



جامعة بجاية
Tasdawit n'Bgayet
Université de Béjaïa

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abderrahmane Mira – Bejaia
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés
Laboratoire de Technologie des Matériaux et du Génie des Procédés

Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention d'un diplôme de Master
En Génie des Procédés
Option : Génie Chimique

Optimisation du procédé de modification de la bentonite sodique par le chitosane

Présenté par :

M^{elle} : ALILI FARIDA

M^f : BERKANE MOHAMED

Encadrée par :

M^{me} : IKHLEF .T

Soutenu devant le jury composé de :

M^{me} N. MALEK

M^{elle} S. HAMOUDI

M^{me} T. IKHLEF

U.A.M, Bejaia

U.A.M, Bejaia

U.A.M, Bejaia

Présidente

Examinatrice

rapporteuse

Remerciements

Dieu merci pour nous avoir donnée la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé.

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés (LTMGP) de l'Université A/Mira de Bejaia.

Au terme de ce travail nous tenons à remercier notre promotrice M^{me} Ikhléf pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail et pour ces conseils et pour la patience et leur grande disponibilité.

Nous remercions profondément les membres du jury qui nous ont fait l'honneur de juger ce travail.

Nous remercions également toute l'équipe du laboratoire de LTMGP.

Nous remercions tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin afin de réaliser ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A la lumière de ma vie, ma raison d'être : ma très chère mère qui m'a toujours encouragé, c'est grâce à elle que je suis aujourd'hui au stade final de mes études. Dieu le garde pour moi ;

A la mémoire de mon père que dieu puisse le garder dans son vaste Paradis ;

A mes très chers frères ;

A mes sœurs ;

A toute mes amis ;

A ma collègue Farida et toute sa famille ;

A tous ceux qui me sont chères ;

A toute la promotion Génie Chimique 2014.

Mohamed

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A la lumière de ma vie, ma raison d'être : ma très chère mère qui m'a toujours encouragé, c'est grâce à elle que je suis aujourd'hui au stade final de mes études. Dieu le garde pour moi.

A la mémoire de mon père que dieu puisse le garder dans son vaste Paradies.

A mes très chère frères : Farid et Ferhat.

A ma chère sœur Karima et son marie Yassin et a A/Raouf

A Razik,

A mes amis les plus chères : Nawel, Siba, Sonia, Mouna, Fouzia, Sissa et a Mohamed.

A mon collègue Mohamed et toute sa famille.

A tous ceux qui me sont chères.

A toute la promotion Génie Chimique 2014.

FARIDA

Liste des Tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau I.1. Composition chimique de la bentonite de Maghnia | 14 |
| Tableau II.1. Sources potentielles de chitine | 25 |
| Tableau IV.1. Données du modèle BET pour la bentonite sodique..... | 50 |
| Tableau IV.2. Principale bande de spectre infra-rouge de la bentonite sodique | 52 |
| Tableau IV.3. Principale bandes de spectre chitosane..... | 57 |
| Tableau IV.4. Les principales bandes DRX pour ($m_{\text{ben-Na}}= 3\text{g}$)..... | 59 |
| Tableau IV.5. Les principales bandes DRX pour ($m_{\text{ben-Na}}= 5\text{g}$)..... | 60 |
| Tableau IV.6. Les principales bandes DRX pour ($m_{\text{ben-Na}}= 8\text{g}$) | 61 |
| Tableau IV.7. Les principales bandes du DRX pour ($m_{\text{ben-Na}}= 10\text{g}$) | 62 |
| Tableau IV.8. Les principales bandes DRX pour Influence du temps d'agitation | 66 |
| Tableau IV.9. Les principales bandes DRX pour Influence du pH | 68 |

Liste des Figures

| | |
|--|----|
| Fig.I.1. Couche tétraédrique..... | 5 |
| Fig.I.2. Couche octaédrique..... | 6 |
| Fig.I.3. Schéma du feuillet 1/1 | 6 |
| Fig.I.4. Schéma du feuillet 2/1..... | 7 |
| Fig.I.5. Structure de la Kaolinite..... | 9 |
| Fig.I.6. Structure de la montmorillonite..... | 10 |
| Fig.I.7. Structure de l'illite..... | 11 |
| Fig.I.8. Schéma de la structure des minéraux argileux fibreux | 12 |
| Fig.I.9. Domaines industriels d'utilisation des bentonites..... | 16 |
| Fig.II.1. La structure moléculaire de la chitine | 25 |
| Fig.II.2. Fabrication de la chitine et de ses dérivés..... | 28 |
| Fig.II.3. Structure chimique du chitosane | 29 |
| Fig.II.4. Procédé de la fabrication de chitine et chitosane..... | 30 |
| Fig.III.1. Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon IUPAC..... | 42 |
| Fig.III.2. Classification des boucles d'hystérésis selon IUPAC..... | 43 |
| Fig.IV.1 : Détermination du pH_{PCN} pour la bentonite :($[KNO_3]=0.1M$; $m_A=3g/l$; $t=24h$). .. | 47 |
| Fig.IV.2. Variation de la charge de surface de la bentonite à différents pH de solution..... | 48 |
| Fig.IV.3. Isotherme d'adsorption –désorption de l'azote par la bentonite sodique..... | 48 |
| Fig.IV.4. Courbe BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote à 77.35K sur la bentonite sodique..... | 49 |
| Fig.IV.5. Spectre infra-rouge de la bentonite sodique..... | 51 |
| Fig.IV.6. Spectre DRX de la bentonite sodique..... | 54 |

| | |
|--|----|
| Fig.IV.7. Spectre DRX de chitosane..... | 55 |
| Fig.IV.8. Spectre Infrarouge de chitosane. | 56 |
| Fig.IV.9. Spectre DRX de la bentonite sodique et de la bentonite sodique modifiée ($m_{\text{bent-Na}} = 3\text{g}$) | 58 |
| Fig.IV.10. Spectre DRX de la bentonite sodique et de la bentonite sodique modifiée ($m_{\text{bent-Na}} = 5\text{g}$) | 60 |
| Fig.IV.11. Spectre DRX de la bentonite sodique et de la bentonite sodique modifiée ($m_{\text{bent-Na}} = 8\text{g}$) | 61 |
| Fig.IV.12. Spectre DRX de la bentonite sodique et de la bentonite sodique modifiée ($m_{\text{bent-Na}} = 10\text{g}$).. | 62 |
| Fig.IV.13. Spectre infrarouge de la bentonite, chitosane, échantillons (0%, 1%, 8%)..... | 63 |
| Fig.IV.14. Spectre infra-rouge de la bent-Na, chitosane, échantillons (0.2%, 0.4%, 0.8% en chitosane) | 64 |
| Fig.IV.15. Spectre infrarouge de la bentonite, chitosane, échantillon (0.6% en chitosane). | 65 |
| Fig.IV.16. Influence du temps d'agitation. | 66 |
| Fig.IV.17. Spectre infrarouge de la bentonite, chitosane, échantillons (2h, 3h, 4h, 5h et 6h d'agitation). | 67 |
| Fig.IV.18. Influence du pH..... | 68 |
| Fig. IV.19. Spectre infrarouge de la bentonite(a), chitosane(i), échantillons à pH (b : 2, c : 4, d : 5, e : 7, f : 10, g : 11, h : 12)..... | 69 |
| Fig.IV.20. Spectre infra-rouge de l'influence de température de séchage..... | 70 |
| Fig.IV.21. Spectre DRX de l'influence de température de séchage (b : 50°C, a : 100°C)..... | 71 |

Liste des abréviations

a : Constante caractéristique de la taille et de la forme de la macromolécule.

A : Absorbance (Sans unité).

Å : Angstrom.

ATD : Analyse Thermique Différentielle.

ATG : Analyse Thermogravimétrique.

ATSM: American Society for Testing Materials.

pH: Potentiel Hydrogène.

µm: Micromètre.

BET: Brunauer- Emmett-Teller.

C : Concentration (g/dl).

C : Constante caractéristique du système gaz- solide étudié.

DA : Degré d'acétylation.

DD : Degré de désacétylation.

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire.

DRX : La Diffraction à rayons X

E1 : Chaleur différentielle d'adsorption.

EL : La chaleur latente de liquéfaction de l'adsorbat.

Ig : Indice de gonflement.

IRTF : Spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier.

IUPAC: Union international de chimie pure et appliquée (en anglais : International Union of Pure and Applied Chemistry).

R² : Coefficient de corrélation.

K : La constante caractéristique d'un couple polymère-solvant à T donnée.

KDa : Kilo Dalton.

l : Longueur du capillaire ubbelhde (mm ou cm).

MDa: Mega Dalton.

MET : Microscopie Electronique à Transmission..

N : Nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

n : Ordre de réflexion.

λ : Longueur d'onde des rayons X.

η : Viscosité intrinsèque (poiseuille).

P/P₀: Pression relative.

P₀: Pression de vapeur saturation à la température de l'essai en mm Hg.

pH_{PCN} : pH de point de charge nulle.

PM: Poids moléculaire.

R : Rayon du capillaire ubbelohde (mm).

S_{BET} : Surface spécifique (m²/g).

T : La température absolue.

V_{ads} : Volume de vapeur adsorbé par 1g de solide sous une pression P.

V_M : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbat (l).

V_m: Volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat en cm³/g d'adsorbant

α : Pente de la droite transformer par BET.

β : Ordonnée à l'origine de la droite transformer par BET.

R : La constante des gaz parfait.

η_r : Viscosité relative

η_{red} : Viscosité réduite.

η_{sp} : La viscosité spécifique

θ : Angle d'incidence des Rayons X.

v : Volume de la solution (ml).

σ : Surface occupée par une molécule d'adsorbat à 77°K (m²).

Δp : Différence de pression hydrostatique entre les extrémités du capillaire.

Sommaire

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE

.....Erreur ! Signet non défini.1

Chapitre I : Généralité sur les argiles et argiles modifiées.

| | |
|--|----|
| I.1. Introduction | 4 |
| I.2. Les minéraux argileux | 4 |
| I.2.1. Les couches d'éléments..... | 4 |
| I.2.2. Les feuillets élémentaires | 6 |
| I.3. Origine des argiles | 7 |
| I.4. Classification des argiles | 7 |
| I.5. Familles des argiles | 8 |
| I.5.a. La kaolinite (1/1, d=7Å)..... | 8 |
| I.5.b. Les montmorillonites (1/1, d=10Å)..... | 9 |
| I.5.c. Les Illites (2/1, d=10Å) | 10 |
| I.5.d. Les argiles fibreuses | 11 |
| I.6. Les propriétés physico- chimiques des argiles | 12 |
| I.7. La Bentonite | 13 |
| I.7.1. Historique | 13 |
| I.7.2. Origine de la bentonite | 14 |
| I.7.3. Structure et composition..... | 15 |
| I.7.4. L'utilisation de la bentonite | 15 |
| I.7.5. Types de bentonites | 16 |
| I.7.5.1. Bentonites naturelles | 16 |
| I.7.5.2. Bentonites activées..... | 17 |
| I.7.6. Caractéristiques physiques des montmorillonites | 17 |

| | |
|---|----|
| I.7.6.1. La capacité d'échange cationique | 17 |
| I.7.6.2. La surface spécifique..... | 17 |
| I.7.6.3. La densité de charge spécifique | 18 |
| I.7.6.4. Indice de gonflement libre..... | 18 |
| I.7.6.5. Le pH..... | 18 |
| I.8. Les argiles modifiées..... | 18 |
| I.8.1. Généralités..... | 18 |
| I.8.1.1. Famille des Complexes Organo-Argileux..... | 19 |
| I.8.1.2. Famille des Complexes Inorgano-Argileux | 19 |
| I.8.1.3. Famille des Complexes Inorgano-Argileux | 19 |
| I.8.2. Argiles modifiées par différents polymères inorganiques..... | 20 |
| I.8.3. Modification des argiles par des polymères organiques | 21 |
| I.8.3.1. Mode d'obtention des argiles modifiées | 21 |
| I.8.3.2. Facteurs influençant la modification des argiles | 21 |

Chapitre II : Généralité sur Chitine et chitosane

| | |
|---|----|
| II.1. Historique..... | 24 |
| II.2. La chitine | 24 |
| II.2.1. Les propriétés de la chitine | 25 |
| II.2.1.1. Les propriétés biologiques | 25 |
| II.2.1.2. Les propriétés physico-chimique | 26 |
| II.2.2. Les dérivés de la chitine | 27 |
| II.3. Le chitosane | 28 |
| II.4. Procédé d'obtention du chitosane | 29 |
| II.4.1. La déminéralisation..... | 29 |
| II.4.2. La déprotéinisation..... | 30 |
| II.4.3. Le blanchiment..... | 31 |
| II.5. Caractéristique du chitosane | 31 |
| II.6. Domaines d'application | 32 |

Chapitre III : Matériels et méthodes

| | |
|--|----|
| III.1. Introduction | 35 |
| III.2. Les réactifs | 35 |
| III.3. Mode opératoire | 35 |
| III.4. Caractérisation du chitosane | 36 |
| III.4.1. Détermination de la masse moléculaire du chitosane par la méthode viscosimétrique | 36 |
| III.4.2. Détermination de degré de désacétylation (DD) par infrarouge..... | 37 |
| III.5. Caractérisation de la bentonite sodique | 37 |
| III.5.1. Détermination du taux de gonflement libre | 37 |
| III.5.2. Détermination de pH | 37 |
| III.5.3. Détermination du pH de point de charge nulle (pH_{PCN}) | 38 |
| III.5.4. Détermination de la surface spécifique et du volume poreux | 38 |
| III.6. Méthode d'analyse..... | 38 |
| III.6.1. Spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF)..... | 38 |
| III.6.2. La Diffraction à rayons X (DRX)..... | 38 |
| III.6.3. Braunauer Emmett et Teller (BET) | 39 |
| III.6.3.1. Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude de la texture des matériaux..... | 43 |
| a. Détermination de la surface spécifique | 43 |
| b. Détermination du volume poreux total | 44 |
| III.7. Caractérisation des argiles modifiée..... | 45 |

Chapitre IV : Résultats et discussions

| | |
|---|----|
| IV.1. Caractérisation de la bentonite | 47 |
| IV.1.1. Détermination du pH de point de charge nulle (pH_{PCN}) de la bentonite | 47 |
| IV.1.2. Indice de gonflement | 48 |
| IV.1.3. Variation de pH | 48 |
| IV.1.4. Détermination de la surface spécifique et de volume poreux | 48 |

| | |
|--|----|
| 1. Détermination de la surface spécifique | 49 |
| 2. Détermination de volume poreux | 51 |
| IV.2. Caractérisation de la bentonite sodique par infra-rouge | 54 |
| IV.3. Caractérisation de la bentonite sodique par la DRX | 54 |
| IV.4. Caractérisation du chitosane | 54 |
| IV.4.1. Détermination de la masse moléculaire du chitosane par viscosimètre | 54 |
| IV.4.2. Détermination du degré de désacétylation du chitosane par spectrométrie infra-rouge (FTIR) | 54 |
| IV.5. Caractérisation de chitosane par la DRX | 55 |
| IV.6. Caractérisation de chitosane par infra-rouge..... | 55 |
| IV.7. Elaboration des matériaux polymère argile | 57 |
| IV.7.1. Influence de la masse de la bentonite sodique en fonction de la concentration de chitosane | 58 |
| IV.7.1.1. Analyse par DRX des matériaux obtenus..... | 58 |
| IV.7.1.1.1. Analyse par DRX des matériaux obtenus avec 3g de bentonite sodique | 58 |
| IV.7.1.1.2. Analyse par DRX des matériaux obtenus avec 5g de bentonite sodique | 59 |
| IV.7.1.1.3. Analyse par DRX des matériaux obtenus avec 8g de bentonite sodique | 60 |
| IV.7.1.1.4. Analyse par DRX des matériaux obtenus avec 10g de bentonite sodique | 62 |
| IV.7.1.2. Analyse des matériaux obtenus par infra-rouge | 63 |
| IV.7.1.2.1. Analyse par IR des matériaux obtenus avec 5g de bentonite sodique..... | 63 |
| IV.7.1.2.2. Analyse par IR des matériaux obtenus avec 8g de bentonite sodique..... | 64 |
| IV.7.1.2.3. Analyse par IR des matériaux obtenus avec 10g de bentonite sodique..... | 65 |
| IV.7.2. Influence du temps d'agitation | 65 |
| IV.7.2.1. Analyse par DRX | 66 |
| IV.7.2.2. Analyse par infra-rouge..... | 67 |
| IV.7.3. Influence de pH | 67 |
| IV.7.3.1. Analyse par la DRX | 68 |
| IV.7.3.2. Analyse par infra-rouge | 69 |
| IV.7.4. Influence de la température de séchage..... | 69 |
| IV.7.4.1. Analyse par infrarouge | 70 |
| IV.7. Caractérisation des argiles modifiée..... | 71 |
| IV.7. Conclusion générale | 72 |

La problématique de l'environnement fait désormais partie intégrante des stratégies de développement conçues et mises en œuvre dans chaque pays au niveau national et internationale.

Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique.

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeure. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent.

Plusieurs techniques ont été employées pour le traitement des effluents industriels. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination.

Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. Cela limite son utilisation, notamment dans les pays en voie de développement. Les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux tel que l'argile et le chitosane. Ce dernier est le biopolymère le plus attractif économiquement dans le traitement de l'eau usée, grâce à ses propriétés intrinsèques, son abondance, ainsi que ses propriétés biodégradables et biodésorbables, deux propriétés primordiales à notre époque où la protection de l'environnement joue un rôle important.

Cependant, afin de rendre le chitosane capable de rivaliser avec les polymères traditionnellement utilisés (le polyéthylène et le polypropylène), il est encore nécessaire d'améliorer certaines de ces propriétés à savoir :

Sa stabilité thermique, propriétés mécaniques, propriétés barrière,...etc. Et dans ce sens, plusieurs études ont été menées, et ont abouti essentiellement à l'association du chitosane avec différentes argiles ; donnant ainsi naissance à de nouveaux biomatériaux connus sous le nom d'argiles pontées ou d'argiles modifiées.

Ces argiles pontées représentent des propriétés très intéressantes notamment dans le domaine de traitement des eaux.

La modification des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes ou de chaîne de polymères, dans le but d'obtenir des matériaux microporeux à structure rigide avec un grand espacement interfoliaire.

C'est dans ce contexte que se situe le présent travail, dont le but est de mettre au point une phase chitosane/argile tout en optimisant les paramètres pouvant influencer l'intercalation du polymère entre les feuillets de l'argile étudiée.

L'argile en question est la bentonite sodique de Maghnia.

Le travail est composé de quatre chapitres :

-Le premier chapitre est une synthèse bibliographique sur les argiles en générale, les argiles pontées et les différentes méthodes utilisées pour leur obtention.

On parlera aussi dans ce chapitre, de la bentonite, de ses propriétés et de son utilisation.

-Le deuxième chapitre portera sur la présentation de la chitine, des différentes méthodes de transformation de celle-ci en chitosane, des caractéristiques et des différents domaines d'utilisation du chitosane

-Dans le troisième chapitre, sera présenté le matériel et les réactifs utilisés, les différents protocoles expérimentaux suivis et les différentes méthodes d'analyses utilisées.

-Le quatrième chapitre est consacré à la présentation et à l'interprétation des résultats expérimentaux concernant la mise au point de la phase chitosane/Bent-Na, et l'optimisation de certaines paramètres. A savoir, le temps d'agitation, le pH et la température de séchage.

Et enfin, nous terminons le travail par une conclusion générale résumant l'ensemble de données expérimentales obtenues.

I.1. Introduction :

Le terme « argiles » désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte et dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieure à deux micromètres ($<2\mu\text{m}$) [1].

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations inter-foliaires [2,3].

Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [4,5].

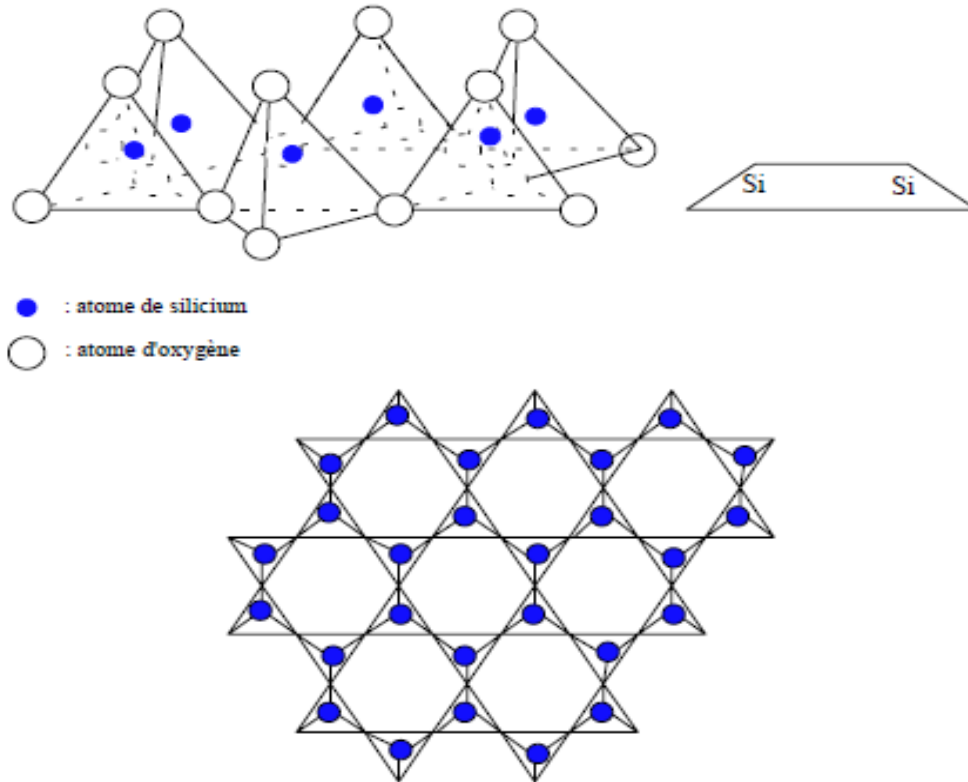
I.2. Les minéraux argileux :

Les minéraux argileux sont des substances cristallines qui tirent leur origine d'itération chimique de certains minéraux composant la roche. Sur le plan chimique, ce sont des phyllosilicates d'aluminium dont les feuillets sont constitués de couches d'octaèdres d'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_6$) et de couches de tétraèdres de tétraoxyde de silicium (SiO_4) reliées par les atomes O et OH mis en commun. La distance inter-réticulaire d sépare 2 feuillets successifs. Les substitutions d'atomes sont fréquentes dans les feuillets. Tous les minéraux argileux sont de très petits cristaux colloïdaux. L'édifice cristallin peut être désorganisé (la cristallinité est moins bonne). D'autre part, il y'a des déséquilibres au niveau des charges ; ce déséquilibre est compensé par adsorption de cation dans l'espace inter-foliaire (capacité d'échange des argiles). D'après la structure du feuillet, on distingue principalement deux types : les argiles 1/1 (1 couche tétraédrique+1 couche octaédrique) et les argiles 2/1 (2 couches tétraédrique pour 1 couche octaédrique) [6].

I.2.1. Les couches d'éléments :

Les couches d'éléments sont composées de tétraèdres (**Fig.I.1**) ou d'octaèdres (**Fig.I.2**).

La couche tétraédrique est composée de tétraèdres Si^{4+} entourés de quatre anions O^{-2} aux sommets (**Fig.I.1**) [7].



F'

Fig.I.1. Couche tétraédrique SiO_4 .

La couche octaédrique est constituée d' Al^{3+} généralement, entourés de six hydroxyles OH^- (**Fig.I.2**).

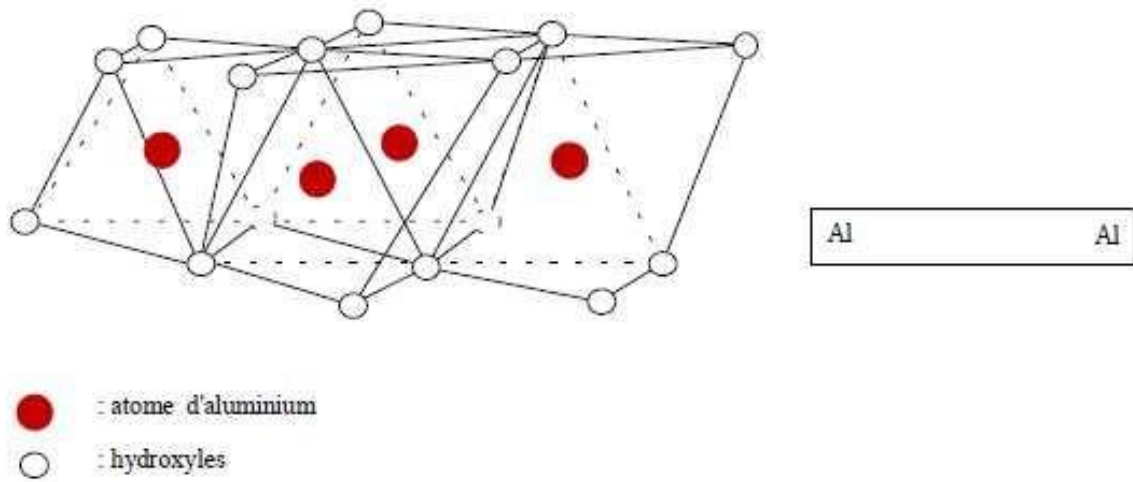


Fig.I.2. Couche octaédrique $\text{Al}(\text{OH})_6$.

I.2.2. Les feuillets élémentaires :

Les minéraux argileux sont classés en deux familles [8] :

- Les feuillets 1/1 formés d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (**Fig.I.3**) (Kaolinite).

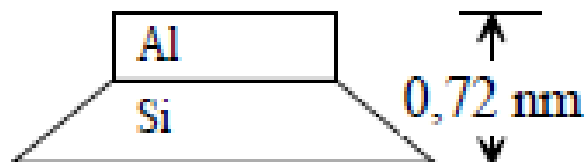


Fig.I.3. Schéma du feuillet 1/1.

- Les feuillets 2/1 formés d'une couche octaédrique entourée de deux couches tétraédriques (**Fig.I.4**). Comme les illites, smectites, interstratifiés, chlorite.

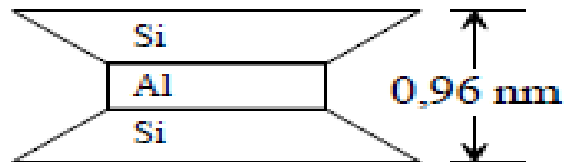


Fig.I.4. Schéma du feuillet 2/1.

Les liaisons entre les couches composant les feuillets sont très rigides.

I.3. Origine des argiles :

La formation des argiles est inscrite dans le cycle géologique de notre planète qui est composée essentiellement de roches silicatées. Les argiles sont issues de l'altération des granites, gneiss, et laves océaniques ou continentales et cela sous l'action des intempéries. Ces dernières sont transportées dans les bassins sédimentaires ou elles se déposent, avec ou sans transformation. Enfin, si les sédiments s'enfuissent vers les zones profondes où la pression et la température s'élèvent, les argiles se recristallisent en illites et chlorites par diagenèse, et ensuite en mica, feldspath et silicates de profondeur. C'est la complexité de l'histoire géologique des phyllo-silicates qui en fait la grande diversité de leurs compositions chimiques, minéralogiques, morphologies et de leurs caractéristiques physico-chimiques. Cette diversité est aussi la source de leurs multiples applications [9].

I.4. Classification des argiles :

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [10].

❖ 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.

❖ 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 10Å.

❖ Minéraux à 14Å :

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets T : O : T et de couches octaédriques inter-foliaires. Son épaisseur est d'environ 14Å.

❖ Minéraux Inter- stratifiés :

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

I.5. Familles des argiles :

L'épaisseur et les propriétés physiques des feuillets permettent de distinguer les diverses familles d'argiles caractérisées par des propriétés différentes. On distingue quatre grandes familles :

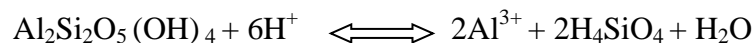
I.5.a. La Kaolinite (1/1, d=7Å):

De formule de base : $2\text{SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la plus pauvre en silice à deux couches ; dans le feuillet élémentaire, une couche de $\text{Al}(\text{OH})_6$ octaédrique disposée au-dessus de chaque couche de SiO_4 tétraédrique. Cela signifie que les kaolinites présentent une teneur élevée en alumine (Al_2O_3) qui peut atteindre 35 à 38% dans le cas d'argile réfractaire de bonne qualité.

Les feuillets sont à peu près fixes Les unes par rapport aux autres et ne peuvent fixer ni eau ni cation dans leur intervalles ; les possibilités de gonflement, le pouvoir absorbant des bases sont donc réduits. Les kaolinites sont donc très résistantes à la chaleur.

Pas de substitution dans les couches, le feuillet est neutre. La kaolinite se forme dans les sols bien drainés, par pH acide, surtout en climat subtropical et tropical. Ces cristaux sont souvent grands (jusqu' à 15 μm).

L'équilibre de dissolution de la kaolinite en milieu aqueux acide qui libère de l'aluminium sous forme Al^{3+} est comme suit :



La kaolinite est de couleur blanc neige, grasse au toucher, savonneuse et plastique [6].

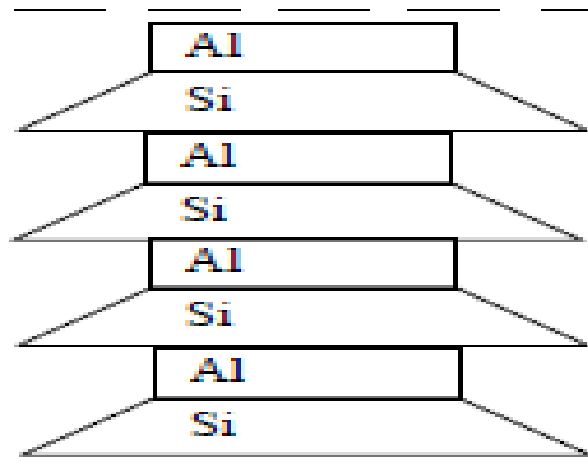


Fig.I.5. Structure de la Kaolinite.

I.5.b. Les montmorillonites (2/1, $d=10\text{\AA}$) :

Ce sont des phyllo-silicates de formule de base : $4\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, plus riche en silice que la kaolinite ; l'adsorption d'eau et la fixation de cations sont donc très marquées. La montmorillonite fait partie des smectites, correspondant à un feuillet à 3 couches : tétraédrique-octaédrique-tétraédrique (2 :1) d'épaisseur 10\AA avec des substitutions au sein de la couche octaédrique ou 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 [11].

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.

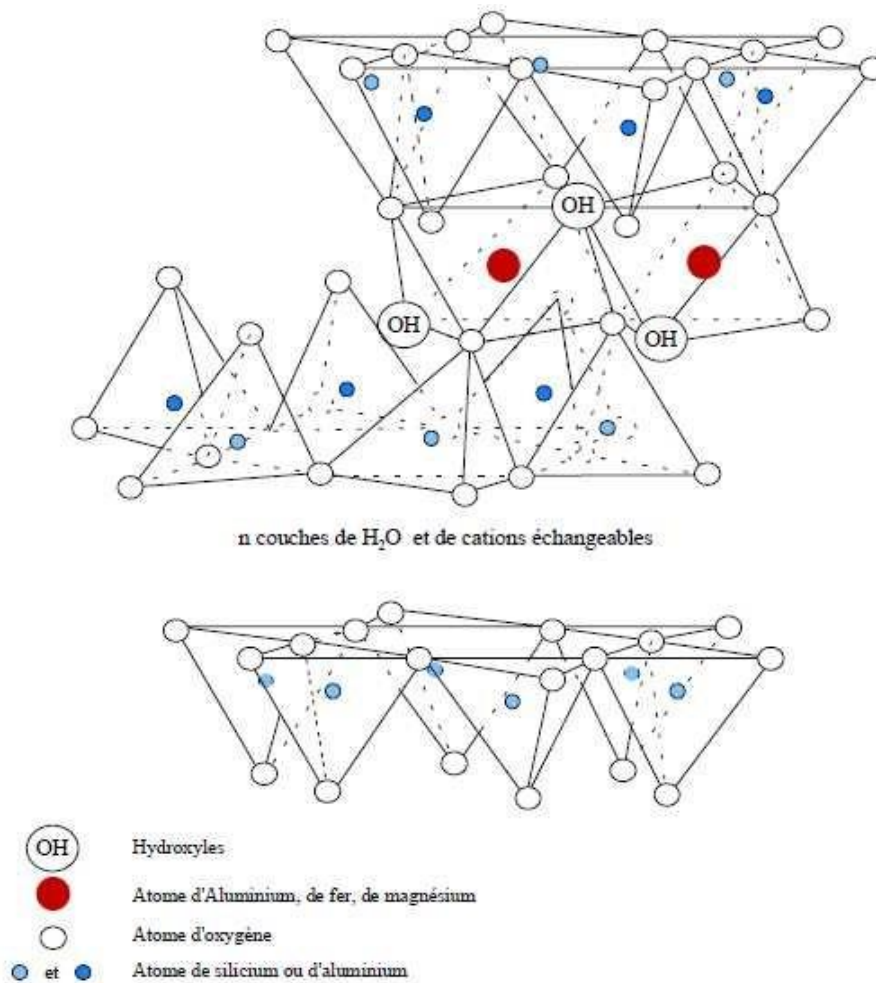


Fig.I.6. Structure de la montmorillonite.

I.5.c. Les Illites (2/1, $d=10\text{\AA}$) :

Les illites sont des silicates micacés à 3 couches ; au-dessus et en dessous de chaque couche d' $\text{Al}(\text{OH})_6$ octaédrique se trouve une couche de SiO_4 tétraédrique.

Ce groupe comprend plusieurs types d'argiles, également riche en silice, et ses propriétés sont intermédiaires entre celles des deux familles précédentes.

Elle se présente sous forme d'association d'une couche octaédrique (alumineuse) et deux couches tétraédrique (siliceuses). Mais il peut y avoir des substitutions (remplacement de Si par Al). Des cations (K^+) sont adsorbés dans l'espace inter foliaire afin de compenser le déséquilibre des charges. C'est le minérale ubiquiste par excellence. Sa structure est proche de la muscovite (plus d'eau, moins de K^+) [6].

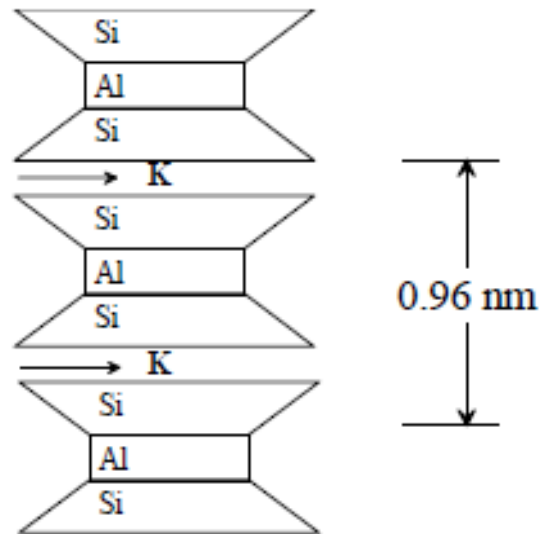


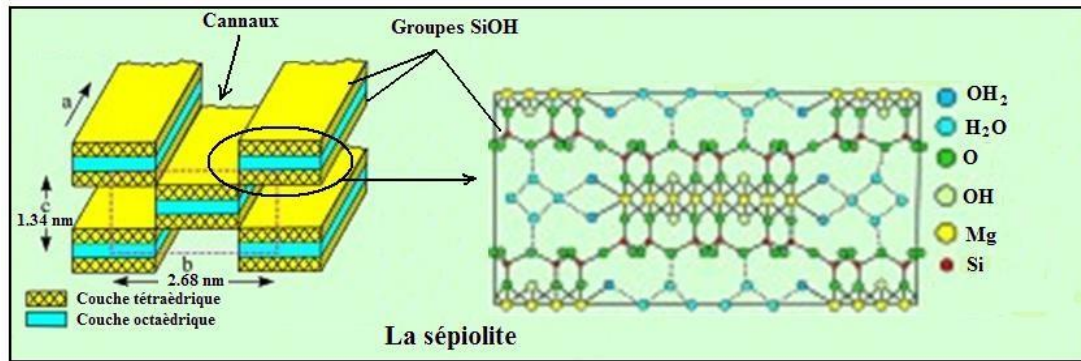
Fig.I.7. Structure de l'Illite.

I.5.d. Les argiles fibreuses :

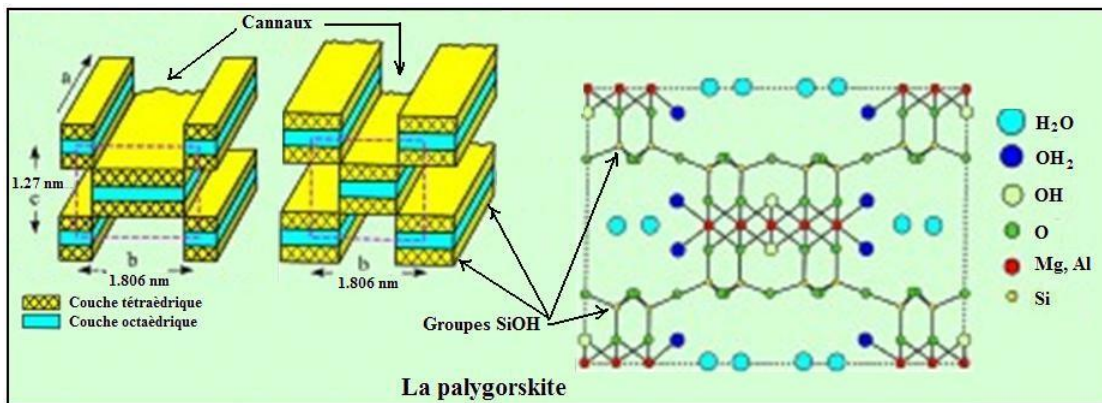
La structure des minéraux fibreux se présente sous la forme dite en pseudo-feuillet ou en briques creuses (**Fig.I.8**). Leur faciès fibreux résulte d'une discontinuité du feuillet selon l'axe b. Ce pseudo-feuillet est constitué de plans continus d'oxygène. Dans ces plans, les oxygènes sont aux sommets d'un hexagone plus ou moins régulier. Entre deux plans continus d'oxygène, on trouve deux plans discontinus formés d'oxygène et d'hydroxyle. L'empilement des deux plans discontinus forme des octaèdres enchevêtrés créant ainsi un ruban. Cette rupture donne naissance à des lacunes qui forment des canaux structuraux entre les rubans. Les oxygènes du plan continu forment la base du tétraèdre dont la pointe est constituée par un oxygène du ruban. Au niveau de la transition entre deux rubans voisins, on assiste à une inversion de l'orientation des tétraèdres SiO_4 . La largeur de ces rubans est caractéristique de chaque minérale de cette famille. On distingue deux types de minéraux argileux fibreux :

- la sépiolite (appelée aussi attapulgite) dans laquelle l'empilement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à cinq octaèdres (**Fig.I.8.a**). Les particules ont la forme d'aiguilles rigides.

- la palygorskite au sein de laquelle l'empilement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à huit octaèdres (**Fig.I.8.b**). Les particules ont la forme de fibres flexibles [12,13].



a)



b)

Fig.I.8. Schéma de la structure des minéraux argileux fibreux : a) sépiolite et b) palygorskite. Sur ce schéma on voit bien des rubans formés de pseudo-feuillets 2:1 (ou TOT) de deux couches tétraédriques (T) prenant en sandwich une couche octaédrique (O). Les rubans sont connectés par les oxygènes apicaux des couches tétraédriques.

I.6. Les propriétés physico- chimiques des argiles :

Les roches argileuses ont les propriétés physiques suivantes :

- Elles sont fragiles, elles cassent et se raient facilement.
- Elles sont colorées, leur couleur varie selon les minéraux dont elles sont constituées.
- Elles sont transformables, on peut les cuire pour obtenir des céramiques.
- Elles sont miscibles à l'eau, elles ne se dissolvent pas mais gonflent pour former une pâte.

Les argiles se différencient par leurs propriétés absorbantes et adsorbantes.

Les argiles à structure fibreuses ont un pouvoir absorbant élevé. Elles peuvent absorber jusqu'à 40% de leur poids en liquide. Elles ont donc des vertus nettoyantes qui leur permettent d'absorber les impuretés ou d'éliminer les mauvaises odeurs.

Les argiles à structure en feuillets ont un pouvoir adsorbant élevé (ce qui ne les dispense pas dans certains cas d'un pouvoir absorbant efficace). Elles ont un intérêt important pour traiter les problèmes intestinaux. Grâce à ce pouvoir d'adsorption, elles désintoxiquent en captant les virus, les bactéries et les pesticides et autres molécules indésirables [11].

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules.

Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surface des particules sont neutralisées par des ions. Ce phénomène est réversible : les particules retrouvent l'état dispersé lorsque les ions sont éliminés par rinçage.

Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement. Elles constituent aussi une réserve d'eau. L'argile sèche développe une tension de succion importante pour l'eau qui peut s'opposer à celle des racines des plantes. Avec adjonction croissante d'eau, la tension de succion diminue, l'ensemble eau-argile devient plastique, puis visqueux et finalement les particules d'argile se dispersent dans l'eau en formant une solution colloïdale. L'argile imprégnée d'eau qui se dessèche se rétracte et se casse par des fentes de retrait [14].

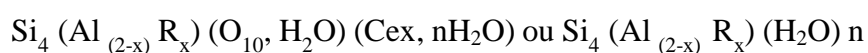
I.7. La Bentonite :

I.7.1. Historique :

La Bentonite fût découverte, en 1888 à Fort Benton, région de Roche-Greek dans le Wyoming (Etats Unis d'Amérique). Le nom de Bentonite lui fût donné par Knighit qui a publié déjà une étude très complète [15].

Son principal constituant est la montmorillonite, minérale dont le nom fût proposé en 1847 par Domour et Salvetat [16]. La bentonite est un minerai friable à grains fins contenant comme minéral prédominant, la montmorillonite (Plus de 82%), associée à d'autres minéraux argileux comme la Kaolinite, l'illite, la chlorite, en présence d'impuretés sous forme de quartz et de carbone [16].

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des Montmorillonites de formule brute :



Avec :

- $\text{R}_x = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ni}$
- Cex (cations échangeables) = Ca, Na, Mg.

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (caractère, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électropositifs,...).

Les caractéristiques physico-chimiques, le pouvoir clarifiant des bentonites d'origines diverses firent l'objet de nombreuses études [17].

I.7.2. Origine de la bentonite :

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constituées principalement de montmorillonite; 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 smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). La bentonite est une dénomination de la montmorillonite [6].

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 Boughrara) 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 [17].

La bentonite de Maghnia caractérisée par une surface spécifique de $80 \text{ m}^2/\text{g}$, un pH légèrement acide (6,2) et une composition diversifiée en oxydes avec la prédominance de SiO_2 et Al_2O_3 comme le montre le tableau suivant :

Tableau I.1. Composition chimique de la bentonite de Maghnia [18].

| Constituants | | % |
|--------------|-------------------------|------|
| 1 | SiO_2 | 69.4 |
| 2 | Al_2O_3 | 14.7 |
| 3 | Fe_2O_3 | 1.2 |
| 4 | CaO | 0.3 |
| 5 | MgO | 1.1 |
| 6 | Na_2O | 0.5 |
| 7 | K_2O | 0.8 |
| 8 | MnO_2 | 0.2 |
| 9 | As | 0.05 |

La bentonite de Maghnia est traitée avec l'acide Chloridrique à un taux d'activation de 10%.

Après 24 heures de contact entre l'argile et l'acide, la bentonite est lavée avec de l'eau distillé jusqu'à l'obtention d'un pH neutre, filtrée ensuite séché à l'étuve à 105 °C pendant 24 heures [19].

I.7.3. Structure et composition :

Sous sa forme brute naturelle, la bentonite est une roche tendre ayant à peu près la consistance du kaolin, c'est à dire friable, onctueuse au toucher, sa teinte est blanche, grise ou légèrement teinte de jaune. Elle provient de la dévitrification des couches volcaniques sous l'influence des eaux à réaction alcaline ou acide. En plus de la montmorillonite, cette terre peut contenir d'autres minéraux argileux (kaolinite, illite,...) ainsi que des impuretés sous forme de gypses, de carbonates,...etc. [7].

I.7.4. L'utilisation de la bentonite :

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,..., etc.) [7].

La **figure I.9**. Illustre les domaines industriels d'utilisation de la bentonite.

Chaque domaine d'application a ses propres exigences au niveau des capacités d'adsorption, des propriétés mécaniques (viscosité, seuil, thixotropie) et des critères minéralogiques (présence de minéraux non argileux, polymères, surfactants).

Les bentonites sont utilisées sous différentes formes de la poudre ou granulés (associé à un géotextile), jusqu'à la suspension plus ou moins traitée (fluides de forage). Leurs applications dans les domaines liés à l'agroalimentaire, la pharmacie et la cosmétique nécessitent une connaissance accrue de leurs minéralogies.

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation) [20].



Fig.I.9. Domaines industriels d'utilisation des bentonites [21].

I.7.5. Types de bentonites :

On distingue deux types de bentonites par rapport à leur pouvoir de rétention de molécules organiques, qui sont : [6]

- ❖ Bentonite naturelle.
- ❖ Bentonite activée.

I.7.5.1. Bentonites naturelles:

En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types de bentonites:

- ❖ Les bentonites sodiques, où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.
- ❖ Les bentonites calciques, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques.

Ces deux types de bentonites, éventuellement après un séchage à 80 -90 °C, sont simplement broyés avant leur commercialisation [6].

I.7.5.2. Bentonites activées :

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des bentonites calciques, ces dernières sont le plus souvent activées par du carbonate de sodium puis séchées et broyées; on obtient ainsi des bentonites calciques activées dont les propriétés sont égales ou supérieures à celles des bentonites sodiques. Les propriétés de ces bentonites ainsi activées ou permutées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent de l'activation et des taux de magnésium, calcium et sodium. Ces différents types de bentonites se présentent sous forme de poudre ou de granulés sphériques ou cylindriques. Elles ont des couleurs très variables allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres [6].

I.7.6. Caractéristiques physiques des montmorillonites :

Pour définir une argile de façon très précise, il faut bien définir leurs propriétés comme : la capacité d'échange cationique, la surface spécifique, la densité de charge spécifique, le gonflement, le rôle du cation compensateur et le pH ... [22].

I.7.6.1. La capacité d'échange cationique :

La capacité d'échange cationique (CEC) indique la capacité d'une argile à échanger des cations correspondants au nombre de cations monovalents, donc il est possible d'occuper les sites négatives de 100 grammes d'argile par les cations compensateurs. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents d'échange cationique pour 100 grammes d'argile (meq/100g). Comme il apparaît dans la plus part des publications.

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer la capacité d'échanges cationiques ; parmi celles-ci il y a une qui utilise le chlorure de cobaltihéxamine [23]. Cette méthode est basée sur une mesure de calorimétrie, elle est très claire et facile en présence de spectroscopie UV-visible pour mesurer la concentration de chlorure cobaltihéxamine avant et après l'addition de montmorillonite.

En générale, on introduit une quantité précise naturelle dans une solution contenant un excès de cations, puis on réalise une analyse élémentaire, et enfin on mesure l'évaluation de la quantité de cations échangés entre la montmorillonite et la solution par UV-VIS.

En générale, la capacité d'échange cationique de la montmorillonite oscille entre 70 et 120 meq/100 gramme de bentonite [22].

I.7.6.2. La surface spécifique :

La surface spécifique est égale au rapport des volumes sur la surface des phyllo-silicates ; pour cette raison les méthodes les plus utilisées qui déterminent la surface spécifique des phyllo-silicates qui sont basées sur l'introduction progressive d'un réactif dans

une suspension aqueuse jusqu'à sa saturation. Pareillement on mesure le volume qui est additionné jusqu'à la saturation du phyllo-silicate. La surface spécifique peut être déterminée essentiellement par 2 méthodes : celle utilisant le bleu de méthylène ou l'analyse BET [22].

I.7.6.3. La densité de charge spécifique :

Parmi les caractéristiques les plus intéressantes nous avons la densité de charge spécifique qui est égale au rapport entre la capacité d'échange cationique (CEC) et la surface spécifiques de la particule argileuse.

L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux. Cette augmentation entraîne l'attraction des ions, ce qui provoque une condensation de la double couche, donc une diminution de son épaisseur [22].

I.7.6.4. Indice de gonflement libre :

L'essai de gonflement libre est une procédure utilisée pour déterminer les caractéristiques générales de gonflement de la bentonite. Bien que ce test ne possède pas une corrélation proportionnelle avec les propriétés hydrauliques de la bentonite, un grand pouvoir de gonflement est considéré par beaucoup de chercheurs comme un bon indicateur sur la qualité de colmatage de la bentonite et peut donc être utilisé dans ce sens [24].

I.7.6.5. Le pH :

Le pH des suspensions de bentonite est un indicateur de la présence des cations échangeables. Le pH des bentonites sodiques varie entre 8,5 et 10,5 tandis que celui des bentonites calciques est inférieur à 8,5[24].

I.8. Les argiles modifiées :

I.8.1. Généralités :

Les premiers travaux sur la synthèse et les propriétés texturales des minéraux argileux modifiés inorganiques et similaires à celles des zéolites ont été réalisés par quelques laboratoires pionniers [25,26].

A cause de leur grande performance et surtout leurs stabilités thermiques et dans une dynamique de recherches scientifiques pluridisciplinaires, de nombreux laboratoires de recherches scientifiques de différents horizons et de différentes spécialités se sont intéressés aux argiles modifiées. De nouvelles équipes et laboratoires auront de nouvelles perspectives sur les différentes méthodes de préparation des argiles modifiées et surtout leur utilisation.

La modification des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros poly cations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux

microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement inter-foliaire.

De nombreux travaux sur les argiles modifiées rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation texturales.

Dans le domaine de l'adsorption et malgré leurs instabilités thermiques, les complexes organoargileux, hydrophobes et organophiles, ont été largement utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que des phénols, des pesticides, des colorants, ...

Quelques autres laboratoires ont développé une troisième catégorie de matrices adsorbantes désignées sous l'appellation "complexes organo-inorgano-argileux" ou argiles modifiées mixtes destinées essentiellement au traitement des eaux par adsorption.

Nous nous proposons de présenter en revue et pour chaque famille d'argiles modifiées, une synthèse bibliographique des différents travaux effectués dans ces domaines et publiés par ordre chronologique [27].

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

I.8.1.1. Famille des Complexes Organo-Argileux :

Les argiles modifiées par des composés organiques décrites initialement par Barrer [28] qui introduisit dans l'espace inter-foliaire des ions alkylammoniums et qui ont ensuite été développées par d'autres auteurs à partir du 1,4-diazobicyclo(2,2,2) octane [29]. Leur utilisation comme catalyseurs a été restreinte à des réactions effectuées à des températures inférieures à 300°C, au-delà de laquelle, les intercalaires organiques sont décomposées, conduisant à l'effondrement de la structure microporeuse.

I.8.1.2. Famille des Complexes Inorgano-Organo-Argileux :

Les argiles modifiées par des composés organométalliques, particulièrement intéressants en catalyse, ont été développées par Pinnavaia et al [30] selon une méthode qui consiste à immobiliser dans l'argile des espèces cationiques de type catalyseurs de Wilkinson telles que par exemple : $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$; $\text{Ir}(\text{CO})_{12}$; $\text{Cl}_2\text{Pd}^{\text{II}}\text{NC}_5\text{H}_4\text{CH}_2^+$ [31]. Ils conduisent à des activités et des sélectivités particulières dans les réactions d'hydrogénation et d'isomérisation.

I.8.1.3. Famille des Complexes Inorgano-Argileux :

Pour s'affranchir de l'inconvénient que représente la faible stabilité thermique des organo-argileux, l'idée fut de synthétiser des structures pseudo chlorites qui sont des argiles modifiées par des composés inorganiques. Ceci est le plus aisément réalisé à partir

d'hydroxydes de cations facilement hydroxylables tels que l'aluminium [32,33] et étendu ensuite au Zirconium [34], Titane [35], Fer [36], et Silicium [37], Gallium, Niobium, Vanadium et n'importe quel oxyde métallique en solution, qui forme une espèce polynucléaire par hydrolyse [26]. Ce type d'argile modifiée a été introduit par Brindley et Sempels en 1977 en utilisant une solution d'hydroxyde d'aluminium [38]. Lahav et al et Shabatai se sont intéressés à la modification des montmorillonites par l'insertion entre les feuillets des polycations [39,40].

Actuellement, il est connu que la nature du sel précurseur est primordiale dans la modification des argiles, et le traitement est obtenu généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature du métal choisi. Après calcination, à différentes températures, les polycations insérés se transforment en grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants, ce qui leurs confèrent une stabilité thermique élevée, et une surface microporeuse développée [41].

De leur côté, Lahav et al ont pu, grâce à l'analyse par DRX, confirmer l'intercalation des polycations d'aluminium avec des espacements basaux de l'ordre de 18 Å à température ambiante et qui se transforment en oxyde d'aluminium (Al_2O_3) après calcination à 500 °C [39].

I.8.2. Argiles modifiées par différents polymères inorganiques :

La préparation de ces argiles modifiées est basée surtout sur les propriétés de gonflement de ces matériaux. Ces argiles modifiées sont caractérisées par les espaces inter-feuillets et inter-piliers [42]. Selon leur habilité à échanger les ions, les argiles telles que les smectites se comportent comme de bons accepteurs et elles ont une bonne nature gonflante ce qui leurs confère l'aptitude de changer leurs ions compensateurs [43]. Le nombre d'ions échangeables par le minéral argileux détermine la quantité d'ion (polymère) pouvant être intercalé entre les feuillets de l'argile.

Les pores produits par le pontage dépendent de plusieurs facteurs. On peut citer la nature, la granulométrie et les propriétés physicochimiques de l'argile de départ (Surface spécifique, CEC, espace inter-foliaire, cation échangeable, ...). D'un autre côté, ils dépendent du type et des conditions du traitement. Les structures de ces argiles modifiées forment des galeries avec des dimensions dépendantes de la nature du polymère introduit et de la distance entre eux. La possibilité de combiner deux types de métaux de certains polycations a aussi permis de synthétiser de nombreux types d'argiles intercalées par des espèces polymériques mixtes: par intercalation d'un doublet d'oxydes métalliques : Al-Fe

[44], Al-Cu et Zr-Cu et Ti-Cu [45], Al-Si et Al-Mg [46], ou d'un triplé oxydes métalliques Al-Ce-X [47] avec :

X= Co, Ni, Zn, Mg.

Ce type d'intercalation conduit à des argiles modifiées avec des propriétés spécifiques selon l'objectif d'utilisation du matériau traité, tel qu'une augmentation de l'activité catalytique [48,49] ou une augmentation des propriétés d'adsorption, se présentant par différentes dimensions des pores [50]. Ces argiles modifiées sont parfois utilisées comme adsorbants sélectifs pour la séparation des gaz [51]. Elles permettent une approche rationnelle pour désigner une nouvelle famille de matériaux microporeux car avec le contrôle des conditions dans le processus de traitement, on peut systématiquement contrôler les dimensions et la distribution des pores formés entre les feuillets.

I.8.3. Modification des argiles par des polymères organiques :

Dans cette partie, on se réfère essentiellement aux résultats obtenus à partir de la modification des argiles par le polymère chitosane.

I.8.3.1. Mode d'obtention des argiles modifiées :

Les méthodes utilisées sont très variables :

- La méthode fréquemment utilisée est de rajouter des polymères préalablement formés (soit fraîchement hydrolysés) à une suspension d'argile (2 à 5 %). L'argile modifiée est alors obtenue par centrifugation et/ou dialyse suivi d'un séchage à l'air ou d'une lyophilisation.
- La méthode opposée consiste à rajouter l'argile à la solution de polymères [32].
- une dernière méthode consiste à sécher à l'air, sur une surface plate, une suspension d'argile de tailles de particules contrôlées, en présence du polymère cationique ce qui permet de synthétiser un film d'argile à pilier [52].

I.8.3.2. Facteurs influençant la modification des argiles :

Les facteurs influençant le pontage des argiles sont nombreux, nous les citons comme suit [27]:

- La nature du cation échangeable initial de l'argile joue un rôle certain, puisque la première étape du traitement est une intercalation par échange cationique. Souvent ce cation est le sodium, ce qui permet d'avoir une argile de départ bien dispersée où l'échange est plus facile à réaliser.
- La nature de l'argile elle-même est très importante, tant du point de vue minéralogique (composition des feuillets, origine de la charge, densité de la charge et sa distribution) que du point de vue textural (dimension et forme des feuillets et ses agrégats).

- La concentration initiale de l'argile dans l'eau joue sur la taille des agrégats. A des concentrations très faibles ($< 0.1\%$), il peut y avoir disparition complète des tactoïdes.
- L'anion utilisé comme source de polymère (nitrate, chlorures, sulfates,...) n'est pas innocent dans le mécanisme de la modification des argiles.
- Le rôle du pH qui est lié à la fois aux concentrations initiales.
- Le rôle de la température de traitement.
- Le temps et la température de maturation de l'argile dans la solution du polymère.
- Le rôle de la dialyse, qui semble mieux organiser les polymères dans l'espace interlamellaire.
- Le mode de séchage. La lyophilisation crée une porosité plus élevée (macroporosité) des argiles trioctaédriques [30].

II.1. Historique :

La chitine fut isolée des champignons et identifiée pour la première fois en 1811 par Braconnot. Il nomma la substance fugine. Notons que cette découverte précède l'identification de la cellulose d'environ une trentaine d'années. En 1823, Odier isole la même substance, mais celle la provient d'exosquelettes d'insectes ; il la nomme chitine du grec *XITCÛV*, signifiant : tunique, armure. Ce n'est que 36 ans plus tard, en 1859, que Rouget montre que la saponification de la chitine produit le chitosane. En 1878, Ledder hydrolyse la chitine pour produire de l'acide acétique et un sucre, la glucosamine [53]. Bien que la chitine et le chitosane aient été identifiés il y'a plus d'un siècle, ce n'est que depuis une trentaine d'années que l'intérêt pour la chitine et le chitosane s'est substantiellement accru avec l'apparition des premiers ouvrages exclusivement consacrés à ces substances [54,55] .

II.2. La chitine :

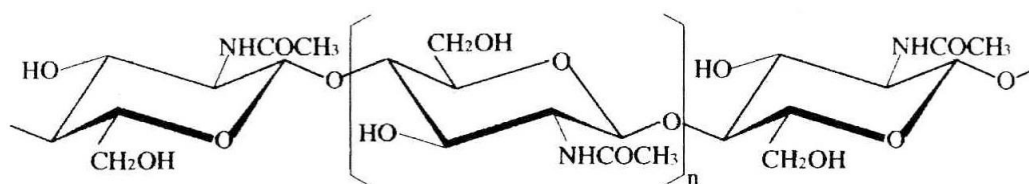
La chitine est, après la cellulose, le polysaccharide le plus répandu dans la nature. Dans le règne animal, la chitine est un élément structurel important des téguments de certains invertébrés ; elle n'existe que sous la forme de complexes avec des protéines et des minéraux. Elle est présente principalement dans les coquilles de mollusques, dans les cuticules des insectes et dans la carapace des crustacés. Il est à noter que la carapace des krills des mers du nord représente à elle seule une source potentielle de chitine. La chitine associée à des protéines contribue à la cohésion des différentes couches qui constituent la coquille des mollusques ou la carapace des arthropodes [56].

Dans le règne végétal, la chitine se trouve dans la paroi de la plupart des champignons et de certaines algues chlorophycées. En plus de son rôle dans le maintien de la rigidité de la cellule, elle contribue au contrôle de la pression osmotique. La chitine est présente aussi dans certaines levures et bactéries.

Bien que les sources potentielles de chitine soient très nombreuses (**Tableau II.1**), elle est essentiellement produite aujourd'hui à partir des carapaces de crevettes. Pendant longtemps, ces déchets n'étaient pas récupérés et étaient simplement rejetés à la mer après décorticage. La production de chitine permet de valoriser les déchets de l'industrie agroalimentaire en évitant qu'ils soient rejetés à la mer, ce qui engendre des problèmes de pollution car les carcasses des arthropodes (crustacés, céphalopodes....) sont très résistantes à la biodégradation [56,57]. Les carapaces de crustacés contiennent environ 30-40% de protéine, 30-50% de carbonate de calcium, et 20-30% de chitine par rapport au poids sec [58].

Tableau II.1. Sources potentielles de chitine [59].

| Sources de chitine | Teneur en chitine (%) |
|---|-----------------------|
| Bernacle (<i>Lepas anatifera</i>) | 7 |
| Crabe marbré (<i>Grapsus marmoratus</i>) | 10 |
| Crabe rouge (<i>Portunus puber</i>) | 10 |
| Crabe araignée (<i>Maia squinado</i>) | 16 |
| Homard (<i>Homarus vulgaris</i>) | 17 |
| Homard sauterelle (<i>Scyllarus arctus</i>) | 25 |
| Langouste (<i>Palinurus vulgaris</i>) | 32 |
| Ecrevisse (<i>Astacus fluviatilis</i>) | 36 |
| Crevette (<i>Palaemon fabricius</i>) | 22 |
| Seiche (<i>Sepia officinalis</i>) | 20 |
| Calmar (<i>Loligo vulgaris</i>) | 40 |

**Fig.II.1.** La structure moléculaire de la chitine [60,61].

II.2.1. Les propriétés de la chitine :

La chitine est un polysaccharide azoté, basique, cationique, de couleur blanchâtre et non toxique. Elle est caractérisée par sa rigidité, sa faible réactivité chimique, ses propriétés biologiques et physico-chimiques [62, 63,64].

II.2.1.1. Les propriétés biologiques :

-La biodégradabilité : la dégradation biologique de la chitine est réalisée par une série d'enzymes : chitinases, lysozyme et glucanases [65, 66,67]. Cette dégradation par les différents enzymes conduit à la formation de sous-produit de la chitine.

-La biocompatibilité : sa présence dans l'organisme vivant n'induit aucun effet néfaste à la santé du receveur [68,69].

II.2.1.2. Les propriétés physico-chimiques : Ces propriétés influencent l'utilisation industrielle de la chitine.

-Le degré d'acétylation (DA) : c'est un des plus importantes caractéristiques de la chitine [70]. Il est défini comme étant le nombre de groupe N-acétylglucosamine présent sur le polymère par rapport au nombre total d'unités [70].

On parlera de chitine lorsque DA est supérieur à 70%. Cependant, une désacétylation peut avoir lieu au cours de l'extraction de la chitine, on parle alors du degré de désacétylation qui varie en fonction de l'origine et la méthode d'extraction de la chitine [71].

Le degré de désacétylation (DD), défini comme étant le nombre de groupes D-glucosamine par rapport au nombre total d'unités, est relié au DA par l'équation :

$$DD = 100 - DA \dots \dots \dots (1)$$

C'est un paramètre structural important qui influence les propriétés physico-chimiques de la chitine (poids moléculaire, viscosité, solubilité, l'activité physiologique, la réactivité chimique et la biodégradabilité,....) [72,73].

Afin de déterminer le degré d'acétylation avec une plus grande précision, plusieurs techniques ont été testées. La technique qui semble la plus adaptée pour une caractérisation rapide est la spectroscopie infrarouge [69,70].

- La solubilité : malgré la similarité structurale, la chitine est insoluble dans les solvants usuellement utilisés pour la cellulose (solutions aqueuses d'hydroxyde de cuprammonium, de cupriéthylènediamine et de cadoxen) [74]. Elle est fortement hydrophobe et insoluble dans les solvants organiques usuels à cause de sa structure cristalline [63]. Elle se dissout dans quelques solvants corrosifs et toxiques tels que : hexafluoroisopropanol, hexafluoroacétone, chloroalcools en présence d'acides minéraux. Elle est également soluble dans l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide acétique et l'acide phosphorique à 78-97% [66]. Cependant, ces solvants provoquent sa dégradation [75].

Les mélanges N, N- diméthylacétamide (DMAc)/ LiCl et N- méthylpyrrolidone (NMP)/ LiCl utilisés également pour la solubilisation de la chitine furent découverts en 1977. RUTHERFORD et AUSTIN comparèrent l'efficacité de ces deux systèmes de solvants à plus de 200 autres systèmes potentiels. Ils conclurent que les mélanges DMAc/ LiCl et NMP/ LiCl présentaient des propriétés les plus intéressantes pour la solubilisation de la chitine [74,76].

La solubilité de la chitine dans DMAc/ LiCl semble dépendre du degré d'acétylation. Plus le degré d'acétylation est élevé, plus le pourcentage de solubilité est élevé. Cela démontre l'importance du groupement N-acétyl dans le mécanisme de solubilisation.

- Le poids moléculaire : la définition du poids moléculaire des polysaccharides et la compréhension de ses conséquences sur les propriétés physico-chimiques, ont présenté un vrai défi aux chimistes pendant un certain nombre d'années. Dans le cas de la chitine, la

connaissance de tel paramètre est très importante pour les usages industriels [13]. Il varie entre 1,03 et 2,5 MDa [77].

II.2.2. Les dérivés de la chitine :

L'hydrophobicité de la chitine limite son utilisation [78,79]. Pour y remédier, des dérivés de chitine ont été mis en évidence par modification de sa structure chimique. Ces modifications peuvent être une désacétylation par élimination du radical acétyle, une substitution du polymère avec un composé chimique ou une réaction d'hydrolyse (**Fig.II.2**).

La chitine est modifiée pour obtenir des polysaccharides amphiphiles de structure contrôlée qui peuvent être cationiques (chitosane) ou anioniques (carboxyméthyle chitine) [80].

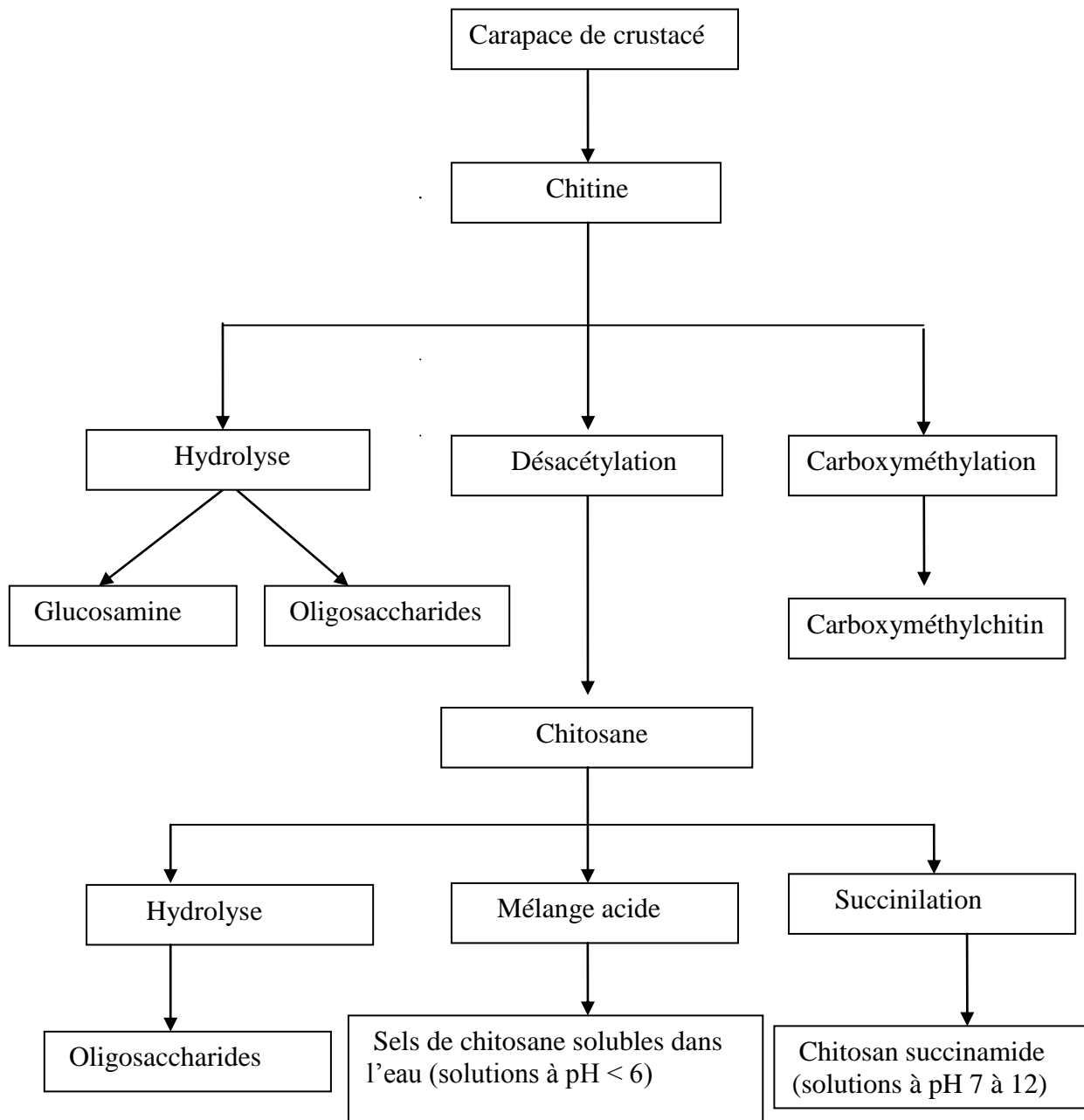


Fig.II.2. Fabrication de la chitine et de ses dérivés [81].

II.3. Le chitosane :

Le chitosane est un copolymère cationique, constitué d'unité de β (1-4) 2 amino-2 desoxy-D-glucose (D-glucosamine) et β (1-4) N-acétyl 2- amino 2- desoxy- D- glucose [82, 83,84] (Fig.II.3). Ce polymère est rarement rencontré chez les micro-organismes, sauf chez certains types de champignons tels que les zygomycètes où il se trouve en abondance [85].

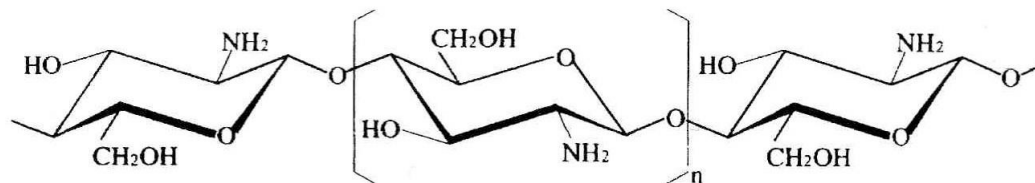


Fig.II.3. Structure chimique du chitosane [86].

Le chitosane est comme la chitine, un polysaccharide biodégradable, biocompatible [88, 89,90], bioadhésif, non toxique et non allergénique [90]. Il peut être caractérisé par ses propriétés intrinsèques (pureté, poids moléculaire, viscosité) et son degré de désacétylation (DD) [91]. Ce dernier varie entre 70% et 95% alors que son poids moléculaire (PM) varie entre 10-1000 KDa. Ces deux paramètres sont altérés par les conditions de la réaction et la méthode de désacétylation et modifiés par une réaction de réacétylation afin d'abaisser le DD ou une dépolymérisation acide pour diminuer le PM [92].

Grâce aux grands nombres de groupements aminés protonés (NH_4^+) présents sur les unités glucidiques, le chitosane est soluble dans les acides organiques dilués mais insoluble dans l'eau et dans les solvants organiques usuels [92,61]. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique et les acides organiques tels que l'acide formique, l'acide acétique, l'acide oxalique et l'acide lactique [71], et se précipite à pH basique. Pour le rendre soluble dans l'eau, sa structure chimique a été modifiée donnant naissance à des dérivés hydrosolubles tels que : le chitosane succinamide produit par une réaction avec l'acide succinique [93,83].

II.4. Procédé d'obtention du chitosane :

De nombreuses méthodes ont été développées afin de préparer le chitosane à partir des exosquelettes. De manière générale, elles consistent à éliminer les éléments minéraux (démminéralisation), les protéines (déprotéinisation) et la couleur (blanchiment) (Fig.II.4).

II.4.1. La déminéralisation :

La déminéralisation est généralement réalisée par un traitement acide sous agitation pour solubiliser le carbonate de calcium et le chlorure de calcium. Les acides les plus fréquemment utilisés sont l'acide chlorhydrique et l'acide formique à des concentrations de 1 à 10 mol.L⁻¹. La durée du traitement acide est de l'ordre de 1 à 48 heures à la température ambiante. La condition optimale est obtenue par le traitement des carapaces sèches en poudre avec HCL 1 mol.L⁻¹ pendant 30 minutes à la température ambiante et le rapport du solide au solvant est 1:15 (w/v), c'est -à-dire 1 g de carapaces en poudres 15 ml de solvant [94]. Pendant le processus de déminéralisation, des mousses indésirables peuvent se former dues à la production de dioxyde de carbone [$\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \Rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2(\uparrow) + \text{H}_2\text{O}$]. No et al.

(1998) ont recommandé d'utiliser une antimousse commerciale contenant 10% de solution de silicone active [95].

II.4.2. La déprotéinisation :

A l'état naturel, la chitine se présente en association avec les protéines (Chitinoprotéine). Les protéines sont éliminées par un traitement basique en utilisant, en général, des solutions à base de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, KOH, K₂CO₃, Ca(OH)₂, Na₂SO₃, CaSO₃, ou Na₃PO₄, de concentrations de 0,1 à 5 mol. L⁻¹. La solution d'hydroxyde de sodium (~10 % massique) est la plus souvent utilisée pour dissoudre les protéines. La durée du traitement basique est de l'ordre de 0,5 à 72 heures à hautes températures (65-100°C). No et Meyers ont rapporté que la proportion du solide à la solution alcaline allant de 1:10 à 1:20 (w/v) est recommandée pour que l'élimination des protéines soit efficace [96].

Pendant le processus de déprotéinisation, la formation de mousse peut se produire mais la mousse n'est pas intense comme celle du processus de déminéralisation [97]. Shahidi et Synowiecki ont suggéré que la déprotéinisation est optimale en utilisant une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium dont le pH doit être plus bas que le point isoélectrique des protéines pour qu'elles précipitent [98].

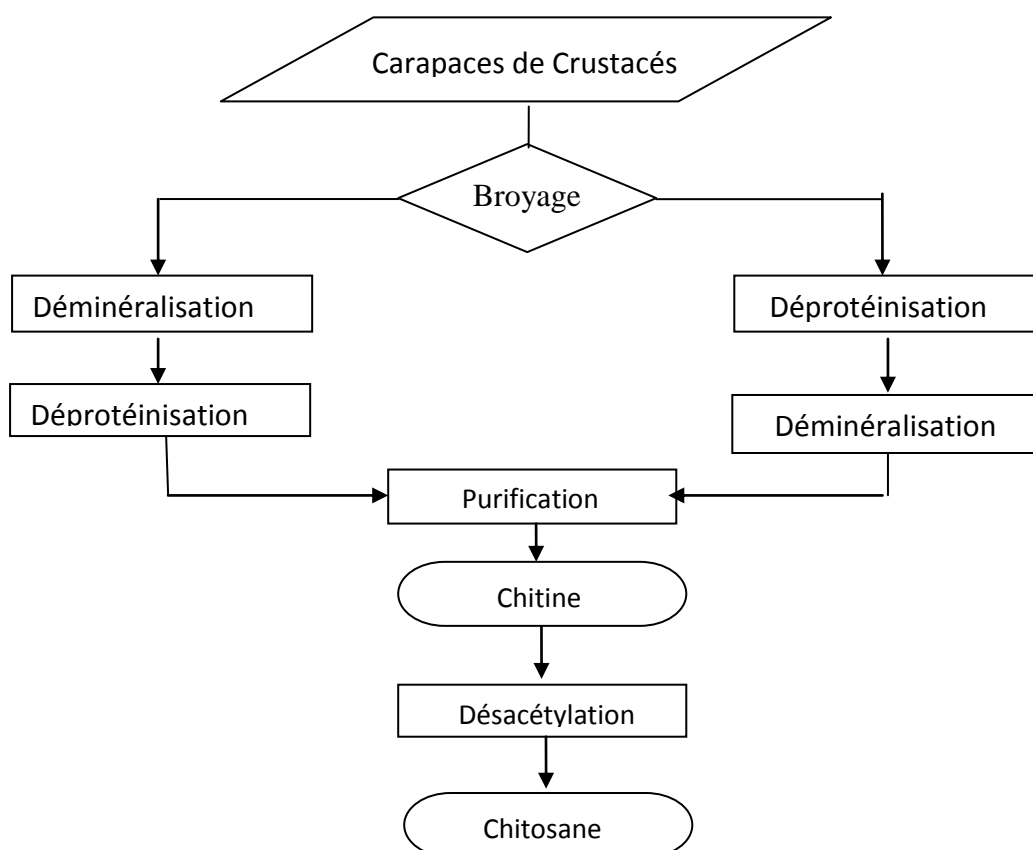


Fig.II.4. Procédé de la fabrication de chitine et chitosane [99].

II.4.3. le blanchiment :

Pour les applications industrielles, la chitine obtenue à partir des ressources crustacées doit être décolorée après les traitements acide et alcalin [94]. Le pigment dans les carapaces de crustacées forme un complexe avec la chitine. Fox (1973) a détecté un dérivé de β -carotène solidement relié à la chitine de l'exosquelette des crabes rouges [100]. Le blanchiment est souvent réalisé par un traitement avec des agents oxydants (KMnO_4 , NaOCl , SO_2 , NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ou H_2O_2). Ce traitement peut éliminer des traces de pigments résiduels, comme les caroténoïdes.

Durant le processus de blanchiment, le réactif utilisé ne doit pas avoir un effet sur les propriétés physico-chimiques de la chitine et du chitosane. No et al (1989) ont pu fabriquer la chitine quasiment blanche par l'extraction avec l'acétone et le séchage pendant 2 heures à la température ambiante, suivi par le blanchiment en utilisant une solution 0,315% d'hypochlorite de sodium pendant 5 minutes avec un rapport du solide au solvant (1:10, w/v). Sans l'extraction préalable par l'acétone, le blanchiment doit être effectué plus de 1 heure pour aboutir à un produit blanc acceptable commercialement [98].

Des études récentes ont montré que la déminéralisation pouvait être effectuée en 15 minutes à la température ambiante, avec un excès d'acide chlorhydrique $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ et la déprotéinisation réalisée avec une solution de NaOH 1 mol.L^{-1} pendant 24 heures à 70°C [101].

La chitine est biodégradable et non toxique. Elle est hydrolysée progressivement par des glycosidases, comme des lysozymes et des chitinases. Du fait de sa forte cristallinité, la chitine n'est soluble que dans des solvants peu communs, ce qui limite son utilisation et sa valorisation. En effet, elle n'est soluble que dans le 2-hexafluoropropanol, et dans des mélanges tels que le diméthylacétamide/chlorure de lithium, le diméthylformamide/chlorure de lithium ou l'acide trichloroacétique / dichloroéthane [66]. De nombreux dérivés de chitine ont été préparés dans le but d'améliorer la solubilité, le plus simple étant le chitosane obtenu par désacétylation.

II.5. Caractéristique du chitosane :

Le chitosane est caractérisé par son degré désacétylation, sa viscosité et son poids moléculaire. Le degré de désacétylation (DD) est le pourcentage molaire de l'élimination des groupements N-acéyle. Ce paramètre (DD) influe sur toutes les propriétés physico-chimiques (masse moléculaire en poids, viscosité, solubilité, ...) du chitosane et apparaît donc comme le plus important. La détermination du DD est l'une des analyses de routine lors de l'extraction

de la chitine et la préparation du chitosane. Plusieurs méthodes sont proposées à savoir, le titrage potentiométrique ou volumétrique, la spectrométrie infra-rouge (IR), la spectrophotométrie ultraviolette visible (UV-VIS), l'analyse élémentaire, et la résonance magnétique nucléaire (RMN) [102]. La viscosité du chitosane dépend : de son degré d'acétylation : plus il est désacétylé, plus il y'a de groupements amine libres, plus le chitosane est soluble, et plus sa viscosité est importante ; de sa concentration, de la température et du pH.

II.6. Domaines d'application :

Plusieurs études démontrent que le chitosane est un agent coagulant et flocculant efficace dans le traitement des eaux usées industrielles (production de volailles, d'œufs, de fromage, de viande, de gâteaux aux fruits, de fruits de mer, etc.) [103]. Des réductions de 70 à 98 % de la teneur en MES et de 55 à 80 % la demande chimique en oxygène (DCO) ont été observées pour ces eaux usées [103]. Le chitosane peut être utilisé seul ou en combinaison avec d'autres coagulants, tels les sels métalliques d'aluminium ou de fer. Le procédé de coagulation-floculation par ajout de chitosane est actuellement utilisé dans la moitié des cas de traitement d'eaux usées au Japon, et selon une proportion variable dans certains autres pays asiatiques [104]. Cependant, en Amérique du Nord, son utilisation est quasi inexistante.

Le grand intérêt à utiliser ce composé d'origine biologique comme agent flocculant provient également du fait qu'il est biodégradable et pratiquement non-toxique. Cette non toxicité a permis d'étendre ces usages à l'industrie chimique, biomédicale, pharmaceutique et agroalimentaire [105].

En tant que biostimulateur, il favorise la germination et la croissance des plantes, en plus d'augmenter leur rendement. Des travaux de recherche montrent plusieurs autres domaines d'application en agroalimentaire, notamment dans l'enrobage des semences, comme agent fertilisant, comme pellicule protectrice pour les fruits et légumes, comme pellicule antigél et enfin comme stimulateur de la floraison et de la fructification [106]. D'un point vu environnemental, l'utilisation de ce biopolymère est fort acceptable puisqu'il contribuerait à réduire l'utilisation de pesticides et de fertilisants chimiques, deux types de substances responsables d'importantes répercussions sur les milieux naturels et sur la santé humaine.

Le chitosane possède également des propriétés lui permettant de se lier à certains métaux : Pd > Au > Pt > Cu > Ni > Zn > Mn > Pb > Co > Cr > Cd > Ag, avec une affinité plus ou moins grande et variable selon le pH, la force ionique et la présence d'autres métaux qui entrent en compétition. Plusieurs technologies exploitent ainsi ces propriétés afin de

décontaminer les eaux usées, notamment les membranes en gel, l'ultrafiltration avec complexe métal-chitosane, l'osmose inverse, la nanofiltration et la pervaporation [66].

III.1. Introduction:

Ce chapitre a pour but de présenter et d'exposer les différentes techniques utilisées et les protocoles expérimentaux appliqués dans cette étude.

L'argile qui nous avons utilisée dans ce travail est la bentonite sodique de maghnia qui est situé au nord-ouest de l'Algérie. L'étude à porter sur l'optimisation de certains paramètres à fin d'améliorer l'intercalation du chitosane entre les feuillets de l'argile à savoir :

- La masse de la bentonite-Na.
- Le pourcentage de chitosane.
- Le temps d'agitation des solutions.
- Le pH.
- La température de séchage.

III.2. Les réactifs :

- Bentonite –Na.
- Chitosane fourni par ALDRICH.
- Acide acétique à 100%.
- Acide chlorhydrique à 36% (HCl).
- hydroxyde Potassium à 85% (KOH).
- Nitrates de potassium à 99%(KNO₃).

III.3. Mode opératoire :

❖ Préparation de l'argile modifiée :

Le mode opératoire suivi a été inspiré par les travaux de différents auteurs[107,108,109].

Dans un bécher de 250 ml on verse une masse de bentonite-Na bien définie puis on ajoute 50 ml d'eau distillée, on maintient le mélange obtenu sous agitation pendant un certain temps et on prend la valeur de pH. Ensuite, 50ml de chitosane dissout dans une solution d'acide acétique à 2% est ajoutée goutte à goutte à la solution de l'argile déjà préparée. Le tout est maintenue sous agitation pendant un temps bien définie.

❖ Préparation de la solution du chitosane :

La masse de chitosane utilisée est calculée en fonction de la masse de la bentonite employée. Celle-ci est dissoute dans une solution d'acide acétique à 2% qui est préparée comme suit :

On prélève à l'aide d'une pro-pipette 0,95 ml d'acide acétique à 100% et on le verse dans une fiole de 50 ml et on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

- ❖ Le temps écoulé, la solution est filtrée, puis séchée à l'étuve à 50°C pendant 48h. Après séchage le solide est broyée d'abord manuelle à l'aide d'un mortier ensuite en utilisant un broyeur planétaire de type FRITSCH, la poudre ainsi obtenue après tamisage est analysée par différentes méthodes : DRX, IR et BET.

III.4. Caractérisation du chitosane :

III.4.1. Détermination de la masse moléculaire du chitosane par la méthode viscosimétrique :

Le poids moléculaire du chitosane utilisé ainsi que celui commerciale a été déterminé par viscosimétrie en utilisant le viscosimètre de type Ubbelohde.

La viscosité intrinsèque du polymère est déterminée après plusieurs mesures de viscosité spécifique. Sachant que la viscosité d'un polymère en solution varie en fonction de sa concentration, et elle peut être déterminée, par la mesure du temps d'écoulement de la solution de polymère de concentration C dans un tube capillaire de type Ubbelohde. D'après la loi de poiseuille, le temps d'écoulement t d'une solution dans un tube capillaire est directement proportionnel à sa viscosité η selon l'équation suivante[110] :

$$t = \frac{8 \cdot l \cdot v \cdot \eta}{\pi \cdot \Delta p \cdot R^4} \dots \dots \dots (2)$$

Avec :

l : longueur du capillaire ubbelhde (mm ou cm).

R : rayon du capillaire ubbelohde (mm).

v : volume de la solution (ml).

Δp : différence de pression hydrostatique entre les extrémités du capillaire.

η : viscosité intrinsèque (poiseuille).

On définit par t_0 et η_0 respectivement le temps d'écoulement et la viscosité absolue du solvant.

On définit la viscosité relative (η_r) comme le rapport entre la viscosité de la solution du polymère et celle du solvant.

$$\eta_r = \eta / \eta_0 = t / t_0 \dots \dots \dots (3)$$

La viscosité spécifique (η_{sp}) est reliée à la viscosité relative par l'équation ci-dessous:

$$\eta_{sp} = (\eta / \eta_0) - 1 \dots \dots \dots (4)$$

Le rapport viscosité spécifique/concentration d'une solution polymérique définit la viscosité réduite :

$$\eta_{red} = (\eta - \eta_0) / c \cdot \eta_0 \dots \dots \dots (5)$$

Dans la limite des dilutions infinies (concentration tend vers zéro), on qualifie la viscosité réduite par l'indice limite de viscosité ou bien viscosité intrinsèque, notée $[\eta]$.

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{red} \quad \text{.....(6)} \quad \longrightarrow$$

La concentration étant exprimée en g/dl, la viscosité intrinsèque $[\eta]$ est exprimée en dl/g. Le tracé des valeurs η/C en fonction de C permet de déterminer la viscosité intrinsèque $[\eta]$, qui coïncide avec l'ordonnée à l'origine. Staudinger est le premier à avoir postulé, que la viscosité intrinsèque devrait être proportionnelle à la masse molaire. L'expérience a établi que la viscosité $[\eta]$ dépend étroitement de la masse moléculaire du polymère. La relation proposée par Mark et confirmée expérimentalement par Houwink est :

$$[\eta] = KM^a \quad \text{.....(7)}$$

Où :

K : est la constante caractéristique d'un couple polymère-solvant à une température donnée.

a : est une constante caractéristique de la taille et de la forme de la macromolécule ($0.5 < a < 2$).

Les valeurs de la constante (a) donne des informations sur la conformation d'un polymère dans un solvant donné.

III.4.2. Détermination de degré de désacétylation (DD) par infrarouge :

Le degré des groupes $-NH_2$ libres dans la molécule du chitosane (degré de désacétylation) a été déterminé par spectroscopie infra-rouge [111, 112, 113]. La caractérisation du chitosane par IR est basée sur la relation entre la valeur de l'absorbance (A) de l'amide primaire à 1655 cm^{-1} et celle de l'hydroxyle à 3450 cm^{-1} . Le degré de désacétylation a été calculé par l'équation (8) [114, 115, 116].

$$DD\% = 100 - \left[\left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) * 115 \right] \quad \text{.....(8)}$$

III.5. Caractérisation de la bentonite sodique :

III.5.1. Détermination du taux de gonflement libre :

L'essai tel que définie par la norme ASTM D 5890, consiste à ajouter une quantité de bentonite (2g) dans une burette graduée contenant 100 ml d'eau distillée, et après 24 heures on lit simplement le niveau de l'interface entre le gel et l'eau clair. La mesure est exprimée en ml/g. Ce test présente l'intérêt d'être assez simple et montre une bonne reproductibilité [24].

III.5.2. Détermination de pH :

Le test consiste à préparer une suspension de 20 grammes de bentonite dans 400 ml de l'eau sous agitation et à mesurer son pH après 24 heures [24].

III.5.3. Détermination du pH de point de charge nulle (pH_{PCN}) :

Pour la détermination du pH de point de charge nulle de la bentonite par la méthode en batch [117,118], des solutions de KNO_3 de concentration 0,1M et de pH initial allant de 2 jusqu'à 12 sont mises chacune en contact avec une quantité précise d'adsorbant à raison de 3g/l, sous agitation à 150 tr/min pendant 24 heures. Après équilibre, le pH final de chaque solution est mesuré et comparé avec le pH initial.

III.5.4. Détermination de la surface spécifique et du volume poreux :

La surface spécifique de la bentonite-Na ainsi que le volume des pores sont déterminés par BET.

III.6. Méthode d'analyse :

La caractérisation des matériaux synthétisés dans cette étude est faite essentiellement par deux méthodes qui sont la diffraction à rayon X (DRX) et la spectroscopie infra-rouge (IRTF).

III.6.1. Spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF):

La spectrométrie infra-rouge est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié. L'appareil utilisé dans cette étude est un spectromètre SHIMADZUE IRAFFINTY-1.

Principe : dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

Appareillage : Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse. L'échantillon est dilué dans du KBr pour atténuer les pertes en énergie. La radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption puis est réémise dans toutes les directions d'un espace hémisphérique. Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\nu = 1/\lambda$) compris entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} [119].

III.6.2. La Diffraction à rayons X (DRX):

La diffractométrie de rayons X (DRX) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière, L'appareil utilisé dans cette étude est de type panalytical Thetha. Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes ; ces oscillations

induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence ; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Å), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X[120].

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda, \dots \dots \dots (9)$$

Avec :

d_{hkl} = distance inter-réticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques.

θ : angle d'incidence des Rayons X.

n = ordre de réflexion (nombre entier).

λ : longueur d'onde des rayons X.

L'intérêt de La DRX nous permet d'évaluer la cristallinité des argiles, et notamment l'écartement des feuillets, avant et après le traitement organophile. En effet, la position de la réflexion (001) permet, par application de la loi de Bragg, de déterminer la périodicité d_{001} qui est la somme de l'épaisseur du feuillet et de celle de l'espace inter-foliaire.

Connaissant l'épaisseur du feuillet (1 nm), il est aisé d'évaluer l'écartement des feuillets.

Dans le cas du nanocomposite, la DRX permet d'évaluer le caractère de dispersion de l'argile au sein de la matrice polymère, à savoir une intercalation ou une exfoliation partielle ou complète. Un déplacement de la réflexion(001) vers les bas angles signifie que le système est intercalé. Par ailleurs, dans le cas où cette réflexion (001) n'est plus visible, le système est supposé exfolié, soit parce que la distance est trop importante, soit parce que la structure ordonnée n'est plus présente. Il devient alors nécessaire d'avoir recours, de façon complémentaire, à la microscopie électronique en transmission.

III.6.3. BraunaerEmett et Teller (BET) :

La méthode consiste à déterminer le volume d'azote liquide nécessaire pour former une monocouche de molécule de ce gaz à la surface de l'échantillon.

Le principe est basé sur un théorème d'adsorption isotherme en multicouches de gaz qui a été développée par BraunaerEmett et Teller en 1938[120].

La caractérisation de la texture des matériaux repose essentiellement sur les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77,35 K. Pour réaliser ces isothermes, une

technique volumétrique classique est employée. L'appareil utilisé est du type QuantachromeNova Win2.

L'analyse par la méthode volumétrique est basée sur la détermination des quantités de gaz adsorbée sur l'échantillon en fonction de la pression d'équilibre. Avant d'effectuer toute adsorption, la surface des échantillons étudiés doit être débarrassée de toute espèce retenue par adsorption physique (molécules d'eau, dioxyde de carbone,...) [121]. Ces espèces sont éliminées par dégazage sous vide à une température donnée. Dans notre étude, le dégazage de la bentonite sodique est réalisé à une température de 180°C pendant cinq heures. Cette opération doit être effectuée très soigneusement pour obtenir des résultats reproductibles.

L'isotherme d'adsorption est déterminée par l'introduction séquentielle de quantités connues de gaz d'adsorption (l'azote) dans le porte échantillon. A chaque étape, l'adsorption du gaz par l'échantillon se produit et la pression dans le volume isolé chute jusqu'à ce que le gaz adsorbé et le gaz restant soient en équilibre. L'application de la loi de Boyle-Mariotte permet de déterminer la quantité d'azote adsorbée pour chaque pression d'équilibre, par différence entre la quantité de gaz introduite initialement et celle restante en équilibre [122].

A une température donnée, l'ensemble des états d'équilibre correspondant à des pressions comprises entre 0 et la pression de vapeur saturante de l'adsorbat est appelé isotherme d'adsorption [121]. Celle-ci est représentée graphiquement en reportant la quantité du gaz adsorbée par gamme d'adsorbant en fonction de la pression relative (rapport de la pression d'équilibre du gaz et de sa vapeur saturante).

L'allure de ces isothermes nous renseigne sur la texture poreuse du matériau. Selon la classification établie par l'IUBAC (Union internationale de chimie pure et appliquée) [121,123], il existe six types d'isothermes d'adsorption (**Fig.III.1**)

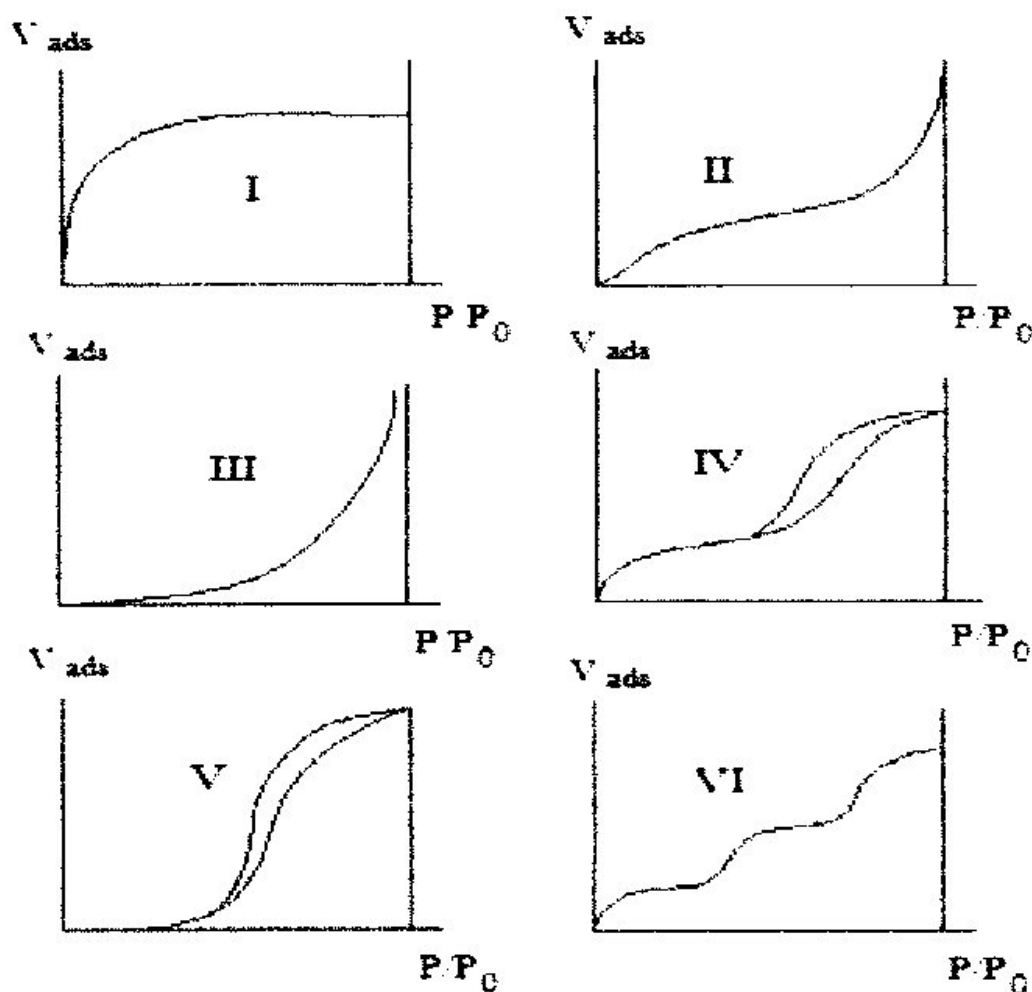
- L'isotherme d'adsorption du **type I** est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant la formation d'une couche monomoléculaire sur un solide microporeux (le des pores est inférieur à 25Å).
- L'isotherme d'adsorption du **type II** est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux (le rayon des pores est supérieur à 500 Å). On observe à la surface de ces solides la formation des couches adsorbées s'épaississant progressivement. On dit que l'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire (multicouches).
- L'isotherme d'adsorption du **type IV** a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II pour des pressions relatives les plus basses. Pour les pressions relatives les plus élevées, elle

est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion). Cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux (le rayon des pores est compris entre 25 et 500 Å) dans lesquels se produit une condensation capillaire.

- Les isothermes d'adsorption du **type III** et **V** sont très rares : elles diffèrent des isothermes d'adsorption du **type II** et **IV** aux pressions relatives les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption est interprété par le fait que les interactions adsorbant/ adsorbat sont faibles.

- L'isotherme d'adsorption du **type VI** présente des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène. Ce type d'isotherme est rarement observé.

Il est très important de souligner qu'il s'agit d'une classification qui vise à distinguer les adsorbants typiques. En réalité, les isothermes d'adsorption obtenues sont généralement des isothermes d'adsorption composites révélant la complexité des adsorbants étudiés.



Après avoir atteint la saturation ($P/P_0 = 1$), en déterminant les volumes de vapeur restant adsorbée sur le solide pour les valeurs de pressions relatives (P/P_0) décroissantes, on peut obtenir l'isotherme de désorption. Souvent l'isotherme de désorption ne coïncide pas avec l'isotherme d'adsorption. Il y'a apparition d'un phénomène d'hystérésis (**Fig.III.1**) : la quantité de vapeur restant adsorbée lors de la désorption pour une valeur P/P_0 donnée est supérieure à celle retenue lors de l'adsorption à la même pression. Ce phénomène est toujours observé dans le cas des isothermes **IV** et **V**, et parfois pour les isothermes **II** et **III**. Les différentes formes des boucles d'hystérésis classées par l'IUPAC sont représentées sur la (**Fig.III.2**)[121].

- La boucle d'hystérésis **H1** présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales : elle est observée dans le cas d'adsorbants ayant une distribution très étroite de pores de taille uniforme et sans présence d'interconnexion.

- La boucle d'hystérésis **H2** présente une branche d'adsorption inclinée et une branche de désorption quasi verticale : elle est observée dans le cas d'adsorbants ayant des mésopores en intercommunication.
- La boucle d'hystérésis **H3** est observée avec des solides composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente.
- La boucle d'hystérésis **H4** est souvent observée avec des adsorbants microporeux ayant des pores en fente. Elle est généralement rencontrée dans les isothermes de type I.

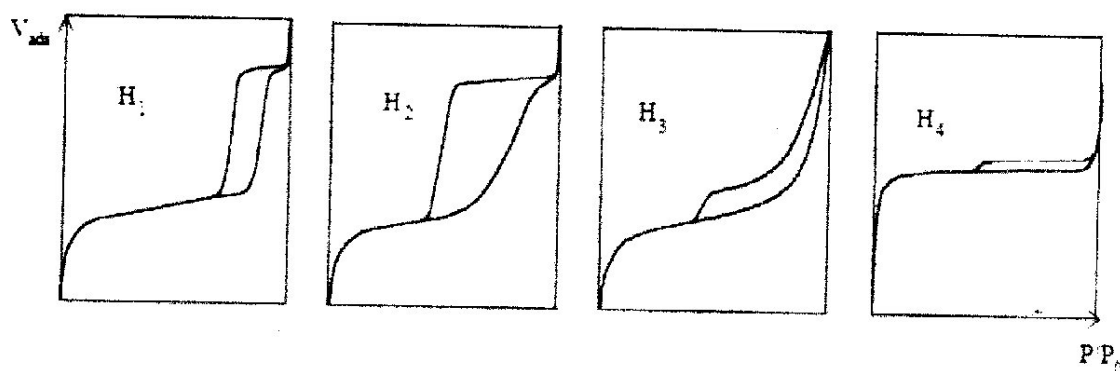


Fig.III.2. Classification des boucles d'hystérésis selon IUPAC [121].

L'absence d'hystérésis indique que le solide ne contient que des micropores ou que les pores du solide sont tubulaires et fermés à une extrémité [124].

III.6.3.1. Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude de la texture des matériaux :

Cette étude a pour objet l'exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote en vue de déterminer les caractéristiques texturales et poreuses des matériaux, à savoir : la surface spécifique, le volume poreux total, le rayon moyen des pores et la distribution poreuse.

a. Détermination de la surface spécifique :

La surface spécifique d'une poudre représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Elle peut être déterminée expérimentalement par application de la théorie BET aux résultats de l'isotherme d'adsorption. En pratique, l'équation BET est utilisée sous la forme suivante [125,126] :

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{C.V_m} + \frac{C-1}{C.V_m} \cdot \frac{P}{P_0} \dots\dots\dots(10)$$

Avec : V_{ads} : Volume de vapeur adsorbé par 1g de solide sous une pression P. P_0 :

Pression de vapeur saturation à la température de l'essai en mm Hg.

V_m : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat, il est exprimé en cm^3/g d'adsorbant. C : Constante caractéristique du système gaz- solide étudié. Elle est liée à la chaleur différentielle d'adsorption (E_1) et à la chaleur latente de liquéfaction de l'adsorbat (E_2) par la relation suivante :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{RT}\right) \dots\dots\dots(11)$$

R étant la constante des gaz parfait et T la température absolue.

Pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35 ; on porte sur un diagramme les valeurs du premier membre de la relation de BET en fonction de P/P_0 , on obtient une droite dont la pente α et l'ordonnée à l'origine β permettent de déterminer les valeurs de V_m et la constante C par les relations suivantes :

$$C = \frac{\alpha}{\beta} + 1 \dots\dots\dots(12) \quad \text{et} \quad V_m = \frac{1}{\alpha + \beta} \dots\dots\dots(13)$$

La valeur de V_m permet de calculer la surface spécifique du solide étudié. En effet comme V_m est le volume de vapeur nécessaire pour recouvrir la surface d'un gramme de solide d'une monocouche, la surface spécifique S_{BET} du solide est égal à la surface occupée par une molécule de vapeur σ , multipliée par le nombre de molécules contenues dans V_m .

$$S_{BET} = \sigma \cdot \frac{V_m \cdot N}{V_M} \dots\dots\dots(14)$$

Avec : N : Nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). V_M : Volume molaire de l'azote (22,4 l/mol)

Pour l'azote à 77°K, la valeur admise de σ est de $16,2 \text{ \AA}^2$ et par conséquent :

$$S_{BET} = 4,356 \cdot V_m$$

b. Détermination du volume poreux total :

La structure poreuse est en générale caractérisée par deux principaux paramètres : la porosité et la surface spécifique qui dépend directement du volume poreux. Le volume poreux total obtenu par la méthode de Gurvitch correspond à la quantité adsorbée à saturation en supposant que l'adsorbat dans les pores est à l'état liquide et qu'il remplit tout le volume disponible [127].

III.7. Caractérisation des argiles modifiée :

Les argiles modifiée ont été essentiellement analysé par la DRX à fin de déterminer le changement de phase au sein de la bentonite-Na et cela est possible par la détermination de la distance Basale d_{001} .

Certains échantillons ont été également analysés par infra-rouge, afin de déterminer le changement dans la présence des groupements fonctionnels avant et après modification.

L'objectif de ce chapitre est d'exposer les résultats obtenus au cours de notre étude, il est subdivisé essentiellement en quatre parties :

La première partie concerne la caractérisation de la ben-Na et du chitosane.

La deuxième partie comportera la présentation des résultats de l'analyse par DRX et IR de la bentonite modifiée.

La troisième partie est consacrée pour les résultats de la variation de temps d'agitation et du pH.

Et enfin, les résultats de l'influence de la température du séchage pour un échantillon d'argile modifiée obtenu dans les conditions optimales.

IV.1. Caractérisation de la bentonite :

IV.1.1. Détermination du pH de point de charge nulle (pH_{PCN}) de la bentonite : le résultat de la méthode en batch pour la détermination de pH_{PCN} est visualisé sur la figure suivante :

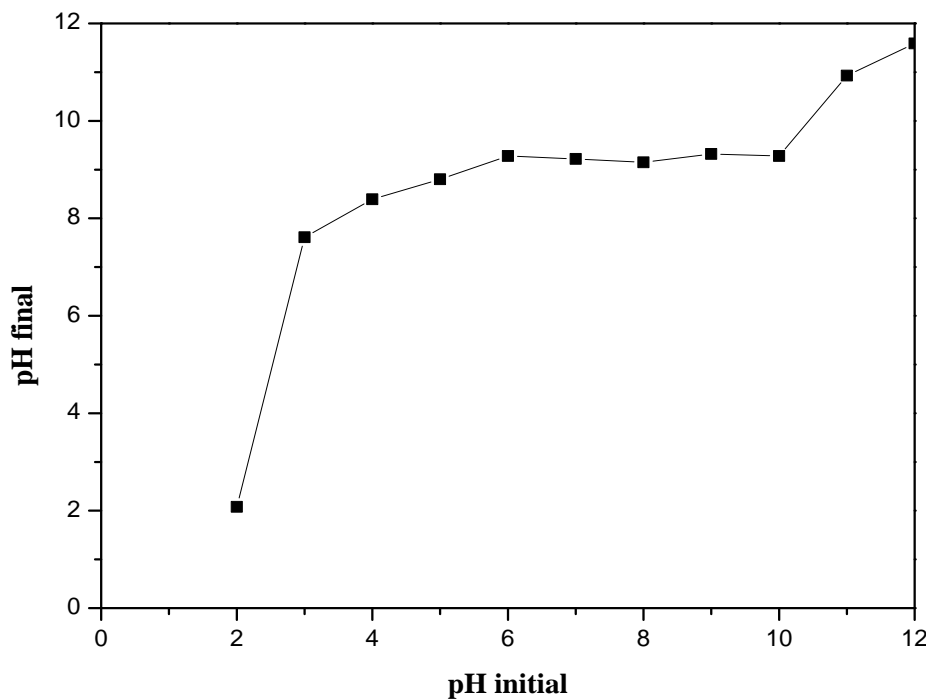


Fig.IV.1 : Détermination du pH_{PCN} pour la bentonite : ($[KNO_3]=0.1M$; $m_A=3g/l$; $t=24h$).

On constate d'après ce graphe que dans les intervalles des pH allant de 2 à 6 et de 10 à 12, les valeurs de pH final augmentent avec l'accroissement des valeurs du pH initial, alors que dans la plage des pH initiaux de 6 à 10, on constate une quasi stabilité, le pH final varie très peu ce qui correspond à la plage exercée par le pouvoir tampon de la bentonite. Le plateau formé par cette constance du pH final peut être attribué au changement de la charge

de surface de l'adsorbant du positif vers le négatif et vice versa. D'après ce même graphe, le plateau est obtenu à la valeur de pH de 9.32 ; ce pH correspondrait au pH de point de charge nulle de la bentonite. La Fig.IV.2.Illustre la variation de la charge de surface de la bentonite en fonction de pH.

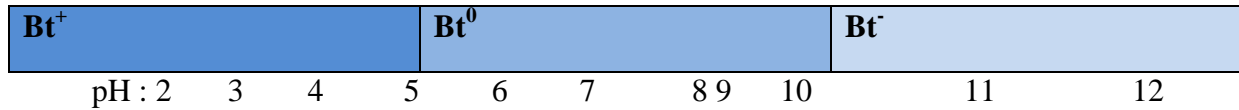


Fig.IV.2.Variation de la charge de surface de la bentonite à différents pH de solution.

IV.1.2. Indice de gonflement :

Après l'ajout d'une quantité de bentonite (2g) dans une burette graduée contenant 100 ml d'eau distillée, et après 24 heures on lit simplement le niveau de l'interface entre le gel et l'eau clair. Le volume trouvé est cinq fois supérieur au volume initial. Ce qui correspond avec la théorie[24].

$$I_g = 35 \text{ cm}^3/\text{g}$$

IV.1.3. Variation de pH :

Après l'ajout d'une quantité de bentonite (20g) dans un bécher graduée contenant 400 ml d'eau distillée. Le pH a été mesuré à l'aide d'un pH mètre de type HI 221. La valeur trouvée est de 10.57 qui est un pH typique des bentonites sodique [24].

IV.1.4.Détermination de la surface spécifique et de volume poreux :

Le résultat de l'isotherme est représenté sur la figure suivante

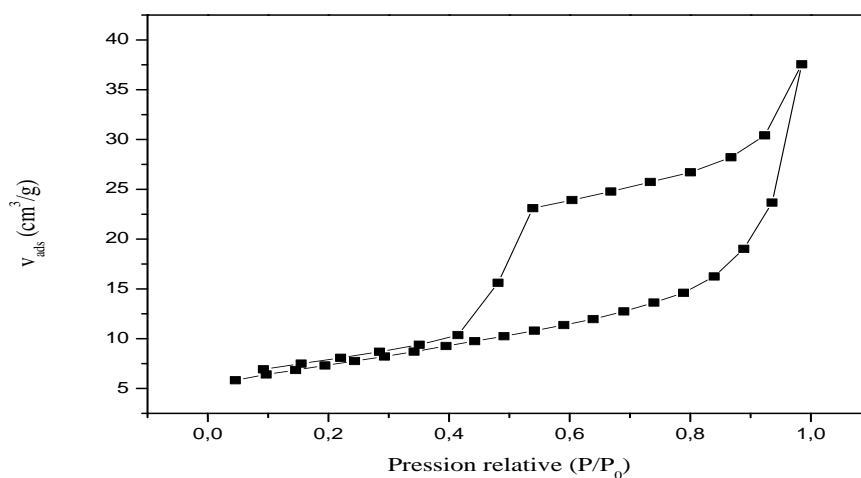


Fig.IV.3. Isotherme d'adsorption –désorption de l'azote par la bentonite sodique.

L'isotherme d'adsorption de gaz azote obtenu sur la bentonite sodique s'apparente au type IV de la classification de l'IUPAC. Ce type d'isotherme est obtenu avec des adsorbants méso-poreux dont le rayon des pores est compris entre 25 et 500Å [121]. De plus la courbe présente une hystérésis lors de la désorption. Hystérésis a été identifiée comme étant du type H₃ selon la classification de l'IUPAC. En effet, la boucle hystérésis de type H₃ peut être attribuée aux solides ayant des pores en fentes [121,128].

1. Détermination de la surface spécifique :

Les résultats d'adsorption-désorption d'azote obtenus sont exploités pour le calcul de la surface spécifique en appliquant la théorie de BET. Pour obtenir la surface spécifique de l'adsorbant, il faut d'abord trouver le domaine de pressions relatives dans lequel l'équation transformé de BET est applicable [121,124]

Dans le domaine $0.05 < P/P_0 < 0.35$, la représentation des données expérimentales dans le diagramme $(P/P_0, 1/V_{ads}[(P_0/P)]-1)$ est une droite pour les deux matériaux. L'exploitation des pentes et des ordonnées à l'origine de ces droites nous permet d'accéder à la constante C et V_m , afin de déduire la surface spécifique de chaque échantillon en appliquant l'équation BET. Les résultats obtenus sont regroupés dans le (Tableau IV.1).

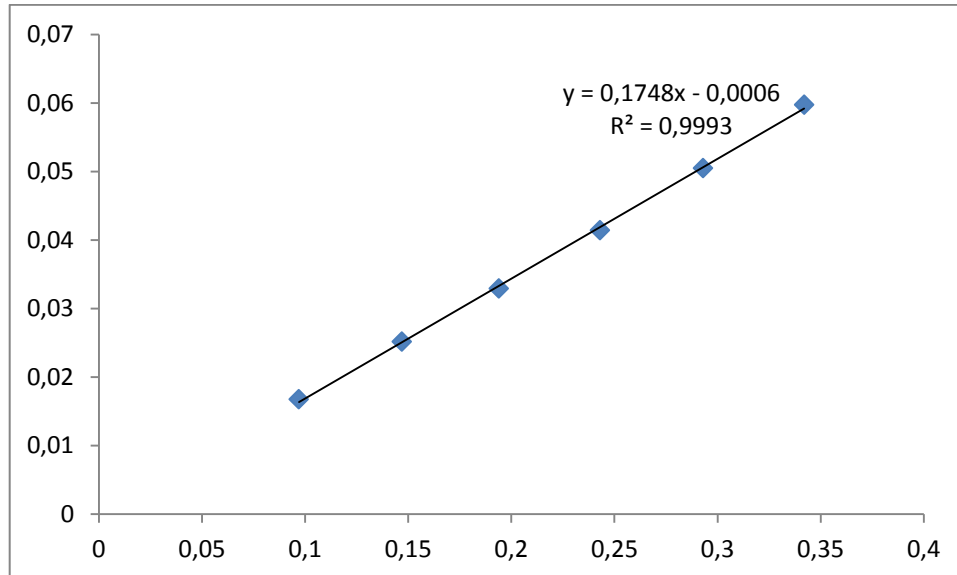


Fig.IV.4. Courbe BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote à 77.35K sur la bentonite sodique

Tableau IV.1. Données du modèle BET pour la bentonite sodique :

| Adsorbats | Pente(α) | Ordonnée à l'origine (β) | $C = \frac{\alpha}{\beta} + 1$ | $V_m = \frac{1}{\alpha + \beta}$ (cc/g d'adsorbat) | $S_{BET}(m^2/g) = 4,356 * V_m$ |
|-----------|-------------------|----------------------------------|--------------------------------|--|--------------------------------|
| Bentonite | 0,1748 | -0,0006 | -290,33 | 5,7 | 24,83 |

Selon la littérature, il est fondamental de vérifier par les tests ci-dessous (a, b et c), que les valeurs de C et de V_m calculées à partir de la loi BET sont cohérentes [121].

Teste a : Test permettant de vérifier la cohérence des résultats obtenus

La valeur de V_m calculées à partir de l'équation BET doit être comprise entre les valeurs expérimentales du volume adsorbé dans le domaine de pression choisis pour appliquer la loi BET.

- La valeur de V_m qui est de $5,7 \text{ cm}^3/\text{g}$ n'est pas incluse dans l'intervalle de 6,4031 et 8,7005. D'où le premier test (test a) est vérifié pas pour la bentonite sodique.

Test b : Test permettant de vérifier la cohérence des résultats obtenus

On utilise l'équation BET pour calculer, à partir de la valeur de C, la valeur de la pression relative (P/P_0) à laquelle la couche monomoléculaire doit théoriquement se forme en utilisant la relation suivante :

$$\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{1}{\sqrt{C} + 1} \dots\dots\dots (15)$$

La valeur ainsi calculée doit coïncider avec l'abscisse du point lue directement sur l'isotherme d'adsorption et pour lequel V_{ads}

Le test ne vérifié pas car la valeur de C négative.

Test c : test permettant de vérifier la cohérence des résultats obtenus

Il est intéressant de noter que, dans le domaine ou l'équation transformée BET s'applique, le terme $V_{ads} (1-P/P_0)$ augmente en même temps que P/P_0 pour la bentonite sodique. Ce cas est vérifié car

Dans le domaine $0,05 < P/P_0 < 0,35$, le terme $V_{ads}(P/P_0-1)$ augmente en même temps que P/P_0 .

2. Détermination de volume poreux :

Un solide poreux peut être caractérisé à partir du volume de substance adsorbé, supposé liquide, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de solide [121]. Ce volume poreux totale est égale au volume d'azote adsorbé à la saturation ($P/P_0=1$), il est habituellement exprimé en cm^3 de liquide par gramme d'adsorbant. Il est estimé en multipliant la valeur du volume obtenue par le coefficient de conversion qui est égale à 0.001547 [128].

A partir des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77.35°K , (Fig.IV.3), on trouve que le volume d'azote adsorbé à la saturation ($P/P_0=0.985$) est égale à :

$$V_p = 37.609 * 0.001547 = 0.058 \text{cm}^3/\text{g d'adsorbant.}$$

IV.2.Caractérisation de la bentonite sodique par infra-rouge :

Le spectre infra-rouge obtenu pour la bentonite sodique est représenté sur la figure suivante :

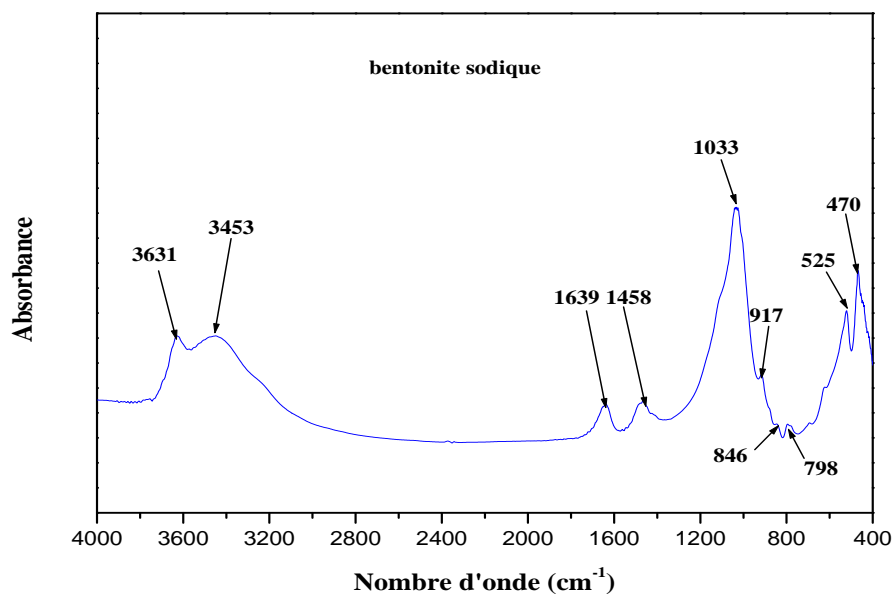


Fig.IV.5. Spectre infra-rouge de la bentonite sodique.

Les principales bandes ont été identifiées et représentés sur le tableau suivant :

Tableau IV.2. Principale bande de spectre infra-rouge de la bentonite sodique [129].

| Nombre d'onde (cm^{-1}) | Types de vibration |
|------------------------------------|--|
| 3631.53 | correspond aux vibrations d'élongation des groupements -OH de la couche octaédrique. |
| 3453.68 | caractérise les vibrations de déformation des molécules H_2O |
| 1639.83 | attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau |
| 1458.57 | caractéristique des modes de vibration d'élongation des liaisons C-O |
| 1033.87 | attribuée aux vibrations de valence de la liaison Si-O. |
| 917.06 | attribuée aux vibrations de déformation de la liaison Al-Al-OH |
| 846.58 | attribuée aux vibrations de déformation. |
| 798.52 | attribuée aux vibrations du quartz |
| 525.37 | attribuée aux vibrations de déformation de la liaison Si-O-Al |
| 470.53 | attribuée aux vibrations de déformation de la liaison -Si-O-Mg |

Liaison O-H :

- 3631.53 Cm^{-1} Al-Al-OH correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique.
- 3453.68 Cm^{-1} caractérise les vibrations de déformation des molécules H_2O
- 1639.83 Cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.

Liaison C-O :

- 1458.57 cm^{-1} caractéristique des modes de vibration d'élongation des liaisons C-O (cette bande d'absorption est révélatrice de la présence de la matière organique).

Liaison Si-O :

- La bande intense située entre 900-1200 Cm^{-1} est concentrée 1033.87 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.

Habituellement, dans la montmorillonite, cette bande apparaît à 1100 cm^{-1} . Ce léger déplacement vers les basses fréquences serait dû à la présence en sites tétraédriques d'ions trivalents (Al^{3+}) substitués au silicium et aux ions ferriques en site octaédrique.

Liaison Al-Al-OH :

- Correspond à la bande située à 917.12 cm^{-1} et attribuée aux vibrations de déformation.

Liaison Al-Mg-OH :

- Correspond à la bande faible située à 846.58 cm^{-1} et attribuée aux vibrations de déformation.

Liaison Si-O :

- La bande faible 798.52 cm^{-1} est attribuée aux vibrations du quartz.

Liaison Si-O-Al :

- Correspond à la bande située à 525.37 cm^{-1} et attribuée aux vibrations de déformation.

Liaison Si-O-Mg :

- Correspond à la bande située à 470.53 cm^{-1} et attribuée aux vibrations de déformation.

IV.3. Caractérisation de la bentonite sodique par la DRX :

Le spectre DRX de la bentonite-Na est représenté sur la figure suivante :

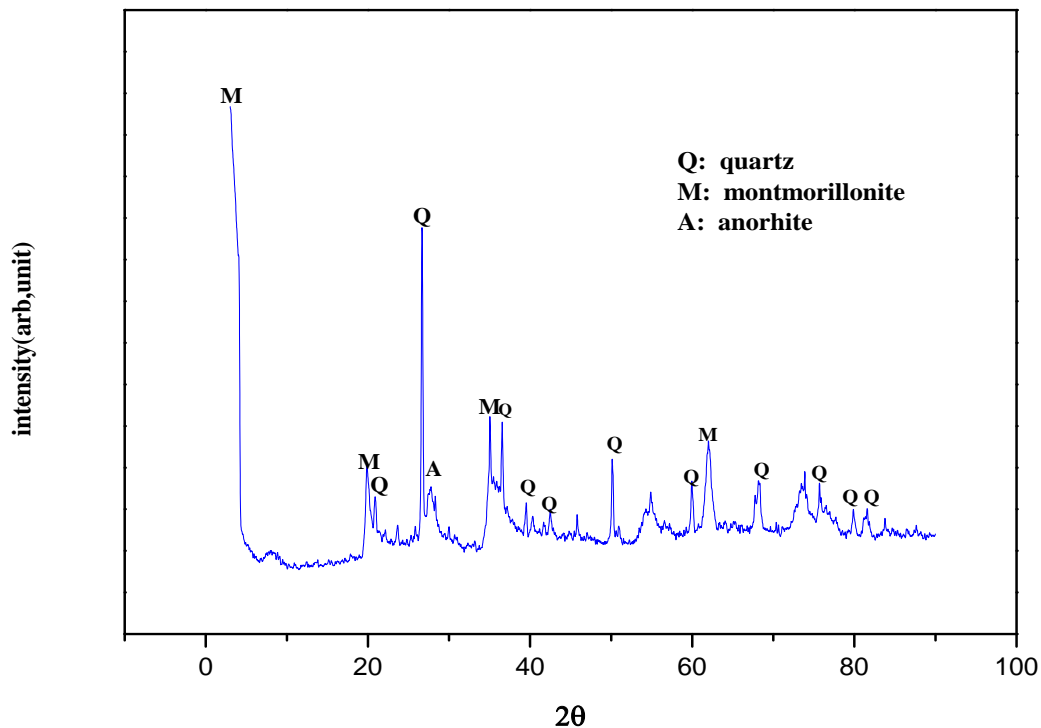


Fig.IV.6. Spectre DRX de la bentonite sodique.

D'après le spectre DRX, on remarque que la bent-Na est essentiellement composée de montmorillonite et de quartz.

IV.4. Caractérisation du chitosane :

IV.4.1. Détermination de la masse moléculaire du chitosane par viscosimètre:

La masse moléculaire du chitosane a été déterminé par l'analyse viscosimétrique dans un tube capillaire type Ubbelohde avec les constantes caractéristiques $K=1,81 \cdot 10^{-3}$ ml/g et $a=0,93$ dans un mélange aqueux d'acide acétique à 0,1M /NaCl à 0,2 M à une température constante de 25°C. La valeur trouvée est de 26.66 Kg / mole [110].

IV.4.2. Détermination du degré de désacétylation du chitosane par spectrométrie infra-rouge (FTIR) :

Les valeurs des absorbances des bandes les plus caractéristiques, celle de la fonction amide (bande amide I) par rapport à celle de la fonction OH (alcool), sont utilisées pour la détermination du degré de désacétylation DD, puisqu'elles sont proportionnelles aux concentrations respectives des espèces considérées (loi de Beer-Lambert).

Le degré de désacétylation a été déterminé par l'équation :

$$DD\% = 100 - \left[\left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) * 115 \right]$$

La valeur de DD trouvée est de 86.34% [110].

IV.5. Caractérisation de chitosane par la DRX :

Spectre DRX de chitosane est représenté sur la figure suivante :

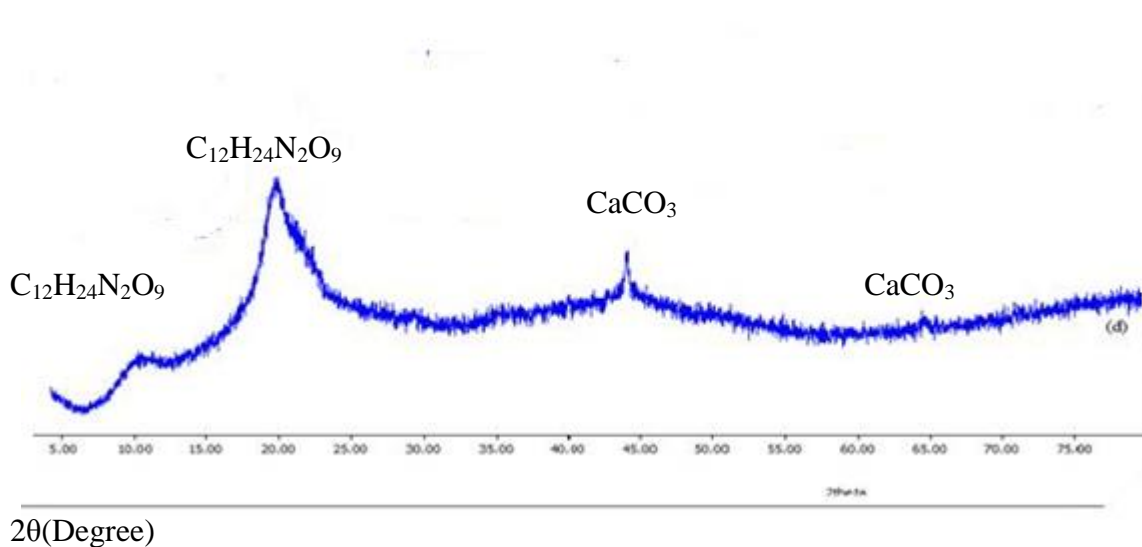


Fig.IV.7. Spectre DRX de chitosane.

Le spectre DRX du chitosane montre la présence essentiellement de deux espèces à savoir le polymère lui-même ($C_{12}H_{24}N_2O_9$) et le carbonate de calcium ($CaCO_3$) [110].

IV.6. Caractérisation de chitosane par infra-rouge :

Le spectre du chitosane obtenu par infra-rouge est représenté sur la figure suivante :

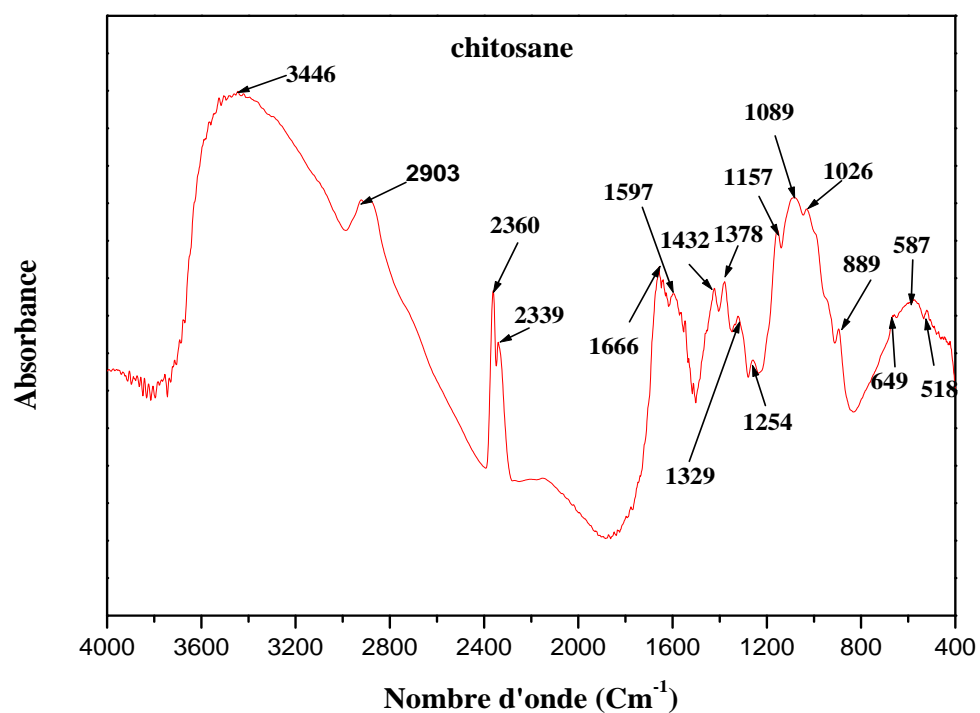


Fig.IV.8. Spectre Infra-rouge de chitosane.

Les principales bandes de spectre infra-rouge du chitosane sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau IV.3. Principale bandes de spectre chitosane [130, 131, 132, 133].

| Nombre d'onde (Cm ⁻¹) | Types de vibrations |
|-----------------------------------|---|
| 3446 | Correspond à vibration d'élongation des liaisons -OH et -NH |
| 2903 | Correspond à vibration d'élongation de la liaison -CH |
| 2360 2339 | Correspond à vibration d'élongation de la liaison -Si-H |
| 1666 | Correspond à vibration d'élongation de la liaison -CO (Amide I) |
| 1597 | Correspond à vibration de déformation de la liaison -NH (Amide II) |
| 1432 | Correspond à vibration de déformation des liaisons -OH et -CH |
| 1378 | Correspond à vibration de déformation de la liaison -CH ₃ |
| 1329 | Correspond à vibration déformation des liaisons -OH et -CH |
| 1254 | Correspond à vibration d'élongation de la liaison -CH |
| 1157 | Correspond à Liaison glucosidique β (1-4) |
| 1089 | Correspond à vibration d'élongation de la liaison -OH |
| 1026 | Correspond à vibration d'élongation des liaisons -C-O-C de cycle glucosidique |
| 889 | Correspond à Liaison glucosidique β |
| 649 587 518 | Région sensible à la structure |

IV.7.Elaboration des matériaux polymère argile :

Dans cette partie plusieurs facteurs ont été étudiés à savoir :

- la masse de la bentonite.
- la concentration de chitosane.
- le temps d'agitation.
- le pH.

IV.7.1. Influence de la masse de la bentonite sodique en fonction de la concentration de chitosane :

Dans cette partie on a fait varier la masse de la bentonite sodique (3g-5g-8g-10g) en fonction de celle de chitosane (0% à 2%). La bentonite sodique est mise sous agitation pendant 2h avant de lui ajouter le chitosane. Le tout est maintenu sous agitation pendant encore 2h.

IV.7.1.1. Analyse par DRX des matériaux obtenus :

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique, travaillant sur la radiation monochromatique $K\alpha_1$ du cuivre ($1,54056 \text{ \AA}$) et comprenant un monochromateur arrière permettant d'éliminer la fluorescence du fer. Les fenêtres avant et arrière ont été fixées à 2mm, plus une fente supplémentaire à l'arrière de 0,2 mm. Les paramètres choisis sont à une faible vitesse de rotation ($0,01 \text{ }^\circ \cdot \text{s}^{-1}$) avec un pas de $0,01 \text{ }^\circ$ et un temps assez long pour obtenir des raies bien définies.

IV.7.1.1.1. Analyse par DRX des matériaux obtenus avec 3g de bentonite sodique :

les spectres DRX obtenus sont illustrés dans la figure suivante :

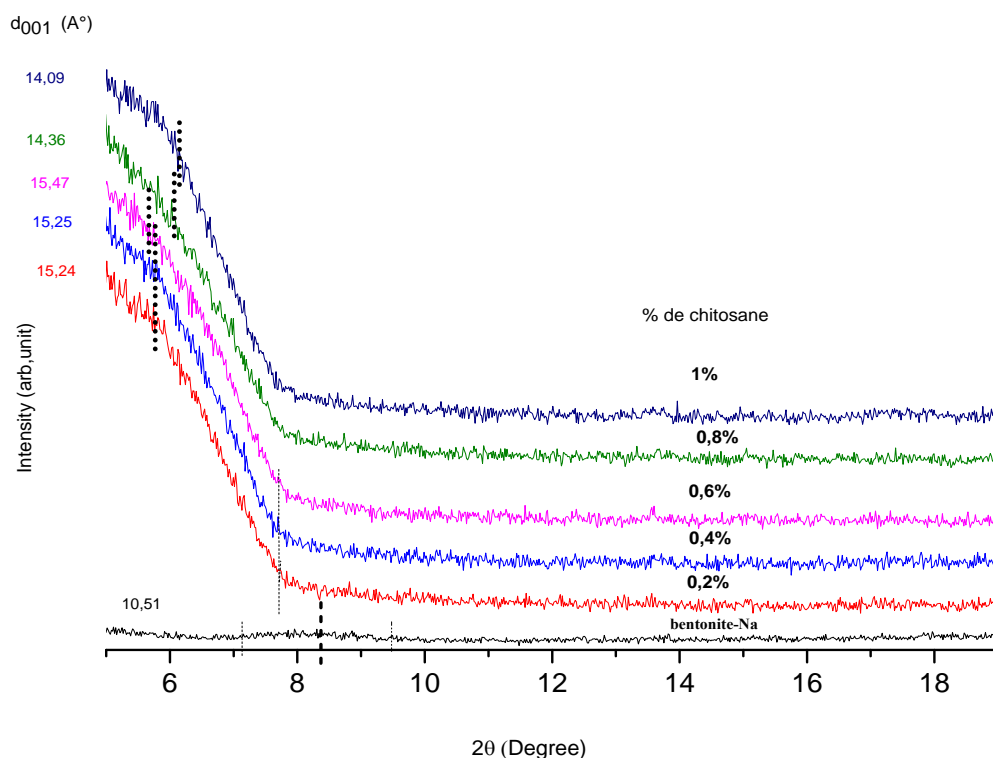


Fig.IV.9. Spectre DRX de la bentonite sodique et de la bentonite sodique modifiée ($m_{\text{bent-Na}} = 3\text{g}$)

Tableau IV.4. Les principales bandes DRX pour ($m_{\text{bent-Na}} = 3\text{g}$) :

| | | Concentration du chitosane | | | | |
|-----------------------|---------|----------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Ech | bent-Na | 0.2% | 0.4% | 0.6% | 0.8% | 1% |
| $2\theta(^{\circ})$ | 8.398 | 5.791 | 5.788 | 5.706 | 6.14833 | 6.26632 |
| $d_{001}(\text{\AA})$ | 10.512 | 15.2489 | 15.2569 | 15.4749 | 14.3636 | 14.0934 |

Le spectre DRX obtenue montre une nette modification de la bentonite sodique.

On remarque le décalage de la distance basale de la bentonite sodique qui était aux environ 8.3° vers les angles les plus petite qui sont de l'ordre de 6° . Mais il est difficile sans le MET de parler de type de modification que le bentonite sodique a suivi car vu le faible pourcentage de la bentonite (3%),il pourrait y'avoir l'intercalation du polymère entre les feuillets de la bentonite sodique,comme il pourrait y avoir une insertion de l'argile dans le polymère. On pourrait aussi parler d'un début d'exfoliation de la bentonite sodique .

On remarque aussi d'après les spectres que la distance basale augmente avec l'augmentation de la concentration du chitosane utilisé jusqu'à atteindre une valeur maximale de 15.47\AA à 0.6% de chitosane.

Au dela de 1% il ya pratiquement pas de changement, la distance basale reste dans les environs de 15\AA ,(voir Annexe 2).

IV.7.1.1.2. Analyse par DRX des matériaux obtenus avec 5g de bentonite sodique :

les spectres DRX obtenus sont illustrés dans la figure suivante :

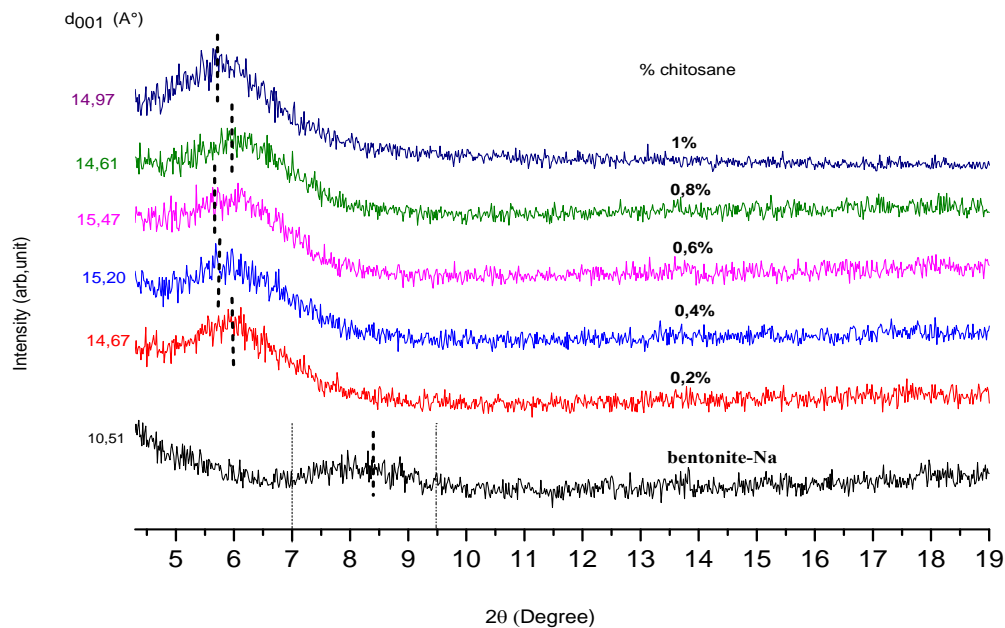


Fig.IV.10. Spectre DRX de la bentonite sodique et de la bentonite sodique modifiée

($m_{\text{bent-Na}} = 5\text{g}$)

Tableau IV.5. Les principales bandes DRX pour ($m_{\text{bent-Na}} = 5\text{g}$)

| | | Concentration du chitosane | | | | |
|---------------------|--------|----------------------------|---------|--------|---------|---------|
| Ech | ben-Na | 0.2% | 0.4% | 0.6% | 0.8% | 1% |
| $2\theta(^{\circ})$ | 8.398 | 6.0202 | 5.8087 | 5.714 | 6.04419 | 5.895 |
| $d_{001}(\text{Å})$ | 10.512 | 14.668 | 15.2024 | 15.475 | 14.6108 | 14.9782 |

Les spectres DRX montrent une nette modification de la bentonite sodique, ou on voit sa distance basale (d_{001}) passer de 10.52Å à 15.47Å pour une concentration de 0.6% en chitosane. Au-delà de 0.6% de chitosane, les valeurs de d_{001} diminuent légèrement et restent pratiquement constantes. Les spectres DRX pour les concentrations en chitosane jusqu'à 2% sont illustrés dans l'annexe 3. Il est clair dans cette partie, qu'on est en présence d'une intercalation du chitosane entre les feuillets de l'argile.

IV.7.1.1.3. Analyse par DRX des matériaux obtenus avec 8g de bentonite sodique :

les spectres DRX obtenus sont illustrés dans la figure suivante :

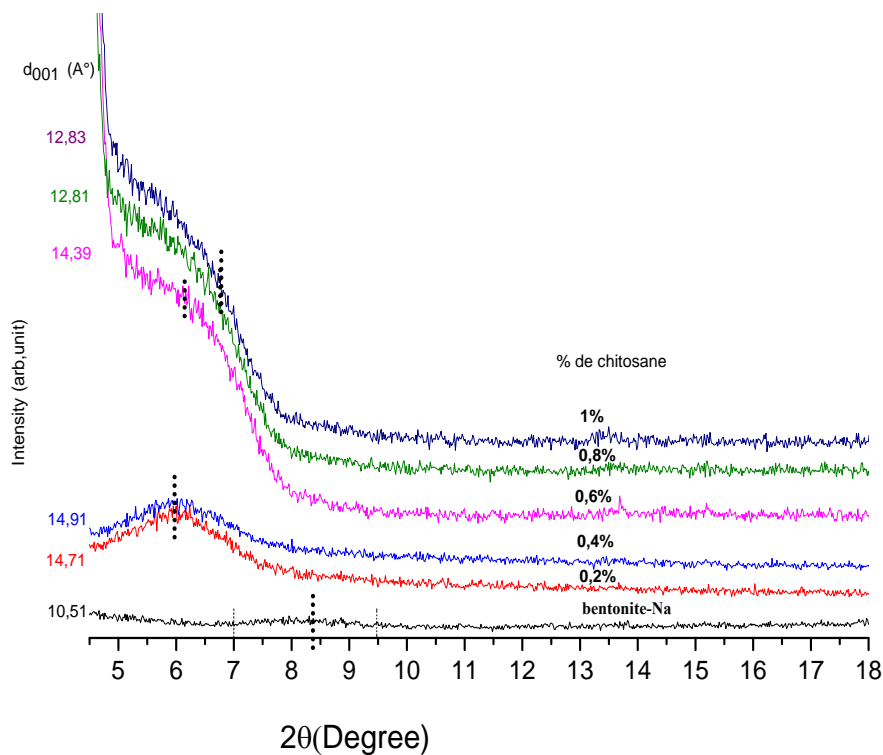


Fig.IV.11. Spectre DRX de la bentonite sodique et de la bentonite sodique modifiée
($m_{\text{bent-Na}} = 8\text{g}$).

Tableau IV.6. Les principales bandes DRX pour ($m_{\text{bent-Na}} = 8\text{g}$).

| | | Concentration du chitosane | | | | |
|-----------------------|---------|----------------------------|-------|----------|---------|---------|
| Ech | bent-Na | 0.2% | 0.4% | 0.6% | 0.8% | 1% |
| $2\theta(^{\circ})$ | 8.398 | 6.0039 | 5.913 | 6.13636 | 6.88983 | 6.87936 |
| $d_{001}(\text{\AA})$ | 10.512 | 14.7086 | 14.91 | 14.39160 | 12.8193 | 12.8388 |

Selon les spectres DRX de différent nano-composites obtenus, il est clair que la bentonite sodique de départ a subi une modification. Du fait qu'on voit bien le décalage de sa distance basale qui était aux environs de 2θ égale à 8.4° vers les angles les plus faibles aux environs de 2θ égale à 6° .

On remarque également l'augmentation de la distance basale (d_{001}) en fonction de l'augmentation de la concentration en chitosane, ou elle passe de 10.52\AA à 14.91\AA pour une concentration en chitosane de 0.4%. Jusqu'à 0.4% du chitosane il est clair qu'on est en présence d'une intercalation du polymère entre les feuillets de l'argile.

Au-delà de 0.4% on remarque un changement au niveau de la forme des spectres qui est peut-être dû à un début d'exfoliation de la bentonite sodique. Au-delà de 1%, les distances basales ne varient pratiquement pas et sont illustrées en annexe 4

IV.7.1.1.4. Analyse par DRX des matériaux obtenus avec 10g de bentonite sodique :

les spectres DRX obtenus sont illustrés dans la figure suivante :

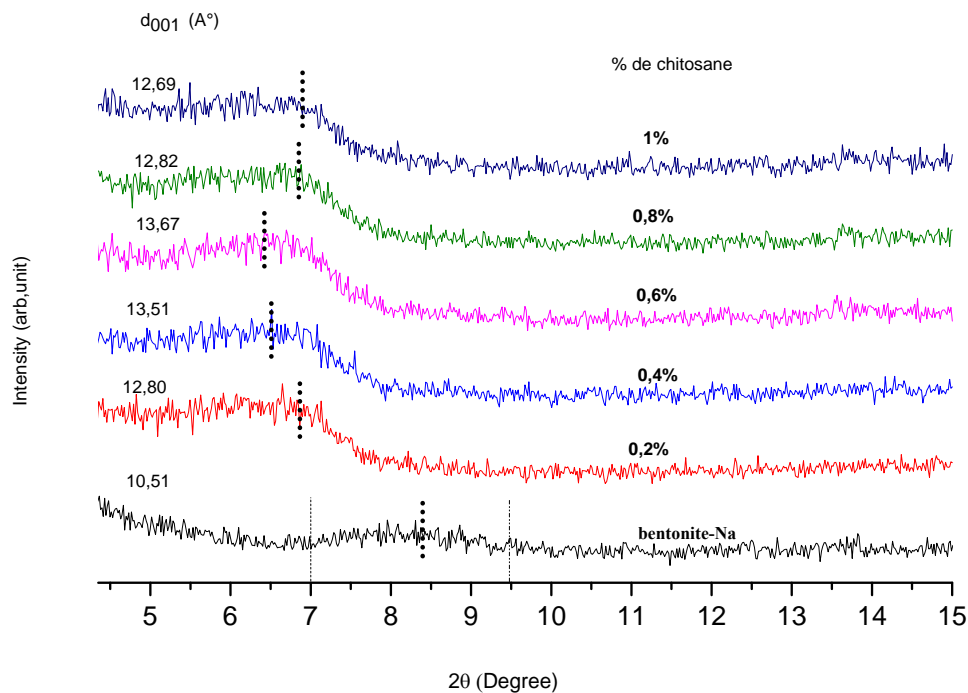


Fig.IV.12. Spectre DRX de la bentonite sodique et de la bentonite sodique modifiée ($m_{\text{ben-Na}} = 10\text{g}$).

Tableau IV.7. Les principales bandes du DRX pour ($m_{\text{ben-Na}} = 10\text{g}$).

| | | Concentration du chitosane | | | | |
|---------------------|--------|----------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Ech | ben-Na | 0.2% | 0.4% | 0.6% | 0.8% | 1% |
| $2\theta(^{\circ})$ | 8.398 | 6.908 | 6.536 | 6.460 | 6.889 | 6.959 |
| $d_{001}(\text{Å})$ | 10.512 | 12.796 | 13.512 | 13.671 | 12.820 | 12.692 |

Selon les spectres DRX des différents nanocomposites obtenus, il est clair que la bentonite sodique de départ a subi une modification du fait qu'on voit bien le décalage de sa distance basale qui était aux environs de 2θ égale à 8.4° vers les angles les plus faibles aux

environs de $6,5^{\circ}$ - 7° . On peut parler dans ce cas d'une intercalation du polymère entre les feuillets de l'argile.

On remarque également l'augmentation de la distance basale (d_{001}) en fonction de l'augmentation de la concentration en chitosane, ou elle passe de $10,52\text{\AA}$ à $13,67\text{\AA}$ pour une concentration en chitosane de 0,6%. Au-delà de 0,6% en chitosane, les valeurs de d_{001} diminuent légèrement et restent pratiquement constante (voir annexe 5).

IV.7.1.2. Analyse des matériaux obtenus par infra-rouge :

L'échantillon de bentonite modifiée et analysé à l'état solide sous forme de pastille finie.

La pastille est préparée avec un mélange de 95% en masse de KBr et 5% de l'échantillon de bentonite préalablement broyée et séchée, de même que KBr pendant 24 heures à 120°C .

Dans cette partie tous les matériaux obtenus n'ont pas été analysés par infrarouge. On a sélectionné quelques-uns à fin de mettre en évidence les changements opérés sur l'argile de départ.

IV.7.1.2.1. Analyse par IR des matériaux obtenus avec 5g de bentonite sodique :

les spectres IR obtenus sont illustrés dans la figure suivante :

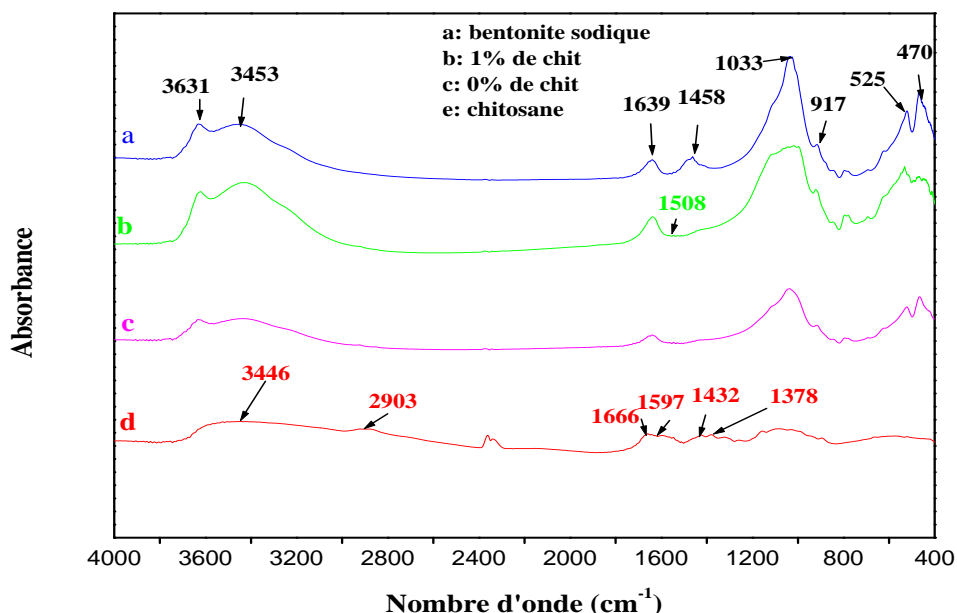


Fig.IV.13. Spectre infrarouge de la bentonite, chitosane, échantillons (0%, 1%, 8%).

D'après les spectres infra-rouge obtenus avec 5g de bentonite sodique avec différente concentration de chitosane, on voit la disparition de pic 1458 qui correspond à la matière organique. On constate également la présence de toute les pics caractéristique de bentonite sodique avec l'apparition d'un nouveau pic vers 1508cm^{-1} dans le cas de 1% de chitosane correspondant à la liaison $-\text{NH}$ du chitosane qui désigne l'intercalation du polymère entre les feuillets de l'argile.

IV.7.1.2.2. Analyse par IR des matériaux obtenus avec 8g de bentonite sodique :

les spectres IR obtenus sont illustrés dans la figure suivante :

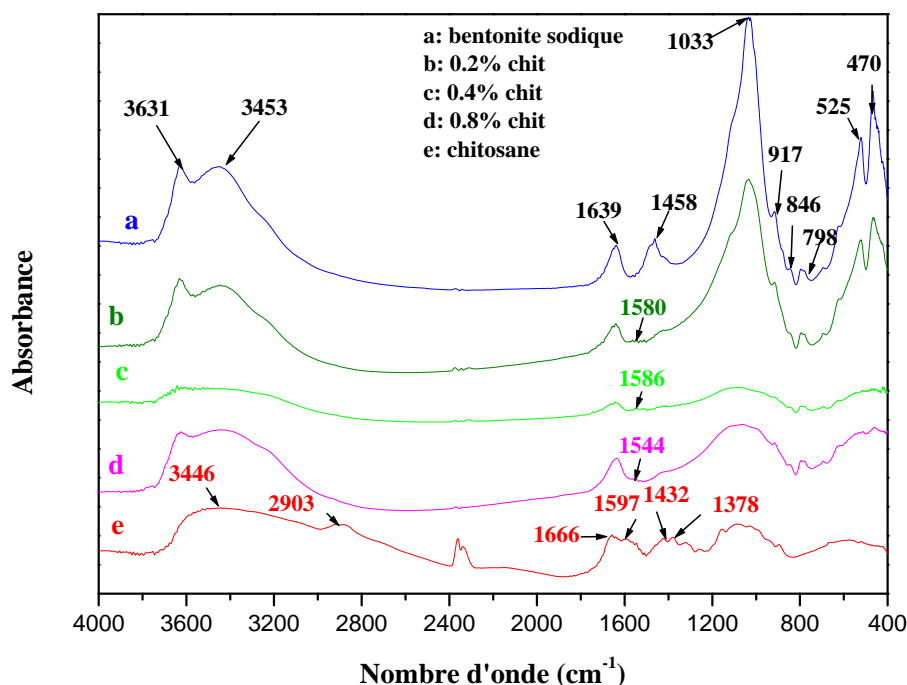


Fig.IV.14. Spectre infra-rouge de la bent-Na, chitosane, échantillons (0.2%, 0.4%, 0.8% en chitosane).

D'après les spectres infrarouge obtenu avec 8g de bentonite sodique avec différente concentration de chitosane, on voit la disparition de pic à 1458cm^{-1} qui correspond à la matière organique, et en plus l'apparition d'un nouveau pic vers 1580cm^{-1} pour l'argile modifiée avec 0,2% de chitosane ; à 1586cm^{-1} pour l'argile modifiée avec 0,4% de chitosane et à 1544cm^{-1} pour l'argile modifiée avec 0,8% de chitosane. Ce pic correspond à la liaison $-\text{NH}$ du chitosane qui désigne l'intercalation du polymère entre les feuillets d'argile.

IV.7.1.2.3. Analyse par IR des matériaux obtenus avec 10g de bentonite sodique : les spectres IR obtenus sont illustrés dans la figure suivante :

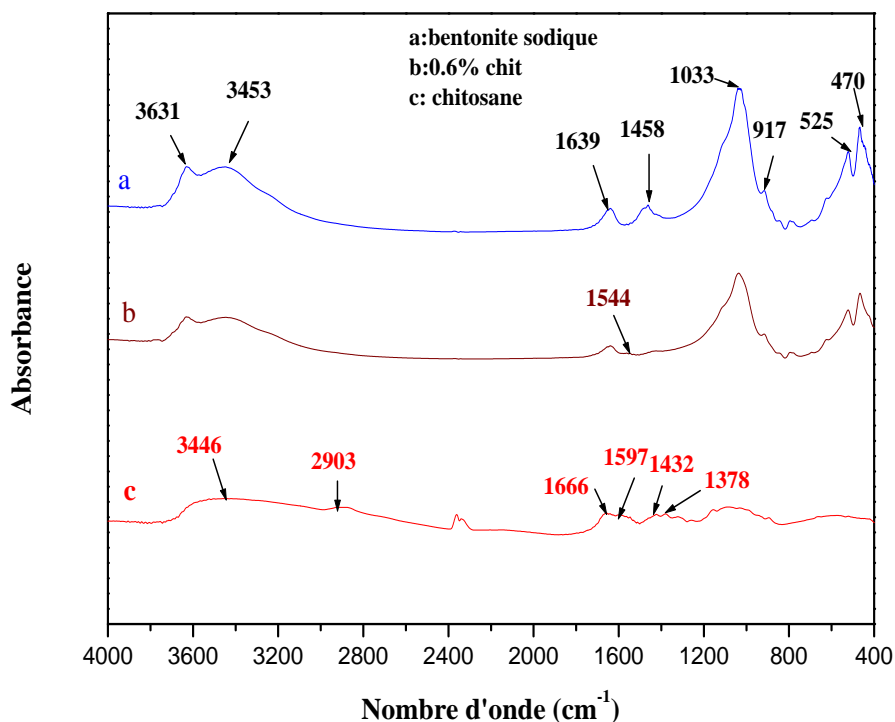


Fig.IV.15. Spectre infrarouge de la bentonite, chitosane, échantillon(0.6% en chitosane).

D'après le spectre infra-rouge obtenu avec 10g de bentonite sodique et 0.6% du chitosane, on voit la présence de tout les pics caractéristique du bentonite sodique, et en plus l'apparition d'un nouveau pic vers 1544 cm^{-1} correspondant à la liaison $-\text{NH}$ du chitosane qui désigne l'intercalation du polymère dans l'argile. et en plus la disparition de la bande à 1458 cm^{-1} correspondant à la matière organique.

IV.7.2. Influence du temps d'agitation :

Lors de cette étude, la masse de 10g de la bentonite sodique a été maintenue sous agitation pendant toute la nuit avant d'ajouter 0.6% de chitosane. Le mélange bentonite sodique- chitosane a été maintenu sous agitation pendant 2h, 3h, 4h, 5h et 6h.

Après le broyage de la matière séchée, les échantillons sont analysés par DRX et IR.

IV.7.2.1. Analyse par DRX :

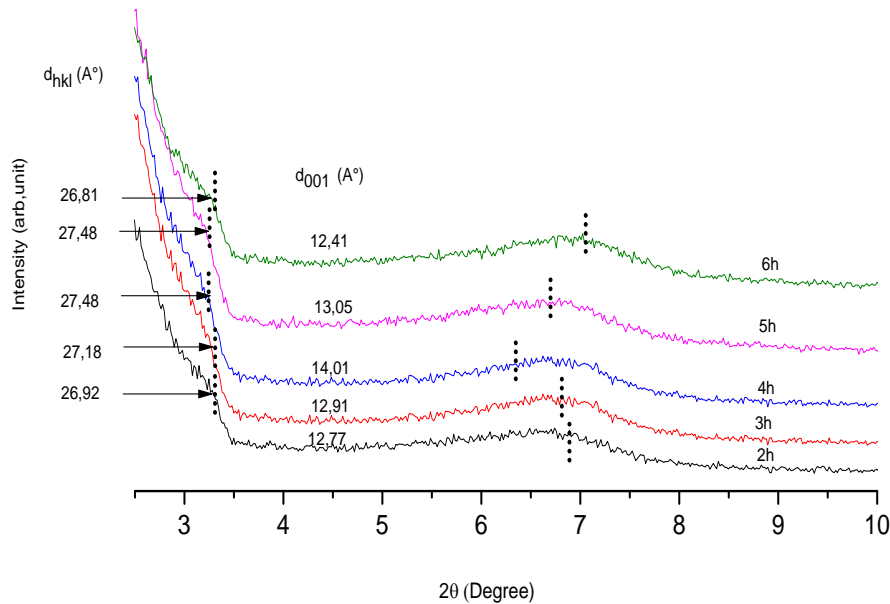


Fig.IV.16. Influence du temps d'agitation.

Tableau IV.8. Les principales bandes DRX pour Influence du temps d'agitation.

| Temps | 2h | 3h | 4h | 5h | 6h |
|---------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $2\theta(^{\circ})$ | 3.9805 | 3.24823 | 3.21244 | 3.21217 | 3.2931 |
| | 6.91275 | 6.84211 | 6.30336 | 6.76550 | 7.1158 |
| $d_{001}(\text{Å})$ | 26.91097 | 27.17839 | 27.48110 | 27.48341 | 26.8076 |
| | 12.77687 | 12.90862 | 14.01068 | 13.05462 | 12.41268 |

Les spectres obtenus montrent bien une modification de la bentonite sodique. Au début, on remarque une augmentation de la distance basale (d_{001}) avec l'augmentation du temps d'agitation, jusqu'à atteindre une valeur maximale de 14.01Å après 4h qui signifie l'intercalation du chitosane entre les feuillets de l'argile.

Au de la 4h, on observe une légère diminution de la distance basale.

On observe aussi l'apparition de nouveaux pics vers les angles les plus faibles ($2\theta \approx 3.2^{\circ}$). Ce qui signifie que le polymère est inséré dans d'autres plans. Cela peut

être expliqué par le temps d'agitation de la bentonite sodique (toute la nuit), qui a facilité l'intercalation du polymère.

IV.7.2.2. Analyse par infra-rouge :

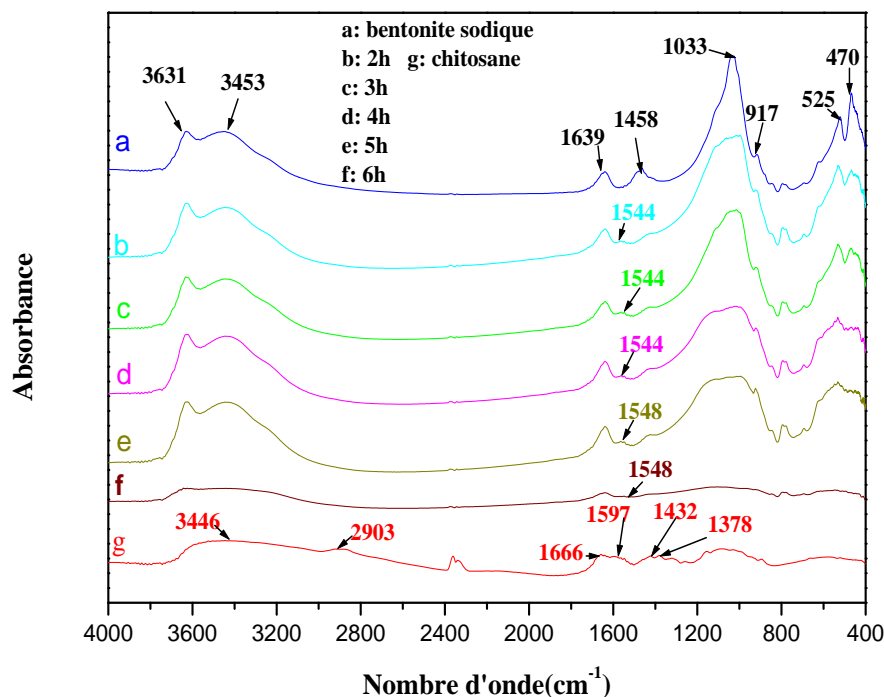


Fig.IV.17. Spectre infrarouge de la bentonite, chitosane, échantillons (2h, 3h, 4h, 5h et 6h d'agitation).

D'après les spectres infrarouge obtenus en fonction du temps d'agitation, on voit la présence de tous les pics caractéristiques de la bentonite sodique, et en plus l'apparition d'un nouveau pic pour tous les spectres et cette apparition est à 1544cm^{-1} après 2h, 3h et 4h d'agitation et à 1548cm^{-1} après 5h et 6h d'agitation. Tous ces pics correspondent à la liaison -NH du chitosane qui désigne l'intercalation de polymère entre les feuillets d'argile.

IV.7.3. Influence de pH :

L'influence du pH a été étudiée sur une gamme allant de (2, 4, 5, 7, 10, 11 et 12)

La bentonite sodique a été agitée pendant 2h avant d'ajouter le chitosane à 0.6%, le tout est ensuite maintenu sous agitation pendant 2h.

Après le broyage de la matière séchée, les échantillons sont analysés par DRX et IR.

IV.7.3.1. Analyse par la DRX :

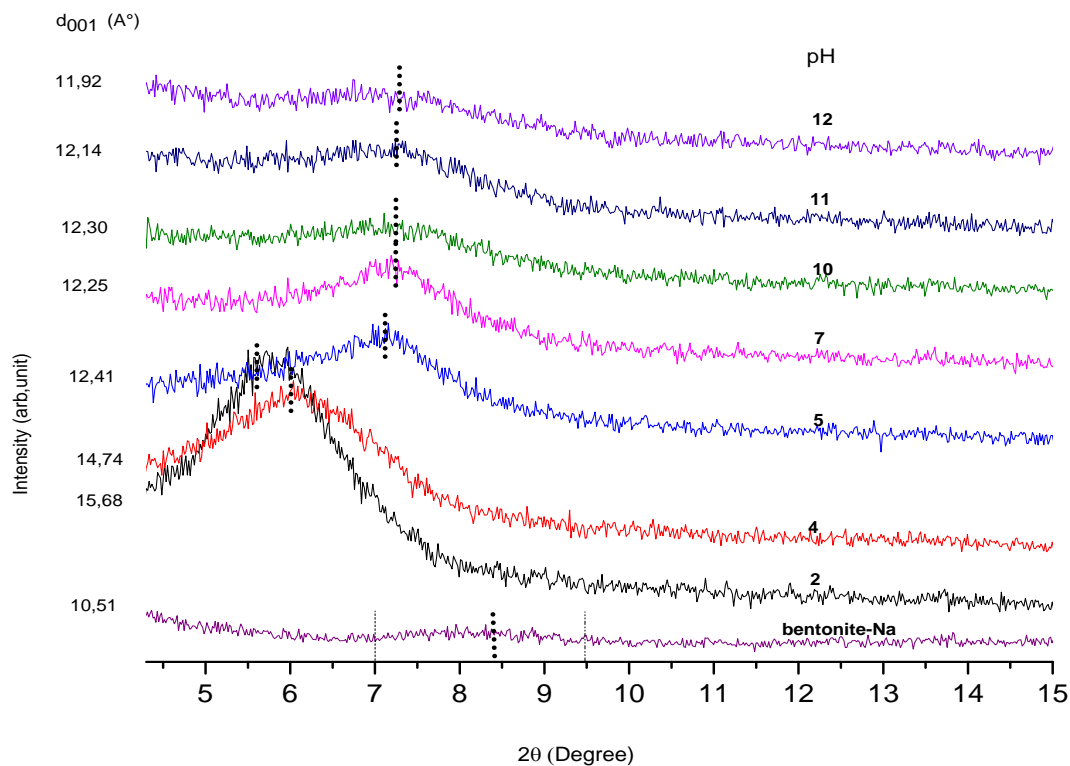


Fig.IV.18. Influence du pH

Tableau IV.9. Les principales bandes DRX pour Influence du pH

| pH | 2 | 4 | 5 | 7 | 10 | 11 | 12 |
|---------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $2\theta(^{\circ})$ | 5.631015 | 5.99037 | 7.11834 | 7.20826 | 7.23836 | 7.22136 | 7.440830 |
| $d_{001}(\text{Å})$ | 15.68187 | 14.74200 | 12.40831 | 12.25372 | 12.90984 | 12.14586 | 11.923 |

Le spectre obtenu montre une nette modification de la bentonite sodique en milieu acide ou la distance basale (d_{001}) passe de 10.51Å à 15.68 à pH=2. Cette valeur diminue en augmentant le pH et en s'éloignant du milieu acide pour atteindre des valeurs pratiquement constantes en milieu basique. Cela peut être expliqué par le fait que la solubilité du chitosane augmente avec l'acidité du milieu, alors qu'en milieu basique il a tendance à se précipiter [132]. Donc plus le milieu est acide et plus c'est favorable pour l'intercalation du polymère entre les feuillets de l'argile. On remarque aussi que la valeur de d_{001} est pratiquement constante entre les pH 5 et 11 du l'effet tampon de la bentonite sodique dans cette gamme de pH.

IV.7.3.2. Analyse par infra-rouge :

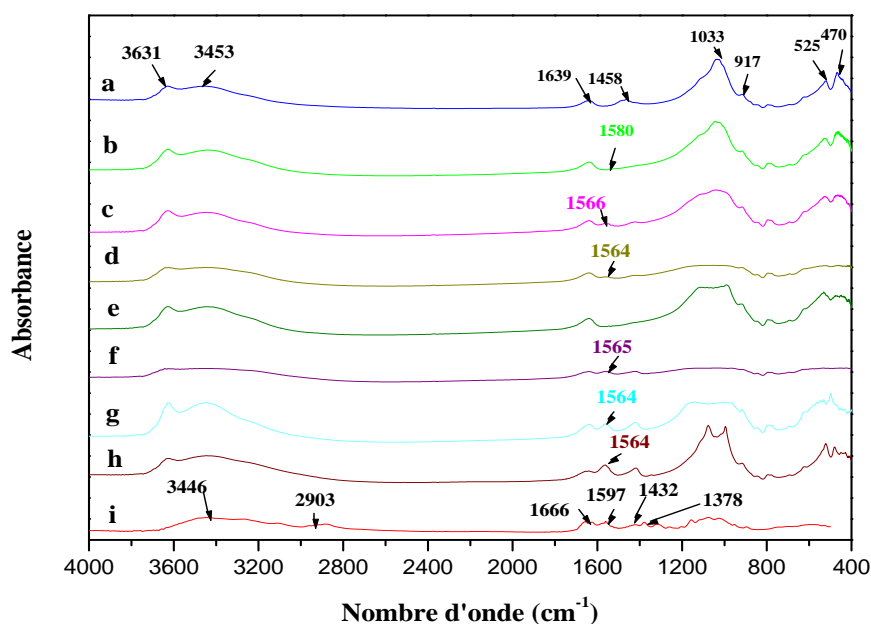


Fig.IV.19. Spectre infrarouge de la bentonite(a), chitosane(i), échantillons à pH
(b : 2, c : 4, d : 5, e : 7, f : 10, g : 11, h : 12)

L'analyse par IR montre, en plus des pics caractéristiques de la bent-Na, la présence d'un pic supplémentaire entre 1580 cm^{-1} pour l'échantillon à pH=2 et 1564 cm^{-1} pour l'échantillon à pH=11. Ce pic correspond à la liaison -NH du chitosane ce qui prouve l'insertion du polymère dans l'argile.

On remarque également à pH= 2 que le pic de la liaison -NH est assez important à 1580 cm^{-1} très proche de la valeur de la liaison -NH dans le chitosane pur qui est à 1597 cm^{-1} ce qui prouve une bonne insertion du chitosane dans la bentonite sodique. Ce résultat concorde avec les résultats de la DRX.

IV.7.4. Influence de la température de séchage :

Lors de cette étude, la masse de 5g de la bentonite sodique a été agitée toute la nuit avant d'ajouter 0.6% de chitosane, le tout est ensuite maintenu à un pH=2 et sous agitation pendant 4h, avant d'être filtré et séché pendant 48h à 50°C et à 100°C .

Après le broyage de la matière séchée, les échantillons sont analysés par DRX et IR.

IV.7.4.1. Analyse par infra-rouge :

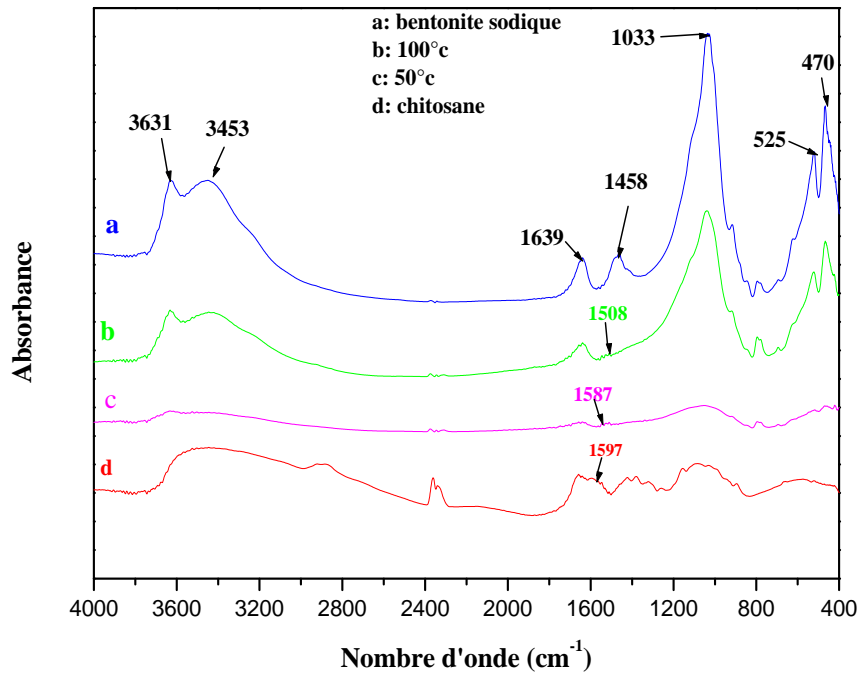


Fig.IV.20. Spectre infra-rouge de l'influence de température de séchage.

D'après le spectre IR on voit l'apparition du pic caractéristique de la liaison $-NH$, pour l'échantillon séché à 50°C à 1587 cm^{-1} et pour l'échantillon séché à 100°C à 1508 cm^{-1} . Il est clair qu'il est préférable de sécher les matériaux obtenus à 50°C plutôt qu'à 100°C. Cela est dû au fait que le chitosane est un polymère sensible à la température et se dégrade quand celle-ci augmente.

IV.7. Caractérisation des argiles modifiée:

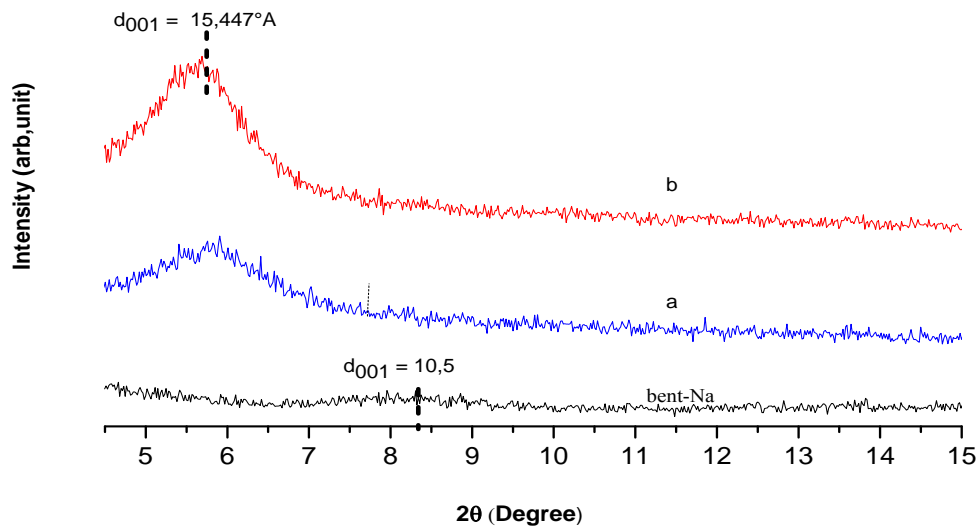


Fig.IV.21. Spectre DRX de l'influence de la température de séchage
(b : 50°C, a : 100°C)

D'après le spectre DRX de la bentonite sodique, de l'échantillon séché à 50°C (b) et de l'échantillon séché à 100°C (a) on remarque une nette modification de la bentonite de départ.

Pour l'échantillon séché à 50°C la distance basale passe de 10,5 Å à 15,45 Å.

Pour l'échantillon séché à 100°C malgré que le spectre montre bien la présence d'un pic vers 2θ égale à 6° mais le logiciel n'a pas pu déterminer la distance basale à ce niveau-là.

Cela peut être expliqué par le fait que le chitosane est bien présent dans le matériau mais sous sa forme amorphe.

Cette présente étude entre dans le cadre d'élaboration des matériaux nano-composites à base d'argile pour l'utilisation dans différent domaine essentiellement dans le traitement des eaux usées.

Dans le but d'élaborer des nano-composites argile-polymère nous avons étudiés plusieurs facteurs (masse de la bentonite, pourcentage de chitosane, le pH, le temps d'agitation et la température de séchage).

Nous avons réussi à préparer des bentonites pontées avec des espacements basales variant entre (12 à 16) Å. L'analyse par DRX nous a confirmé réellement l'intercalation de polymère entre les feuillets de l'argile.

Selon les analyses obtenus par DRX des nanocomposites, on peut conclure que,

- ✓ la meilleure modification de la bentonite sodique est obtenue avec 5g d'argile et 0.6% de chitosane ou la distance basale à atteint la valeur de 15.47Å à 2θ égale 5.7° alors qu' initialement elle était de 10.5Å à 2θ égale à 8.4° dans la bentonite sodique non modifiée.l'analyse a aussi montré que pour toute les masses d'argiles utilisées (3, 5 et 10g) la meilleure insertion du polymère a été obtenue avec 0.6% de chitosane (d_{001} : 15.47, 15.47 et 13.67 réspéctivement). Pour le matériaux obtenus avec 8g de bentonite sodique la meilleur intercalation est obtenue avec d_{001} égale à 14.91 Å à 2θ égale à 5.91° alors que à 0.6% du chitosane la distance basale est de 14.39Å.

Et par l'analyse IR nous avons réussi également à préparer des bentonites pontées et cette analyse nous a confirmé l'insertion de polymère dans notre argile par la présence des liaisons –NH du chitosane dans la bentonite sodique étudiée

- ✓ pour l'influence de temps d'agitation la meilleure modification est celle obtenue après 4h d'agitation.
- ✓ pour l'influence de pH la meilleure modification est celle obtenue à pH=2.
- ✓ pour la température de séchage les résultats ont montré qu'il était préférable de sécher les matériaux à 50°C.

En conclusion générale, le travail effectue a abouti aux résultats optimaux suivant :

- Masse de la bentonite sodique à utiliser est de 5g.
- Pourcentage du chitosane 0.6%.
- PH égale à 2.
- Temps d'agitation égale à 4h.

- Température de séchage égale à 50°C.

Perspectives

Ce travail ouvre d'autres horizons, qui pourraient être approfondis et complétés par une recherche comprenant:

- L'étude des autres paramètres du procédé de modification tels que: la vitesse d'agitation, masse de la bentonite (inférieure à 3g et supérieure à 10g) et la température de réaction.
- Finaliser ce travail par d'autres analyses tel que l'ATD, ATG, MET et BET.

Références Bibliographiques

- [1] K. Salim., Etude expérimentale des mélanges sable-bentonite leur performance comme barrières de confinement dans CET, Thèse de doctorat de l'université Mentouri de Constantine- Algérie, (2007).
- [2] G. Pédro., Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. Edition Masson (1994).
- [3] D . Michel., Annuaire des minéraux du Canada (2003).
- [4] G . Millot., Géologie des argiles. Edition Masson, Paris (1964).
- [5] J. Fabries et A. Weisbord, Détermination des minéraux des roches au microscope polarisant. Edition Lamarre, (1991).
- [6] B. Nabil., Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire Magister, Université 20 Aout 55 de Skikda, (2007).
- [7] M. Soumia., Préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bis-imidazolium-Application à l'adsorption du bleu Telon, (2012).
- [8] C. Plumelle., B6 Chapitre1 CNAM Paris –GEOTECHIQUE, (version 8/10/02).
- [9] G. Fayza., Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite- Kaolite. Thèse de doctorat, Université de Limoge, (2007).
- [10] P.B. Messersmith et E.P. Giannelis., Synthesis and barrier properties of poly (ε-caprolactone) -layered silicate nanocomposites. *J. Polym. Science., Part A*, 33, 1047–1057, (1995).
- [11] N. Zabbat., Etude de l'adsorption de composés organiques aromatiques sur des aluminosilicates naturelles traitées, Mémoire de magister, Université de Annaba, (2000).
- [12] Y-J. Huang., Z. Li, S-Z. Li, Z-L. Shi, L. Yin, Y-F. Hsia., Mossbauer investigations of palygorskite from Xuyi, China, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 260,657–662, (2007).
- [13] N. Güven., J.P.E. Caillere., J.J. Fripiat, The coordination of aluminum ions in the palygorskite structure. *Clays and Clay Minerals*, 40, 457-461, (1992).
- [14] B. Nouzha., Elimination du 2-MERCAPTOBENZOTHIAZOLE par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, (2007).
- [15] J. Frbchet., *Science* 263, 1710, (1994).
- [16] SC Zimmerman., Fanwen Zeng, E. David, C Reichert, Sergei V, Kolotuchin, *Science* 271, 1095, (1996).

- [17] C. Abdelouahab., H. Ait Amar., Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, *Revue. Int. Science de l'Eau*, vol 3, 33-40, (1987).
- [18] Anonyme : Rapport de laboratoire de L'ENOF de Mostaghanem.
- [19] CH. Khalid., Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Mémoire Master, Université Kasdi Merbah de Ouargla, (2013).
- [20] S. Paumier., Facteurs déterminant l'organisation et la rhéologie du système argile – eau pour des suspensions de smectites, Thèse doctorat, Université de poitiers, (2007).
- [21] B. Yassine., Contribution à l'étude de l'adsorption d'un colorant textile basique par un complexe argile-oxyde métallique, modélisation par la méthode des plans d'expériences, Mémoire Magister, Université Abderrahmane Mira, Bejaia, (2010).
- [22] B. Khaled., Intercalation de liquides ioniques dans les argiles, Mémoire Magister, Université Mentouri, Constantine, (2010).
- [23] F. Thomas., L.J. Michot., D. Vantelon., E. Montarges., B. Prelot., M. Cruchaudert., Delon J.F., Layer charge and electrophoretic mobility of smectites, *Colloid Surface A*, 159, 351-358, (1999).
- [24] S. Kouloughli., M. Bencheikh Lehocine., Etude des mélanges sable-bentonite utilisés dans la construction de barrières de confinement de déchets solides, *Sciences et Technologie B-N°25*, 34-42, juin (2007).
- [25] G. W. Brindley., S. Yamanaka, A study of hydroxy-chromium montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers. *Amer. Mineral.*, 64, 830-835, (1979).
- [26] S. Lahodny., H. Khalaf., some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions of the properties of Al-pillared clays. *Applied Clay Science*, 8, 405-415, (1994).
- [27] T. Abdellah., Etude de l'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traité et non traité, (2006).
- [28] R.M. Barrer., D.M. Macleod. *Trans, Faraday Soc.*, 51, 1290, (1955).
- [29] M.M. Mortland., S. Shaobai., Boyd S. A, Clays organic complexes as adsorbents for phenols and chlorophenols. *Clays Clay Mineral.*, 34, 581-585, (1986).
- [30] T.J. Pinnavaia., *Heterog. Catal.*, 142-164, (1984-a).
- [31] B.M. Choudary., A. D. Prasad., V. Bhuma., S. Swapna, Chromium pillared clay as a catalyst for benzylic oxidation and oxydative deprotection of benzyl ethers and benzylamines: a simple and convenient procedure. *J. Org. Chem.*, 57, 5841-5844, (1992).
- [32] K. Sapag., S. Mendioroz., *Physicochemical and Engineering Aspects. Colloids and Surfaces*, 187-188, 141-149, (2001).

- [33] J.T, Kloprogge., R. Evans., L. Hickey., R.L, Frost., Characterizations and Al-pillaring of smectites from Miles, Queensland (Australia). *Applied Clay Science*, 20,157-163, (2002).
- [34] A. Gil., M.A. Vicente., *Micropo and Mesopo Materials*, 34, 115- 125, (2000).
- [35] M. Sychev., T. Shubina., M. Rozwadowski., A.P.B. Sommen., V.H.J, De Beer., R.A, Van Santen *Microp, Mesop. Mater*, 37, 187-200, (2000).
- [36] S. Balci., E. Gokcay., *Mater. Chem and Phys.*, 76, 46-51, (2002).
- [37] G. Fetter., D. Tichit., L.C. Menorval., F. Figueras, *Applied Catalysis A: General*, 126,165-176, (1995).
- [38] G. W. Brindley., R. E. Semples, Preparation and properties of some hydroxyaluminum beidellite, *Clay. Mineral*, 12, 229-237, (1977).
- [39] N. Lahav., U. Shani., J. Shabtai, Cross-linked smectites I. Synthesis and properties of hydroxy-aluminum montmorillonite, *Clays Clay Mineral.*, 26, 107-115, (1978).
- [40] J. Shabtai., US Patent, 4, 238,364, (1980).
- [41] R.A. Schoonheydt., T. Pinnavaia., G. Lagaly., N. Gangas, Pillared Clays and pillared layered solids. IUPAC, *pure Applied. Chem*, 71, 2367- 2371, (1999).
- [42] K. Ohtsuka., Y. Hayashi., M. Suda, *Microp. ZrO₂-pillared clays derived from tree kinds of Zr polynuclear ionic species. Chem. Mater.*, 5, 1823-1829, (1993).
- [43] T. Shichi., K. Takagi., *J. Photochemistry and photo biology C: photochemistry review*, 1:2,113-130, (2000).
- [44] V.N. Stathopoulos., A.K. Ladavos., K.M. Kolonia., S.P. Skaribas., D.E, Petrakis., P.J. Pomonis, *Microp. Mesop. Mater*, 31, 111-121, (1999).
- [45] K. Bahranowski., A. Kielski., E.M. Serwicka., E. Wisla-Walsh., K. Wodnicka., *Microp. Mesop. Mater*, 41, 201-215, (2000).
- [46] E.A. Gardner., S. K. Yun., T. Kwon., T.J, Pinnavaia, *Applied Clay Science*, 13, 479-494, (1998).
- [47] C. Flego., L. Galasso., R. Millini., I. Kiricsi, *Applied Catal. A: General*, 168, 323-331, (1998).
- [48] S.H. Lee., D. I. Song., Y.W. Jeon, An investigation of the adsorption of organic dyes onto organo-montmorillonite. *Environ. Techno*, 22, 247-254, (2001).
- [49] J. Barrault., C. Bouchoul., K. Echachoui., N. F. Srasra., M. Trablsi., F. Bergaya., Catalytic wet peroxide (CWPO) of phenol over mixed (Al-Cu)-pillared clays. *Applied. Catal. B: Environ*, 15, 269-274, (1998).
- [50] I. Heylen., C. Vanhoof., E.F. Vansant, *Microp. Mater*, 5, 53-60, (1995).
- [51] A. P. Carvalho., A. Martins., J. Silva., J. Pires., H. Vasques., M. B. Carvalho, *Clays and*

Clay Mineral, 51, 340, (2003).

[52] P.H. Nadeau., U.K. Patent, N 2 175889A (Nat. Res. Dev. Corp. London), (1985).

[53] M. G. Peter., Chitin and Chitosan from Animal Sources dons: Biopolymers; Volume 6; Polysaccharides II: Polysaccharides from Eukaryotes. (Eds: E. J. Vandamme, S. De Baets, S. Steinbüchel) Weinheim, Wiley-VCH, (2002).

[54] G. A. F. Roberts., Chitin Chemistry. London, Mac Millan, (1992).

[55] R. A. A. Muzzarrelli., M. G. Peter., Eds. Chitin Handbook. Grottammare, Atec (1997).

[56] F. Shahidi., R. Abuzaytoun., Chitin, chitosan, and co-products: chemistry, productions, applications, and health effects. Adv. Food Nutr. Res, 49, 93-135, (2005).

[57] F. Shahidi., J.K.V. Arachi., Y.J. Jeon., Food applications of chitin and chitosans. Trends Food Science. Techno, 10, 37-51, (1999).

[58] E.L. Johnson., Q.P. Peniston., Utilization of shellfish waste for chitin and chitosan production. In Chemistry and Biochemistry of Marine Food Products; Martin, R.E., Flick, G.J., Hebard, C.E., Ward, D.R., Eds.; AVI Publishing: Westport, Chapter 19, CT. (1982).

[59] A. Tolaimate., J. Desbrieres., M. Rhazi and A. Alagui., Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties. Polym. 44, 7939-7952, (2003).

[60] N. Onar., M. Sariisik., 2000. Using and properties biofibers based on chitin and chitosan on medical applications.

[61] R.T. Mrunal., Synthesis and antibacterial assessment of water- soluble hydrophobic chitosan derivatives bearing quaternary ammonium functionality. Doctor of philosophy. Louisiana State University, (2004).

[62] N.V. Majeti., R. Kumar., A review of chitin and chitosan applications. React. And Fun. Polym. 46, 1-27, (2000).

[63] M. Morimoto., H. Saimoto and Yoshihiro S., Control of functions of chitin and chitosan by chemical modification. Trends in Glycose and Glycotechno., 14 (78), 205-222, (2002).

[64] Y. Shigemasa., K. Saito., H. Sashiwa and H. Saimoto., Enzymatic degradation of chitins and partially deacetylated chitins. Int. J. Biol. Macromol., 16 (1), 43-49, (1994).

[65] Ch. Min Wen, Chien- Sheng Tseng, Chih- Yu Cheng and Yaw- Kuen Li, Purification, characterization and cloning of a chitinase from Bacillus sp. NCTU2. Biotechnol. Applied. Biochemist. 35, 213-219, (2002).

[66] Y.P. Yang., Xu X- H., H.F. Chen. Treatment of chitin-producing wastewater by micro-electrolysis- contact oxidization. Journal of Zhejiang University Science. 5 (4): 436- 440, (2004).

- [67] J. Foscolo and P. Phillipon., Des molécules qui miment le vivant. *Biofutur*, 171, 14-17, (1997).
- [68] Y. Bal., K. E. Bal., O. Laarabi- Bouamrane. And Lallam A., Copper (II) uptake by *Pleurotus mutilus* biomass, chitin and chitosan. *Mineral Eng*, 19(14), 1456- 1458, (2006).
- [69] A. Muzzarelli., A. Riccardo, Immobilization of enzymes on chitin and chitosan. *Enzyme Microb. Techno.* 2, 177- 184, (1980).
- [70] R.P. Montserrat., Development of techniques based on natural polymers for the recovery of precious metals. *Memoria presentada para optar al grado de doctor en ciencias químicas- Menicio doctor Europeu*, (2002).
- [71] K. Kurita., Controlled functionalization of the polysaccharide chitin. *Prog. Polym. Science*, 26, 1921-1971, (2001).
- [72] S. Suzuki., T. Watanabe., T. Mikami and M. Suzuki., Proceedings of the 5th International Conference on chitin and chitosan, USA, 96-105, (1990).
- [73] F. S. Kittur., P. K. V. Harish., S. K. Udaya., R. N. Tharanathan., Characterization of chitin, chitosan and their carboxymethyl derivatives by differential scanning calorimetry carbohydrate polymers. 49, 185-193, (2002).
- [74] P. Martin., Fractionnement et caractérisation de la chitine dans le système N, N-Diméthylacétamide/ chlorure de lithium. *Maîtrise en Sciences (M. Sc). Université Laval, Canada*, (2000).
- [75] G. Nellie., Production of chitin and chitosan from crustacean waste and their use as a food processing aid. *Master of Sciences. Mc Gill University, Montreal*, (1993).
- [76] B. Roderick., Microencapsulation of prawn feed using chitin. *Undergraduate thesis. University of Queensland*, (1998).
- [77] S. O. Fernandez- Kim., Physicochemical and functional properties of crawfish chitosan as affected by different processing protocols. *Thesis of the Louisiana State University*. (2004).
- [78] P. Manisara., R. Ratana and S. Pitt., Characterization of beta- chitin/ poly (Vinyl alcohol) blend films. *Polymer testing*, 22, 381-387. (2003).
- [79] T. Freier., R. Montenegro., H. S. Koh and M. S. Shoichet., Chitin- based tubes for tissue engineering in the nervous system. *Biomaterials*, 26, 4624-4632. (2005).
- [80] J. Desbrières., Amphiphilic derivatives of chitin and chitosan: Rheological and tensioactive properties. *European symposium: Biopolymers: Health, Cosmetic and food applications. Polymerix 21-22 May, Rennes, France*. (2003).

- [81] international Journal of pharmacy and pharmaceutical sciences Issn-0975-1491, Vol3, Issue 3, 2011.
- [82] G. Graham. Allan and P. Mark., Molecular weight manipulation of chitosan I: kinetics of depolymerization by nitrous acid. *Carbohy. Resea*, 277, 257-272. (1995).
- [83] S. Hitoshi and S. Yoshihiro., Chemical modification of chitin and chitosan 2: preparation and water soluble property of N- acetylated or N- alkylated partially deacetylated chitins. *Carbohy. Polymers*, 39, 127-138. (1999).
- [84] J. Berger., M. Reist., J. M. Mayer., O Felt. N.A. Peppas and R. Gurny, Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. *Europ. J. of Pharmacy. And Biopharmac*, 57, 19-34. (2004).
- [85] K. Nadarajah., J. Kader., M. Mohd and Paul D. C., Production of chitosan by fungi. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 4 (3), 263- 265. (2001).
- [86] C.G. Begoña., D. Ruth., Evaluation of the biological properties of soluble chitosan and chitosan microspheres. *Int. J. of Pharmacy*. 148, 231-240. (1997).
- [87] S. Shobhan., H. B. Lawrence., Chitosan as an enhancing excipient for drug delivery systems I. Molecular modification. *Int Macromole*. 27, 181-186. (2000).
- [88] V. Preyanat., S. Warayut., K. Watchara., S. Damrus and K. Prachya., Anticoagulant activities of the chitosan polysulfate synthesized from marine crab shell by semi- heterogenous conditions. *Science Asia*, 29, 115-120. (2003).
- [89] Q. Caiqin., Qi X., Huirong L., Mu F., Yi L., C. Xinyou. And L. Qiang., Calorimetric studies of the action of chitosan- N-2- hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride on the growth of microorganisms. *Int. J. of Biol. Macromol.*, 34, 121-126. (2004).
- [90] A. K. Lanveer., K. P. Kok. And S. C. Hung., Reporting degree of deacetylation values of chitosan: the influence of analytical methods. *J. Pharmaceutics Science*. 5 (3), 205-212. (2002).
- [91] M. Säkkinen., Biopharmaceutical evaluation of microcrystalline chitosan as release-rate- controlling hydrophobic polymer in granules for gastro- retentive drug delivery. University of Helsinki. (2003).
- [92] K. Kamiyama., H. Onishi and Machida Y., Biodisposition characteristics of N-succinyl-chitosan and glycol- chitosan in normal and tumor- bearing mice. *Biol. And pharma. bull*. 22 (2), 179-186. (1999).
- [93] H.K. No., S.P. Meyers, and K.S. Lee. Isolation and characterization of chitin from crawfish shell waste. *J. Agric. Food Chem.*, 37, 575-579. (1989).
- [94] H.K. No., E.Y. Hur., Control of Foam Formation by Antifoam during Demineralization

of Crustacean Shell in Preparation of Chitin. *J. Agric. Food Chem.* 46, 3844-3846. (1998).

[95] H.K. No., and S.P. Meyers., Preparation and characterization of chitin and chitosan--a review. *J. Aquatic Food Prod. Techno.* 4, 27-52. (1995).

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

[97] F. Shahidi., and, J. Synowiecki., Isolation and characterization of nutrients and value-added products from snow crab (*Chionoecetes opilio*) and shrimp (*Pandalus borealis*) processing discards. *J. Agric. Food Chem.*, 39, 1527-1532. (1991).

[98] N. E. Suyatma., Développement de films Biodegradable à base de chitosane: Etude du Mélange Chitosane/PLA, de La plastification et de la Compatibilisation. Thèse de doctorat, Université de REINS-CHAMPAGNE ARDENE. (2006).

[99] D.L. Fox., Chitin-bound keto-carotenoids in a crustacean carapace. *Comp. Biochem. Physio*, 44B. p. 953. (1973).

[100] A. Percot., C. Viton, and A. Domard. Optimization of Chitin Extraction from Shrimp Shells. *Biomacromol*, 4, 12-18. (2003).

[101] C. Onesippe., Etude des systèmes polyélectrolytes/Tensioactif en phase aqueuse et l'interface liquide/gaz. Application à l'élaboration de micro – capsules. Thèse de doctorat, Ecole Doctorale : Science chimiques et physique, Université de Montpellier II, France. (2005).

[102] PH. Jourdin. Les crustacés contre les eaux usées. *La Science au Québec*. P2, (2001).

[103] S. Wibowo., G .Velazquez, V. Savant ET J.A. Torres Surimi washes water treatment for protein recovery: effect of chitosan–alginate complex concentration and treatment time on protein adsorption *Biores*, *Techno.* 96 (6): 665-671, (2005).

[104] M. Biotech. Utilisation du chitosane pour une réduction du phosphate à l'effluent d'entreprises aquacoles, 6 p. (2005).

[105] B. Krajewska., Membrane-based processes performed with use of chitin/chitosan materials. *Separation and Purification Tech*, 41 (3): 305-312, (2005).

[106] J. Du., Gemma, H. and Iwahori, S.. Effect of Chitosan Coating on the Storage of Peach, Japanese Pear, and Kiwifruit. *J. Japan. Soc. Hort. Sci.*, 66, 15-22, (1997).

[107] E. Assaad., A. Azzouz., D. Nistor., A.V. Ursu., T. Sajin., D. N. Miron., F. Monette., P. Niquette., R. Hausler., Metal removal through synergic coagulation-flocculation using an optimized chitosan-montmorillonite system, *Science Direct Applied Clay Science* 37, 258-274, (2007).

[108] Y. Suhan., S. H. Lee., K. Ho Choi et I. Park , Preparation and characterization of

- chitosan-clay nanocomposites with antimicrobial activity, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71, 464-467, (2010).
- [109] R. Celis., M. A. Adelino., M. C. Hermosin., J. Cornejo., Montmorillonite-chitosan bionanocomposites as adsorbents of the herbicide clopyralid in aqueous solution and soil/water suspensions, *Journal of Hazardous Materials*. 209-210, 67-76, (2012).
- [110] A. Almi., M. Baouz, Synthèse du chitosane par la méthode Hydro-Thermochimique et application pour l'élimination de la turbidité d'une suspension de Kaolinite, Mémoire master Université Abderrahmane Mira, Bejaia, (2012).
- [111] H.S. Blair., J. Guthrie., T. Law et P. Turkington., Chitosan and modified chitosan membranes I. Preparation and characterisation. *J. Applied. Polym. Science*. 33, 641-656, (1989).
- [112] G.H. Moore., G.A.F. Roberts Determination of the degree of N-acetylation of chitosan. *Int. J. Biol. Macromol*, 2, 115-116, (1980).
- [113] T. Wang., M. Turhan., S. Gunasekaran, Selected properties of pH-sensitive, biodegradable chitosan- poly (vinyl alcohol) hydrogel, *Polym. Int*, 53, 911-918, (2004).
- [114] A. Baxter., M. Dillon., K.D. Anthony Taylor Improved method for I.R. determination of the degree of N-acetylation of chitosan. *Int. J. Biol. Macromol*. 14, 166-169, (1992).
- [115] T.A. Khan., K.K. Peh., S.C. Hung, Reporting degree of deacetylation values of chitosan: The influence of analytical methods. *J. Pharm. Science*. 5, 205-212, (2002).
- [116] S. Tokura., N. Nishi. Specification and characterization of chitin and chitosan. *Asian-Pacific chitin and chitosan symposium*, Bangi, Malaysia, pp. 67-86, (1994).
- [117] R.A. Shawabkeh., O. A. AL-Khashman., H. S. AL- Omari and A. F. Shawabkeh., Cobalt and zinc removal from aqueous solution by chemically treated bentonite, *Environmentalist*, 27, pp. 357-363, (2007).
- [118] I. Smiciklas., A. Onjia., S. Raicevic and D. M. Janackovic, Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxylapatite. *Journal of Hazardous Materials*, 152, pp. 876-884, (2008).
- [119] A. Mensri., Vanadium supporte sur Montmorillonite inter calée au titane V/TI-PILC : Préparation, caractérisation et réactivité en oxydation du cyclohexane, Mémoire Master, Université Abou-Bakr Belkaid de Tlemcen. (2011)
- [120] E. Errais., Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de doctorat, Université de strasbourg, (2011).
- [121] F. Rouquerol., L. Luciani., P. Llewellyn., R. Denoyel et J. Rouquerol., Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, *Technique de l'Ingénieur P1050*.

- [122] P. Nguyen., Optimisation du catalyseur supporté sur – SIC pour la réaction d'oxydation directe de l'H₂S en soufre élémentaire, du laboratoire à l'industrie, Thèse doctorat, Université de Louis Pasteur Strasbourg I, (2006).
- [123] M. A. Slasli., Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse doctorat, Université de Neuchâtel, (2002).
- [124] A. Lecloux., Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude de la texture des solide poreux, Mémoire Société Royale des Sciences de liège, 6ème série, tome I, Fasc 4 (1971) 169-209
- [125] J. Charpin., B. Rasneur, Mesure des surfaces spécifiques, Technique de l'Ingénieur P1045. (1982).
- [126] S. Lowell., J. E. Shields, Powder surface area and porosity, 3ème Edition, Chapman andHall.(1991).
- [127] G. Leofanti., M. Padovan., Tozzola, B. Venturelli, Surface area and pore texture of catalysts, Catalysis Today 41 207-219, (1998).
- [128] S. Korichi., A. Elias., A. Mefti, Characterization of smectite after acid activation with microwave irradiation, Applied Clay Science 42, 709-718, (2009).
- [129] O. Bouras., J. Bollinger., M. Baudu., H. Khalaf, Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays, Applied Clay Science 37, 240-250, (2007).
- [130] E. Assaad., Etude du processus de coagulation-floculation du système montmorillonite-chitosane dans l'élimination de métaux de transition. Thèse de maitrise, université du Québec, (2006).
- [131] M.R. Kassai., A review of several reported procedures to determined the degree of N-acetylation for chitin and chitosane using infrared spectroscopy, Carbohydrate polymers 71, 497-508, (2008).
- [132] G. Crini., E. Guibal., P.M. Badot., G.Torri., P.M. Badot., Chitine et chitosane. Préparation, propriétés et principales applications, Presses universitaires de Franche-Comté, ISBN 978-84867-249-6, (2009).
- [133] T.G, Li, B. Lui., Huang. W, Lv. B, Chen.J, Zhang. J.X., Zhu.L.P. Effects and kinetics of a novel temperature cycling treatment on the N-desacetylation of chitin in alkaline solution. Carbohydrate polymers 77(2009) 110-117.

ANNEXE 1

Tableau 1. Données de modèle BET de la bentonite sodique :

| V_{ads} | P/P_0 | P_0/P | $P_0/P-1$ | $V_{ads}(P_0/P-1)$ | $1/V_{ads}(P_0/P-1)$ |
|-----------|---------|------------|------------|--------------------|----------------------|
| 6,4031 | 0,097 | 10,3092784 | 9,30927835 | 59,6082402 | 0,0167762 |
| 6,8541 | 0,147 | 6,80272109 | 5,80272109 | 39,7724306 | 0,02514304 |
| 7,3104 | 0,194 | 5,15463918 | 4,15463918 | 30,3720742 | 0,03292498 |
| 7,7497 | 0,243 | 4,11522634 | 3,11522634 | 24,1420695 | 0,04142147 |
| 8,2138 | 0,293 | 3,41296928 | 2,41296928 | 19,8196471 | 0,05045499 |
| 8,7005 | 0,342 | 2,92397661 | 1,92397661 | 16,7395585 | 0,05973873 |

ANNEXE 2

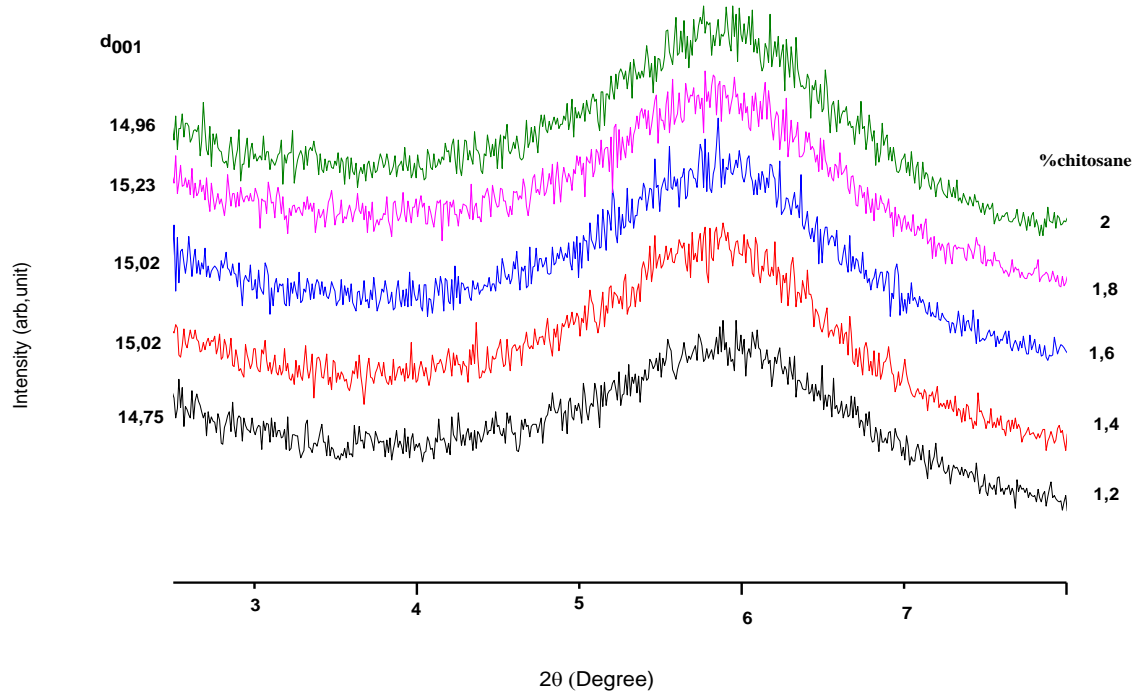


Fig.1. Spectres DRX des matériaux obtenus avec 3g de bentonite sodique et 1,2% à 2% de chitosane

Tableau 2. Les principales bandes du DRX pour $m_{\text{ben-Na}} = 3\text{g}$

| | | Concentration du chitosane | | | | |
|------------------|--------|----------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Ech | ben-Na | 1.2% | 1.4% | 1.6% | 1.8% | 2% |
| 2θ | 8.398 | 5.98517 | 5.87763 | 5.87818 | 5.79646 | 5.90024 |
| d ₀₀₁ | 10.512 | 14.75 | 15.02 | 15.02 | 15.23 | 14.96 |

ANNEXE 3

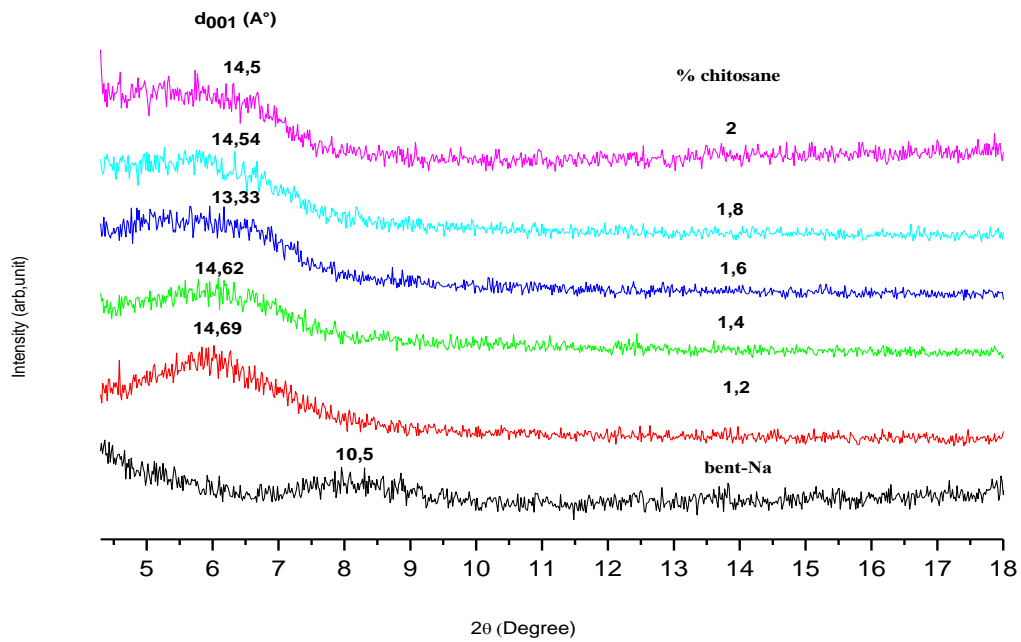


Fig.2. Spectre DRX de la bentonite sodique et des matériaux obtenus avec 5g de bentonite sodique et 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 et 2% de chitosane

Tableau 3. Les principales bandes DRX pour $m_{\text{bent-Na}} = 5\text{g}$

| | | Concentration du chitosane | | | | |
|------------------|--------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Ech | ben-Na | 1.2% | 1.4% | 1.6% | 1.8% | 2% |
| 2θ | 8.398 | 6,01 | 6,04 | 6,62 | 6,07 | 6,09 |
| d ₀₀₁ | 10.512 | 14,69 | 14,62 | 13,33 | 14,54 | 14,50 |

ANNEXE 4

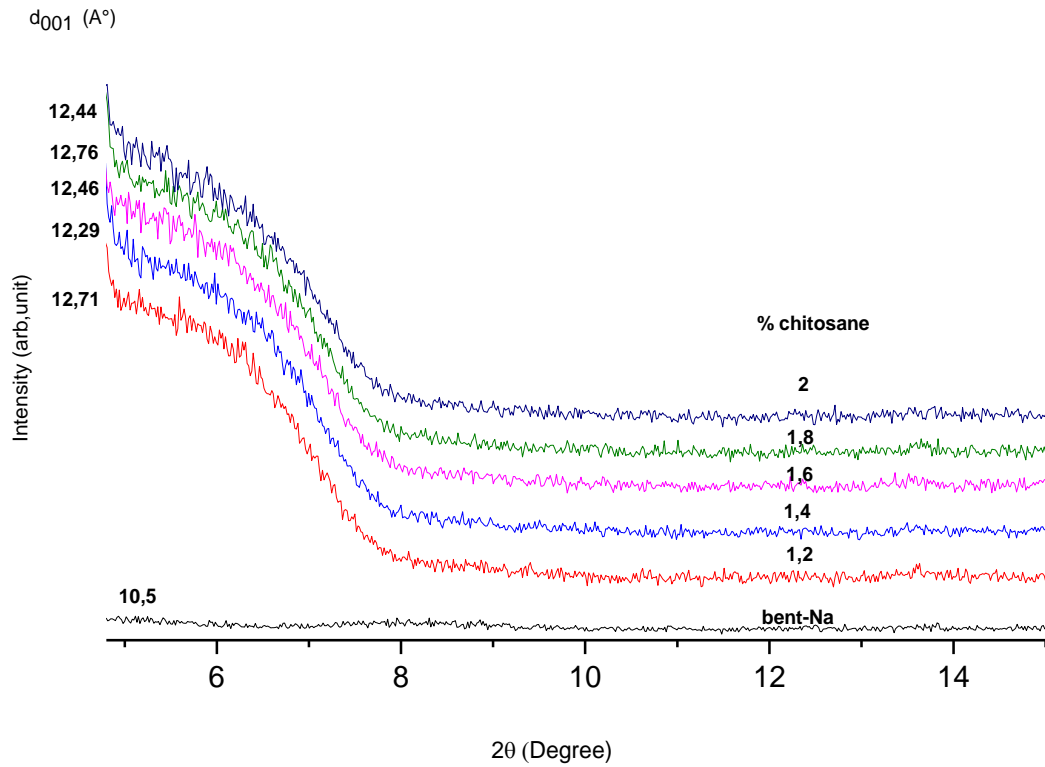


Fig.3. Spectre DRX de la bentonite sodique et des matériaux obtenus avec 8g de bentonite sodique et 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 et 2% de chitosane

Tableau 4. Les principales bandes DRX pour $m_{\text{ben-Na}} = 8\text{g}$

| | | Concentration du chitosane | | | | | |
|------------------|--------|----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Ech | ben-Na | 1.2% | 1.4% | 1.6% | 1.8% | 2% | 2.2% |
| 2θ | 8.398 | 6.94736 | 7.18536 | 7.0833 | 6.8519 | 7.10036 | 7.20236 |
| d ₀₀₁ | 10.512 | 12.71336 | 12.2927 | 12.4695 | 12.7691 | 12.4397 | 12.2637 |

ANNEXE 5

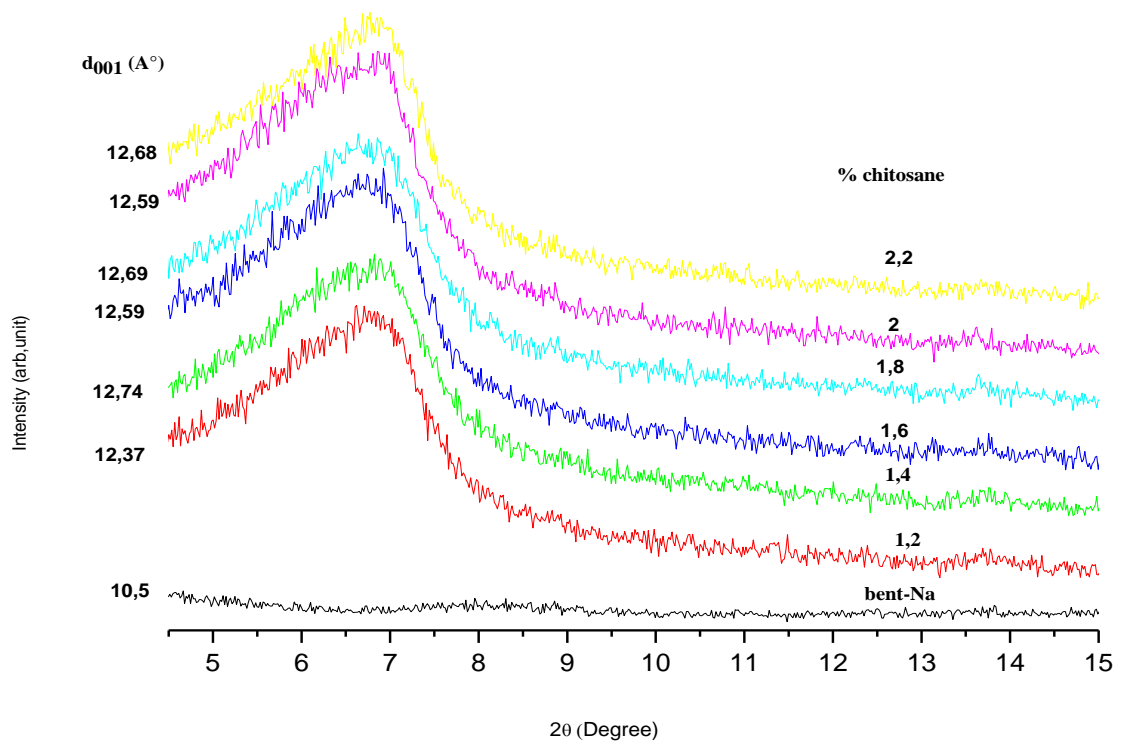


Fig.4. Spectre DRX de la bentonite sodique et des matériaux obtenus avec 10g de bentonite sodique et 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 et 2% de chitosane

Tableau IV.5. Les principales bandes DRX pour $m_{\text{ben-Na}} = 10\text{g}$

| | | Concentration du chitosane | | | | | |
|-----------|--------|----------------------------|---------|---------|---------|---------|--------|
| Ech | ben-Na | 1.2% | 1.4% | 1.6% | 1.8% | 2% | 2.2% |
| 2θ | 8.398 | 7.13530 | 6.93247 | 7.01633 | 6.95795 | 7.01042 | 6.9686 |
| d_{001} | 10.512 | 12.37 | 12.74 | 12.59 | 12.69 | 12.59 | 12.68 |

Résumé

Vu l'intérêt porté ces dernières années à mettre au point des matériaux biodégradables qui serviront dans différents domaines et notamment dans le traitement des eaux, on a voulu réaliser une phase chitosane/argile à partir de la bentonite sodique de maghnia. le présent travail a été réalisé au niveau du laboratoire de recherche de technologie des matériaux et de génie des procédés de l'université A/MIRA de Bejaia. Dans cette étude plusieurs paramètres ont été pris en considération à savoir: la masse de la bentonite sodique, le pourcentage du chitosane, le pH du milieu, le temps d'agitation et la température de séchage. Les analyses par DRX et IR ont bien montré l'intercalation du polymère entre les feuillets de l'argile.

Abstract

Seen increased interest in recent years to develop biodegradable materials that will be used in various fields and especially in water treatment, we wanted to make a chitosan /clay phase from sodium bentonite of maghnia. This work was carried out at the laboratory research materials technology and process engineering from the University A / Mira of Bejaia. In this study, several parameters were considered namely the mass of sodium bentonite, the percentage of chitosan, pH of the medium, the stirring time and drying temperature. Analysis by XRD and IR has demonstrated the intercalation polymer between the clay sheets.