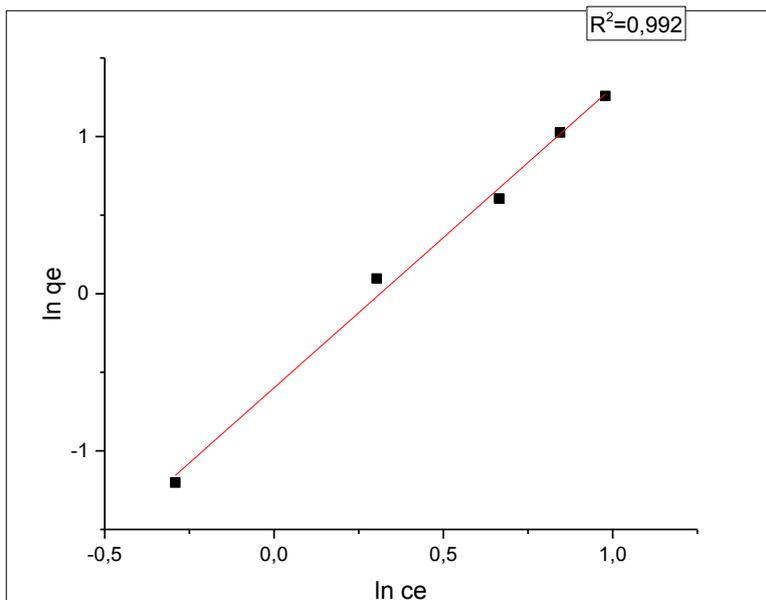


Figure V.31 : Transformée linéaire des isotherme de Freundlich pour argile thiosulfate chitosane

b) Modèle de Langmuir :

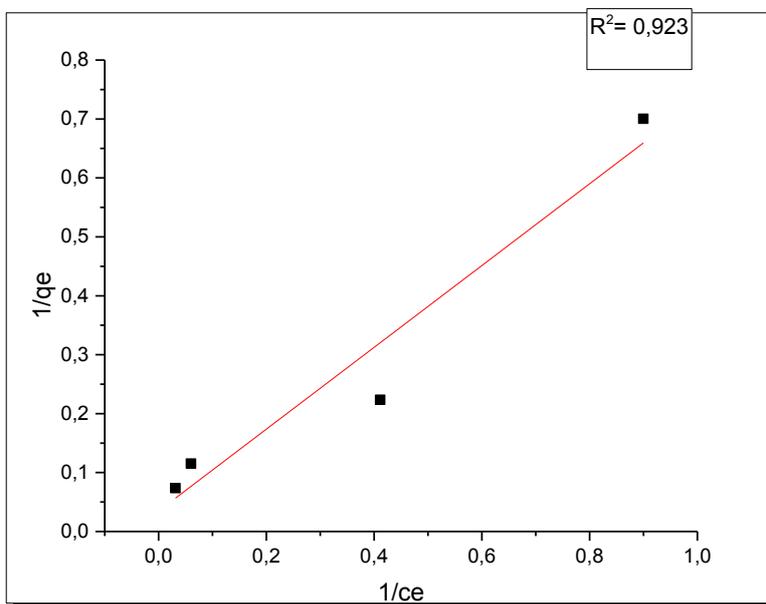


Figure V.32 : Ajustement à la loi de Langmuir argile chitosane

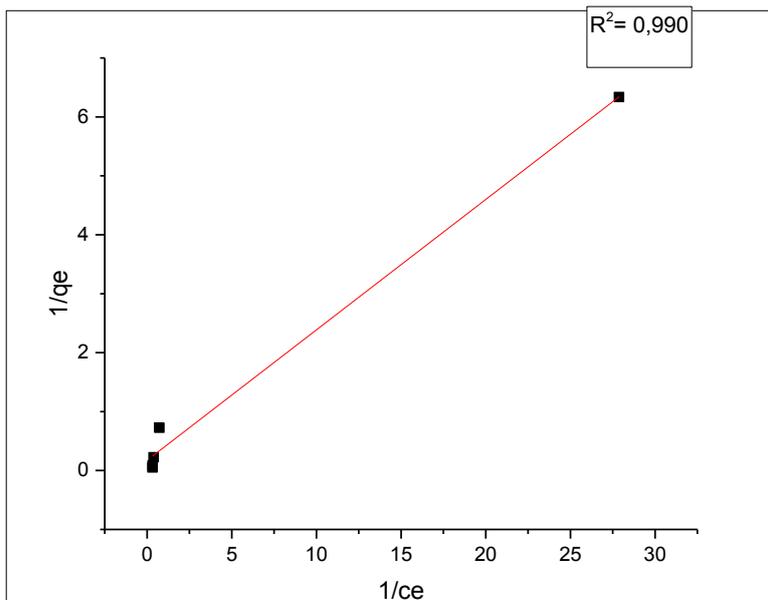


Figure V.33 ; Ajustement à la loi de Langmuir argile sodé chitosane

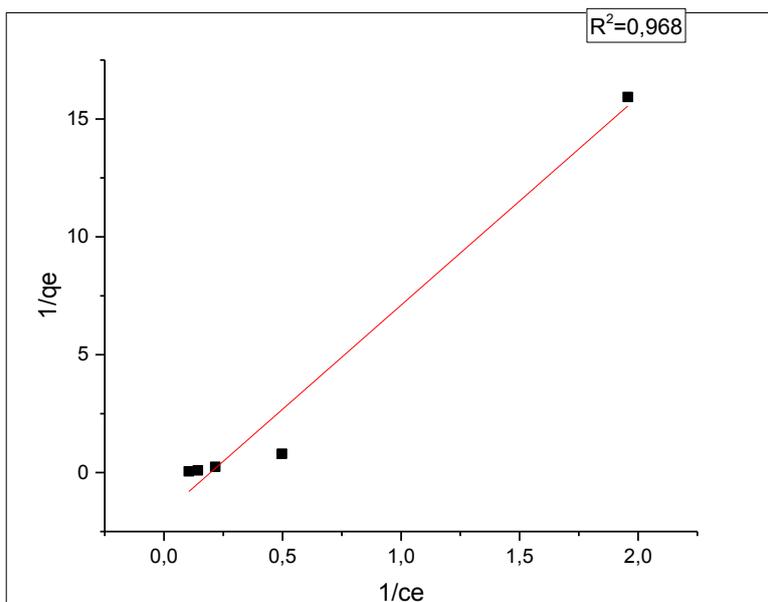


Figure V.34 : Ajustement à la loi de Langmuir argile thiosulfate chitosane.

Tableau 7 : Constante des Langmuir et Freundlich

	Langmuir			Freundlich		
	Q	K _l (L/g)	R ²	N	K _f (L/g)	R ²
A.CHI	28.69	0.05	0.922	0.806	0.602	0.517
A.S.CHI	5.77	0.78	0.990	1.08	1.571	0.801
A.T.CHI	-0.578	-0.195	0.968	0.549	0.522	0.992

Les résultats sont représentés sur les figures précédentes et le tableau 7. En se basant sur les valeurs du coefficient de corrélation empiriques R², on remarque que le modèle de Langmuir donne de bons résultats pour A.CH et A.S.CH, celui de Freundlich pour A.T.CH. Les capacités d'adsorption maximales calculées par le modèle de Langmuir concordent parfaitement avec la capacité réelle du matériau adsorbant.

V.8.5 Thermodynamique :

Calcul des paramètres thermodynamique

Les données expérimentales obtenues à différentes températures sont utilisées pour déterminer les paramètres thermodynamiques tels que la variation de l'enthalpie libre (ΔG°), le changement d'enthalpie (ΔH°) et la variation d'entropie (ΔS°). Ces paramètres sont liés au coefficient de distribution (K_d) du corps dissous dans la phase liquide par le biais de l'expression de l'enthalpie libre standard :

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

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

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

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

Où : ΔG° est la variation d'énergie libre standard (kJ.mol⁻¹), **R** est la constante des gaz parfaits 8,314 J/mol K et **T** la température absolue (K).

Le tracé du $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, Figure permet de déduire les valeurs de ΔH° et ΔS° à partir de la pente et de l'intersection avec l'axe des ordonnées.

Les paramètres thermodynamiques, ΔH° , ΔS° , et ΔG° sont présentés sur le tableau IV.9.

Tableau 8 : Grandeurs thermodynamiques d'adsorption de bleu brillant sur les trois matériaux (argile-chitosane, argile sodé-chitosane et argile -thiosulfate-chitosane)

Materiaux	ΔH° kJ mol ⁻¹	ΔS° J mol ⁻¹ K ⁻¹	ΔG° kJ mol ⁻¹				$T\Delta S^\circ$ kJ mol ⁻¹			
			275	283	318	338	275	283	318	338
A.CHI	-0.11	1.60	-0.55	-0.56	-0.61	-0.65	0.44	0.45	0.50	0.54
A.S.CHI	-28.58	-77.86	-7.17	-6.55	-3.82	-2.27	-21.4	-21.6	-24.7	-26.3
A.T.CHI	-16.05	58.75	-32.20	-32.67	-34.73	35.90	16.15	16.62	18.68	19.85

Les valeurs des paramètres thermodynamiques sont regroupées. Les valeurs de ΔH° négative indiquent l'adsorption est exothermique ce qui est en accord avec la théorie. La variation de l'enthalpie libre ΔG° étant aussi négative ce confirme la spontanéité de l'adsorption. Pour les trois cas. Quand la valeur de l'entropie est positive dans le cas de l'argile chitosane et l'argile thiosulfate chitosane et négative dans le cas de l'argile sodé chitosane.

Références Bibliographique :

[1] Mokhtari F. Synthèse et caractérisations d'argiles pontées à l'aluminium et au titane, Thèse de Magistère. Université D'Oran .Es-senia(1991).

[2] Solomons G., Fryhle C. chimie organique; 7^{ème} édition, p 66, (2000).

[3]] Naili S. Thèse de magister. Université des sciences et de la technologie d'Oran , Mohammed Boudiaf (2013)

[4] Chen X., Yang H., Gu Z., Shao Z. Preparation and characterization of HY zeolite-filled chitosan membranes for pervaporation separation. J. Appl. Polym. Sci., 79, p (1144-1149).(2001).

[5] Urbanczyk G.W., Lipp-Symonowicz B.J. ApplPolymSci , p 51, 2191 ,(1994

Chapitre III

Les Colorants

III.1 Introduction :

L'homme a utilisé des colorants naturels depuis les temps préhistoriques comme reflétés par les dessins de caverne en Europe; en Afrique dans l'Égypte ancienne et en Chine. Les sites en Égypte et en Chine sont particulièrement remarquables en raison des plus anciens pigments synthétiques connus ont été trouvés là nommément bleu égyptien, bleu Han et violet Han.[1]

La moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, Colorant basique). [2]

Les colorants qui ont été étudiés intensivement ces dernières années en ce qui concerne à la fois leurs structures et productions. Cela montre clairement que les couleurs ont un profond anthropologique, psychologique esthétique fonctionnel et l'impact économique sur la société. [1]

III.2 Définition :

Un colorant désigne un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il est caractérisé par un assemblage de groupements chromophores autochromes et des structures aromatiques conjuguées. Ces groupements possèdent la propriété de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée. Les chromophores sont des groupements d'atome qui portent ou moins une double liaison et ils forment avec le reste de la molécule une séquence conjuguée. Ces groupements sont les responsables de la coloration de la molécule. [3]

La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau I.1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule. [4]

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

Tableau 1 : classification des groupements chromophores et auxochromes

III.3 Classification des colorants :

Les colorants peuvent être classés utilement de deux manières distinctes, soit selon leur structure chimique, soit selon la méthode d'application.[4]

III.3.1 Classification chimique :

Dans la classification chimique, les colorants sont regroupés selon certaines caractéristiques structurales chimiques [4] (la nature du groupement chromophore).[2]

a- Colorant azoïque :

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Ce type de colorant est largement utilisé dans l'industrie textile grâce à sa propriété résistive à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène. La présence de ces composés dans les effluents industriels présente un impact dangereux sur l'environnement et sur la santé humaine puisqu'ils sont stables et résistants à la biodégradation. [2].

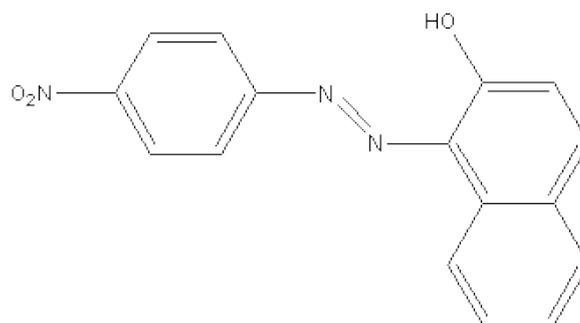


Figure III.1 : Structure de Rouge para

b- Les colorants triphénylméthanés :

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. Cet hydrocarbure constitue une structure de base dans des nombreux colorants. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. [2 3 5]

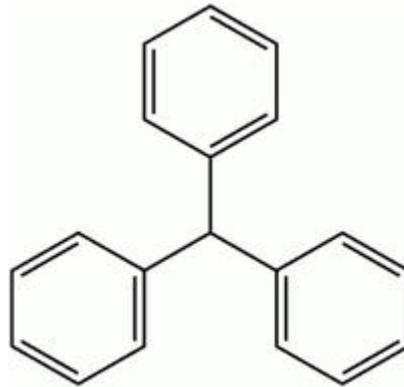


Figure III.2 : Structure de triphénylméthane

Le triphénylméthane et ses dérivés possèdent une valeur commerciale importante car ils sont utilisés intensivement dans l'industrie du papier et du textile. On les retrouve aussi dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique pour les poissons et la volaille. [5].

c- Les colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo. Déjà utilisé par les Egyptiens il y a quelque millier d'années, l'indigo est considéré comme l'un des plus anciens colorants connus avec la pourpre, qui est un dérivé dibromo-6,6-indigo. Par la suite, des centaines de dérivés ont été synthétisés en fixant des substituants sur la molécule de l'indigo ou en y introduisant de nouveaux atomes. Ainsi, les homologues sélénés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes se caractérisent par une remarquable résistance aux traitements de lavage, alors que la solidité à la lumière est très moyenne. Ils sont utilisés en textile, en industrie pharmaceutique, en confiserie et dans les diagnostics médicaux. [4, 2].

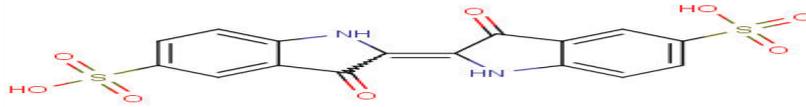


Figure III.3 : Structure du carmin d'indigo.

d- Les colorants xanthènes :

Les xanthènes sont des composés organiques tricycliques. Ils sont constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles de benzène, sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée, Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie, Ils sont utilisés comme colorants alimentaire, cosmétique, textile et pour l'impression. [6, 7, 2]

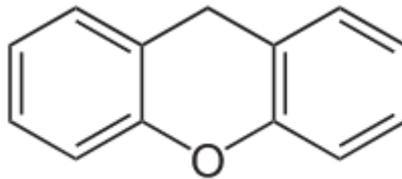


Figure III.4 : Structure du xanthène.

e- Les colorants anthraquinoniques :

L'anthraquinoniques est un dérivé de l'anthracène. Il existe à l'état naturel dans certaines plantes (la bourdaine, le séné, l'aloès, la rhubarbe). La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ($>C=O$) sur un noyau quinonique, les colorant anthraquinoniques conduisent à de meilleures caractéristique de solidité à la lumière et de vivacité des coloris. D'un point de vue commercial, les colorants anthraquinoniques sont les plus importants après les colorants azoïques. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose. [3 6 7]

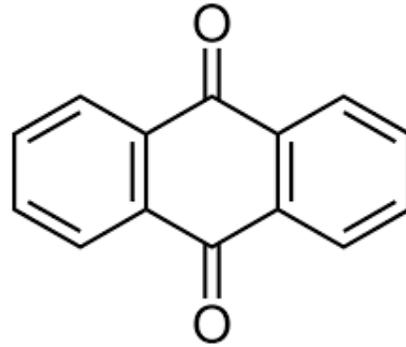


Figure III.5 : Structure d'anthraquinone

f- Les phtalocyanines :

Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). [7]

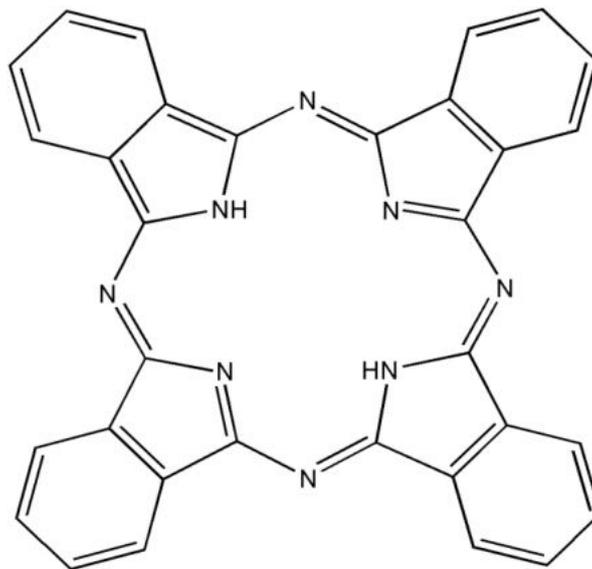


Figure III.6 : Structure de la phtalocyanine.

j- Les colorants nitrés et nitrosés :

Les colorants nitrés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne, puisque l'acide picrique en est historiquement le premier représentant. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire. Cette structure se caractérise par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés). Ces composés nitrés sont à la base des colorants anioniques dispersés ou à des pigments dans des nuances limitées

au jaune et au brun. Ces colorants sont moins répandus et présentent un faible intérêt industriel. [3 4]

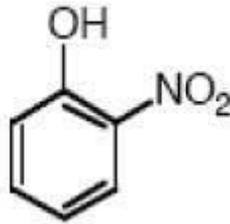


Figure III.7 : Structure de colorant Nitrosés

III.3.2 Classification tinctoriale :

La classification des colorants selon la méthode d'application est sans doute plus intéressante que la classification chimique. Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du types ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes. [7 ,1]

1- Les colorants acide ou anionique :

Très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques. Entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles. [7, 8]

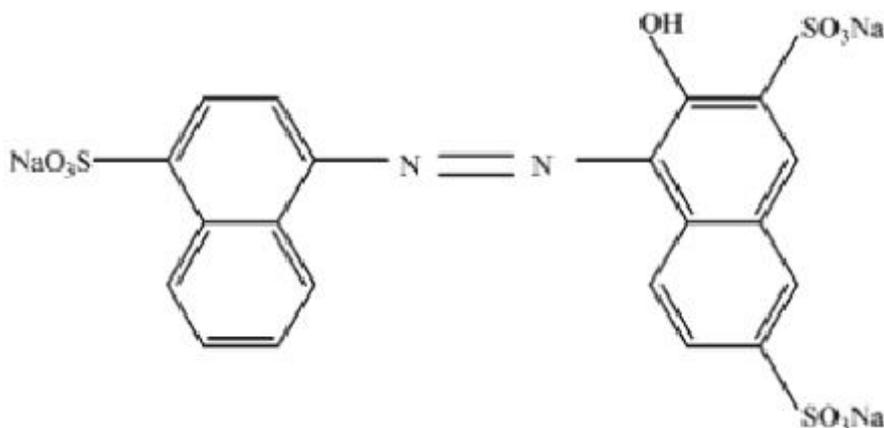


Figure III.8: Colorant C.I. Acide Rouge 27 .

2- Les colorants basique ou cationique :

Classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton. La solidité des colorants basiques sur ces fibres est très faible. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes ; Un des colorants les plus important de cette classe est le : Bleu de Méthylène. [7, 3, 5]

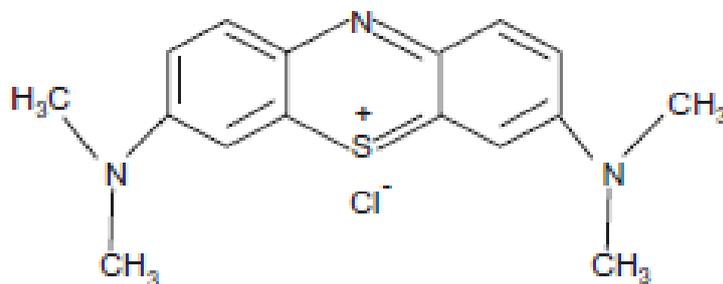


Figure III.9: Structure du bleu de méthylène

3- Les colorants développés ou azoïques insolubles :

Les colorants développés ou azoïques insolubles, appelés aussi colorants au naphthol, sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation, entraîne le développement immédiat du colorant azoïque. Puisque le composé phénolique est dissous dans une solution basique, Cette classe de colorant permet d'obtenir des teintures très solides de manières générales sur les fibres cellulosiques. [7-3]

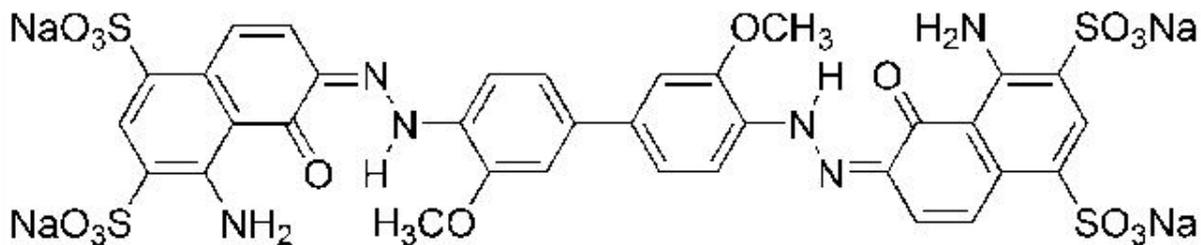
4- Les colorants de cuve :

Ce type de colorants est insoluble dans l'eau. Son action se déroule en deux étapes. La première étape est une réduction alcaline du colorant qui permet la formation de leuco-dérivé (forme soluble) et la deuxième étape est une ré-oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale qui permet sa fixation sur la fibre. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation (lavage, rayons solaires), les colorants de cuve sont largement utilisés sur le coton, le lin, la rayonne et autres fibres cellulosiques, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim .[3 4]

5. Les colorants directs :

En 1884 fut découvert le premier colorant direct, le rouge Congo, qui permettait de teindre directement le coton sans l'intervention d'aucun mordant. Les colorants directs sont solubles dans l'eau et qui présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques. Cette affinité est due à leur forme linéaire et à la coplanarité des noyaux aromatique. Ils permettent d'obtenir une grande variété de coloris et sont d'une application facile. Ils présentent néanmoins, une faible solidité au mouillé.

[3 9]



CI Direct Blue 1

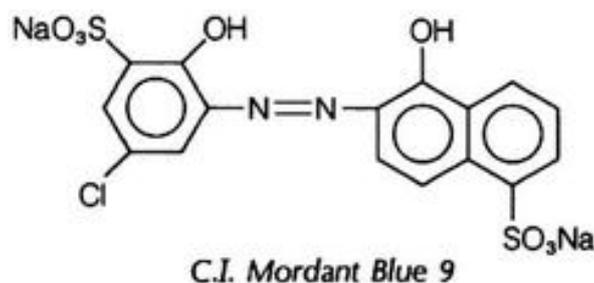
Figure III.10: Structure de CI direct Bleu

6- Les colorants à mordant :

Les colorants à mordant sont caractérisés par la présence des groupements fonctionnels capables de réagir avec des sels métalliques qui ont été fixé après un traitement préalable sur la fibre. Il en résulte la formation d'un complexe très solide et stable. En teinturerie industrielle, les sels les plus utilisés sont à base de bichromate, c'est pourquoi on parle de colorants au chrome. On peut distinguer deux types :

Colorants à complexe métallifère type 1:1 : colorants ayant un ou des éléments métalliques dans leur structure moléculaire. Requièrent l'utilisation de l'acide sulfurique.

Colorants à complexe métallifère type 1:2 : deuxième génération des colorants acides traités avec des métaux de mordantage tels que le chrome. Ce type de colorant teint les fibres beaucoup plus solidement que les colorants acides courants. Ils sont appliqués en milieu légèrement acide, soit en pH 4,5 à 5. [3 7]



C.I. Mordant Blue 9

Figure III.11 : Structure de CI mordant bleu 9

7- Les colorants réactifs :

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau. Ils sont capables de teindre les fibres cellulosiques, les fibres d'origine animale et les fibres polyamides.[7 3 4]

8- Les colorants dispersés :

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau. Ils sont appliqués sous forme d'une poudre fine dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer. Les colorants dispersés sont largement utilisés dans la teinture de la plupart des fibres manufacturées, surtout le polyester [7 3].

9- Les Colorants alimentaires :

Les colorants alimentaires sont utilisés pour ajouter de la couleur à une denrée alimentaire, ou pour rétablir une couleur originale et la rendre théoriquement plus appétissant citons comme exemple le BLEU BRILLANT utilisé dans les confiseries.

III.3.3 Application des Colorants :

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles :

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

III.3.4 Toxicité des colorants synthétique :

La toxicologie des principaux colorants utilisés dans les aliments, les médicaments et les cosmétiques et dans les milieux aquatiques constitue un énorme problème. En effet, ces composés sont connus par leur toxicité liée principalement à leurs structures complexes et leurs poids

moléculaires En effet, ces composés sont connus par leur toxicité liée principalement à leurs structures complexes et leurs poids moléculaires important qui leurs permettent de résister à la biodégradation [10 3]

La toxicité des azoïques due à l'exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants azoïques ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [7]

Les colorants Indigoïdes peuvent aussi causer des irritations cutanées, oculaires et respiratoires et également des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive, en particulier durant la manipulation de la poudre colorante. Des réactions cutanées allergiques asthme ou rhinite d'origine professionnelle sont fréquemment observés. De leurs parts, les dérivés du triphénylméthane présentent un risque aussi important que celui des autres colorants mentionnés ci-dessus. Il entrain l'eczéma et des troubles gastriques. Leur injection répétée peut provoquer même des effets cancérogènes [3]

III.3.4.1 Danger des colorants synthétique :

- Les dangers évidents :

Eutrophisation : L'eutrophisation des milieux aquatiques est un déséquilibre du milieu provoqué par l'augmentation de la concentration d'azote et de phosphore dans le milieu. Ces ions peuvent être évacués dans le milieu naturel tel que le phosphate, utilisé comme détergent lors du processus d'ennoblissement ou le nitrate libéré sous l'action des microorganismes sur les colorants. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère la prolifération anarchique de celles-ci et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes. [7 11]

Sous-oxygénation : Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. [7]

• Couleur, turbidité, odeur : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, de prolifération bactérienne, d'odeurs pestilentielle et de colorations anormales. Willmott et al. (1998) ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} g.L⁻¹. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité

d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [7]

- **Les dangers à long terme :**

La persistance : les colorants organiques synthétiques, en particulier azoïques, sont des composés très résistants à la dégradation biologique naturelle. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés;
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques;
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant ;
- Les substituant halogènes augmentent la persistance des colorants tels que les groupements alkyles. [7 12]

• Bio-accumulation : Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance telle qu'un colorant, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [7]

• Sous-produits de chloration (SPD) : Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) dont les concentrations peuvent atteindre plusieurs centaines de mg.L^{-1} . Les SPD sont responsables du développement de cancers du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme. [7]

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment alors, dans certains cas, indirectement par leurs dérivés aminés. [13 14]

La liaison Azo est la partie la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre, chez des organismes mammifères incluant l'homme, sous l'action enzymatique d'une azoréductase P 450 exprimée au niveau du foie ou d'une azoréductase exprimée par des microorganismes intestinaux strictement anaérobie, pour se transformer en composés aminés cancérigènes. [1 14]

- **Impacte sur l'environnement :**

Les eaux résiduelles de l'industrie de textile causent un problème environnemental très sérieux. En raison de leur production à grande échelle et de leur application très répandue, les

colorants synthétiques sont à l'origine d'une pollution environnementale considérable et représentent un facteur de risque très sérieux pour la santé publique.[15]

Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. [16 17]

III.3.5 Normes algériennes :

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation 06-141 sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique.[18]

PARAMÈTRES	UNITÉ	VALEURS LIMITES	TOLÉRANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Température	°C	30	35
PH	-	6.5-8.5	6-9
DBO5	mg/l	150	200
DCO	-	250	300
Matière décantable	-	0.4	0.5
Matière non dissoute	-	30	40
Oxydabilité	-	100	120
Permanganate	-	20	25

Tableau 2 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles

III.3.6 Méthode d'élimination des colorants :

Les colorants sont largement utilisés et cette utilisation intense influe sur le milieu aquatique et l'environnement en général nocivement, pour négliger de ces effets catastrophiques il existe des méthodes pour éliminer les colorants sont :

a- Méthode physique :

- Adsorption sur les phases solides.
- La coagulation-floculation.
- Les techniques membranaires (la microfiltration, la nanofiltration, l'osmose inverse et l'ultrafiltration)

b- Méthode chimique :

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées. Les réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont H_2O_2 et le chlore.

c- Méthode biologique :

Cette technique se fait par deux modes de traitements : le traitement en aérobie ;ils sont effectués en présence de l'oxygène et le traitement en anaérobie ,dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène.

III.4 Conclusion :

Dans cette étude nous intéressant a l'extraction d'un colorant alimentaire de type anionique appeler le BLEU BRILLANT(R 250) d'indice CI 42660, de formule brute $C_{45}H_{44}N_3NaO_7S_2$ et masse molaire de 825.98 g/mol voir figure .Ce colorant est utilisé en solution dans méthanol/ acide acétique pour la détection des protéines lors des électrophorèses.

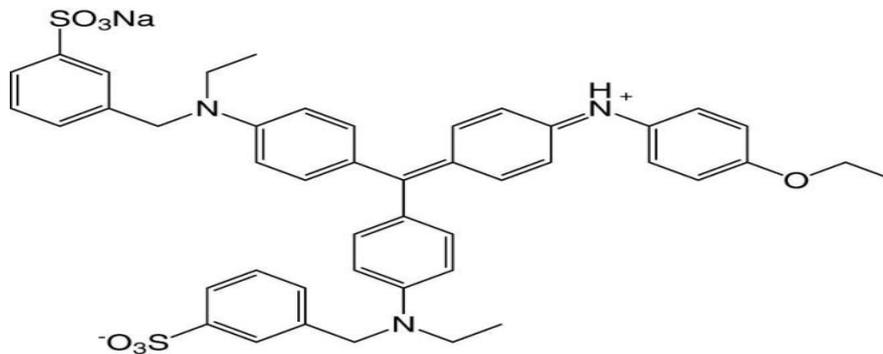


Figure III.12 : Structure chimique de Bleu Brillant R250

References Bibliographiques :

- [1] **Zollinger, H. (1987).** Azo Dyes And Pigments. Colour Chemistry-Synthesis, Properties And Applications Of Organic Dyes And Pigments, 92-100
- [2] **Merzoug, N. N. (2014).** Application Des Tiges De Dattes Dans L'adsorption De Polluants Organiques (Doctoral Dissertation, University Of Souk Ahras)
- [3] **Bentahar, Y. (2016).** Caractérisation Physico-Chimique Des Argiles Marocaines: Application A L'adsorption De L'arsenic Et Des Colorants Cationiques En Solution Aqueuse (Doctoral Dissertation, Côte D'azur).
- [4] **Christie, R. (2014).** Colour Chemistry. Royal Society Of Chemistry
- [5] **Naidja, L. (2010).** Elimination Du Colorant Orange Ii En Solution Aqueuse, Par Voie Photochimique Et Par Adsorption
- [6] **Poisson, J. M. (2008).** La Sardaigne Productrice De Matières Précieuses Au Moyen Age: Etat Des Questions Et Projets D'enquêtes. Mélanges De L'école Française De Rome, 120(1), 159-171.
- [7] **Mansour, H., Boughzala, O., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011).** Les Colorants Textiles Sources De Contamination De L'eau: Criblage De La Toxicité Et Des Méthodes De Traitement. Revue Des Sciences De L'eau/Journal Of Water Science, 24(3), 209-238.
- [8] **Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Karim, W. A. W. A., & Idris, A. (2011).** Cationic And Anionic Dye Adsorption By Agricultural Solid Wastes: A Comprehensive Review. Desalination, 280(1-3), 1-13
- [9] **Aliouche, S. (2007).** Etude De L'élimination D'un Colorant Par Différentes Méthodes Photochimiques En Milieu Aqueux.
- [10] **Combes, R. D., & Haveland-Smith, R. B. (1982).** A Review Of The Genotoxicity Of Food, Drug And Cosmetic Colours And Other Azo, Triphenylmethane And Xanthene Dyes. Mutation Research/Reviews In Genetic Toxicology, 98(2), 101-243.
- [11] **Loïc Cheveau** < Ce Eutrophisation Des Eaux : Ca Ne S'arrange Pas Science Et Avenir 21 Septembre 2017
- [12] **Robert D Parra S Pulgarin Krezton A J V Weber** Chimisorption Of Phenol.
- [13] **Brown, M. A., & De Vito, S. C. (1993).** Predicting Azo Dye Toxicity. Critical Reviews In Environmental Science And Technology, 23(3), 249-324.
- [14] **Chung, K. T., Fulk, G. E., & Andrews, A. W. (1981).** Mutagenicity Testing Of Some Commonly Used Dyes. Appl. Environ. Microbiol., 42(4), 641-648.
- [15] **Bouhelassa, M.** Etude De La Dégradation Photocatalytique D'un Colorant Synthétique Et D'un Tensioactif.

- [16] **Lakhache Sofiane** Adsorption De Blue Méthylène Sur Des Argiles Brute Et Sodée
- [17] **Önal, Y. (2006)**. Kinetics Of Adsorption Of Dyes From Aqueous Solution Using Activated Carbon Prepared From Waste Apricot. *Journal Of Hazardous Materials*, 137(3), 1719-1728.
- [18] **Hannachi, A., Gharzouli, R., &Tabet, Y. D. (2014)**. Gestion Et Valorisation Des Eaux Usées En Algérie. *Larhyss Journal Issn 1112-3680*, (19).

Chapitre IV

L'adsorption

IV.1 Introduction :

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption [1].

IV.2 L'adsorption :

IV.2.1 Définition de l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques. Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression est nommé désorption. Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par KAYSER, en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une absorption de gaz [2].

IV.2.2 Mécanisme d'adsorption:

L'adsorption est un phénomène de surface universel. Aux interfaces, les attractions Intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles d'un fluide se fixent en surface : on dit qu'elles s'adsorbent figure 2[2].

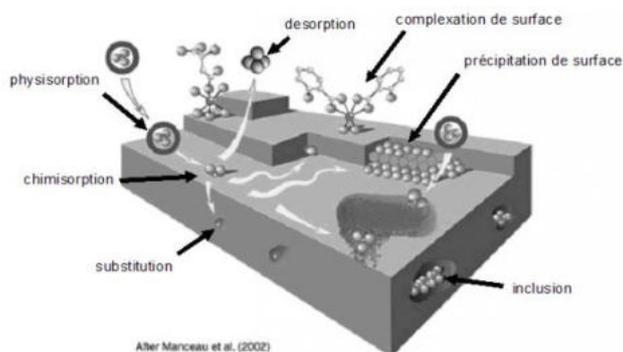


Figure IV.1: Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide.

[3]

IV.2.3 Type d’adsorption :

Sur la base des interactions existantes entre l’adsorbat et l’adsorbant, on distingue deux types d’adsorption :

a- Adsorption physique : est caractérisée par des faibles forces d’interaction, la liaison adsorbat-adsorbant sont de type Van Der Waals ou pont hydrogène. La physisorption est un processus qui ne requit que des énergies de l’ordre 10 Kcal par mole, il est réversible et favorisé par l’abaissement de température [4].

b- Adsorption chimique : est caractérisée par des liaisons adsorbat-adsorbant de forte intensité. En effet, ce sont des liaisons de type covalent ou ionique semblables aux liaisons chimiques. L’énergie de processus est généralement comprise entre 10 et 100 Kcal par mole. Cette adsorption irréversible est favorisée par un accroissement de température [5-6].

Paramètres	Physisorption	Chimisorption
Type de liaison adsorbant adsorbat	Vander Waals ou pont d’hydrogène	Covalente ou ionique
Nombres de couches adsorbées	une ou plusieurs couches superposées	Souvent une monocouche
Domaine de température	Relativement faible	Plus élevée

Tableau 3 : Les paramètres caractéristiques des types d’adsorption. [5 -7].

IV.2.4 Différents types d'adsorbants:

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse.

Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité. Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitement des eaux sont les suivants : Argile, charbon actif, gel de silice, zéolite et les oxydes métalliques. [5]

IV.2.5 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption :

L'équilibre d'adsorption dépend de plusieurs paramètres, notamment :

Surface spécifique : l'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique [8].

Nature de l'adsorbat : moins une substance est soluble dans un solvant, mieux elle est adsorbée.

PH : ce paramètre détermine la solubilité d'un constituant dans l'eau et par conséquent sa mobilité qui influe sur son adsorption.

Température : l'adsorption physique est exothermique d'où, les résultats sont meilleurs à froid. Par contre, la chimie sorption est endothermique [9].

IV.2.6 Isotherme d'adsorption :

La capacité des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constitue le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant, pour pouvoir concevoir et dimensionner les procédés d'adsorption. Les quantités adsorbées à l'équilibre sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. Il s'agit de courbes qui représentent la relation entre la quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant et la concentration du soluté à l'équilibre du processus. La quantité de soluté adsorbée est calculée au moyen de l'équation suivante :

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

Où

- Q : Quantité de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant (mg/g ou mol/g) ;
- C₀ : Concentration initiale du soluté (mg/l ou mol/l) ;
- C_e : Concentration du soluté à l'équilibre d'adsorption (mg/l ou mol/l) ;

- V : Volume de la solution (l) ;
- m : Masse de l'adsorbant (g)

IV.2.7 Les types des isothermes d'adsorption en phase Liquide/solide

Les modèles d'adsorption proviennent de Gilles et coll.(1960)[10].Il sont classé les isothermes en phase Liquide/solide.

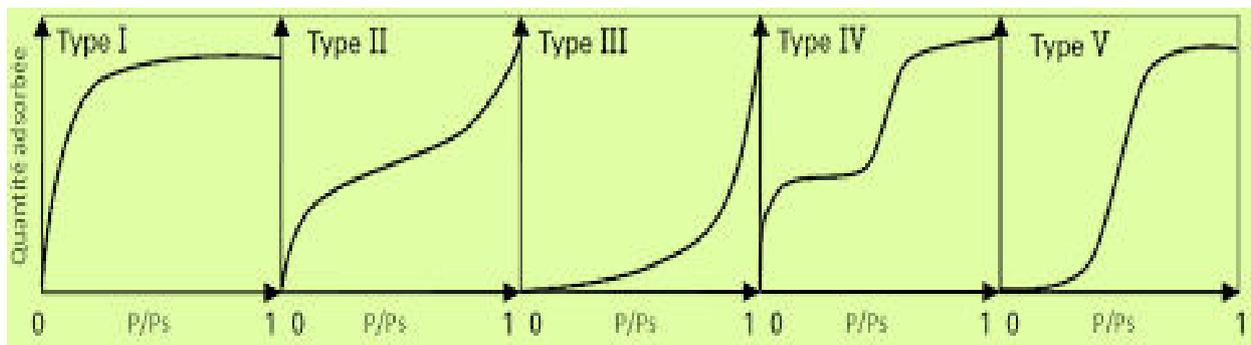


Figure IV.2 : Représentation des différentes isothermes d'adsorption [11]

Les isothermes les plus employées pour la représentation des données expérimentales dans le cas d'une adsorption solide liquide, sont celles de Langmuir et Freundlich [10].

a- Isotherme de Langmuir : proposée en 1918, elle repose sur les hypothèses suivantes :

- L'existence des sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant ;
- Une seule molécule peut s'adsorber par site ;
- Chacun de ces sites a la même affinité pour le soluté en solution ;
- Les interactions entre les molécules adsorbées et leurs voisines sont négligées ;
- L'adsorption se fait en une seule couche complètement saturée.

L'équation de l'isotherme de Langmuir se présente comme suit :

$$Q = \frac{k \times b \times C_e}{1 + (k \times C_e)} \quad (2)$$

Où

- b : capacité maximale d'adsorption (mg/g).
- k : constante de Langmuir (l/mg)

L'équation (2) peut s'écrire sous la forme pratique suivante :

$$\frac{C_e}{Q} = \frac{1}{k} C_e + \frac{1}{b \times k} \quad (3) \quad [11]$$

b- Isotherme de Freundlich : proposée en 1906, elle repose sur l'équation empirique suivante

$$Q = k \times C_e^n \quad (4)$$

Où

- **K**: constante de Freundlich (mg l⁻ⁿ l n g⁻¹).
- **n** : constante de Freundlich

L'équation de Freundlich est cependant plus utile sous la forme logarithmique :

$$\text{➤ } \log Q = \log k + n \log C_e \quad (5) \quad [12]$$

Les faibles valeurs de n (0.1 < n < 0.5) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée (0.5 < n < 1) ou faible (n > 1).

IV.2.8 Cinétique d'adsorption :

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre d'un adsorbant dans une opération industrielle. En effet, il est admis que l'adsorption d'un composé sur un solide poreux a lieu selon un processus comportant 03 étapes:

- Le transfert de masse externe, impliquant le transfert et la diffusion de l'adsorbât à travers le film liquide vers la surface de l'adsorbant.
- Le transfert de masse interne, impliquant la diffusion de l'adsorbât dans les pores de l'adsorbant vers les sites actifs.
- L'adsorption proprement dite.

Généralement, c'est l'étape de transfert interne qui limite la vitesse d'adsorption dans le cas d'un solide poreux. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption.

IV.2.8.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre :

L'équation de premier ordre, appelé l'équation de Lagrange (1898), décrit l'adsorption dans un système liquide solide. L'adsorption est réversible. En d'autres termes, l'adsorption est beaucoup plus rapide car le système est loin de l'équilibre. Ce système peut être décrit comme:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (6)$$

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

q_t (mg/g): quantité adsorbée à l'instant t .

K_1 : constante de vitesse de Lagergren

La forme linéaire de Lagergren:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (7)$$

Le tracé la courbe $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t permet de déterminer la constante K_1 et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e [13].

IV.2.8.2 Modèle de la cinétique du pseudo seconde ordre :

Le modèle du pseudo seconde ordre de type chimisorption et il s'exprime selon l'équation suivante [13] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

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

q_t (mg/g): quantité adsorbée à l'instant t .

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

La forme linéaire du modèle de pseudo seconde ordre:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (9)$$

la courbe $\frac{t}{q_t}$ en fonction de t permet de déterminer la constante K_2 et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e [14]

Référence Bibliographique :

- [1] **SEDIRA, N. (2013)**. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes (Doctoral dissertation, University of Souk Ahras)
- [2] **Messaoud, H. (2014)**. Effet de la température sur la qualité de la bentonite et caractérisation physico-chimique par FTIR au niveau de la société BENTAL-unité de Mostaganem.
- [3] **TIZAOUI, K. (2013)**. Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles algériennes (Doctoral dissertation).
- [4] **Tiktak, A. (1999)**. Modeling non-point source pollutants in soils: Applications to the leaching and accumulation of pesticides and cadmium. Universiteit van Amsterdam [Host].
- [5] **CHAABANE, S. (2015)**. Élimination d'acide Benzoïque par Adsorption/Photocatalyse sur un Film Catalytique CA/TiO₂ (Doctoral dissertation)
- [6] **Slasli, M. A. (2002)**. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux (Doctoral dissertation, Université de Neuchâtel).
- [7] Process evaluation and application (pp. 1-6). M. Dekker.
- [8] **Allen, S. J., & Koumanova, B. (2005)**. Decolourisation of water/wastewater using adsorption. Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 40(3), 175-192
- [9] **Jozja, N., Baillif, P., Touray, J. C., Pons, C. H., Muller, F., & Burgevin, C. (2003)**. Impacts «multi-échelle» d'un échange (Mg, Ca)–Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite. Comptes Rendus Geoscience, 335(9), 729-736.
- [10] **MANA, M; OUALI, M.S; DEMENORVAL, L.C**; Removal of basic dyes from aqueous solutions with a treated spent bleaching earth. J. Colloi. Inter. Scien, 307, **2007**, p. 9-16.
- [11] International Union of Pure and Applied Chemistry, Pure & Appl. Chem., 57, 4, 603.
- [12] **Slejko, F. L. (Ed.). (1985)**. Adsorption technology : a step-by-step approach to process evaluation and application (pp. 1-6). M. Dekker.
- [13] **Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938)**. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American chemical society, 60(2), 309-319.
- [14] **Allen, S. J., Gan, Q., Matthews, R., & Johnson, P. A. (2003)**. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. Bioresource Technology, 88(2), 143-152.

[15] ÖZCAN, A; SAFA ÖZCAN, A. Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite. **J. Hazard. Mater B**, 125, **2005**, p. 252-259.

[16] HOESFALL, M; AYEBAEMI, I. Equilibrium Sorption Study of Al³⁺, Co²⁺ and Ag⁺ in Aqueous Solutions by Fluted Pumpkin (*Telfairia Occidentalis* HOOK f). *Bioma*, 52, **2005**, p. 174-181.

Parties II

Etude expérimental

V.1 Introduction :

Dans cette partie on présente les protocoles expérimentaux utilisés, pour réaliser l'intercalation de la bentonite de Maghnia par la chitosane et son application dans l'adsorption d'un colorant alimentaire le bleu brillant. Des techniques physicochimiques ont été utilisés pour confirmer l'intercalation. L'analyse du bleu brillant en solution aqueuse avant et après absorption a été réalisée par la spectroscopie UV.

V.2 Origine et Composition chimique de la bentonite de Maghnia :

Le matériau argileux, objet de notre étude, provient du gisement de **Hammam Boughrara**, situé au nord-est de Maghnia, nous le désignerons par AMN (Argile de Maghnia Naturelle). L'échantillon AMN se présente sous forme de poudre finement broyée est de couleur blanche gris

V.2.1 Préparation et caractérisation des échantillons d'argiles de Maghnia :

V.2.1.1 Broyage et tamisage :

L'échantillon brut de l'argile a été d'abord broyé à l'aide d'un mortier en céramique propre et sec pour libérer la phase bentonitique plus fines des grains, et aussi pour éviter toute contamination au niveau de leurs compositions chimiques. Les poudres très fines obtenues ont été ensuite tamisées à 100 µm. Cette opération préliminaire de tamisage permet d'ores et déjà de réduire considérablement la quantité des impuretés de phases minéralogiques (quartz, carbonates, feldspaths...) en éliminant les grosses particules correspondantes ; ce qui facilitera la suite des opérations.

V.2.1.2 Composition chimique de l'argile brute :

La composition chimique de l'argile en principaux oxydes avec quelques impuretés mineures, a été déterminée grâce à l'analyse par fluorescence X effectuée à la cimenterie de Saida .et sont regroupées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Composition chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids)

Composition chimique	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	SO ₃	Cl	MnO ₂
AMN % (poids)	69.4	14,7	1.1	1.2	0.5	0.8	0,3	0,23	0,167	0.2

Certains auteurs présentent le rapport $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ comme étant l'indice caractéristique de la montmorillonite lorsque sa valeur varie entre 2 et 5,5[1]. Notre rapport est de 4,72 ce qui montre que notre argile est une argile Montmorillonitique associée à des impuretés.

V.2.1.3. Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse des solides qui élucide la structure cristalline des matériaux. Elle consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur un échantillon de poudre déposé uniformément sur un porte-échantillon en verre. Le faisceau de rayons X, émis par une source fixe, atteint l'échantillon mobile autour de son axe de support. Par réflexion, le rayon diffracté est détecté par un compteur à scintillations et vérifie la loi de Bragg tel que :

$$2. d_{hkl}. \text{Sin}\theta = n.\lambda$$

d_{hkl} : représente la distance inter-réticulaire (Å).

2θ : représente l'angle formé par les faisceaux incidents et diffractés (°).

λ : représente la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre (1,5406Å°).

n : représente un nombre entier.

Le Diffractogramme de l'AMN, représenté sur la figure ..

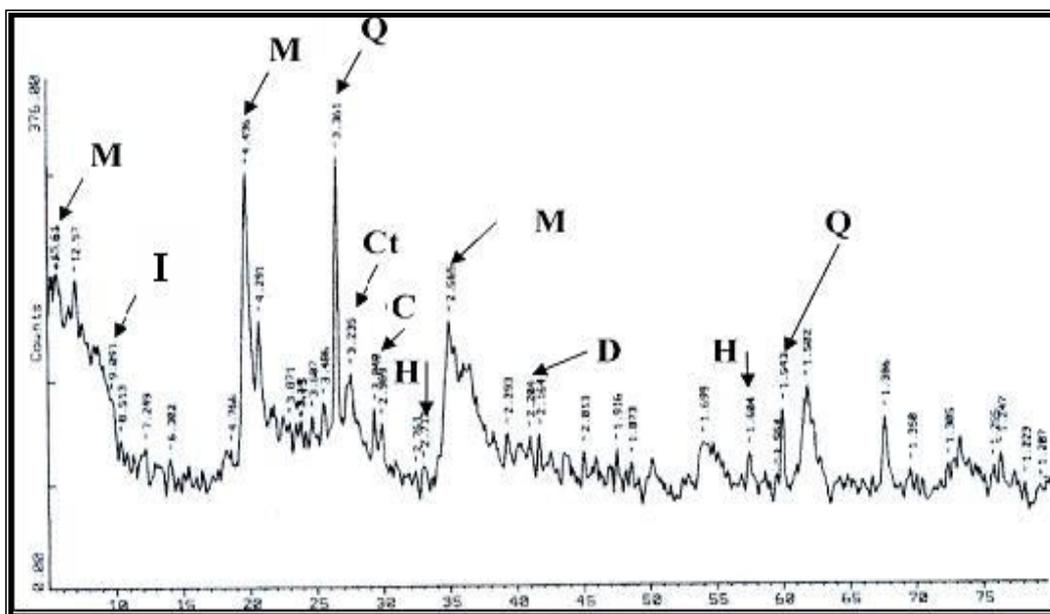


Figure V.1 : Diffractogramme de rayon X de AMN

Où

M : Montmorillonite, **Q** : Quartz, **C** : Calcite, **Ct** : Cristobalite, **H** : Hématite, **D** : Dolomite, **I** : illite.

La diffraction des RX de AMN (**Figure**), avant traitement, montre que notre argile est constituée d'un mélange inter stratifié Montmorillonite-Illite. Elle contient également de nombreuses impuretés qui sont la dolomite, la Calcite, la cristobalite l'hématite et le quartz.

La raie de distance 15.61 Å° située à $2\theta = 2,77$ est indexée comme étant la raie (001) caractéristique de la Montmorillonite.

V.2.1.4 Etude par spectroscopie infrarouge

Cette étude a été essentiellement entreprise dans le but de compléter les résultats de l'analyse chimique et l'analyse DRX. Elle a été effectuée au sein de laboratoire de chimie physique de l'université de Saida. La spectroscopie IR étudie surtout le comportement de groupements fonctionnels. Elle permet d'avoir une confirmation supplémentaire de la présence de diverses impuretés minérales et argileuses mises en évidence par les autres techniques d'analyse.

Dans cette étude, les spectres infra rouge sont obtenus dans le domaine 4000-400 cm^{-1} . Le spectre infrarouge de l'argile AMN est donné par la **Figure** .Ainsi, on confirme la nature de silicate lamellaire de notre matériau comme le montre la bande large caractéristique des liaisons Si-O, centrée à 1031,80 cm^{-1} pour AMN.

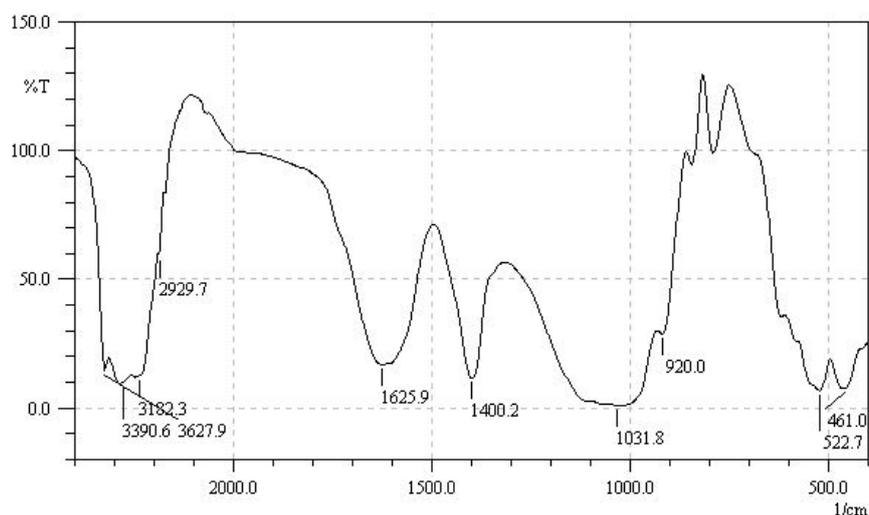


Figure V.2 : Spectre IR argile brute.

V.3 Mesure du pH de la suspension argileuse :

La mesure d'acidité met en évidence les sels solubles existant au sein de notre suspension argileuse, pour cela nous avons utilisé la méthode électrométrie, en utilisant une électrode de verre. Le résultat de la mesure a donné un **pH= 8,06**

On note que le pH de notre suspension argileuse AMN est basique. La teneur assez élevée provient de la présence des cations alcalins et alcalino-terreux[2].

V.4 Synthèse et caractérisation du chitosane

V.4.1 Préparation des billes de chitosane

Le chitosane est préparé sous forme de billes après séchage à l'air libre.

- **Réactifs Utilisés :**

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

V.4.1.2 Mode opératoire

Le chitosane est dissout dans l'eau distillée légèrement acidifiée par l'acide acétique, sous agitation magnétique pendant 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 M. on obtient ainsi des billes de chitosane. Après une période de maturation de deux heures, les billes sont récupérées, filtrées puis lavées et laissées dans l'eau distillée. Le principe du mode opératoire pour la préparation de ce biopolymère est présenté sur la FIGURE



Figure V.3 : bille de chitosane

V.4.2 Caractérisation du chitosane

a) Billes de chitosane

Les billes de chitosane sont obtenues sous forme de bille sphériques, après séchage à l'air libre comme est montré dans la figure (a) et (b). Seules les billes (a) seront utilisées pour la suite du travail.

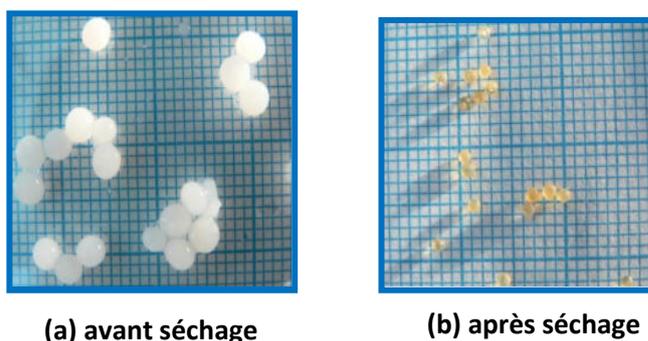


Figure V.4 : Photos numériques des billes de chitosane (a) avant séchage et (b) après séchage.

b) Structure du chitosane

La diffraction des rayons X est une analyse non destructive et nécessite une faible masse d'échantillon (~30 mg). Elle permet l'accès à des informations structurales de la matière et donne un aperçu important sur le réseau cristallin.

L'identification des phases formées se fait par référence aux fiches ASTM et la technique permet de déterminer rapidement la nature cristallographique des solides. Le diffractogramme de la figure est enregistré sur un diffractomètre Bruker AXS D-8 utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre [3].

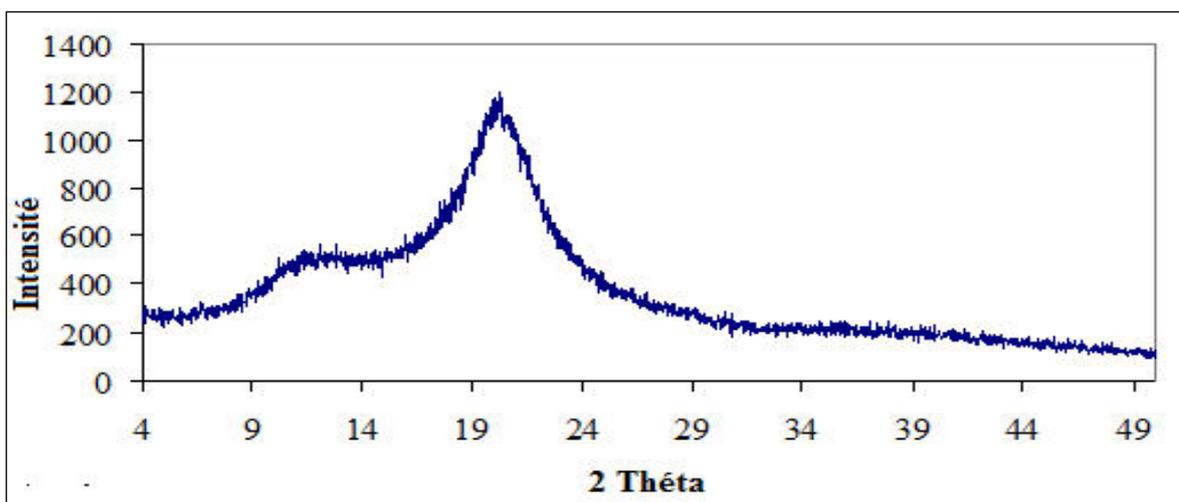


Figure V.5 : Diffractogramme des rayons X du chitosane.

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 [4,5]. Le Diffractogramme présenté sur la figure IV-9 révèle deux pics larges vers 11° et 19° . Ainsi, notre produit est de forme cristalline I.

c) Bandes caractéristiques du chitosane :

La figure présente un spectre infrarouge des billes de chitosane. Les bandes caractéristiques [3] sont :

- 3337.48 cm^{-1} : large bande caractéristique des groupements OH.
- 2889.45 cm^{-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.

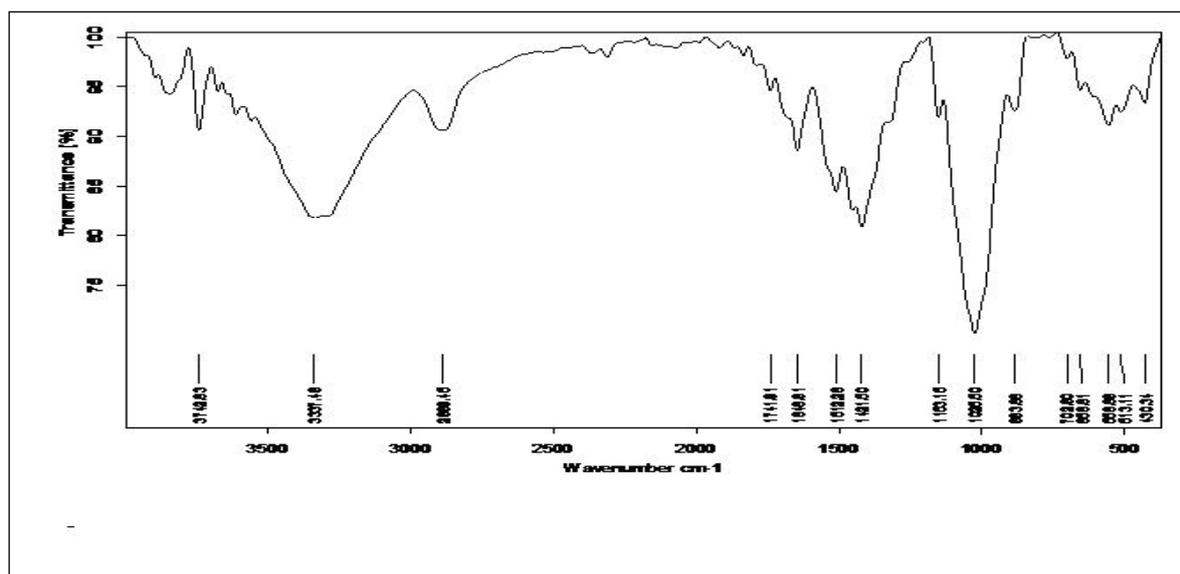


Figure V.6 : Spectre infrarouge du chitosane

V.5 Intercalation de l'argile par le chitosane

Dans cette étude trois protocoles sont été réalisés dans le but d'intercaler l'argile de Maghnia naturel par le chitosane.

V.5.1 Protocoles de préparation

Réactifs Utilisés

- Chitosane (Aldrich)
- Acide acétique d= 1.05 (Prolabo)
- Hydroxyde de sodium (Fluka)
- Eau distillée
- Argile AMN
- Thiosulfate
- Chlorure de sodium
- **1^{er} PROTOCOLE**

On prépare une suspension argileuse de 5g, sous agitation, dans laquelle on ajoute goutte à goutte les billes de chitosane. Après décantation, on récupère la phase solide et on sèche dans l'étuve pendant 24 heures.

➤ **2^{ème} PROTOCOLE**

On mélange la solution préparée à base du chitosane à la suspension argileuse préparée avec NaCl (1M) suivant la même procédure que le protocole N °1. Le produit est récupéré après décantation, séchage et broyage.

➤ **3^{ème} PROTOCOLE**

On prépare une solution à base d'argile et de thiosulfate de sodium (1M), à laquelle on ajoute lentement, goutte à goutte, la solution chitosane. La suspension est séchée, broyée et stockée.

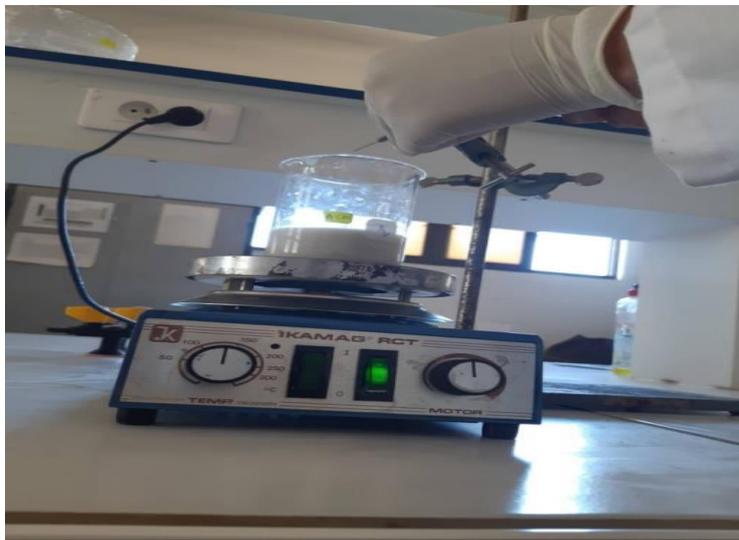


Figure V.7 : Principe d'intercalation du Chitosane dans les argiles

V.5.2 Caractérisation des argiles modifiées :

V.5.2.1 Interprétation des DRX :

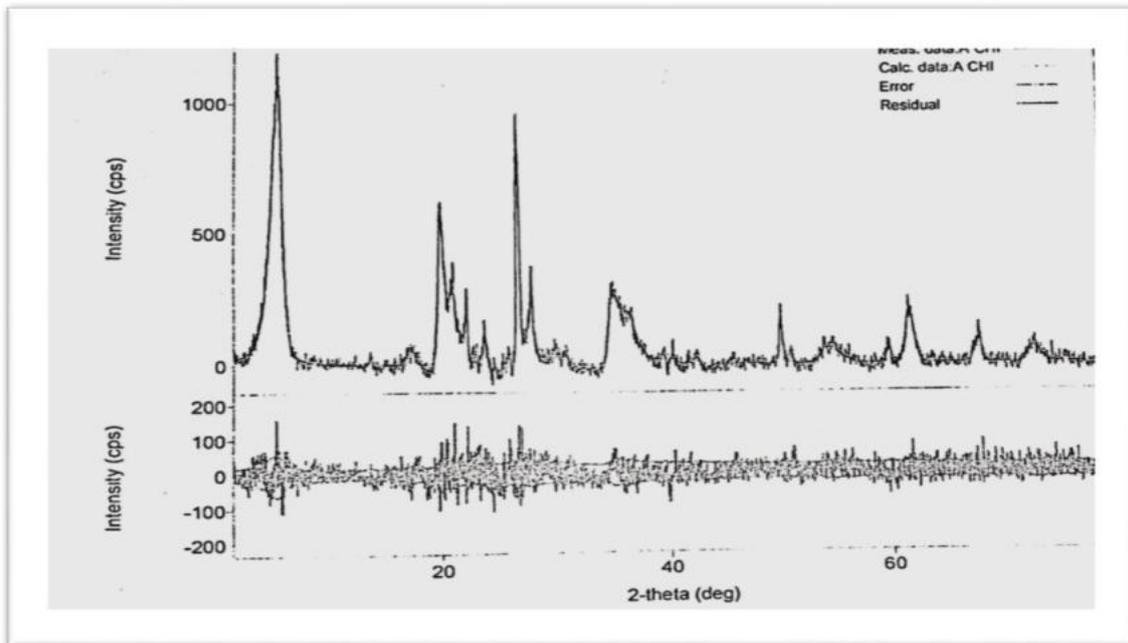


Figure V.8 : Diffractogramme de rayon X D'argile chitosane

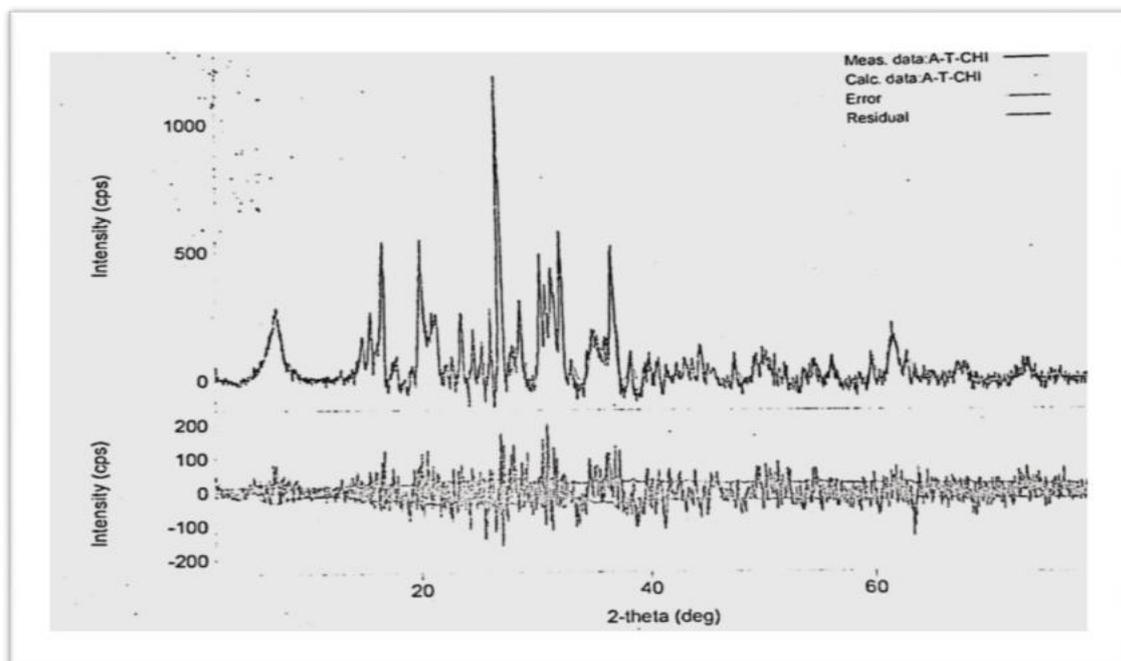


Figure V.9 : Diffractogramme de rayon X D'argile Thiosulfate chitosane

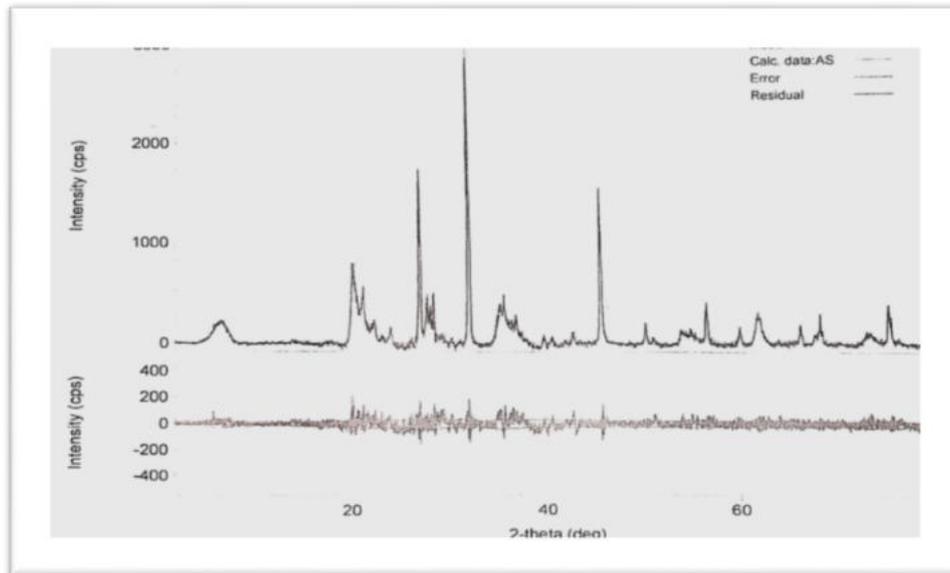


Figure V.10 : Diffractogramme de rayon X D'argile sodé

On remarque pour les trois argiles modifier a $2\theta = 5.828$ que $d = 15.15 \text{ \AA}$ pour argile chitosane et a $2\theta = 6.73$ $d = 13.13$ pour argile sodé chitosane et pour argile thiosulfate chitosane a $2\theta = 7.54$ $d = 11.47$ ces trois réflexions correspondant a l'espace basale d_{001} , l'ordre de changement de ces valeurs indique que les espèces interfoliaires de trois argiles modifier sont vraisemblablement occupés par chitosane dans le cas de A CHI, A.S.CHI et A.T.CHI.

V.5.2.2 Analyse chimique par fluorescence X :

Tableau 5 : Analyse chimique par fluorescence X pour les trois argiles modifié

Composés	A brute (%)	A CHI (%)	A S CH (%)	A T CHI (%)
Na ₂ O	1.860	1.840	9.130	12.474
Mg O	3.767	3.470	2.823	1.959
Al ₂ O ₃	15.606	15.388	15.022	9.992
Si O ₂	57.006	55.725	55.123	36.140
SO ₃	0.216	0.021	0.012	10.190
K ₂ O	1.401	1.150	1.155	0.861
Ca O	0.637	2.536	0.044	0.007
Fe ₂ O ₃	2.204	2.364	2.010	1.438
Mn ₂ O ₃	0.028	0.022	0.020	0.011
P ₂ O ₅	0.042	0.028	0.034	0.024
TiO*	0.160	0.150	0.147	0.103
SrO	0.014	0.014	0.002	0.001
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	3.65	3.62	3.66	3.61

Selon les résultats de l'analyse chimique, une modification bien remarquable dans les compositions chimique de l'argile ce qui confirme l'intercalation de cette dernière par la chitosane, le sodium et le thiosulfate .

V.5.2.3Analyse spectroscopique Infra Rouge :

a) Argile chitosane :

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

- 1635.5 cm⁻¹ : bande moyenne caractéristique des groupements NH₂.
- 870 cm⁻¹ : bande caractéristique d'un composé cyclique.

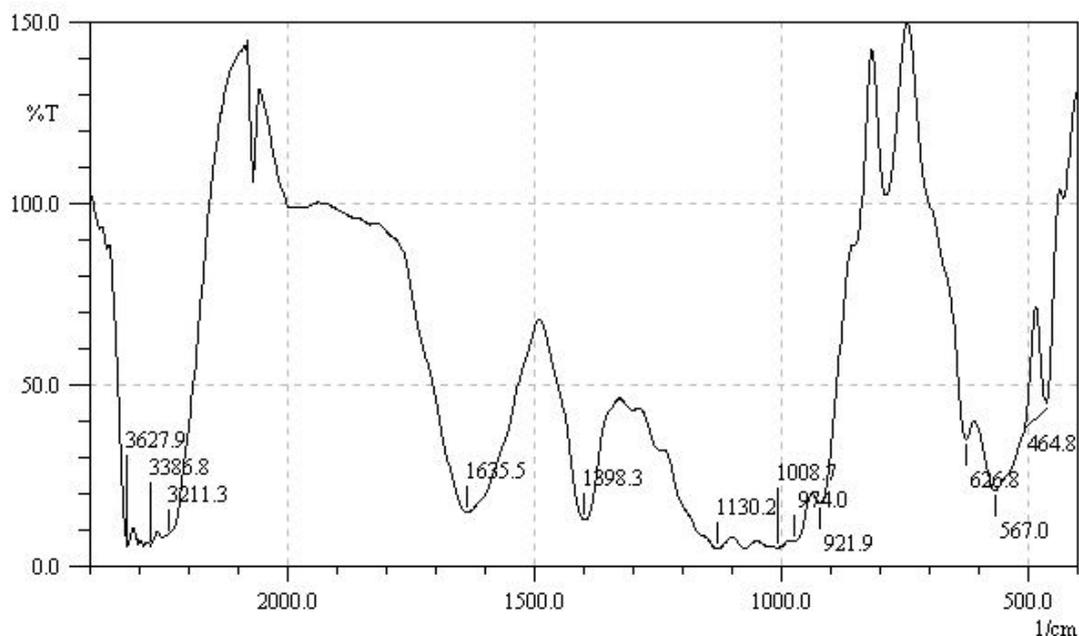


Figure V.11 : Spectre Infrarouge de l'argile chitosane

b) sodé chitosane

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

- 1633.6 cm^{-1} : bande moyenne caractéristique des groupements NH_2 .
- 880 cm^{-1} : bande caractéristique d'un composé cyclique.

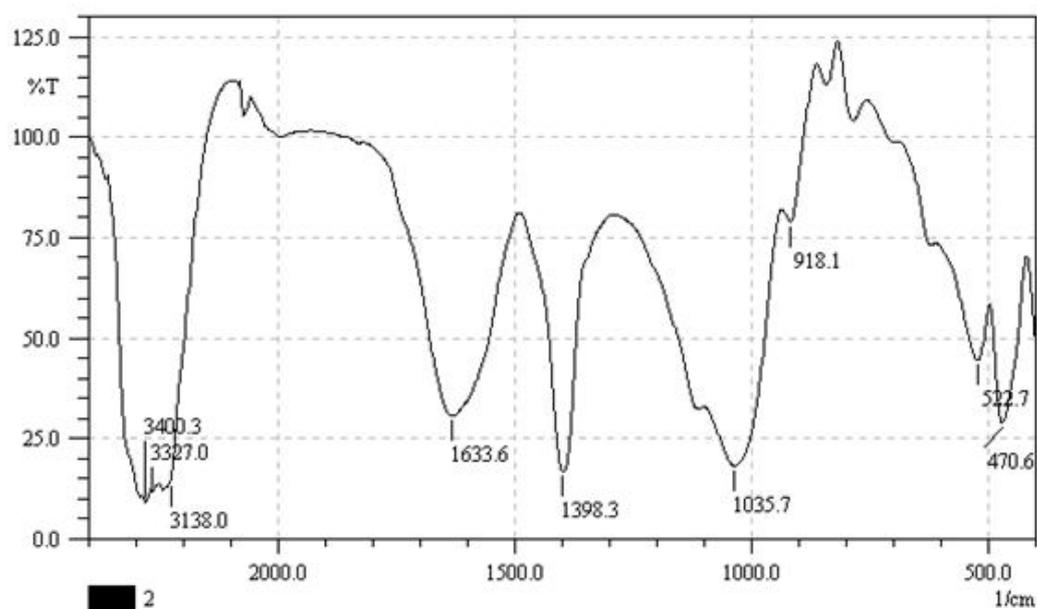


Figure V.12 : Spectre Infrarouge de l'argile sodé chitosane

c) Argile thiosulfate chitosane :

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

- 1614.3 cm^{-1} : bande moyenne caractéristique des groupements NH_2 .
- 880 cm^{-1} : bande caractéristique d'un composé cyclique.

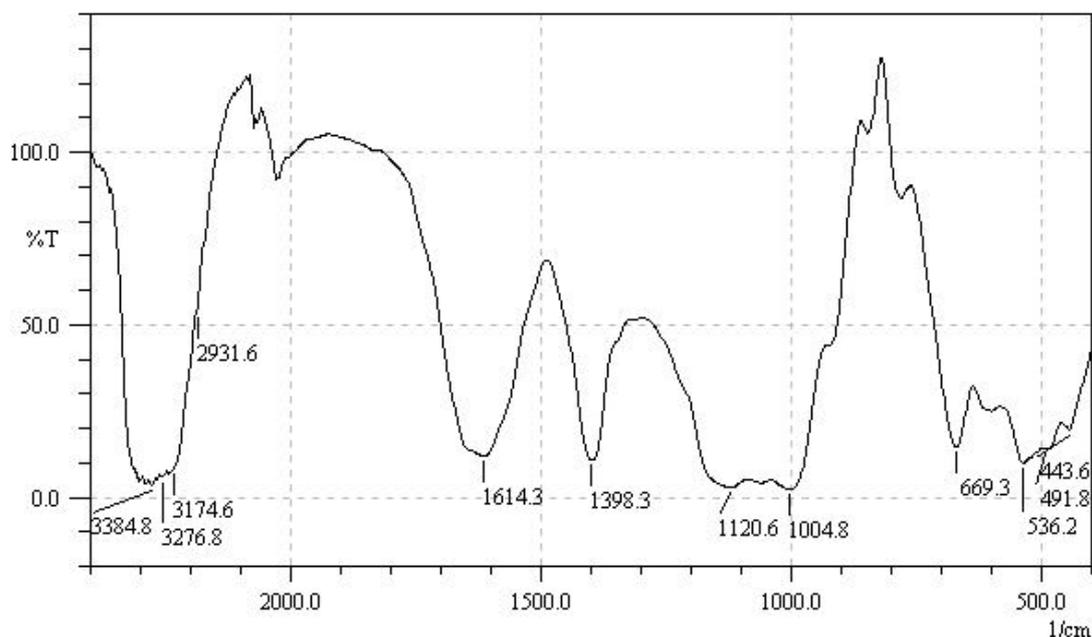


Figure V.13 : Spectre Infrarouge de l'argile thiosulfate chitosane

V.5.3 Etude de l'adsorption du bleu brillant par l'argile modifiée :

Dans cette étude, nous avons testé l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur l'efficacité et la capacité d'adsorption du bleu brillant par les trois types d'argile modifiée selon le protocole 1,2 et 3.

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.

V.6 .Etablissement de la courbe d'étalonnage ;

Nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage pour le colorant utilisé afin de déterminer le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite). Les mesures ont été faites sur des solutions préparées par dilution (à partir d'une solution mère de colorant de concentration $3 \times 10^{-5} \text{M}$ et à un pH initial de 4.57).

La courbe d'étalonnage de bleu brillant est linéaire et obéit à la loi de Beer-Lambert. Le calcul de régression nous donne la droite optimale d'équation : $Y = X$ (voir la figure)

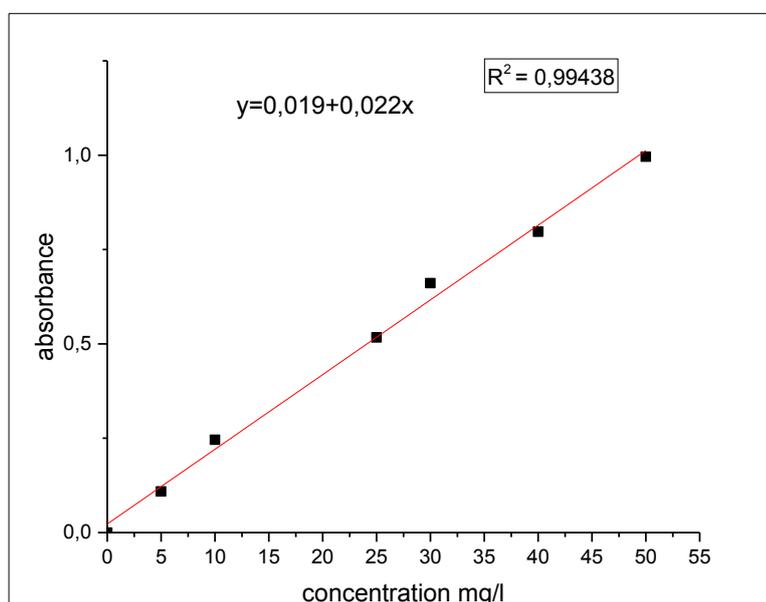


Figure V.14 : courbe d'étalonnage de BB

V.7 Adsorption du bleu brillant par les 3 argiles :

Nous avons testé l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur l'efficacité et la capacité d'adsorption du bleu brillant sur l'argile modifiée. Cette étude comprend, le choix de la longueur d'onde, la cinétique d'adsorption, l'effet de la concentration, l'influence du pH, 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.

V.7.1 Etude de la cinétique d'adsorption :

V.7.1.1 Protocole expérimentale :

Toutes les expériences, quel que soit le paramètre étudié, ont été réalisées dans un réacteur Batch agité, figure II.3, en mettant en contact une masse de l'adsorbant avec une solution de concentration C_0 (mg/l) portée préalablement à des valeurs de température 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.

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, et de la comparer aux étalons dans les limites de leurs concentrations, et sous les mêmes conditions de préparation des étalons. 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 l'argile.

V.8 Résultat et discussion :

V.8.1 Etude cinétique :

V.8.1.1 Etude cinétique Influence de temps :

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 (l'argile modifiée par NaCl chitosane - chitosane –et chitosane thiosulfate) est mise en contact avec 10 ml d'une solution de bleu brillant de concentration $3 \cdot 10^{-5} M$ et un pH de 4.57. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 5 min à 360 minutes. Les prélèvements effectués au cours de ce temps sont centrifugés pendant 5 minutes à 6000 tours/min, en suite dosés par un spectrophotomètre UV-visible à $\lambda_{max} = 550 \text{ nm}$.

Les résultats obtenus sont rassemblés sur une courbe $Q_t = f(t)$ dans la figure (). La quantité de bleu brillant adsorbée est exprimée en milligramme par gramme de matériau en fonction du temps selon l'équation suivante :

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

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

La cinétique d'adsorption du bleu brillant par les trois matériaux est reportée respectivement dans les tableaux 1-2.3 et représentée sur la figure, l'adsorption est rapide au début et attend son maximum à 45 minute puis diminue et commence à se stabiliser de la réaction mais l'équilibre n'est atteint qu'après presque 45min. Nos matériaux adsorbent à peu près mg/g équivalent à une efficacité de 99 % pour l'argile chitosane, 89% pour l'argile sodée et 69% pour l'argile thiosulfate chitosane comme est montré dans la figure. Le temps d'équilibre est 45 min pour les trois matériaux.

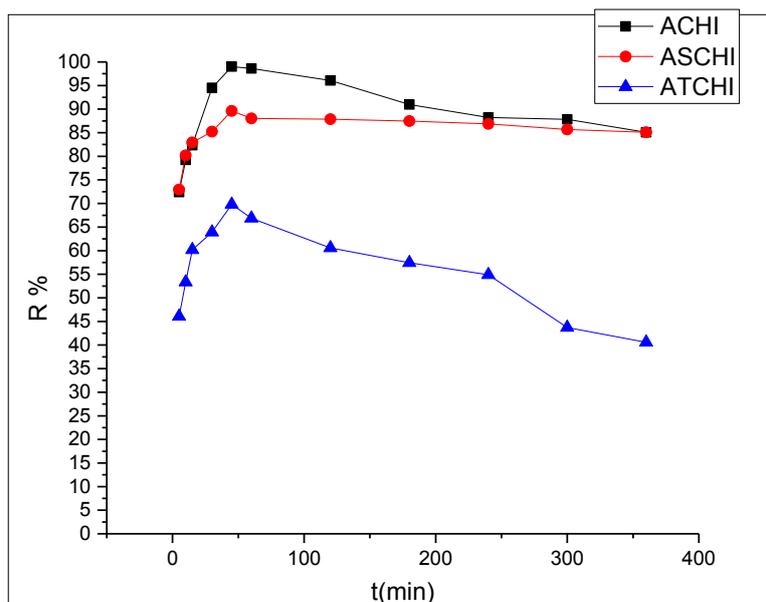


Figure V.15 : Effet de temps sur l'adsorption du bleu brillant par (A.CHI .A.S.CHI .A.T.CHI) a (température ambiante) $C_i=24.8$ mg/L $V=10$, $m=0.05$ g, $\phi=5.8$

2- L'effet de concentration du bleu brillant :

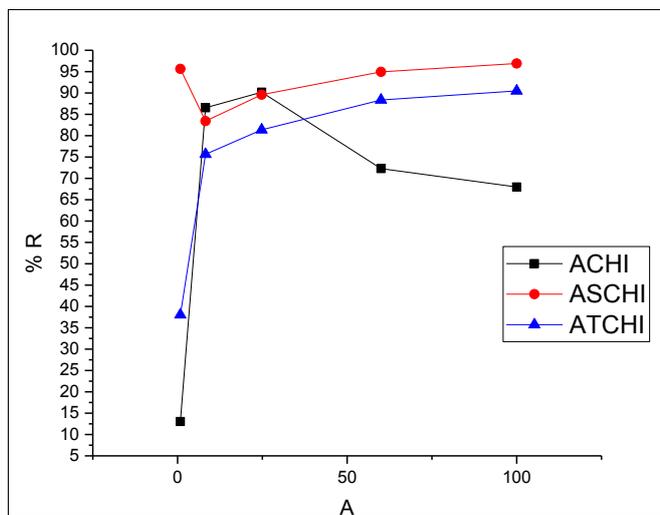


Figure V.16 : Effet de temps sur l'adsorption du bleu brillant par (A.CHI .A.S.CHI .A.T.CHI)a température ambiante) $C_i=24.8$ mg/L $V=10$, $m=0.05$ g, $\phi=5.8$

La figure montre que le meilleur rendement est atteint pour une concentration de 100ppm pour l'argile sodé chitosane et l'argile thiosulfate chitosane alors pour l'argile chitosane le meilleur rendement est atteint pour une concentration 24.8 ppm.

3- Influence du pH sur la fixation du colorant :

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'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption [1].

Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité d'adsorption à différent pH, pour déterminer le domaine de pH d'adsorption de bleu brillant

Nous avons effectué des tests d'adsorption en faisant varier le pH initial de la solution, qui est égale à 4.57, dans un intervalle de pH compris entre 2 et 10 par l'ajout de l'acide HCl ou de la base NaOH à 0.1M.

Après agitation pendant 45 min et centrifugation, les concentrations résiduelles en colorant sont déterminées. La courbe d'adsorption expérimentale du bleu brillant par les trois matériaux est représentée sur la figure.

La figure représente l'évolution du pourcentage d'adsorption du colorant en fonction du pH initiale de la solution. Il est clair que les faibles valeurs de pH favorisent l'attraction du colorant par les trois matériaux. A titre d'exemple, à pH égale à 2, une efficacité de d'adsorption du colorant de 97-98.92 % est observé voir figure - par ailleurs l'adsorption diminue considérablement a pH basique. Toutefois, notre étude est réalisée au pH initial de la solution, qui est de 4.57.

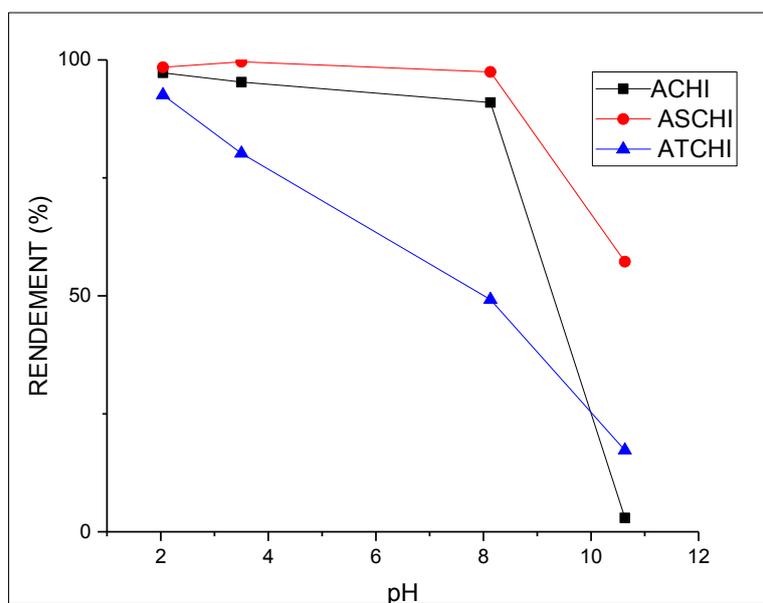


Figure V.17 : Effet de PH sur l'adsorption du bleu brillant par (A.CHI .A.S.CHI .A.T.CHI)a température ambiante) $C_i=24.8$ mg/L $V=10$, $m=0.05$ g,

4- L'effet de masse de matériaux

Les expériences sont suivies à 25°C pendant 45 minutes pour une concentration initiale 3.10^{-5}M du colorant et pour des masses variables des matériaux allant de 0.01 à 0.2 g les résultats sont présentés dans la figure.

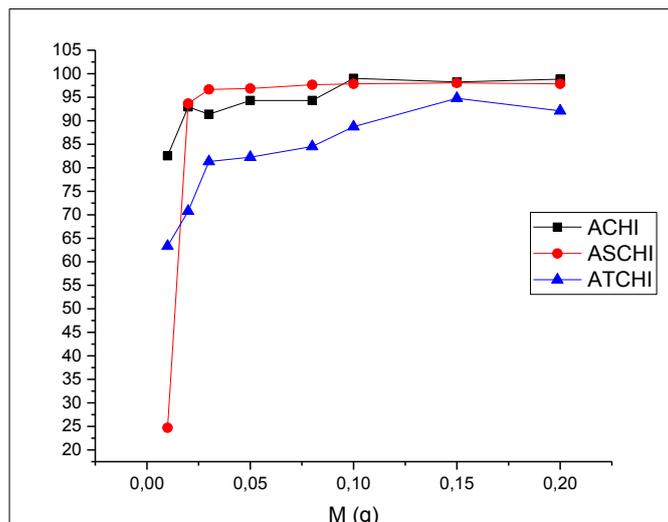


Figure V.18 : Influence de la masse d'argile sur l'adsorption du BB brillant par (A.CHI .A.S.CHI .A.T.CHI) a température ambiante) $C_i=24.8$ mg/L $V=10$

La figure ci-dessus montre que le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant pour les trois matériaux, le rendement commence à se stabiliser à partir d'une masse d'adsorbant égale à 0.1 g. l'adsorption devient quantitative à une masse d'adsorbant prise égale 0.15 g .

5- Influence 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, 10, 45 et 65 °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.

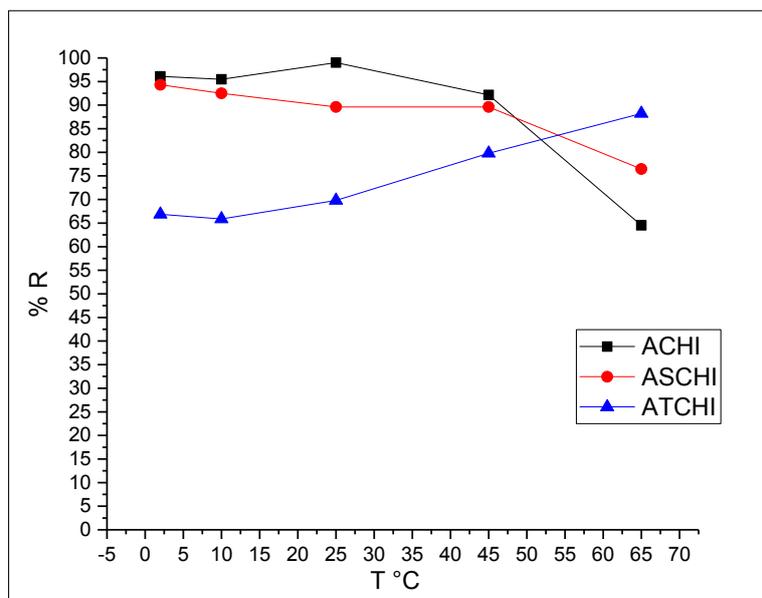


Figure V.19 : Influence de la température sur l'adsorption du bleu brillant par (A.CHI, A.S.CHI, A.T.CHI) à température ambiante) $C_i=24.8$ mg/L $V=10$, $m=0.05$ g, $\phi=5.8$

La **figure** illustre la relation entre la température et la quantité de colorant adsorbée. L'étude est réalisée pour un intervalle de concentration de $\approx 3 \cdot 10^{-5}$ M ppm. On constate l'effet de la température sur la quantité adsorbée est remarquable, lorsque la température augmente la quantité adsorbée diminue dans le cas d'argile chitosane et l'argile chitosane sodé. Par contre une augmentation de rendement est observée dans le cas d'argile thiosulfate chitosane. A titre d'exemple : pour une concentration initiale de 24.8 mg/L en colorant, en passant de 2°C à 10°C, l'adsorption sur l'argile-thiosulfate-chitosane passe de 68.68 mg/g à 60.5 mg/g. Dans le même intervalle de température, 2°C - 10°C, et pour la concentration initiale, la quantité adsorbée diminue dans le cas de l'argile sodé chitosane.

Ce résultat pourrait être justifié par une augmentation de la mobilité du colorant avec l'élévation de la température ainsi que de la nature physique de l'adsorption qui est plus exaltée aux faibles températures.

V.8.2 Modélisation de cinétique d'adsorption du colorant :

Afin de montrer la nature de la cinétique l'adsorption du bleu brillant par les trois matériaux, on a utilisé les lois cinétiques du pseudo premier et du pseudo second ordre (voir équations) on a effectué une modélisation des isothermes d'adsorption. Ceci est montré dans les

figures. Les figures présentent respectivement les formes linéaires de Langmuir et Freundlich aux conditions opératoires (t , T , $[]$. masse d'adsorbant). 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 des droites obtenues figures

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 du colorant par les trois matériaux puisqu'il représente un coefficient de corrélation entre ($R^2 = 0,9916-0,95169$) 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.

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

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - qt)$$

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

$$\log(q_e - qt) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$$

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

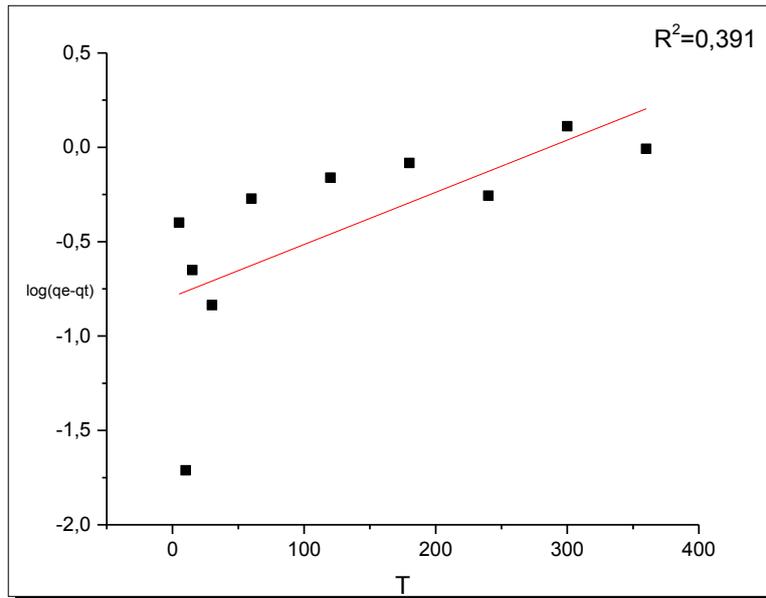


Figure V.20 : Linéarisation de l'équation du pseudo premier ordre de l'argile chitosane

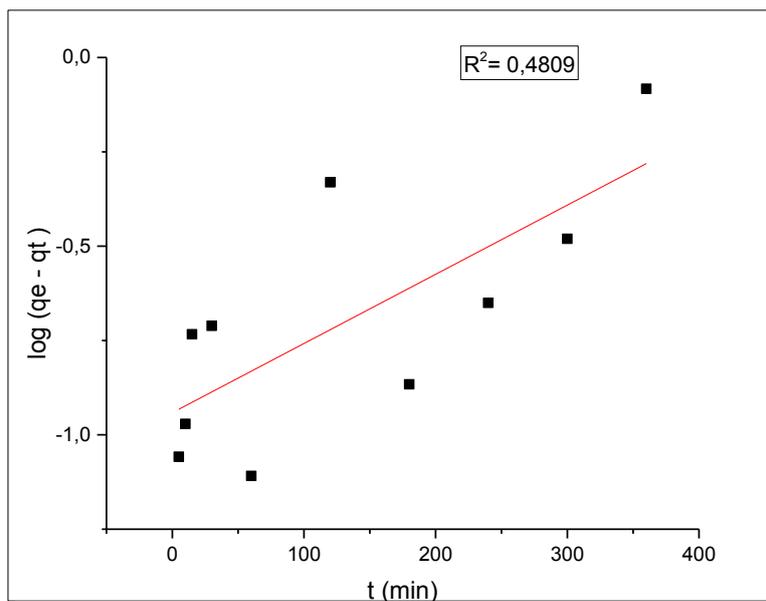


Figure V.21 : Influence de la température : Linéarisation de l'équation du pseudo premier ordre de l'argile sodé chitosane

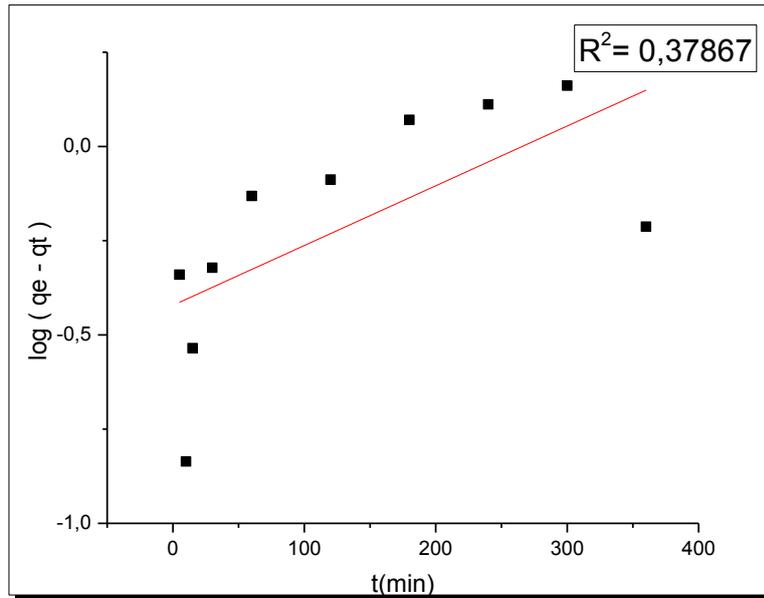


Figure V.22 : Linéarisation de l'équation du pseudo premier ordre de l'argile thiosulfate chitosan

2- Modèle du pseudo second ordre : exprimé par l'équation (HO et MCKAY, 1999) .

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

Après intégration entre t = 0 et t, d'une part, et qt = 0 et qt on obtient la forme linéaire :

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

Les constantes peuvent être déterminées en traçant la droite t/qt vs.

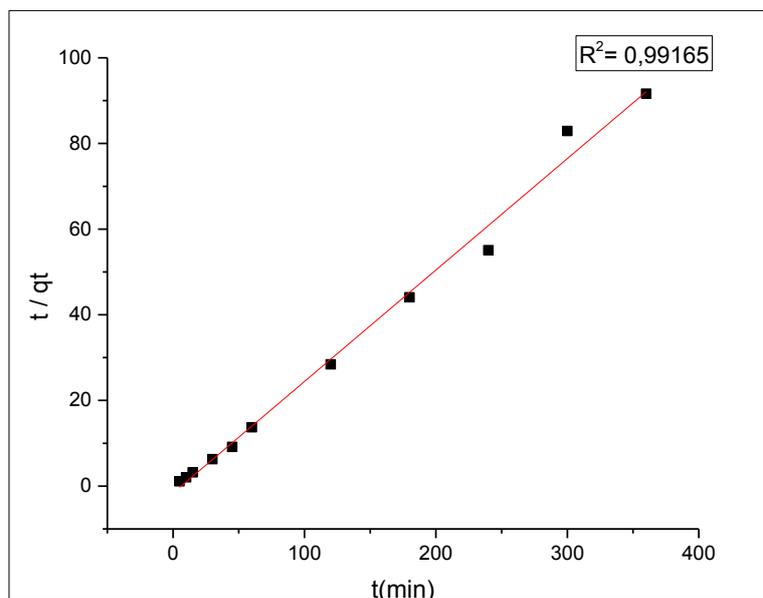


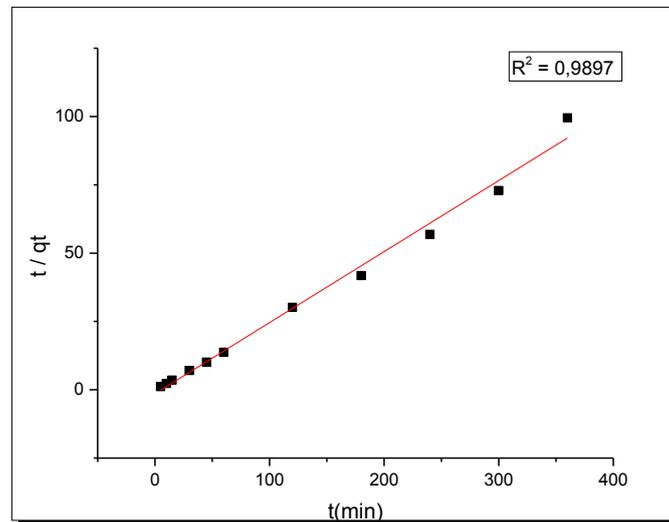
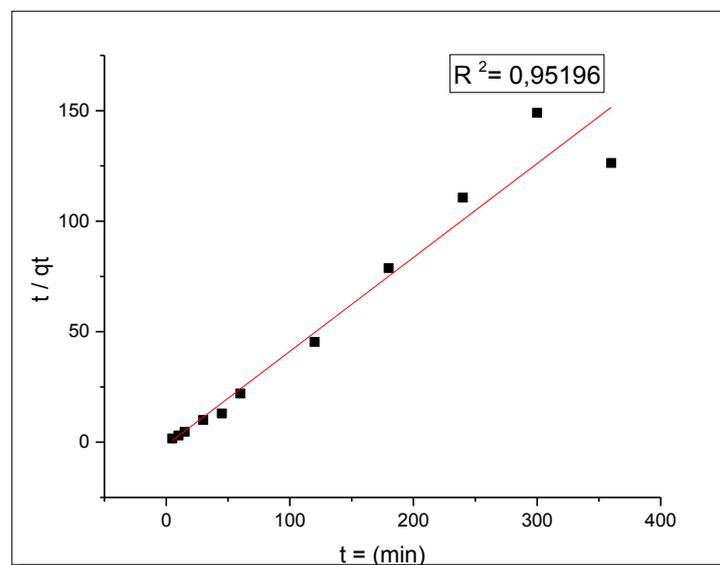
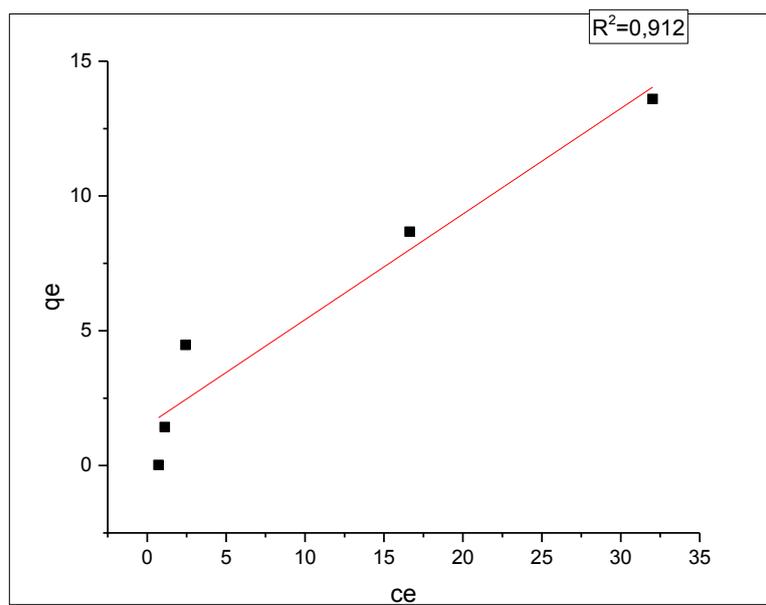
Figure V.23 : Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de colorant par l'argile chitosane**Figure V.24** : Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de colorant par l'argile sodé chitosane**Figure V.25** : Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de colorant par l'argile thiosulfate chitosane

Tableau 6 : les constants des pseudo ordre 1 et 2.

	pseudo premier ordre			pseudo second ordre			qe(exp) (mg/g)
	Qe (mg/g)	K ₁	R*	Qe (mg/g)	K*	R ²	
A.CHI	0.453	-0.002	0.391	3.842	-0.163	0.991	4,91137
A.S.CHI	0.390	-0.004	0.480	3.847	-0.182	0.989	4.4445
A.T.CHI	0.656	-0.003	0.378	2.353	-0.304	0.951	3.462

V.8.3 Modélisation de l'isotherme d'adsorption :

**Figure V.26** : Isotherme d'adsorption de colorant par l'argile chitosane

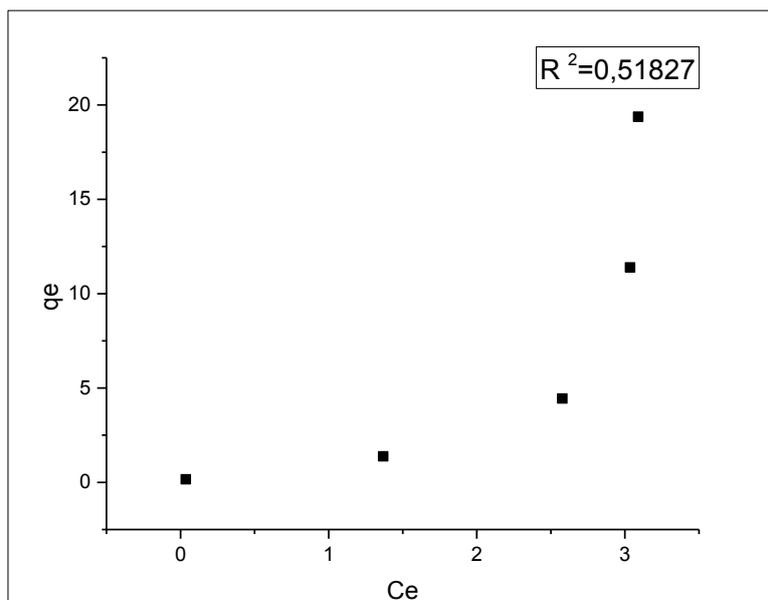


Figure V.27 : Isotherme d'adsorption de colorant par argile sodé chitosane

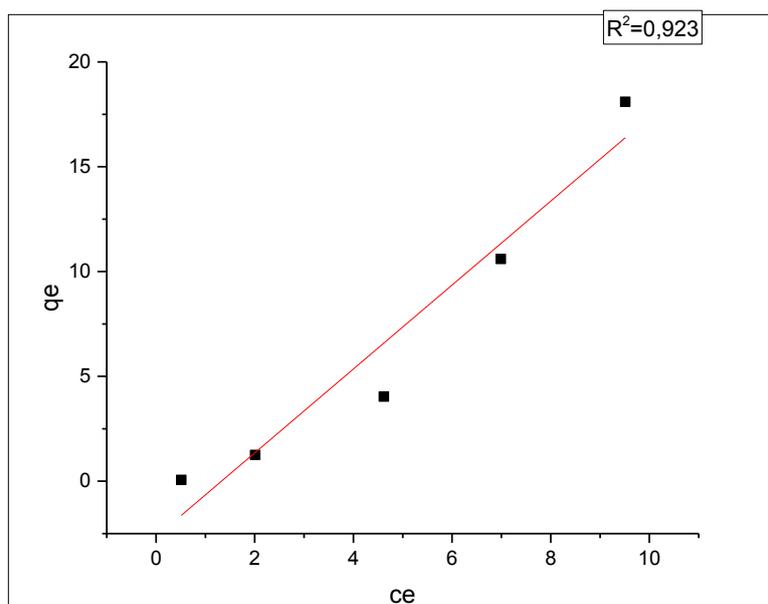


Figure V.28 : Isotherme d'adsorption de colorant par argile thiosulfate chitosane

Les données d'adsorption obtenues à partir de l'isotherme figure, sont analysées par deux modèles couramment utilisés dans la littérature, Freundlich et Langmuir,

V.8.3.1 Linéarisation par le modèle de Langmuir et Freundlich ;

a) Modèle de Freundlich :

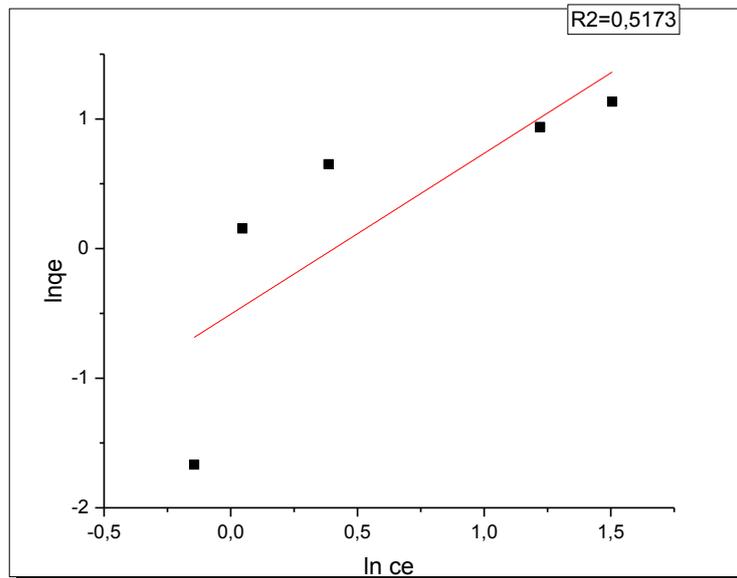


Figure V.29 : Transformée linéaire des isothermes de Freundlich pour argile chitosane

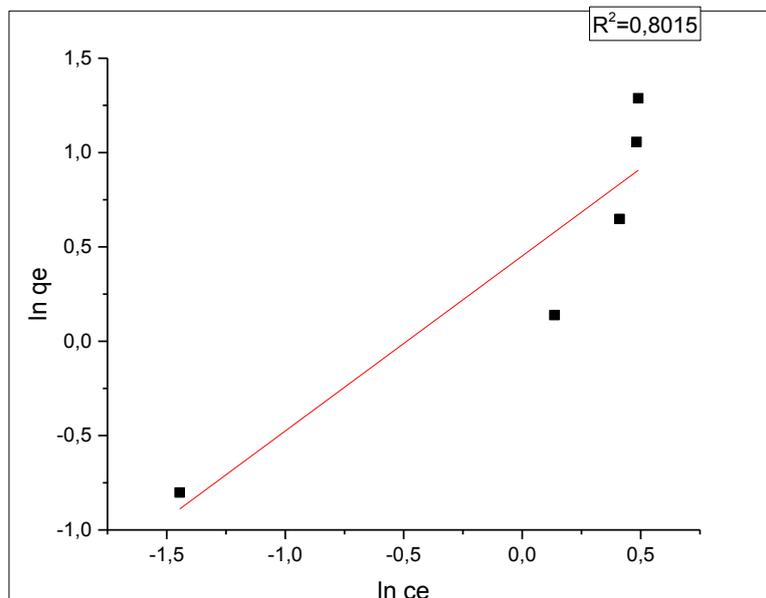


Figure V.30 : Transformée linéaire des isothermes de Freundlich pour argile sodé chitosane

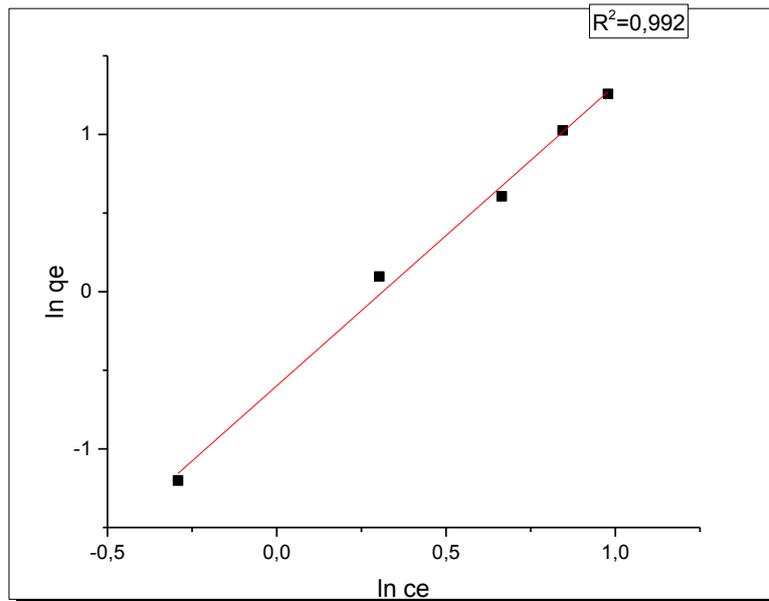


Figure V.31 : Transformée linéaire des isotherme de Freundlich pour argile thiosulfate chitosane

b) Modèle de Langmuir :

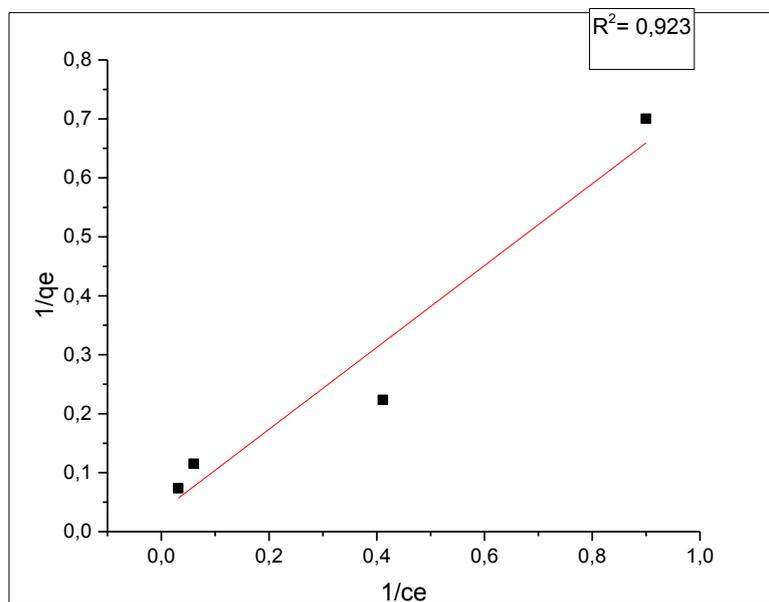


Figure V.32 : Ajustement à la loi de Langmuir argile chitosane

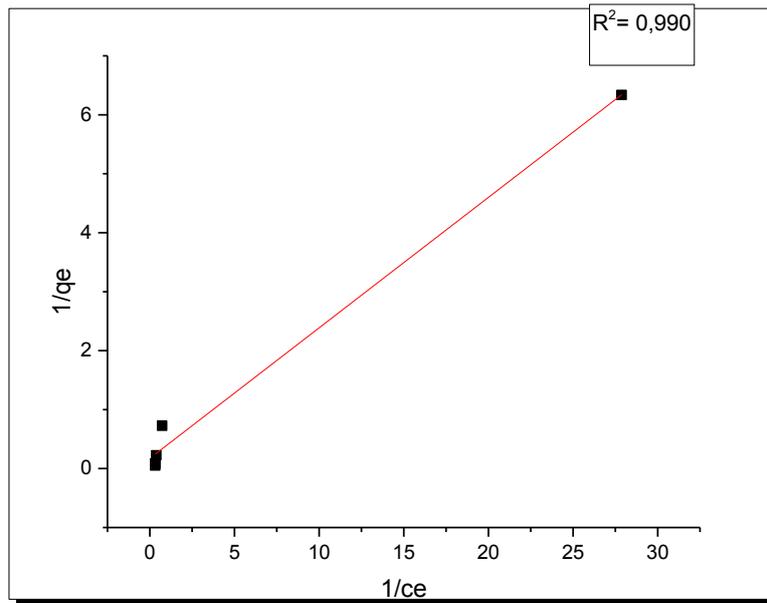


Figure V.33 ; Ajustement à la loi de Langmuir argile sodé chitosane

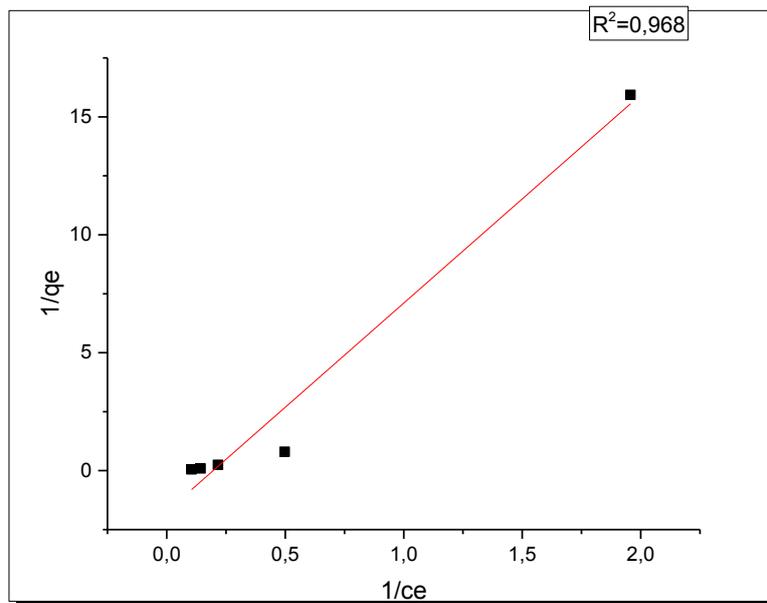


Figure V.34 : Ajustement à la loi de Langmuir argile thiosulfate chitosane.

Tableau 7 : Constante des Langmuir et Freundlich

	Langmuir			Freundlich		
	Q	K _L (L/g)	R ²	N	K _f (L/g)	R ²
A.CHI	28.69	0.05	0.922	0.806	0.602	0.517
A.S.CHI	5.77	0.78	0.990	1.08	1.571	0.801
A.T.CHI	-0.578	-0.195	0.968	0.549	0.522	0.992

Les résultats sont représentés sur les figures précédentes et le tableau 7. En se basant sur les valeurs du coefficient de corrélation empiriques R², on remarque que le modèle de Langmuir donne de bons résultats pour A.CH et A.S.CH, celui de Freundlich pour A.T.CH. Les capacités d'adsorption maximales calculées par le modèle de Langmuir concordent parfaitement avec la capacité réelle du matériau adsorbant.

V.8.5 Thermodynamique :

Calcul des paramètres thermodynamique

Les données expérimentales obtenues à différentes températures sont utilisées pour déterminer les paramètres thermodynamiques tels que la variation de l'enthalpie libre (ΔG°), le changement d'enthalpie (ΔH°) et la variation d'entropie (ΔS°). Ces paramètres sont liés au coefficient de distribution (K_d) du corps dissous dans la phase liquide par le biais de l'expression de l'enthalpie libre standard :

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

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

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

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

Où : ΔG° est la variation d'énergie libre standard (kJ.mol⁻¹), **R** est la constante des gaz parfaits 8,314 J/mol K et **T** la température absolue (K).

Le tracé du $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, Figure permet de déduire les valeurs de ΔH° et ΔS° à partir de la pente et de l'intersection avec l'axe des ordonnées.

Les paramètres thermodynamiques, ΔH° , ΔS° , et ΔG° sont présentés sur le tableau IV.9.

Tableau 8 : Grandeurs thermodynamiques d'adsorption de bleu brillant sur les trois matériaux (argile-chitosane, argile sodé-chitosane et argile -thiosulfate-chitosane)

Materiaux	ΔH° kJ mol ⁻¹	ΔS° J mol ⁻¹ K ⁻¹	ΔG° kJ mol ⁻¹				$T\Delta S^\circ$ kJ mol ⁻¹			
			275	283	318	338	275	283	318	338
A.CHI	-0.11	1.60	-0.55	-0.56	-0.61	-0.65	0.44	0.45	0.50	0.54
A.S.CHI	-28.58	-77.86	-7.17	-6.55	-3.82	-2.27	-21.4	-21.6	-24.7	-26.3
A.T.CHI	-16.05	58.75	-32.20	-32.67	-34.73	35.90	16.15	16.62	18.68	19.85

Les valeurs des paramètres thermodynamiques sont regroupées. Les valeurs de ΔH° négative indiquent l'adsorption est exothermique ce qui est en accord avec la théorie. La variation de l'enthalpie libre ΔG° étant aussi négative ce confirme la spontanéité de l'adsorption. Pour les trois cas. Quand la valeur de l'entropie est positive dans le cas de l'argile chitosane et l'argile thiosulfate chitosane et négative dans le cas de l'argile sodé chitosane.

Références Bibliographique :

[1] Mokhtari F. Synthèse et caractérisations d'argiles pontées à l'aluminium et au titane, Thèse de Magistère. Université D'Oran .Es-senia(1991).

[2] Solomons G., Fryhle C. chimie organique; 7^{ème} édition, p 66, (2000).

[3]] Naili S. Thèse de magister. Université des sciences et de la technologie d'Oran , Mohammed Boudiaf (2013)

[4] Chen X., Yang H., Gu Z., Shao Z. Preparation and characterization of HY zeolite-filled chitosan membranes for pervaporation separation. J. Appl. Polym. Sci., 79, p (1144-1149).(2001).

[5] Urbanczyk G.W., Lipp-Symonowicz B.J. ApplPolymSci , p 51, 2191 ,(1994

Conclusion Générale

Conclusion générale

Cette présente étude avait pour objectif principal l'application de l'argile modifiée avec le chitosane, le chlorure de sodium et le thiosulfate dans l'adsorption d'un colorant anionique nommé le bleu brillant susceptibles d'être présents dans les eaux rejetées par les industries. Elle nous a permis d'une part, de dégager quelques conclusions quant à l'interaction du chitosane au sein de l'argile, et d'autre part de mettre en évidence les processus probables d'adsorption du colorant anionique, sur nos matériaux, Certains points importants ont été dégagés au terme de cette étude.

L'intercalation de l'argile par le chitosane a été confirmée par différentes techniques d'analyse, à savoir la DRX, l'analyse chimique par fluorescence X et l'infra rouge.

Par suite au changement de l'espace interfoliaire et l'apparition des bandes caractéristique de la chitosane dans l'argile.

L'étude de l'adsorption de le bleu brillant sur nos matériaux nous a permis d'identifier les facteurs externes influençant ce phénomène. Ainsi, nous avons pu constater que l'élimination du colorant par les trois matériaux (argile chitosane-argile sodé chitosane - argile thiosulfate chitosane) est meilleure aux pH acide (pH=2.04-3.5). De plus, nous avons pu déterminer le temps d'agitation nécessaire pour atteindre l'équilibre qui est de 45 minutes.

- La concentration optimale du colorant est de 100 ppm dans le cas de l'argile chitosane thiosulfate et l'argile sodé chitosane ; et de 24.8 ppm dans le cas de l'argile chitosane.
- La masse optimale des matériaux est 0.15 g donne une meilleurs adsorption.
- Le modèle du pseudo second ordre est le mieux adapté aux données expérimentales.
- Les isothermes d'adsorption du système adsorbant-adsorbat sont décrites de manière satisfaisante par le modèle mathématique de Langmuir (avec un coefficient de régression linaires ($R^2=0.922-0.990$ proche de l'unité).

Sauf dans le cas de l'adsorption par l'argile thiosulfate chitosane le modèle Freundlich décrit mieux le phénomène d'adsorption ($R^2=0.992$).

D'autre part, l'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption est exothermique ($\Delta H < 0$) et spontanée ($\Delta G < 0$). Par ailleurs, l'examen des valeurs de l'enthalpie (< 40 kJ/mol) montre qu'il s'agit d'une physisorption. Les quantités adsorbées décroissent en fonction de la diminution de la température d'adsorption selon la séquence :

$Q_m(65^\circ\text{C}) < Q_m(45^\circ\text{C}) < Q_m(25^\circ\text{C}) < Q_m(10^\circ\text{C}) < Q_m(2^\circ\text{C})$

Est ceci a été remarque uniquement pour deux matériaux (argile chitosane et l'argile chitosane sode) .

Nous pensons que notre contribution est encourageante du fait qu'elle a mis en exergue la possibilité d'avoir des composites minéral-polymère par des protocoles simples et qui peuvent être efficacement utilisés dans la dépollution.

Cependant, les eaux usées présentent souvent un mélange complexe de colorants et surfactants avec des pH généralement variés. Une étude d'adsorption de plusieurs colorants donnera sans doute une approche plus réelle aux effluents industriels. De plus l'étude d'adsorption dans un système dynamique fera sûrement une suite logique de notre étude.

Résumé :

L'objectif de cette présente étude est d'évaluer la capacité de trois matériaux (A.CHI, A S CHI, A T CHI) Ces matériaux a subi par la suite une modification chimique à travers une intercalation par des chitosane, NaCl et thiosulfate de sodium. Le suivi de l'intercalation a été assuré par DRX et IR et analyse chimique par fluorescence X. Les argiles intercalées ont été considérés tels que le PH de la solution, le temps de contact, la concentration et la température .L'adsorption de bleu brillant par les argiles modifiées a abouti à des résultats très intéressants.

Les mots clés : Argile ,chitosane ,adsorption ,colorant

Abstract :

The objective of this study is to the adsorption capacity of three materials (A.CHI, A S CHI, A T CHI) These materials subsequently underwent a chemical modification through intercalation by sodium chitosane ,NaCl and thiosulfate .The intercalation tracking was provided by DRX and IR and chemical analysis by X fluorescence .Interspersed clays were used in the adsorption of bright blue from watery phase .Different parameters were considered such as the PH of the solution , contact time , concentration and temperature . The adsorption of bright blue by the modified clays resulted in very interesting results.

Keys words : clays. chitosane ,adsorption ,colorant

ملخص :

الهدف من هذه الدراسة هو تقييم قدرة الامتصاص للمواد الثلاثة التي خضعت لتعديل كيميائي من خلال الإقحام بواسطة الصوديوم و الكيتوزان و الثيوسلفات صوديوم تم تتبع التشابك من قبل الأشعة تحت الحمراء والتحليل الكيميائي من قبل الفلوريسونس اكس ، ثم استخدام الطين المعدل في امتزاز الملون الأزرق الساطع من المرحلة المائية ، و اعتبرت معلمات مختلفة مثل درجة الحموضة للمحلول ، ووقت التجربة والتركيز، ودرجة الحرارة ، ومن هذه التجربة نستخلص ان الطين المعالج بواسطة المواد المذكورة يمكن أن يكون بديلا جيدا لإمتصاص الملونات من الأوساط المائية .

الكلمات المفتاحية :

طين ،كيتوزان ،امتصاص ،ملون.