

UNIVERSITE DE BLIDA 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés

THESE DE DOCTORAT
En Chimie Industrielle

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES BIONANOCOMPOSITES
AMIDON CATIONIQUE/MONTMORILLONITE : APPLICATION A
L'ELIMINATION DE CERTAINS POLLUANTS ANIONIQUES

Présentée par

Yamina KORICHE

Devant le jury composé de :

A. AOUABED	Professeur, U. Blida 1	Président
N. BOUCHENAFSA-SAIB	Professeur, U. Blida 1	Examineur
A. OUAGUED	Professeur, UHBB, Chlef	Examineur
Z. DERRICHE	Professeur, USTO, Oran	Examineur
S. SEMSARI	Professeur, U. Blida 1	Directeur de thèse
E. RUIZ-HITZKY	Professeur, ICMM, Madrid/Espagne	Co-directeur de thèse

Blida, 14 Juin 2014

الملخص

تم تحضير مركبات بيونانومترية هجينة بمفاعلة النشاء الكتيوني والطين من فصيلة السمكتيت كما تم تحليل هذه المواد الناتجة بعدة تقنيات من أجل تحديد خصائصها الفيزيائية و الكيميائية المختلفة وتطبيقها في وقت لاحق كميزات بيئية لإزالة الملوثات الانيونية.

في البداية تم تفاعل كتيوني لنشاء البطاطا بواسطة كلوريد الغليسدل ثلاثي مثيل الأمونيوم ثم حشوها ما بين صفائح نوعين من الطين، البنتونيت الطبيعية المنقاة، المتحصل عليها منطقة مغنية الواقعة بالغرب الجزائري و المونتمورينوليت التجارية (Cloisite®) باستعمال أسلوب الحشوالمباشر و بنسب مختلفة من الطين و البيوبوليمير، كما تم تحليل المركبات البيونانومترية الناتجة بواسطة تقنيات التالية : التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، اشعة X ، التحليل الكميائي العنصري ، تحليل التفكك الحراري ، المكروسكوب الالكتروني ، المساحة الخاصة (BET)،كمون زطا..الخ.

يعتبر الفائض في الشحنة الموجبة الناتج في هذه المركبات البيونانومترية ذا أهمية كبيرة لتطبيقها في إزالة الملوثات الأيونية مثل صبغ أحمر الكونغو، مبيد الأعشاب حمض 2, 4- ثنائي كلور فينوكسي الخل وشاردة الكرومات. و لقد تم اثبات فعالية ازالة هذه الملوثات بواسطة المركبات البيونانومترية عن طريق دراسة ايزوتارم و حركية الامتزاز كما تم ايضا دراسة و بنجاح امكانية استرجاع الممنز واعدة استعماله لازالة الملوثات عدة مرات.

الكلمات المفتاحية :

المركبات البيونانومترية ، الطين ،المونتمورينوليت ، النشاء الكتيوني ، الملوثات الأيونية

RESUME

Des matériaux bionanocomposites hybrides à base d'amidon cationique et des argiles appartenant à la famille des smectites ont été élaborés et caractérisés par différentes techniques d'analyses physico-chimiques et appliqués par la suite comme des adsorbants écologiques pour l'élimination des polluants anioniques.

En premier lieu l'amidon de la pomme de terre a été fonctionnalisé à l'aide d'une réaction de cationisation par le chlorure de glycidyl trimityl ammonium puis intercalé sur deux montmorillonites, une bentonite naturelle purifiée provenant du gisement de Maghnia dans l'ouest d'Algérie et une montmorillonite commerciale Cloisite®Na, suivant la méthode de l'intercalation directe en solution à différents rapports massiques ACT/argile, ces bionanocomposites ont été caractérisés par la spectroscopie IR, DRX, CHN, ATG et ATD, MEB et EDX, potentiel zêta, taille des particules par DLD et BET.

L'excès de charge cationique dans ces bionanocomposites présente un grand intérêt pour leurs applications dans l'élimination des polluants anioniques, tels que le colorant anionique Rouge Congo, l'herbicide acide 2,4-dichlorophénoxy acétique et l'anion chromate (CrO_4^{2-}).

L'efficacité de ces bionanocomposites pour l'élimination des polluants anioniques a été étudiée par les isothermes et les cinétiques d'adsorption, par ailleurs des tests de régénération et réutilisation de ces adsorbants ont été réalisés avec succès.

Mots clés :

Bionanocomposite, argile, montmorillonite, amidon cationique, polluants anioniques

ABSTRACT

Bionanocomposites hybrids materials based on the combination of cationic starch and clays belonging to the smectites family were prepared, characterized by various techniques and then applied as ecological adsorbents in the removal of anionic pollutants. Two types of smectite clay minerals have been used as inorganic counterpart of the bionanocomposites: a purified bentonite from deposits in Maghnia, in the west of Algeria, and the commercial Cloisite[®] (Na-montmorillonite).

In the first stage, potato starch was modified with glycidyltrimethylammonium chloride, and then incorporated to the clay by direct intercalation method at diverse biopolymer/clay ratios. These bionanocomposites were characterized by using various techniques: IR, XRD, CHN, TG-DTG and FE-SEM, SEM, EDX, zêta potential, particle size with DLS and BET.

The excess of cationic charge in these bionanocomposites results of great interest for their application in the removal of anionic pollutants, such as the anionic dye Congo Red, 2,4-dichlorophenoxy acetic herbicide and chromate oxyanion, from water solution.

The effectiveness of these bionanocomposite for the anionic pollutants removal has been studied by isotherm and kinetic adsorption tests, also regeneration and reuse of these adsorbents have been successfully completed.

Keywords:

Bionanocomposite, clays, montmorillonite, cationic starch, anionic pollutants

REMERCIEMENTS

Une grande partie de ce travail a été effectuée au sein du Laboratoire des Matériaux Nanostructurés, Poreux, Hybrides et Biohybrides au département de la Nouvelle Architecture de la Chimie des Matériaux à l'institut des sciences des matériaux de Madrid (ICMM), sous la co-direction du professeur Eduardo Ruiz-Hitzky. Je le remercie pour toute l'attention qu'il m'a portée et pour les moyens mis à ma disposition tout au long de mon séjour, pour ses précieux conseils de tous ordres, sa confiance et ses idées judicieuses, il aura été pour beaucoup dans l'aboutissement de cette thèse, qu'il trouve ici les marques de ma reconnaissance et de mon respect.

Mes remerciements s'adressent également au Professeur Semsari Saida, qui est à l'origine de cette étude. Je souhaiterais ici lui témoigner ma sincère reconnaissance pour tous les conseils et les remarques objectives qu'elle m'a apportées depuis plusieurs années.

Je remercie profondément Madame Pilar Aranda, Docteur et chercheur scientifique à l'institut des sciences des matériaux de Madrid pour l'intérêt constant qu'elle a porté à ce travail, pour ses orientations et ses remarques fructueuses. Qu'elle trouve ici ma profonde gratitude.

Un merci tout particulier à Madame Margarita Darder, Docteur et chercheur scientifique à l'institut des sciences des matériaux de Madrid qui a apporté une contribution déterminante à ce travail. Je lui remercie pour sa disponibilité, sa patience, son écoute et ses nombreux conseils.

J'adresse également mes plus sincères remerciements à Madame Bouchenafa-Saib Naima, professeur à l'université de Blida pour avoir accepté de juger ce travail de thèse.

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait Messieurs Derriche Zoubir, professeur à l'université des sciences et de la technologie d'Oran et Ouagued Abdallah, professeur à l'université de Chlef pour m'avoir honoré de leur présence en acceptant de juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Aouabed Ali, professeur à l'université de Blida, pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant de le juger et de présider le jury.

Je n'oublie pas dans mes remerciements l'ensemble des enseignants du département de chimie industrielle de l'université de Blida en particulier les professeurs Khalef Hussein, Khelifa Abdellah, Ouazane Slim et Hadj Sadok Abdelkader.

Je tiens aussi à remercier le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Algérien pour le soutien financier de ce travail sous forme d'une bourse Algérienne.

Je ne saurais oublier d'exprimer ma sincère amitié à l'ensemble des membres du groupe des Matériaux nanostructurés, poreux, Hybrides et biohybrides à l'institut des sciences des matériaux de Madrid (ICMM): Javier, Cristina, Ana, Erika, Carlos, Andres et Tomas, ainsi qu'à tous ceux qui m'ont aidée à mener à bien ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude pour leurs gentillesse, leurs patiences et leurs encouragements.

Je voudrais aussi exprimer mes sinceres remerciements à tous mes collègues à l'université de Khemis Miliana et mes amis en particulier la famille Alouani pour toute l'aide et l'apui durant plusieurs années.

Je tiens enfin à exprimer toute ma gratitude à ma famille dont le soutien a été essentiel tout au long de mes études, et tout particulièrement au cours de ce travail. A mes parents, à mon mari, à mes frères et soeurs, pour leurs aides et leurs encouragements de tous les jours.

TABLE DES MATIERES

RESUME	1
REMERCIEMENTS	4
TABLE DES MATIERES	6
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	9
INTRODUCTION	14
1. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	18
1. 1.Introduction	18
1. 2. Les bionanocomposites	20
1. 2. 1. Les bionanocomposites Naturels	21
1. 2 .1. 1. L'os	22
1. 2 .1. 2. La nacre	24
1. 2. 2. Bionanocomposites synthétiques	25
1. 2. 2. 1. Bionanocomposites à base d'argile	26
1. 2. 2. 2. Bionanocomposites à base de carbonate et phosphate	34
1. 2. 2. 3. Bionanocomposites à base de nanotube de carbone	35
1. 3. Les Applications des bionanocomposites	35
1. 3. 1. Bionanocomposites pour les bioplastiques	36
1. 3. 2. Bionanocomposites pour des applications biomédicales	39
1. 3. 3. Bionanocomposites pour des dispositifs de détection	41
1. 3. 4. Bionanocomposites pour l'élimination des polluants	44
1. 3. 4. 1. Les premières applications	44
1. 3. 4. 2. Elimination des contaminants présents dans les effluents aqueux	44
1. 3. 4. 3. Problème de régénération de l'adsorbant	49
1. 5. Conclusion	49

2. MATERIELS ET METHODES	51
2. 1. Introduction	51
2. 2. Matériels	51
2. 2. 1. Les Montmorillonites	51
2. 2. 2. L'amidon	52
2. 2. 3. Les polluants anioniques modèles	52
2. 2. 4. Autres réactifs	53
2. 3. Méthodes de synthèse	53
2. 3. 1. Synthèse de l'amidon cationique	53
2. 3. 2. Préparation des bionanocomposites ACT / argile	54
2. 4. Méthodes de caractérisation et Instrumentation	55
2. 4. 1. Analyse Elémentaire	55
2. 4. 2. Analyse Thermique	56
2. 4. 3. Spectroscopie Infrarouge	56
2. 4. 4. Diffraction des rayons X	57
2. 4. 5. RMN ¹³ C	57
2. 4. 6. Surface spécifique	57
2. 4. 7. Microscope électronique à balayage	57
2. 4. 8. Mesure du potentiel de surface et taille de particules	58
2. 4. 9. Spectroscopie UV-visible	59
2. 5. Application à l'adsorption des polluants anioniques	59
2. 5. 1. Adsorption du Rouge Congo	59
2. 5. 2. Adsorption du 2,4-D	60
2. 5. 3. Adsorption du CrO ₄ ²⁻	61
2. 5. 4. Modélisation des isothermes d'adsorption	62
2. 5. 6. Modélisation des cinétiques d'adsorption	63
2. 6. Régénération et réutilisation de l'adsorbant	65
3. RESULTATS ET DISCUSSIONS	67
3. 1. Introduction	67
3. 2. Caractérisation de l'amidon modifié et les bionanocomposites préparés	67
3. 2. 1. Caractérisation de l'amidon cationique	67
3. 2. 2. Caractérisation des bionanocomposites ACT/argiles	70
3. 2. 2. 1. Isothermes d'adsorption d'ACT/CL et ACT/Bnt	72

3. 2. 2. 2. Spectres de diffraction des RX des bionanocomposites	72
3. 2. 2. 3. Mécanisme d'intercalation d'ACT dans les montmorillonites	74
3. 2. 2. 4. Spectres ATR-IR des bionanocomposites ACT/argile	76
3. 2. 2. 5. Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle	79
3. 2. 2. 6. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	81
3. 2. 2. 7. Potentiel zêta	82
3. 2. 2. 8. Taille des particules	85
3. 2. 2. 9. La surface spécifique	87
3. 3. Elimination des polluants anioniques	88
3. 3. 1. Représentation schématique du bionanocomposite ACT/argile	90
3. 3. 2. Elimination du RC	91
3. 3. 3. Elimination de 2,4-D	99
3. 3. 2. Elimination de CrO_4^{2-}	104
3. 4. Régénération et réutilisation du bionanocomposite:	113
3. 4. 1. Tests de régénération et réutilisation de l'adsorbant après élimination du RC	114
3. 4. 2. Tests de régénération et réutilisation de l'adsorbant après élimination du 2,4-D	115
3. 4. 3. Tests de régénération et réutilisation de l'adsorbant après élimination du CrO_4^{2-}	116
3. 5. Comparaison de la capacité d'adsorption des bionanocomposites de cette étude avec d'autres adsorbants	118
3. 6. Conclusion	119
CONCLUSION	120
APPENDICES	123
A. Liste des symboles et abréviations	123
B. Purification de la bentonite	125
C. Résultats supplémentaires	127
D. Communications liées à l'étude	133
REFERENCES	134

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1. 1.	Publications par ans relatives aux bionanocomposites	20
Figure 1. 2.	Croquis d'arrangement de particules minérales en fibrilles de collagène	21
Figure 1. 3.	Image FE-MEB de nacre de la coquille d'ormeau affichant les cristaux d'aragonite empilés dans la géométrie brique et mortier.	23
Figure 1. 4.	Schéma représentatif de la structure cristalline de la montmorillonite	25
Figure 1. 5.	Différentes structures proposées pour les composites polymère-argile arrangés sous forme de nano-et micro-structures	26
Figure 1. 6	Représentation schématique de la préparation par adsorption directe du polymère.	28
Figure 1. 7	Représentation schématique de la préparation par polymérisation in-situ	29
Figure 1. 8	Représentation schématique de la préparation du composite amidon cationique/montmorillonite par la technique d'exfoliation / adsorption	29
Figure 1. 9	Intercalation du chitosane sur la montmorillonite	33
Figure 1. 10	Le cycle de vie des plastiques biodégradables	38
Figure 1. 11	Détection optique du pH par des films hybrides de gélatine contenant 50% de rouge de méthyle intercalé dans la montmorillonite	47
Figure 1. 12	Intérêt de la modification des argiles pour la fixation des polluants anioniques	50

Figure 1. 13	Photographie de billes d'alginate magnétique attiré par un aimant, et (B) adsorption de bleu de méthylène (MB) par le nanocomposite magnétique	52
Figure 2. 1	Représentation de la structure moléculaire d'amidon.	55
Figure 2. 2	Schéma représentatif des formes anioniques des polluants modèles	56
Figure 3. 1	La fonctionnalisation de l'amidon avec des groupes cationiques	68
Figure 3. 2	Spectres ATR-IR de l'amidon sans modification, et de l'amidon cationique : degré de substitution égale à 0,85.	69
Figure 3. 3	RMN du ^{13}C de l'amidon natif (a) et de l'amidon cationique (DS=0.85)	70
Figure 3. 4	Isothermes d'adsorption de L'ACT sur la CL et Bnt à 300K	71
Figure 3. 5	Spectres DRX de CL , bionanocomposite ACT/CL (a) et Bnt, bionanocomposites ACT/Bnt (b)	73
Figure 3. 6	Rapport Na/Si, Cl/Si et N/Si en fonction du rapport ACT/CL (a) et ACT/Bnt (b) obtenus à partir des analyses semi-quantitatives EDX	74
Figure 3. 7	Evolution de Distance basale d(001) en fonction du rapport massique ACT/argile	75
Figure 3. 8	Spectres ATR-IR du CL et bionanocomposites ACT/CL (a), Bnt et bionanocomposites ACT/Bnt (b)	77
Figure 3. 9	Courbes ATG et ATD de l'amidon natif (a) et de l'amidon cationique (b)	80
Figure 3. 10	Courbes ATG et ATD des bionanocomposites ACT/CL (a) et ACT/Bnt (b) préparés avec un rapport massique (1:2).	80
Figure 3. 11	Images des grains d'amidon natif (a), modifiés (b) vues par MEB	82
Figure 3. 12	Images des bionanocomposite ACT/CL (a, b) et ACT/Bnt (c, d) vues par MEB	82

Figure 3. 13	Variation du potentiel zêta en fonction du pH des argiles et de leurs bionanocomposites	84
Figure 3. 14	Distribution de la taille des particules pour les 2 argiles et de leur bionanocomposite avec un rapport massique ACT/argile égale à 1	86
Figure 3. 15	Représentation schématique de la dispersion des particules de la montmorillonite dans une matrice polymère	87
Figure 3. 16	Représentation schématique des polluants anionique et la possibilité de leur fixation sur le bionanocomposite	90
Figure 3. 17	Isothermes d'adsorption du RC sur CL et leurs bionanocomposites et sur la Bnt et leurs bionanocomposites	93
Figure 3. 18	Représentation schématique des modes d'interaction RC-bionanocomposite.	94
Figure 3. 19	Cinétiques d'adsorption du RC sur CL et leurs bionanocomposites et sur la Bnt et leurs bionanocomposites	95
Figure 3. 20	Modèle cinétique de diffusion intraparticulaire pour d'adsorption du RC sur CL et leurs bionanocomposites (a) et sur la Bnt et leurs bionanocomposites (b)	97
figure 3. 21	Isothermes d'adsorption du 2,4-D sur la CL et leurs bionanocomposites et sur la Bnt et leurs bionanocomposites	100
Figure 3. 22	Cinétiques d'adsorption de 2,4-D sur CL et leurs bionanocomposites et sur la Bnt et leurs bionanocomposites	102
Figure 3. 23	Isothermes d'adsorption du (CrO_4^{2-}) sur les bionanocomposites ACT/CL et ACT/Bnt avec un rapport massique (1/1)	105
Figure 3. 24	Cinétiques d'adsorption de CrO_4^{2-} sur les bionanocomposites ACT/CL et ACT/Bnt, rapport massique (1/1)	107
Figure 3. 25	Effet du pH sur l'adsorption de chromate par les bionanocomposites ACT/CL et ACT/Bnt	108
Figure 3. 26	Spectres ATR-IR de ACT/CL et ACT/CL après l'adsorption de chromate	109

Figure 3. 27	Spectre EDX de bionanocomposite ACT/CL avant et après adsorption de l'anion chromate	111
Figure 3. 28	Effet des anions concurrents sur la quantité de CrO_4^{2-} adsorbée	113
Figure 3. 29	Rendement d'extraction du RC dans les différentes solutions d'extraction	114
Figure 3. 30	Rendement d'extraction du 2,4-D adsorbé dans les différentes solutions d'extraction et l'efficacité de la réutilisation du bionanocomposite ACT/CL après plusieurs cycles d'adsorption – régénération	115
Figure 3. 31	Rendement d'extraction du CrO_4^{2-} adsorbé dans les différentes solutions d'extraction et l'efficacité de la réutilisation du bionanocomposite ACT/CL après plusieurs cycles d'adsorption – régénération.	117
Tableau 1. 1	Définition de la dimension des particules utilisées comme charges dans les nanocomposites	19
Tableau 3. 1	Capacités d'échange anionique des différents bionanocomposites préparés	72
Tableau 3. 2	Les fréquences de vibration IR avec absorbance, et leurs assignations pour l'ACT, CL, Bnt et leur bionanocomposites	78
Tableau 3. 3	Tailles des particules des argiles et de leurs bionanocomposites mesurés par la technique de diffraction de la lumière dynamique	85
Tableau 3. 4	Surface spécifique BET des argiles de départ et de leur bionanocomposites	87
Tableau 3. 5	Valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich : cas de l'adsorption du RC sur les argiles et leurs bionanocomposites	92
Tableau 3. 6	Paramètres des modèles cinétiques : cas de l'adsorption du RC sur les différents adsorbants	98
Tableau 3. 7	Valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich : cas de l'adsorption du 2,4-D sur les bionanocomposites	101

Tableau 3. 8	Paramètres des modèles cinétiques : cas de l'adsorption de 2,4-D sur les différents adsorbants	103
Tableau 3. 9	Valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich : cas de l'adsorption du (CrO_4^{2-}) sur les bionanocomposites ACT/argile	105
Tableau 3. 10	Paramètres des modèles cinétiques : cas de l'adsorption du CrO_4^{2-} sur les différents adsorbants	107
Tableau 3. 11	Rayons hydratés de CrO_4^{2-} et anions coexistants	112
Tableau 3. 12	Comparaison de la capacité d'adsorption des bionanocomposites préparés avec d'autres adsorbants rapportés dans la littérature	118

INTRODUCTION

Les minéraux argileux appartenant à la famille des smectites et spécialement leurs dérivés sont couramment utilisés pour des applications environnementales qui comprennent le traitement des eaux, l'élimination des polluants ainsi que la libération contrôlée et la stabilisation des pesticides [1, 2].

Dans ce contexte, les matériaux conventionnels organo-argiles à base de cations alkylammonium se sont avérés utiles pour l'élimination des polluants organiques dans les réservoirs d'eau et les effluents aqueux [2, 3]. Les propriétés de ces argiles organophiles améliorent efficacement la capacité d'élimination des composés organiques, en particulier les polluants aromatiques comme la plupart des colorants et des produits agrochimiques intensément utilisés. Les biopolymères peuvent également être assemblés à l'argile afin de préparer les organo-argiles ou les biohybrides à caractère hydrophile, qui peuvent être utilisés comme des charges dans des matrices de biopolymères pour préparer les bionanocomposites [4-6]. Ces matériaux possèdent un grand intérêt dans diverses applications, comme les bioplastiques, la biomédecine et plus récemment dans des applications de préservation de l'environnement.

L'amidon, est un polysaccharide qui peut être un dérivé du maïs, du blé, de riz ou de pomme de terre, est l'un des principaux polysaccharides neutres spécialement utilisés dans la préparation des nanocomposites verts [6,7]. L'amidon et ses dérivés représentent une source écologique pour la préparation d'adsorbants à faible coût qui peuvent être utiles pour l'élimination des polluants de l'eau. Ce biopolymère représente une alternative intéressante pour son utilisation comme adsorbants en raison de ses caractéristiques particulières (ressource abondante, renouvelable et biodégradable..) et ses propriétés, telles que la stabilité et une forte réactivité, résultant de la présence de groupes hydroxyles réactifs chimiquement dans les chaînes de polymères [8].

Néanmoins, l'amidon natif possède un taux faible de groupes fonctionnels responsables de l'adsorption dans son squelette. De nombreuses approches ont été faites pour améliorer la capacité de l'amidon pour l'élimination des colorants ou des métaux lourds, en introduisant divers groupes actifs, tels que les groupes carboxylate, l'acrylonitrile, l'acrylamide, le phosphate, etc [9-12]. Cependant, l'utilisation de ces amidons modifiés chimiquement est encore limitée dans leur exploitation en raison de leurs coûts élevés.

Une attention particulière a été accordée à produire des composites à base de polymères / argile lamellaire afin d'améliorer les propriétés des matériaux à base d'amidon seul, comme les nanocomposites qui pourraient présenter des propriétés chimiques et mécaniques meilleurs et pourrait également compenser le coût plus élevé [13].

L'utilisation des amidons chargés et ses dérivés est également avantageuse car ces produits pourraient être plus facilement assemblés aux nanocharges les plus courantes, par exemple, les phyllosilicates. L'amidon natif nécessite l'utilisation de plastifiants pour la préparation des bioplastiques [14, 15]. Ainsi, l'amidon cationique a été intercalé dans une montmorillonite sodique par la procédure exfoliation / adsorption [16]. Donnant un composé d'intercalation dont l'espacement interfoliaire est de 2,4 nm. La grande compatibilité de l'organo-argile obtenu avec une matrice d'amidon natif a permis son utilisation ultérieure comme une charge pour la préparation de nanocomposites exfoliés [14, 15].

Dans le présent travail, nous avons abordé la préparation et la caractérisation des bionanocomposites à base d'amidon cationique et d'argile, on utilisant une bentonite naturelle purifiée provenant des gisements de Maghnia de l'ouest de l'Algérie, qui est une source écologique très abondante et à faible coût. A titre de comparaison des bionanocomposites similaires à base d'une montmorillonite sodique commerciale, Cloisite®, ont été également mis au point.

L'objectif final est d'obtenir des bionanocomposites à base d'amidon cationique modifié par des ions glycidyltriméthylammonium, à différents rapports massiques biopolymère / argile, dans le but d'améliorer les sites d'échange d'anions dans les matériaux obtenus.

Ces matériaux contiennent des sites fonctionnels écologique peut être tiré à profit pour l'adsorption des polluants anioniques, tels que le colorant rouge Congo, l'herbicide acide 2,4-dichlorophénoxy acétique et les anions chromates en solution. Ces trois polluants ont été retenus comme des exemples représentatifs de la contamination croissante de l'eau présentant des effets néfastes sur l'environnement, en particulier dans les pays en voie de développement, causée par la teinture des textiles ainsi que l'utilisation sans discernement des herbicides dans l'agriculture et le chrome, sous forme de chromate (CrO_4^{2-}), dans les procédés industriels tels que la galvanoplastie, le tannage du cuir, la préservation du bois et la fabrication de colorants [17].

La présente thèse est structurée sous forme de 3 principaux chapitres : Dans le premier chapitre, une synthèse bibliographique est proposée, elle débute par la présentation des matériaux émergents nommés bionanocomposites, les différentes classes de ces matériaux ainsi que leurs méthodes de préparation, une attention particulière a été accordée pour les bionanocomposites synthétiques et spécialement ceux à base de polymère/argile, suivie par leurs potentielles applications dans les domaines les plus innovants des matériaux et terminée par une conclusion et perspectives de cette classe de matériaux.

Dans le deuxième chapitre, les caractéristiques des différents matériaux employés sont décrites. Les protocoles de préparation des échantillons sont détaillés, ainsi que les techniques expérimentales utilisées de même que les différents modèles mathématiques employés pour analyser quantitativement les résultats obtenus.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats de la caractérisation chimique et physique des bionanocomposites obtenus ainsi que les résultats de l'étude de l'adsorption par les bionanocomposites de trois polluants anioniques modèles choisis, le colorant rouge congo, l'herbicide acide 2,4-dichlorophénoxy acétique et l'anion chromate, comme dernière partie de ce chapitre nous présentons les résultats des tests de régénération de bionanocomposite après le test d'adsorption ainsi que leur réutilisation.

A la fin, nous exposons les conclusions de l'étude et les perspectives offertes par les résultats obtenus, notamment vis-à-vis d'une utilisation de ces bionanocomposites à plus grande échelle, et d'envisager d'autres applications.

CHAPITRE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE :

BIONANOCOMPOSITES ET LEURS APPLICATIONS

1. 1. Introduction

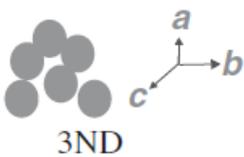
Le développement de matériaux hybrides organiques-inorganiques a mobilisé l'attention et l'imagination des communautés scientifiques et industrielles au cours des dernières années, vu le nombre croissant de colloques, des livres et des revues spécialisés consacrés à ce sujet. Ces matériaux font l'objet d'une activité de recherche pluridisciplinaire intensive dans des systèmes complexes à l'échelle atomique / moléculaire (échelle nanométrique), des espèces organiques de diverses fonctionnalités avec des entités inorganiques, généralement à base de silice ou des silicates [18].

L'application des concepts de l'ingénierie moléculaire a permis l'obtention de nouveaux matériaux avec une large gamme de propriétés prédéterminées [19]. Par définition, les matériaux composites sont des solides résultant de la combinaison de deux ou plusieurs matériaux simples qui développent une phase continue (polymère, métal, céramique, etc), et une phase dispersée telle que des fibres de verre, des particules de carbone, la poudre de silice, des minéraux argileux, etc.. En outre, ils ont des propriétés qui sont essentiellement différentes de celles de ces composants pris séparément. Dans une telle vaste collection de matériaux hybrides inorganique-organiques, les nanocomposites représentent un groupe émergent qui a reçu une grande attention en raison de leurs applications potentielles dans l'industrie [16, 20].

Dans les nanocomposites, les particules dispersées ont au moins une dimension de l'ordre du nanomètre (nanocharges). Bien qu'ils puissent être une source de confusion pour les scientifiques d'argile, les nanocomposites sont généralement classés en fonction du nombre des nanodimensions de la charge (tableau 1.1).

Ainsi, dans le cas des phyllosilicates tels que les smectites, le nanocomposite polymère-argile peuvent être considérées comme (1D) parce que les charges d'argile possèdent une dimension à l'échelle du nanomètre, bien que la charge d'argile est de deux dimensions (2D), dans le sens microscopique.

Tableau (1. 1) : Définition de la dimension des particules utilisées comme charges dans les nanocomposites [18].

Taille/Dimension	Schéma	Exemples
a, b, c 1–100 nm 3D	 3ND	- Nanoparticules de silice - Noir de carbone - fullerènes et allophanes
a, b 1-100 nm c > 100 nm 2D	 2ND	-Nano fils (métaux) -Nanofibres (sépiolite) -Nanotube (carbone)
c : 1–100 nm a, b > 100 nm 1D	 1ND	-Smectites, kaolinites, - HDL

Les nanocomposites sont une classe des matériaux hybrides organique-inorganiques nanostructurés qui donnent lieu à des matériaux avancés avec une large gamme de propriétés avec incidence dans de nombreuses applications [21, 22].

Parmi ces matériaux, les bionanocomposites qui sont une classe émergente des biohybrides constitués d'un composant minéral mélangé à l'échelle du nanomètre avec un polymère d'origine naturelle (biopolymère) [5].

Ces matériaux représentent un domaine de recherche en pleine expansion (Figure 1. 1), en raison de leurs utilisations actuelles et potentielles comme des matériaux écologiques qui attirent de plus en plus les scientifiques et les ingénieurs vers la diversification et l'amélioration de ses applications [23].

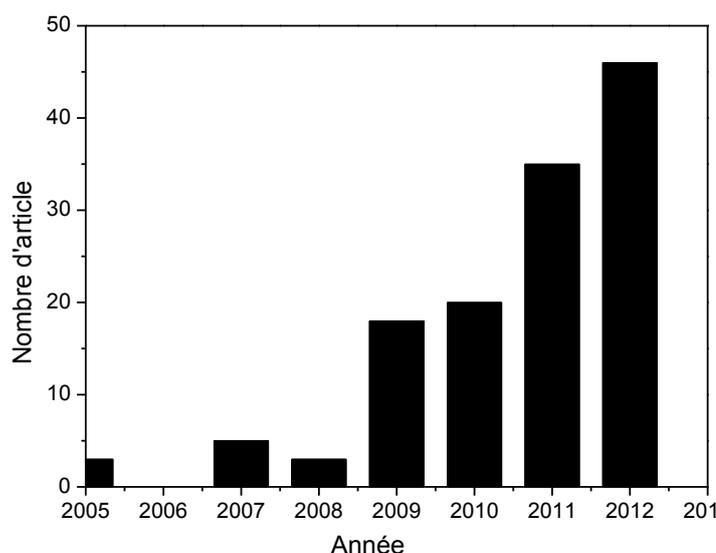


Figure 1. 1 : Publications par ans relatives aux bionanocomposites (source Scopus)

1. 2. Les bionanocomposites

Bionanocomposite est un concept nouvellement défini [5, 6]. Décrivant une large gamme de matériaux, naturels et synthétiques, anciens et nouveaux, fonctionnels et structurels. Le mot lui-même est auto explicatif (étymologiquement), le préfixe bio attaché à la notion de l'origine biologique, l'application ou l'inspiration, le préfixe nano décrivant la dimension (généralement) de la phase dispersée et composite décrivant le caractère hybride et multiphasé de ces matériaux.

Une brève analyse du groupe de matériaux compris dans cette large définition fourni par le terme lui-même deux divisions principales, bionanocomposites naturels et bionanocomposites synthétiques. Les sections suivantes visent à dévoiler les principales caractéristiques et les potentialités de

ces matériaux, en essayant d'établir la comparaison structurelle et fonctionnelle entre les matériaux d'inspiration (os, nacre, etc) et les nouveaux matériaux.

1. 2. 1. Les bionanocomposites Naturels

La biominéralisation est un phénomène biologique central dans la synthèse des matériaux hybrides structurels et fonctionnels par les organismes vivants. Lowenstam a analysé systématiquement les différents matériaux inorganiques synthétisés par des organismes vivants, du vertébrés jusqu'aux diatomées [24]. Son document a tenté de trouver les différents processus de biominéralisation et proposé un schéma général de l'interaction de la matière organique et les phases inorganiques. D'autres auteurs ont suivi cette voie en essayant de préciser les mécanismes à l'origine de la formation de chaque phase cristalline, mais aussi visant à élucider le mécanisme contrôlant la formation d'une telle complexe architecture [25 - 32].

A première vue, les stratégies derrière la formation de tels complexes et divers matériaux semblent être proches les unes aux autres. Cependant, dans ces processus, les différents organismes vivants sécrètent différentes macromolécules biologiques qui agissent comme des gabarits organiques pour la nucléation et la croissance de la contrepartie inorganique (Carbonates, phosphates, silice, oxyde de fer...etc.). Les différences dans les macromolécules sécrétées et les ions disponibles semblent contrôler la grande variété des matériaux obtenus, ainsi que les architectures correspondantes [5].

Une large gamme de bionanocomposites naturels est disponible dans la nature, parmi les plus intéressants sont la coquille d'œuf, l'os, l'émail, les écailles de poisson, bois de cervidé, nacre ou l'exosquelette siliceux des diatomées. Comme un aperçu complet couvrant l'ensemble de ces structures n'est pas possible, deux exemples sont abordés, le premier correspond à l'os de la main, éventuellement le bionanocomposite hiérarchique le plus complexe servant à la fois un rôle structurel et fonctionnel. Le deuxième est la nacre, l'exemple paradigmatique d'un matériau à structure lamellaire destinée à protéger l'orveau contre les actions mécaniques.

1.2.1.1. L'os

L'os est l'un des bionanocomposites naturels les plus complexes présents dans la nature. Il est composé de nanocristaux d'hydroxyapatite (HAP) organisés le long d'une matrice de collagène (Figure 1. 2), l'ensemble forme le bloc de construction de base de l'os, les fibrilles de collagène minéralisées [33]. Cette structure est composée de triples α -hélices de collagène très orientés associés avec les nanocristaux de l'HAP, placés dans une forme échelonnée entre les molécules de collagène adjacentes. La période caractérisant le déplacement d'un fragment inorganique associé à une triple hélice de collagène est d'environ 67 nm [33]. Une autre caractéristique structurelle importante dans l'os est la taille du cristal HAP comprise entre 2 et 4 nm d'épaisseur, et dans l'ordre de quelques dizaines de nanomètres de largeur et de longueur. Un réseau de fibrilles minéralisées parallèles de collagène compose la fibre de collagène qui, à son tour, est le bloc de construction lamellaire de l'os. Ces dernières structures sont organisées d'une manière concentrique autour des canaux Harvesian formant les osteons.

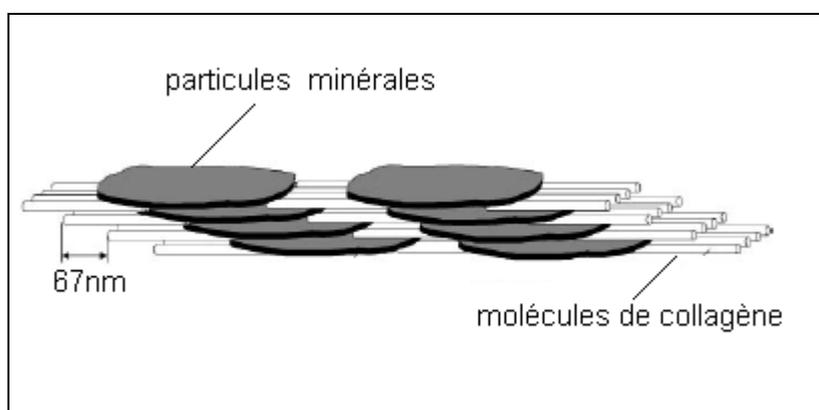


Figure 1. 2 : Croquis d'arrangement de particules minérales en fibrilles de collagène [33].

En résumé, l'os est organisé de manière hiérarchique à partir du bloc de construction de base, la triple hélice de collagène minéralisée [34]. Une caractéristique remarquable de l'os est la grande variété dans la forme, la densité,

l'organisation et d'autres caractéristiques bien qu'il est essentiellement formé à partir du même bloc de construction dans la majorité des espèces.

Une simple inspection visuelle d'une tête fémorale humaine démontre la diversité de l'architecture qui peut être atteinte dans l'os à l'intérieur du même organe. Cela dispose une coquille externe compacte nommé (os compact ou cortical) et un intérieur sous forme de mousse spongieuse (nommé os trabéculaire ou spongieux) avec des structures, des fonctions, des densités apparentes et des propriétés mécaniques bien distinguées. L'os compact par exemple, se présente comme son nom l'indique, une structure plus dense avec des propriétés mécaniques fortement anisotropes.

La rigidité de la structure de ce type d'os est sensiblement plus élevée que celle de la partie spongieuse. Le long de la direction principale des fibres de collagène, l'os compact présente un module d'élasticité autour de 25 GPa, alors que dans le sens transversal, il est généralement autour de 16 GPa [33]. Le comportement mécanique de l'os trabéculaire est plus isotrope et présente une rigidité beaucoup plus faible (même si un degré élevé de variabilité est rapporté dans la littérature) [33, 34]. La fonction structurelle principale est de supporter les forces de compression et de dissiper la tension à travers ses structures. En fait, la quantité et la nature de la contrainte appliquée à l'os est déterminante dans la modélisation de l'os trabéculaire, comme il va s'adapter aux lignes de contraintes typiques assurant la distribution de la contrainte effective.

Le comportement composite de l'os est donc un compromis, le maintien d'un niveau élevé de rigidité, tout en améliorant la déformation de la rupture du minéral pur d'environ 10 fois. En bref, l'os est rigide comme l'HAP, mais aussi résistant comme le collagène [33].

L'autre aspect central de l'os est lié à sa fonctionnalité. Pour répondre à cette matière (même si brièvement) il est nécessaire de comprendre que l'os est habituellement formé de 50 à 74% en poids de l'HAP et pratiquement tout le reste étant du collagène et l'eau, d'autres entités jouent un rôle déterminant dans la formation de l'os et la maintenance des cellules. Les ostéocytes, ostéoblastes et les ostéoclastes sont les principaux types de cellules responsables de la

régulation entre la formation osseuse et la résorption de l'os et aussi pour l'équilibre des niveaux d'oxygène à l'intérieur des lacunes osseuses.

1. 2 .1. 2. La nacre

La nacre est le matériau bionanocomposite structurel de construction de la coquille d'ormeau. Il est composé de plaquettes de cristaux d'aragonite liés entre elles par une couche fine de protéines et des polysaccharides tels que le conchyoline, lustrin, la chitine, etc [5]. L'une des caractéristiques les plus distinguées est le motif régulier qui caractérise la microstructure du nacre [5, 35]. La figure (1. 3) illustre la structure typique, brique et mortier de la nacre.

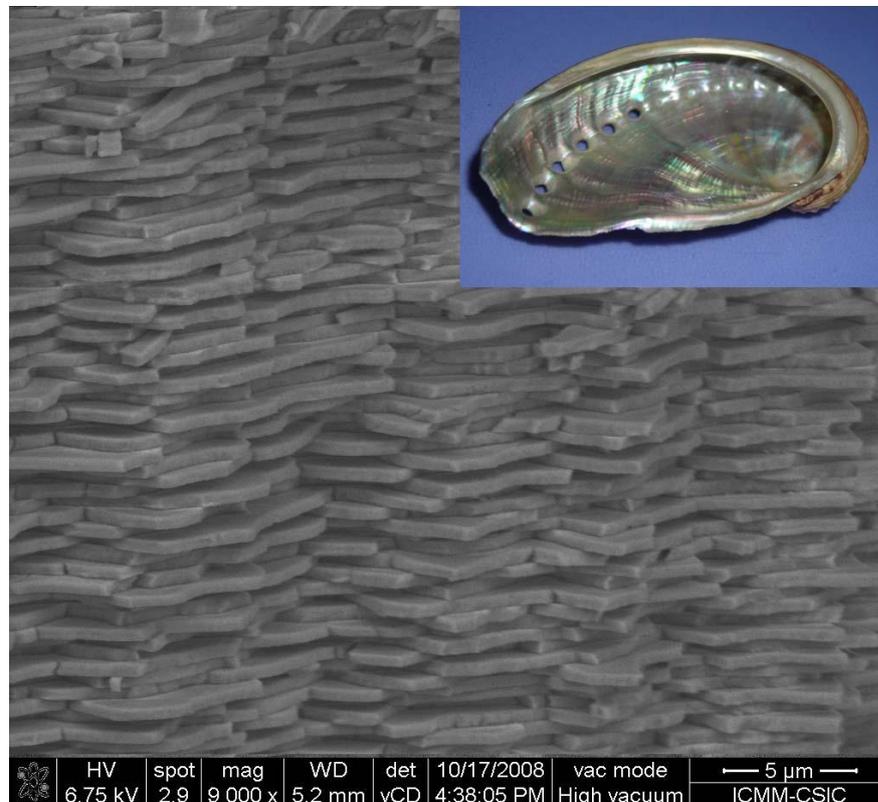


Figure 1. 3 : Image MEB de nacre de la coquille d'ormeau affichant les cristaux d'aragonite empilés dans la géométrie brique et mortier. L'encart montre une image macroscopique de la même coquille d'ormeau (*Haliotis* spp.).

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour décrire les propriétés mécaniques de la nacre (en particulier les mécanismes de déformation) [36-38]. L'association entre les couches de polymère et les plaquettes d'aragonite conduit à des valeurs du module élastique allant entre 60 et 80 GPa [38]. Ces valeurs sont

conformes avec le module d'élasticité des constituants et leur fraction volumique [37].

Toutefois, il est particulièrement intéressant de noter que la résistance à la traction de la nacre n'est pas un effet coopératif entre les forces de traction nettes des cristaux d'aragonite et la couche protéique. En effet, la nacre présente un comportement synergique pour la résistance à la traction avec des valeurs de 100 à 300 MPa, qui sont nettement supérieures à la force de traction de chacun des composants (20 et 30 MPa pour les protéines et sels minéraux respectivement) [37]. La caractéristique la plus surprenante en nacre est la simplicité de la nanostructure de l'hybride couplé avec l'amélioration spectaculaire des propriétés mécaniques par rapport aux phases composantes.

1. 2. 2. Bionanocomposites synthétiques

Les bionanocomposites synthétiques sont en pleine expansion. Cette classe de matériaux est le résultat de la compréhension de quelques exemples de la nature dans la conception des matériaux (comme on le voit dans les bionanocomposites naturels), qui sont précieux et enferment des stratégies qui n'avaient pas été explorées avant [39, 40]. Même si ces matériaux sont inspirés par l'homologue naturel, ils bénéficient d'une large gamme de matières premières.

Les bionanocomposites naturels sont en général limités à quelques biopolymères tels que des protéines et des polysaccharides et de certains minéraux [35]. Alors que les bionanocomposites synthétiques bénéficient d'une large gamme de biopolymères et minéraux, donnant lieu à différentes possibilités de combinaisons non explorées [6].

Les sections qui suivent se réfèrent à certaines combinaisons les plus intéressantes entre les biopolymères et les phases inorganiques, en particulier les minéraux argileux, les carbonates, les phosphates et les nanotubes de carbones (NTC). Aussi le champ d'application de cette classe de matériaux est largement répandu. Chacun des sections seront accompagnés par quelques exemples.

1. 2. 2. 1. Bionanocomposites à base d'argile

Les argiles utilisées dans cette thèse sont des montmorillonites, des silicates lamellaires, appartenant à la famille des smectites.

Les smectites présentent des caractéristiques structurales et morphologiques importantes telles que la taille des particules colloïdales, la surface spécifique élevée, une grande capacité d'échange de cations (CEC) et différentes structures lamellaires. Dans le cas de la montmorillonite, Le feuillet élémentaire est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (Figure 1. 4) [41]. Le magnésium et d'autres cations peuvent être présents dans les couches octaédriques remplaçant isomorphiquement les cations d'aluminium. Il en résulte des couches chargées négativement qui sont compensées par les cations échangeables de métaux alcalins et alcalino-terreux hydratés dans l'espace intercrystallin entre deux couches consécutives [16].

La composition générale de la montmorillonite est donc $(M_y^+ \times nH_2O)(Al_{2-y}^{3+} Mg_y^{2+})Si_4^4+O_{10}(OH)_2$ [41]. La capacité d'échange cationique typique de la montmorillonite est dans la gamme de 70-100meq/100g. Une caractéristique commune des smectites est leur capacité de gonflement par hydratation progressive de ces cations échangeables présents entre les couches. Par ailleurs, ces cations peuvent être facilement échangés avec des cations organiques et des biomolécules chargés positivement [42].

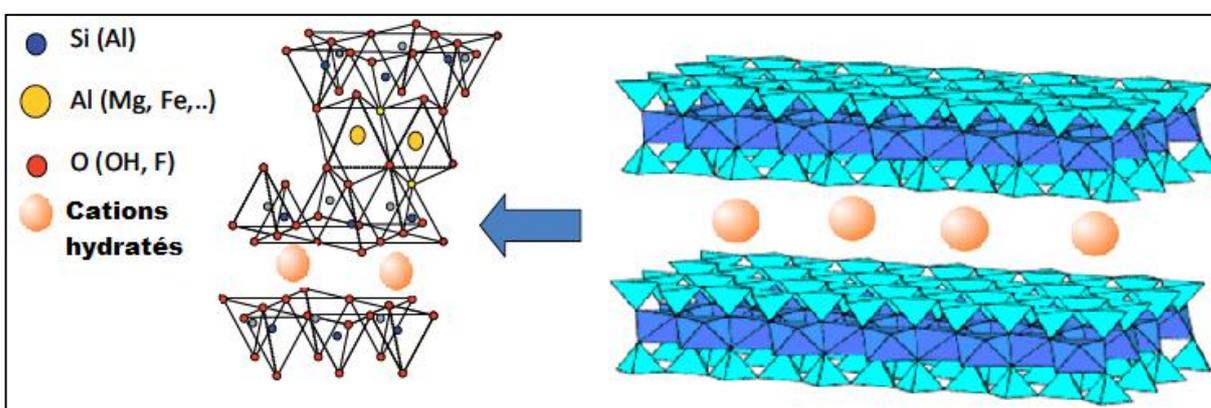


Figure 1. 4 : Schéma représentatif de la structure cristalline de la montmorillonite

L'association de ces minéraux argileux avec des polymères donne des matériaux avec différentes structures (Figure 1. 5).

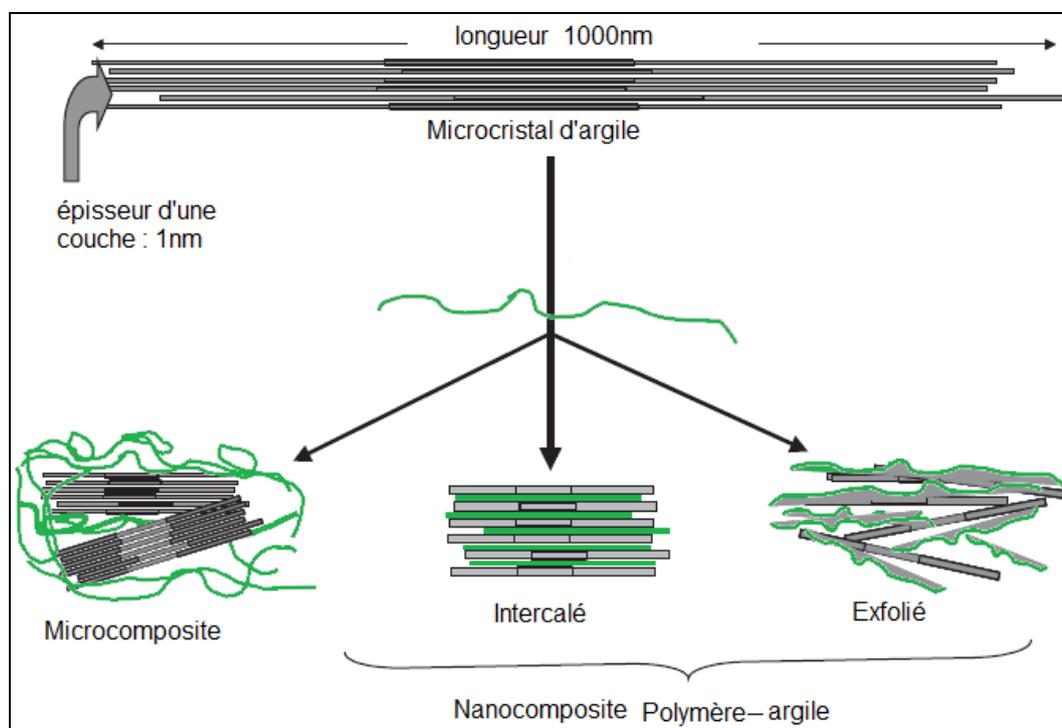


Figure 1. 5 : Différentes structures proposées pour les composites polymère-argile arrangés sous forme de nano-et micro-structures

Dans le cas où le polymère n'est pas intercalé entre les couches de l'argile, les phases sont séparées et non miscibles et on retrouve en général les propriétés des microcomposites, lorsque une ou plusieurs chaînes de polymère est intercalée entre les couches de l'argile, le résultat est une structure inorganique lamellaire relativement ordonnée, c'est le cas des nanocomposites intercalés, les nanocomposites exfoliés ont des structures délaminées où les couches de l'argile sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère. La délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques de ce type de nanocomposites.

A) Préparations des nanocomposites polymères/argiles

L'argile sélectionnée pour préparer les nanocomposites peut avoir différentes formes telle qu'une poudre, des films, d'une dispersion colloïdale dans l'eau ou dans d'autres liquides polaires. Selon le polymère ou le monomère à intercalé, l'argile peut être utilisée à l'état cru (non traitée), ou après modification spécifique.

Les argiles pourraient former des nanocomposites en utilisant l'une des méthodes de préparation suivantes :

- Intercalation directe à partir de la solution ou à l'état fondu :

Les polymères polaires tels que le poly (alcool vinylique) (PVA), le poly (éthylène glycol) (PEG) [43, 44]. Le poly (N-vinylpyrrolidone) (PVP) [45]. Le poly (oxyde d'éthylène) (POE) [46-48]. Et le chitosane [49, 50]. Peuvent être directement intercalés dans les smectites à partir des solutions de polymères dans des solvants polaires (eau, alcools, nitriles, etc).

Le mécanisme de cette interaction est basé dans chaque cas sur la formation des liaisons d'hydrogène entre les groupements hydroxyles (en PVA, PEG), ou l'oxyéthylène (dans POE, PEG), ou des hétéroatomes d'azote (en PVP) des polymères avec la surface du minéral argileux. Cette interaction se fait directement avec la surface siloxane de la couche d'argile ou avec des molécules d'eau liées avec les cations interlamellaires, par des ponts d'eau.

Des interactions de type ionique dipolaire entre les atomes d'oxygène des groupements oxyéthylène (-CH₂-CH₂-O-) et les cations interlamellaires ont été également proposées [47, 51, 52].

Le biopolymère cationique, chitosane est intercalé dans les smectites homoioniques en solution grâce à un mécanisme d'échange cationique [49, 50]. La synthèse du nanocomposite de POE/montmorillonite est un modèle représentatif de la méthode d'adsorption directe. Ces nanocomposites fonctionnels montrent une bonne conduction ionique tel que rapporté pour la première fois par E. Ruiz Hitzky et al [46].

Les chaînes de POE à différents poids moléculaires dans des solutions d'acétonitrile ou d'un autre solvant polaire, sont intercalés dans les smectites,

formant des complexes de coordination interlamellaires stables avec les cations échangeables, autre exemple de ce type d'intercalation est le biopolymère cationique, chitosane qui a été intercalé dans les montmorillonites homoioniques en solutions grâce à un mécanisme d'échange cationique [49, 50].

La technique de l'intercalation en phase fondue de polymères en phyllosilicates, est considérée comme l'une des principales étapes pratiques pour le développement de la préparation de nanocomposites. Cette procédure a été appliquée avec succès pour préparer le nanocomposite POE [53, 54]. Le POE est intercalé dans une montmorillonite homo-ionique, après 6 h de traitement à 80°C. Cette température est seulement d'environ 10°C au-dessus du point de fusion de PEO, mais suffisante pour assurer la mobilité des chaînes de polymère de sorte qu'ils puissent migrer dans l'espace interfoliaire du minéral argileux.

La figure (1. 6) illustre un schéma de la préparation de nanocomposite polymère/argile par adsorption direct en solution.

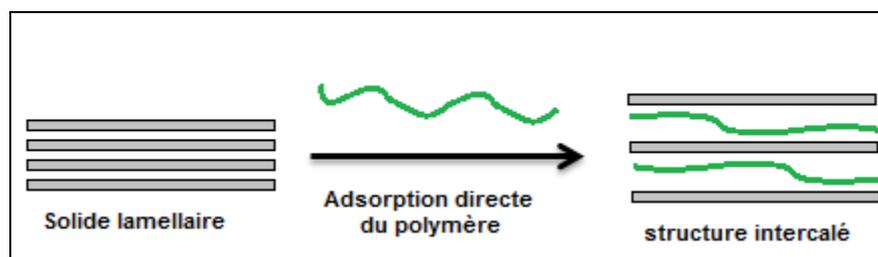


Figure 1. 6 : Représentation schématique de la préparation par adsorption directe du polymère.

- La polymérisation in situ des monomères :

Ce processus consiste en l'insertion de monomères comme espèces précurseurs, suivis par leur polymérisation à l'intérieur de l'espace interfoliaire d'argile (Figure 1. 7). La première polymérisation dans l'espace interfoliaire d'un minéral argileux a été rapportée par Blumstein [55]. Qui a démontré la possibilité de réaliser l'homopolymérisation de monomères non saturés, tels que l'acétonitrile et le méthacrylate de méthyle, préalablement intercalé dans les smectites. De nombreux matériaux nanocomposites ont été préparés par cette méthode [56]. Par exemple, la polymérisation du pyrrole et de l'aniline dans l'espace interfoliaire

d'un minéral argileux a été rapportée par Cloos et *al* [57, 58]. Dans ce processus, la présence des cations échangeables Cu^{2+} des smectites conduit à la formation de la radicale aniline (par oxydation), induisant sa polymérisation en polyaniline (PANI). L'interaction de pyrrole avec les smectites riches en fer (Fe (III)), donne spontanément des nanocomposites argile/polypyrrole [59].

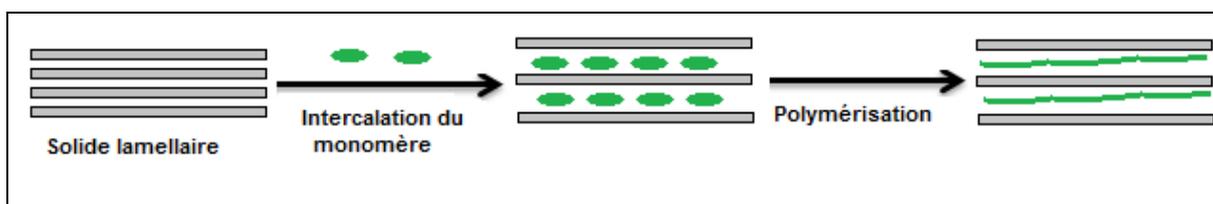


Figure 1. 7 : Représentation schématique de la préparation des nanocomposites par polymérisation in-situ

- Procédé d'exfoliation/adsorption :

C'est une méthode qui consiste à faire gonfler les matières solides hôtes par séparation de leurs couches à l'aide d'un solvant approprié ou d'un traitement spécifique, puis en ajoutant le monomère ou le polymère à intercaler, un bon exemple de cette méthode de préparation de nanocomposite est l'utilisation d'amidon cationique comme un agent organomodifiant pour mieux correspondre à la polarité de la matrice et de faciliter le processus d'exfoliation d'argile, l'organoargile amidon cationique/montmorillonite a été préparé par la technique exfoliation/adsorption (figure 1. 8), une fois séché ce produit a été mélangé avec l'amidon et le glycérol pour la fabrication de bioplastique avec des propriétés mécaniques améliorés [14].

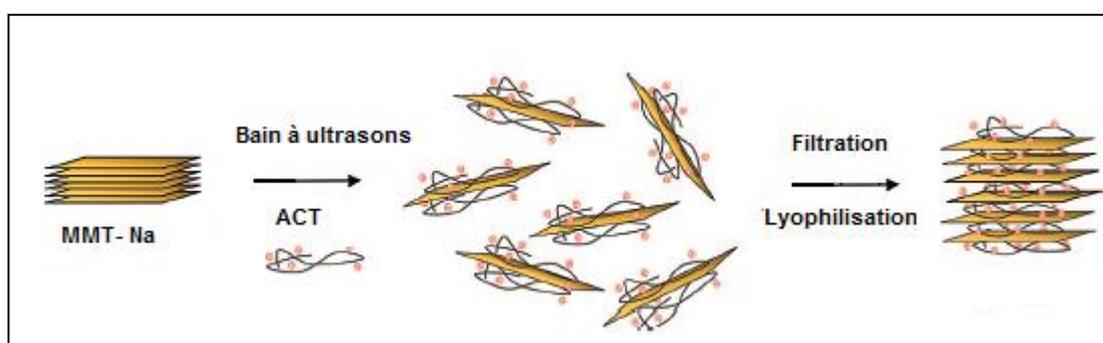


Figure 1. 8 : Représentation schématique de la préparation du composite amidon cationique / montmorillonite par la technique d'exfoliation / adsorption [14].

- synthèse modèle des minéraux argileux :

C'est un procédé qui peut être utilisé lorsque la matrice hôte lamellaire est synthétisée en présence du polymère qui agit comme un agent de matrice qui reste entre les couches de la matière solide assemblées.

B) Développement des nanocomposites polymère/argile :

Le développement des nanocomposites polymère-argile est la base des composites modernes. Néanmoins, une description détaillée des concepts fondamentaux derrière l'utilisation de silicates lamellaires telles que la montmorillonite dans le renforcement de polymère dépend fortement de plusieurs travaux déjà entrepris avec ce type de matériaux stratifiés, les hybrides organo-argiles [60-62]. Les premiers rapports décrivant l'introduction d'une fraction organique de diverses natures dans la montmorillonite sodique (MMTNa) ont été rapportés par Giesecking [62]., Hendricks [63]., MacEwan [64]., et Bradley [65].

Talibudeen a rapporté la formation de complexes entre les protéines et les phyllosilicates [66, 67]. Plus tard, d'autres auteurs comme Brindley, Serratosa, Martland, Ruiz-Hitzky, Detellier, Cloos, Kuroda et Ogawa ont publié des travaux très importants sur les interactions argiles-matières organiques concernant l'adsorption de divers molécules organiques dans l'espace interlamellaire des argiles comme la montmorillonite et autres.

Plusieurs auteurs ont consacré leurs recherches à l'adsorption de polymères provoquant une distance basale élargie dans la structure lamellaire modifiée due à la présence des chaînes de polymères [68].

Un autre domaine de recherche lié à l'intercalation des espèces organiques dans les argiles naturelles était la formation d'assemblages moléculaires (principalement en utilisant des tensioactifs) afin de promouvoir une variation contrôlable de l'espacement basale des argiles modifiées [69, 70].

D'autres auteurs ont focalisé leurs recherches sur l'intercalation d'espèces fonctionnelles comme les polymères conducteurs tels que le POE ou des composés macrocycliques comme les éthers couronnes qui ont trouvé une utilisation dans les applications électrochimiques [46, 47, 71].

Blumstein a été le premier qui a signalé l'adsorption et la polymérisation in-situ du monomère (méthacrylate de méthyle, MMA) à l'intérieur des galeries d'une montmorillonite naturelle [72]. Néanmoins, le plus important dans le développement de nanocomposites a été poussé par le travail développé au sein des laboratoires de recherche du groupe Toyota dirigé par Y. Fukushima, qui ont polymérisé avec succès le polyamide 6 dans l'espace interlamellaire d'une montmorillonite homoionique et réaliser en même temps l'exfoliation des couches d'argile [73 -74].

Après les travaux sur les nanocomposites traditionnels polymères/argile [73-75]. Plusieurs argiles ont été utilisées dans la préparation de bionanocomposites. Les premiers bionanocomposites synthétiques ont été préparés à partir d'argiles de type smectite telles que la montmorillonite, la beidellite, la saponite, l'hectorite et la nontronite [49, 50, 23, 5]. Des argiles microfibreuses comme la sépiolite et palygorskite ont été également rendus compatibles avec des biopolymères pour former des bionanocomposites synthétiques [76, 15].

Compte tenu de la diversité des argiles et les différences intrinsèques de biopolymères, il est impossible de mettre en place un mécanisme unique responsable de l'interaction entre les deux phases. Selon les matières premières utilisées, l'hybride obtenu est le résultat des procédés d'échange d'ions ou des interactions de Van der Waals [5]. Une analyse d'un cas par cas semble nécessaire pour établir la force responsable de l'association des deux parties. Un exemple intéressant de bionanocomposite synthétique à base d'argile est la préparation de l'hybride chitosane/ MMT [49, 50].

Le chitosane est un polysaccharide chargé positivement dérivé de la désacétylation de la chitine. Il interagit avec la montmorillonite de sodium (MMTNa) par un mécanisme d'échange d'ions générant des composés intercalés (Figure 1. 9) avec des propriétés d'échange d'ions très intéressantes. En contrôlant finement la mesure de l'intercalation, les auteurs ont pu développer des capteurs potentiométriques à base de chitosane /MMT dont la sensibilité peut être ajustée soit par des cations ou des anions [50].

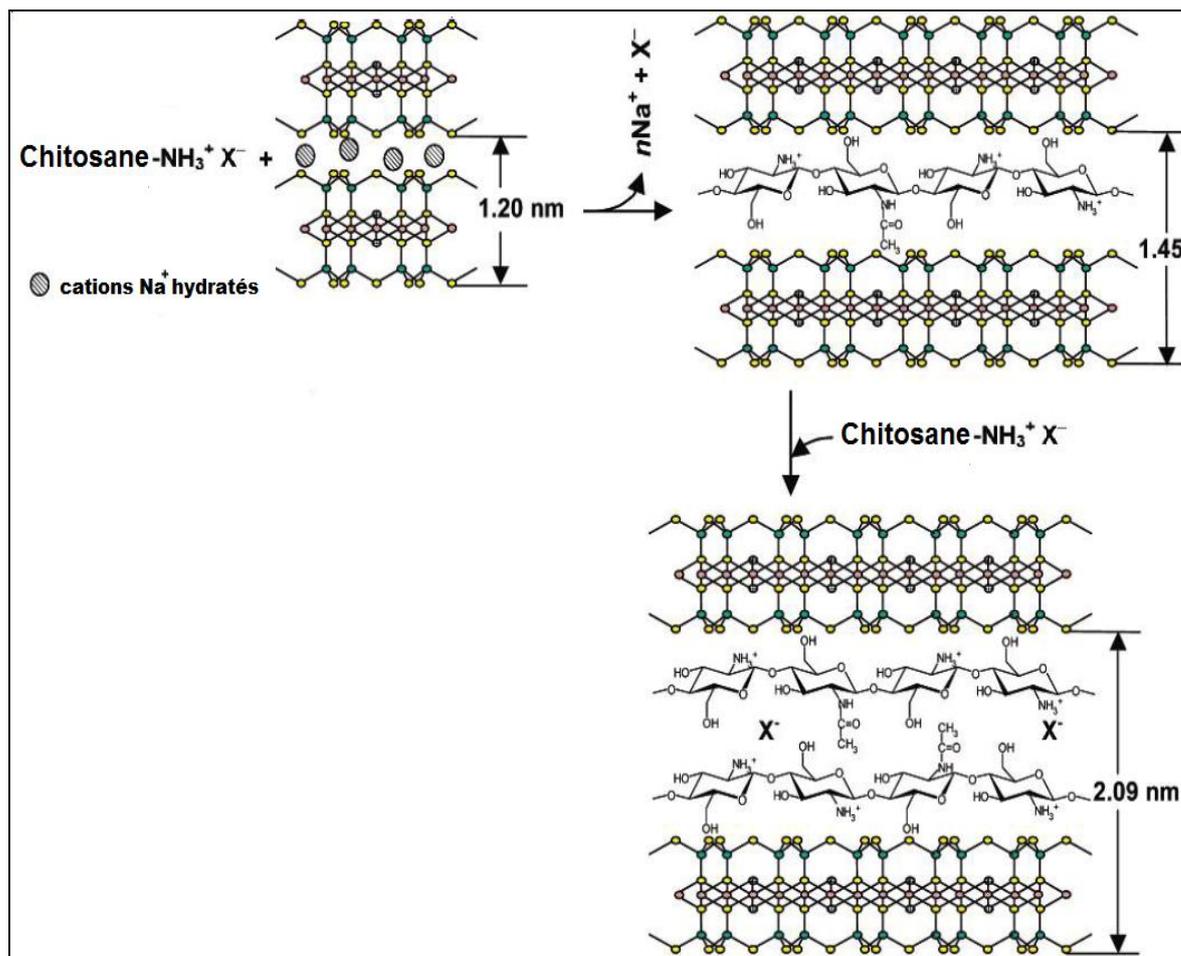


Figure 1. 9 : Intercalation du chitosane dans la montmorillonite [49].

Un autre exemple intéressant des matériaux obtenus à partir de l'association d'argile lamellaire et des biopolymères est l'utilisation de la gélatine dans la MMT Na. Talibudeen fut le premier qui a signalé que ce dérivé de collagène pourrait être intercalé dans la MMT en ajustant le pH du milieu [66, 67]. Plus tard, la préparation de bionanocomposites similaires où le silicates lamellaire avait déjà été modifié par le colorant cationique rouge de méthyle, a permis l'obtention des films de bionanocomposite pour la détection de pH [77]. La couleur du film composite tourné du jaune au rose lorsqu'il est exposé à une atmosphère acide, cette propriété offre la possibilité de son application comme phase active dans des systèmes optiques.

Aussi les argiles fibreux tels que la sépiolite ont trouvé une utilité dans la préparation des bionanocomposites synthétiques [78, 79, 80, 15]. Parmi ces exemples, il est particulièrement intéressant de noter le bionanocomposite où le xanthane, un polysaccharide chargé négativement est fortement adsorbé par la sépiolite [79]. Cette association se fait principalement via des liaisons hydrogène entre les groupes silanols sur les particules externes d'argile et les radicaux hydroxyles du xanthane. Ce matériau hybride à caractère anionique est alors capable d'établir des interactions électrostatiques avec les molécules du virus de la grippe capsides (H5N1) chargées positivement. L'assemblage entre le bionanocomposite et les particules virales s'est avérée être très efficace comme adjuvant pour un vaccin intranasale contre le virus H5N1 testé chez la souris [80]. La préparation des bionanocomposites synthétiques structurels ont été également l'objet de plusieurs efforts qui ont été revus récemment [80].

1. 2. 2. 2. Bionanocomposites à base de carbonate et phosphate

Les bionanocomposites synthétiques à base de fragments de carbonate et de phosphate sont principalement liés à la reproduction directe de bionanocomposites naturels mentionnés précédemment, l'os et la nacre [5], pour des applications biomédicales et structurelles, respectivement.

Contrairement aux bionanocomposites à base d'argile, les bionanocomposites à base de carbonates et / ou phosphates ont tendance à être préparés d'une manière biomimétique. Cette différence est due au fait que les argiles sont des cristaux entièrement développés qui ne sont pas susceptibles de croître. D'autre part, les carbonates et les phosphates sont capables de croître (étant donné les conditions nécessaires, telles que la présence des ions correspondants) dans des conditions douces (par exemple physiologique). Cette fonction est déterminante lorsque on cherche à produire des os ou nacre artificiel.

Une approche intéressante pour préparer des bionanocomposites synthétiques qui stimulent l'os sont ceux à base de la précipitation de l'HAP du fluide corporel artificiel (FCA) sur une matrice biopolymère. L'un des premiers exemples qui suivent cette stratégie rapporte le dépôt de l'HAP nanocrystalline du FCA sur le poly-L-lactide (PLLA) [81].

L'utilisation de bionanocomposites à base de carbonate n'est pas aussi répandue que celles à base de phosphate. Kuang et al ont préparé un bionanocomposite à base d'une minéralisation de carbonate de calcium à l'intérieur du poly (N-isopropylacrylamide) (PNIPAM), un hydrogel sphères [86]. Selon les auteurs de la minéralisation, des particules de carbonate de calcium au sein de l'hydrogel est comparable au processus de biominéralisation survenant dans les organismes monocellulaires.

1. 2. 2. 3. Bionanocomposites à base de nanotube de carbone

Une autre combinaison importante qui relie les biopolymères et les particules inorganiques pour construire des bionanocomposites, repose sur l'utilisation de nanotubes de carbone. Plusieurs travaux ont été faites dans ce sujet, en particulier en ce qui concerne l'association de NTC avec des espèces électroactives d'origine biologique tels que des enzymes, pour la préparation de biocapteurs [82, 83]. Toutefois, le travail innovateur associant les NTC avec des biopolymères a été réalisé par Zheng et al. Qui décrit la déposition des chaînes d'ADN autour de NTC [84]. L'association décrite entre ces macromolécules biologiques et les NTC destinés initialement à améliorer l'aptitude à la dispersion des NTC dans des milieux aqueux. Toutefois, le travail doit, avant tout, servi à révéler l'affinité entre les espèces d'intérêt biologique et les NTC.

Suite à ce travail, plusieurs auteurs ont préparé conformément des bionanocomposites à base de NTC pour différentes applications. L'un des matériaux les plus pertinents s'agissant de l'ensemble de nanotubes de carbone fonctionnalisés avec des acides carboxyliques (NTC-COOH) et le collagène pour la préparation de matériaux d'échafaudage pour des applications d'ingénierie tissulaire [85].

1. 3. Les Applications des bionanocomposites :

La plupart des bionanocomposites synthétiques consistent en l'assemblage des biopolymères et les silicates appartenant à la famille des minéraux argileux, ces derniers solides combinent des propriétés singulières, comme l'inertie chimique, la non toxicité et une bonne biocompatibilité, avec une grande capacité d'échange cationique et une surface élevée [86].

Ces caractéristiques sont essentielles pour assurer des interactions fortes avec des biopolymères menant à des bionano-hybrides stables à travers différents mécanismes, tels que les ponts l'hydrogène, interactions électrostatiques et les forces de Van der Waals. Par conséquent, les nanocomposites biopolymères/argile peuvent être facilement préparées par adsorption directe des biopolymères solubles sur les minéraux d'argile (smectite et microfibrilles). Les smectites sont capables d'intercaler des biopolymères chargés, comme par exemple le chitosane et la gélatine, par des réactions d'échange d'ions qui ont donné lieu à des composés intercalés ou même des composites délamérés [23,87].

Certains biopolymères peuvent être traités pour former les bioplastiques pour remplacer les plastiques conventionnels provenant de l'industrie pétrolière, et d'autres applications, y compris la biomédecine, matériaux d'emballage, non-tissés jetables, produits d'hygiène, etc [80, 88-90]. Cependant, ils montrent de faibles propriétés mécaniques et une faible résistance à l'eau qui limitent leur utilisation pratique. L'assemblage avec des nanoparticules inorganiques fournit des bionanocomposites avec des propriétés résultant de l'effet synergique de leurs composants qui peuvent conduire à l'amélioration des propriétés mécaniques, l'augmentation de la stabilité thermique ou l'amélioration de propriétés de barrière aux gaz des biopolymères [4]. En plus de ces avantages utiles pour des applications aussi diverses comme les matériaux de construction, retardateurs de flamme et l'emballage des aliments, les bionanocomposites peuvent recevoir une attention particulière pour le développement de dispositifs de capteurs, dans le domaine biomédicales et dans l'élimination des contaminants. Tous ces aspects seront pris en compte dans cette partie dans le but d'examiner les différentes applications de cette classe de nanomatériaux.

1. 3. 1. Bionanocomposites pour les bioplastiques

La stratégie mondiale adressée à remplacer les plastiques conventionnels dérivés du pétrole par les polymères d'origine naturelle constitue un défi d'une importance cruciale car il ya encore certaines restrictions qui limitent leur utilisation prolongée. Parmi d'autres applications de ces matériaux, l'emballage des aliments qui est probablement la plus intéressante du point de vue de

consommation dans le monde entier ainsi que la réduction de l'impact sur l'environnement [19]. Par conséquent, beaucoup de recherches sont actuellement menées à l'aide de l'utilisation des polymères biodégradables et abondants, tels que l'amidon, la cellulose, la chitine et le chitosane, l'alginate, les polycaprolactone (PCL), l'acide polylactique (APL), les polyhydroxyalcanoates, etc, ainsi que leurs dérivés [91,89, 92-94].

L'objectif de l'industrie des bioplastiques est d'utiliser des ressources renouvelables dans la fabrication de leurs produits susceptibles à la biodégradabilité et la décomposition comme il est illustré sur la figure (1. 10) qui représente le moyen par lequel les émissions de CO₂ nuisibles à l'environnement peuvent être réduites et les ressources fossiles seront conservées pour les futures générations [95].

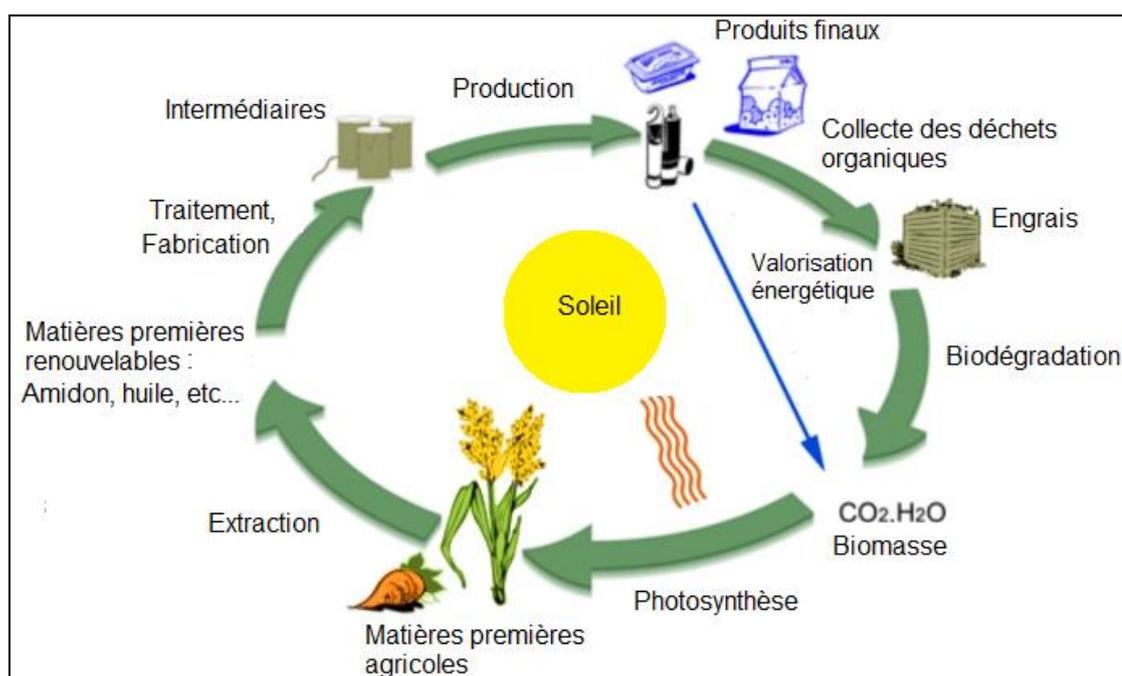


Figure 1. 10: Le cycle de vie des plastiques biodégradables [6].

Les stratégies visant à améliorer les propriétés mécaniques faibles et la basse résistance à l'eau des bioplastiques comprennent leur mélange avec d'autres polymères (par exemple, l'amidon avec l'hémicellulose et la zéine, le chitosane et les protéines de petit-lait avec le PCL [96,97]. Et l'incorporation

d'additifs renforcés en provenance de ressources naturelles (par exemple, les whiskers d'amidon et de chitine, l'épi de balles de maïs et les nanocristaux de chanvre) [98-99].

L'amidon, dérivés de maïs, de blé, de riz ou de pomme de terre, la cellulose et de ses dérivés, sont les principaux polysaccharides neutres utilisés dans la préparation des nanocomposites verts [112-105].

En plus de la montmorillonite, d'autres argiles telles que la kaolinite et l'hectorite ont été également utilisées comme nanocharges pour l'amidon plastifié, ainsi que d'autres systèmes lamellaires, y compris les hydroxydes doubles lamellaires (LDH) et la brucite [106-108]. En général, l'utilisation d'argiles organiquement modifiées est moins efficace que celles non modifiées pour les phénomènes d'intercalation et d'exfoliation, et le degré d'intercalation dépend de la concentration de nanocharges, ainsi que le caractère hydrophobe de l'argile modifié [109-112]. L'utilisation d'amidon cationique comme un nouveau organomodifiant pour mieux correspondre à la polarité de la matrice organique et donc de faciliter le processus d'exfoliation d'argile a été proposé par Chivrac et al [14].

Le chitosane est un polysaccharide soluble dans l'eau obtenu par désacétylation partielle de la chitine, présente des propriétés intéressantes comme la capacité de formation de film. Le chitosane est chargé positivement, ce qui en fait un liant efficace pour les substrats chargés négativement de différentes natures (métaux, biochimiques, macromolécules et cellules). Il a des propriétés anti-microbiennes qui peuvent être utiles dans la préparation de bionanocomposites pour différentes applications incluant l'emballage alimentaire. Bien que les premiers bionanocomposites rapportés à base d'argile ont été fabriqués par combinaison du chitosane et des smectites [49], peu de recherches ont été consacrées à l'exploration des bionanocomposites du chitosane pour les applications d'emballage.

Comme le chitosane est un biopolymère hydrophile, il est très faiblement compatible avec les organo-argiles, telles que la Cloisite 30B, entraînant la formation de composite [113]. D'autres auteurs ont rapporté la formation des films bionanocomposites de Cloisite 30B-chitosane ayant une meilleure propriété de

barrière, résistance à la vapeur d'eau, ainsi qu'une activité antimicrobienne supérieure à celle des films montmorillonite-chitosane [114].

Parmi les autres sources de protéines, le soja, gélatine, gluten de blé et lactosérum sont probablement celles les plus explorées dans la préparation des bioplastiques.

Les isolats des protéines de soja, qui contient plus de 90% de protéines (principalement glycinin et β -conglycinine) présentent un intérêt croissant car ils peuvent être thermoplastifiés à l'aide d'un traitement par des petites molécules de plastifiant, tels que le glycérol. L'incorporation de différents types de charges, y compris les polyphosphates [115]. Différent types d'argiles [116-119]. Poudres de talc et des zéolites [116]. les nanotubes de carbone [120]. Ou SiO_2 [121]. Ont été utilisées pour améliorer les propriétés de ces films.

La gélatine est une protéine composée principalement de chaînes alpha des acides aminés, elle est obtenue par dénaturation acide ou thermique du collagène [122]. Elle présente des excellentes propriétés de gonflement et l'absorption de l'eau, des échanges d'ions, le traitement facile de ses films ainsi que sa biocompatibilité, la non-toxicité et la biodégradabilité.

La gélatine peut être facilement intercalée dans les phyllosilicates, comme la montmorillonite, par adsorption en mono ou bi-couche [123,124]. Ou même former des structures plus élargies [125-127]. En fonction de la concentration initiale de la gélatine. Il est possible de préparer des films homogènes dont l'aspect transparent diminue avec l'augmentation de la teneur en argile [123,124]. Les matériaux partiellement exfoliés montrent une amélioration de la résistance à la traction et le module de Young par rapport aux films de gélatine seul [126]. Variant en fonction du contenu en montmorillonite ainsi que le pH de la matrice gélatine [125,128].

1. 3. 2. Bionanocomposites pour des applications biomédicales

La biocompatibilité des biopolymères et la non toxicité des minéraux argileux et d'autres nanoparticules, utilisés pour préparer des bionanocomposites rendre ces matériaux conçus pour des applications biomédicales allant de l'ingénierie tissulaire jusqu'aux systèmes de libération contrôlée de médicaments (SLC).

Le développement des biomatériaux pour la médecine régénérative peut être encore considéré comme un domaine émergent [129], soit l'ingénierie tissulaire, et essentiellement les implants des os, est une branche en plein essor dans ce domaine de recherche.

Les polymères biodégradables synthétiques tels que l'acide polylactique, l'acide polyglycolique, polycaprolactones, polyanhydrides, polyorthoesters, polyfumarates, et les polycarbonates sont les plus employées à cet effet [130]. Alternativement, les polymères naturels tels que le collagène, le chitosane et l'amidon ont été également appliqués pour développer des matériaux hybrides qui offrent les propriétés requises pour être utilisées comme des échafaudages biorésorbables tels que la biocompatibilité, des propriétés mécaniques satisfaisantes, la fixation des cellules et la prolifération, la macroporosité suffisante avec des pores interconnectés pour permettre le transport des nutriments et des déchets métaboliques, et une biodégradabilité contrôlée, puisque le taux de biodégradation doit être mis sur l'équilibre avec la vitesse de régénération du tissu neuf [129-131].

Des bionanocomposites à base de montmorillonite, sont également évaluées pour des applications comme les implants. Ce silicate a été combiné avec l'HAP et du chitosane, ce qui donne un matériau ayant des propriétés nanomécaniques améliorées et un taux de prolifération cellulaire plus élevé que celles observées dans le composites chitosane-HAP [132]. Le nanocomposite chitosan/montmorillonite a été également modifié par greffage des chaînes du PDMS, qui agissent en tant que plastifiant pour donner des films flexibles pour des applications dans le domaine biomédical en raison de ses propriétés de gonflement [133].

Autre application importante des bionanocomposites dans la biomédecine est liée à la libération contrôlée de médicaments. Des nanoparticules, telles que les smectites et les hydroxydes double lamellaires (HDL) ont été employées comme transporteurs de médicaments avec des fonctionnalités différentes. Dans ce contexte, des anti-inflammatoires, des analgésiques et des agents chimiothérapeutiques ont été assemblés aux smectites et les HDL [86, 134, 170].

Ces solides lamellaires peuvent agir comme hôtes avec un système de protection efficace au niveau moléculaire des médicaments intercalés et contrôlent leur libération.

En incluant les médicaments dans les bionanocomposites il est prévu d'en tirer profit des deux composantes, les biopolymères et les charges inorganiques, de générer des systèmes de libération contrôlée. On peut s'attendre à que les bionanocomposites formés par intercalation de chitosane dans la montmorillonite et d'autres minéraux argileux ont réussi à intégrer différents types de molécules de médicaments. En raison de la possibilité de contrôler la nature et l'ampleur de la charge électrique (positive ou négative) des composés d'intercalation, en fonction du degré d'intercalation du chitosane [49,50] Les molécules bioactives, soit anioniques ou cationiques peuvent développer de nouveaux SLC. Cette approche a été récemment confirmée en utilisant des bionanocomposites à base d'un dérivé de chitosane intercalé dans la montmorillonite, qui est capable d'agir comme un SLC en utilisant la BSA en tant que modèle de médicament protéique [136].

1. 3. 3. Bionanocomposites pour des dispositifs de détection

Les bio-nanohybrides présentant des fonctionnalités adaptés qui sont appliquées comme une partie active dans des appareils électrochimiques, optiques ou photo-électriques, ainsi que pour de nombreuses autres fins, y compris l'application comme superabsorbants, l'élimination de polluants ou les processus de séparation membranaire. Ces fonctionnalités peuvent être assurées par le biopolymère ou le solide minéral constituant le nanocomposite, tandis que dans d'autres cas, il peut être le résultat d'un effet de synergie des deux composants.

Des exemples typiques de matériaux biohybrides où les propriétés fonctionnelles proviennent de la contrepartie biologique sont des nanocomposites à base d'enzyme, ces bionanocomposites offrent une stabilité à long terme en raison de l'effet protecteur de la matrice inorganique sur l'enzyme. Le confinement dans le solide inorganique empêche une déformation irréversible de la structure des protéines et conserve son activité biologique. En conséquence, ce fait permet le développement d'appareils avec une meilleure stabilité à long terme, à partir de

biocapteurs optiques et électrochimiques pour les bioréacteurs enzymatiques. Les solides inorganiques lamellaires ou à 2D tels que les phyllosilicates, des phosphates, pérovskites et hydroxydes doubles lamellaires (LDH) ont été rapportés comme matrices hôtes appropriées pour le piégeage des enzymes [137, 138].

Dans un autre type de bionanocomposites fonctionnelles, les nouvelles propriétés dues à l'effet synergique entre le composant biologique et leur homologue minéral, est le cas de bionanocomposites issus de l'intercalation du chitosane chargé positivement dans la montmorillonite suite à un mécanisme d'échange d'ions [49,50], et l'assemblage de polysaccharides chargés négativement (*i*-carragénine, la pectine et l'alginate) avec l'HDL (Zn-Al) [139]. Les matériaux fonctionnels résultants ont été appliqués pour la première fois en phases actives dans des capteurs potentiométriques pour la détermination de différents anions et cations, en prenant profit de leurs propriétés d'échange d'ions et leur bonne stabilité. Le système formé par l'assemblage des chaînes de chitosane par adsorption directe sur la sépiolite offre également la possibilité d'inverser le comportement d'échange de cations de l'argile de départ et en une capacité d'échange d'anions et permettre l'application du matériau hybride résultant comme capteur potentiométrique pour la détermination d'anions [76].

Pour une application similaire, des nanocomposites multifonctionnels ont été préparés à partir de produits abondants, non coûteux tels que les minéraux argileux (la montmorillonite et la sépiolite) et du saccharose [140-143]. Un matériau caramel- argile préparé par un processus assisté sous micro-onde, a été transformé en un nanocomposite carbone-argile, qui a été fonctionnalisé par la suite à l'aide d'une réaction avec les organoalcoxysilanes. Ces nanocomposites fonctionnalisés peuvent agir en même temps comme des collecteurs électroniques et comme une phase de détection dans les capteurs potentiométriques [142].

Autres bionanocomposites fonctionnels impliquant les polysaccharides et les silicates lamellaires est leur utilisation comme membranes pour les processus de pervaporation, un exemple récent est le système alginate-MMT [144].

Où le caractère hydrophile des particules d'argile détermine un passage préférentiel de l'eau contre des solvants organiques tels que l'isopropanol, le 1,4-dioxane et le THF.

En plus des polysaccharides, comme indiqué ci-dessus, la protéine fibreuse gélatine a été également employé comme une matrice transparente pour disperser la montmorillonite préalablement intercalé avec le rouge de méthyle, un indicateur de pH, [77]. Le matériau hybride a été généré comme un film auto-supporté dont la couleur dépend de la forme acide ou basique du colorant piégé (Figure 1. 11) et pourrait être appliquée pour la détection de pH.

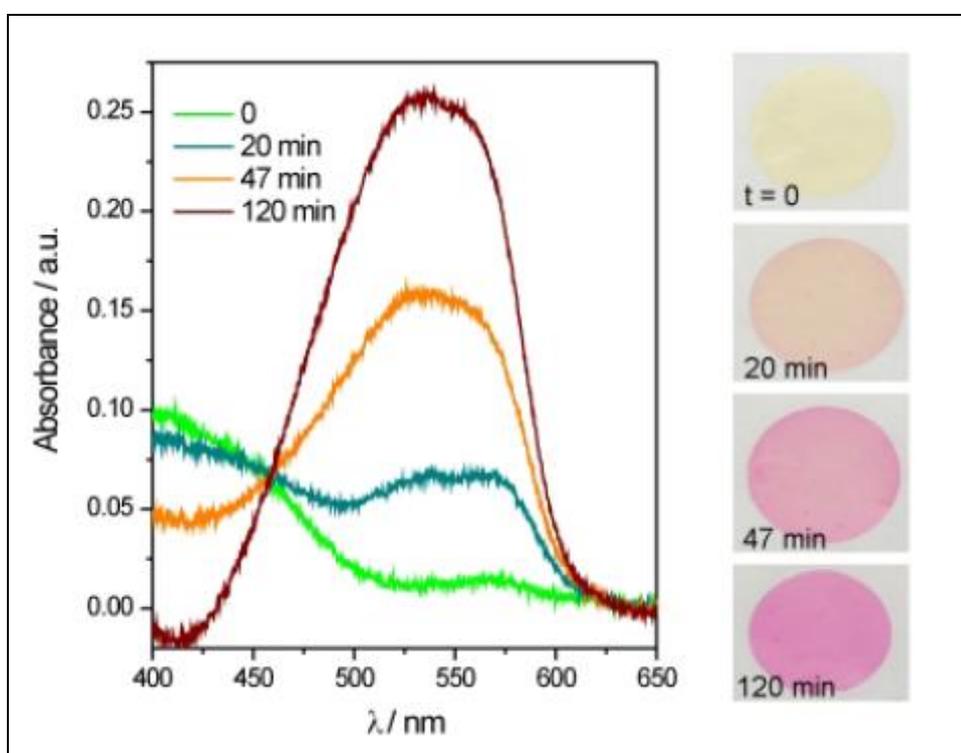


Figure 1. 11 :Détection optique de pH par des films hybrides de gélatine contenant 50% de rouge de méthyle intercalé dans la montmorillonite: les spectres d'absorption acquis de mesures de réflectance d'un film en forme basique (couleur jaune) maintenus sous un atmosphère acide à différentes périodes de temps (à gauche), et les photographies du film (à droite) [77].

1. 3. 4. Bionanocomposites pour l'élimination des polluants

1. 3. 4. 1. Les premières applications

Les silicates naturels de la famille des minéraux argileux, sont bien connus depuis nombreux siècles pour être utilisés dans diverses applications, comme la poterie, des briques, étanchéité, etc, aujourd'hui sont devenus une source polyvalente pour la préparation de matériaux nanostructurés avancés tel que, les organo-argiles, les argiles pontées, les nanocomposites polymère-argile, etc [1].

On peut supposer que, historiquement, les premières synthèses des matériaux hybrides organique-inorganiques nanostructurés étaient fondées sur des silicates naturels. Dans ce contexte, les nanomatériaux hybrides à base de minéraux argileux ont été utilisés dans des applications environnementales depuis l'antiquité. L'un des anciens usages des interactions argile- matière organique dans le domaine de l'environnement était dans la Rome antique, où l'argile et le sol ont été combinées avec de l'urine en décomposition, formant un complexe organo-argile efficace dans le processus de blanchisserie [145].

1. 3. 4. 2. Elimination des contaminants présents dans les effluents aqueux

Des études plus approfondies ont montré que les capacités de sorption des minéraux argileux peuvent être modifiées sensiblement en remplaçant les cations inorganiques naturels présents entre les couches d'argiles avec des cations organiques.

Les ions utilisés à cet effet peuvent être non seulement des ions alkylammonium qui diffèrent dans la longueur de la chaîne carbonique et contenant des composés aromatiques ou des groupements aliphatiques [146], mais également des colorants organiques monovalents ayant de très grande affinité à la fois pour la surface interne et externe du minéral argileux [147]. Des cations organiques à base de phosphonium [148]. Ou même des grosses molécules biologiques cationiques tels que le chitosane [49, 50]. Les argiles organophiles résultants peuvent adsorber efficacement une grande variété de matières organiques [149-150]. Ces matériaux sont généralement connus sous le nom d'organo-argiles lorsque des cations organiques sont incorporés, et de

nanocomposites si les modificateurs sont des polymères. Parmi ce dernier groupe, les matériaux dite bionanocomposites [5].

Les mécanismes d'adsorption des polluants organiques par les organo-argiles contenant divers types d'espèces cationiques organiques ont été discutés dans le but de déterminer la meilleure amélioration qui peut être introduite en sélectionnant la nature d'argile et le cation organique intercalé [151].

Comme décrit précédemment, les argiles possèdent une excellente capacité de sorption pour les cations, mais sont généralement des absorbants inefficaces pour les contaminants anioniques et hydrophobes ou les polluants organiques non polaires. [151, 152]. Par conséquent, les minéraux argileux doit être souvent transformés en organo-argiles pour être efficaces dans la plupart des applications environnementales.

En général, toutes les formulations d'organo-argile préparés pour des applications environnementales, sont basées sur les éléments suivants:

1) Le substrat : un minéral argileux qui en raison de sa structure minéralogique spéciale offre plusieurs sites de liaison disponibles à différents types de molécules. Johnston [153]. A développé le concept de sites actifs adopté à partir des macromolécules biologiques, et défini six sites actifs prédominants considérés comme des interactions argile-matière organique:

- (a) Groupes aluminol et silanol de surface
- (b) Les substitutions isomorphes.
- (c) Les cations échangeables.
- (d) Les surfaces hydrophobes siloxane.
- (e) La couche d'hydratation entourant les cations échangeables.
- (f) Les sites hydrophobes sur les molécules organiques adsorbées sur les argiles.

Tous ces sites peuvent contribuer à des interactions entre les molécules organiques et les minéraux argileux, donnant des résultats uniques.

2) l'agent de modification : à savoir la molécule organique lié à l'argile généralement, un cation organique avec un groupement hydrophobe, ou un polymère cationique. Dans tous les cas, le but est de remplacer les cations inorganiques échangeables originalement présents dans l'espace interfoliaire d'argile, afin de modifier la surface du substrat pour augmenter l'affinité du nanomatériau hybride obtenu à la composante supplémentaire d'intérêt (des pesticides, polluant, etc).

3) la molécule d'intérêt: dans la plupart des cas, une molécule organique que l'argile est préparé soit pour l'éliminer par adsorption (dans le cas des polluants), ou afin d'éviter sa décomposition et son lessivage (dans le cas des pesticides).

La Figure (1. 12) illustre la préparation d'une formulation d'argile organique et ses applications possibles. La figure (1. 12.a) montre un système de plaquettes d'un minéral argileux de type smectite, où les points indiquent les charges négatives résultantes de la substitution isomorphe dans le réseau minéral. La figure (1. 12.b) montre la plaquette d'argile neutralisée par les cations inorganiques couverts par leur couche d'hydratation. Ces cations peuvent être échangés par un cation organique ou un polymère chargé positivement (figure (1. 12.C)), qui modifie complètement la structure externe de la particule. Pour la nouvelle surface modifiée, un composé organique hydrophobe (COH) peut se lier, soit dans la préparation initiale (afin d'éviter lessivage ou de la dégradation des pesticides), soit par adsorption des composés organique indésirables (figure (1. 12.d)). La préparation des composés hybrides présentant une charge nette positive pourrait permettre la liaison de polluant anionique (PA) (figure (1. 12.e)).

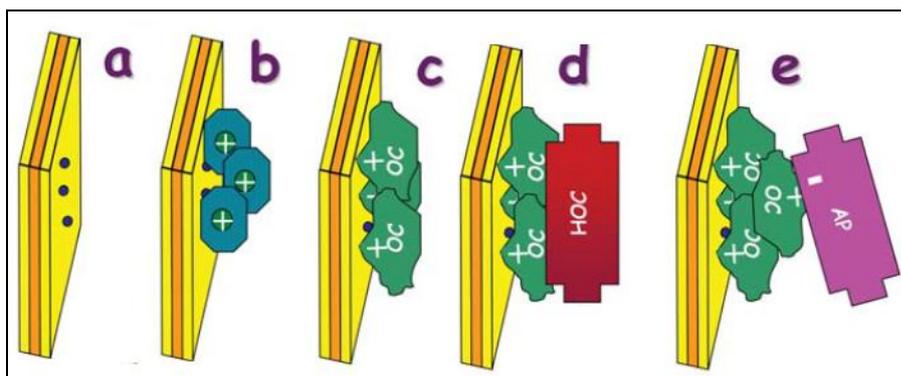


Figure 1. 12 : Intérêt de la modification des argiles pour la fixation des polluants anioniques [2].

Les matériaux hybrides à base d'argiles modifiées par des biopolymères (bionanocomposites) apparaissent comme de nouvelles alternatives pour l'élimination des polluants. Les bionanocomposites chitosane/montmorillonite présentent des affinités vers différents espèces anioniques [49, 50]. Cette propriété est intéressante pour l'élimination des anions toxiques.

De nombreux exemples trouvés dans la littérature sur l'application des nanocomposites à base de chitosane pour l'élimination des colorants, des métaux lourds et d'autres polluants. Ainsi, le bionanocomposite chitosane-montmorillonite a été testé dans l'adsorption des composés chargés négativement tels que l'acide tannique [154]. Le colorant rouge Congo [155]. Et les espèces anioniques de tungstène [156]. Ou les espèces anioniques de l'As (V) et de Cr (VI) [157]. Et même les herbicides [158].

En raison de la charge anionique de ces composés, l'adsorption peut se produire par une interaction électrostatique à faible pH, au cours de laquelle les groupes amine du chitosane sont protonés. Au-dessus de pH 7, d'autres mécanismes sont proposés, y compris la chimisorption, ce qui est suggéré dans le cas de l'adsorption du rouge Congo [155]. De même, un composite chitosane-bentonite a montré de bonnes propriétés d'adsorption, lors de son application pour l'élimination des polluants de l'eau, y compris les colorants nocifs comme la tartrazine [159], mais aussi dans l'adsorption des polluants en phase gazeuse, tel

que la vapeur de mercure (Hg^0) [160]. Bien que dans ce cas l'adsorbant nécessite préalablement une modification avec de l'iode pour améliorer l'adsorption.

La préparation d'un composite amidon cationique/argile a été récemment signalée, ainsi que son utilisation pour l'élimination du colorant bleu brillant (X-BR) en solution [161]. Cette capacité d'adsorption est probablement due à la charge globale positive du complexe polymère cationique / argile résultant, qui a été également observée dans d'autres matériaux à base de bentonites et des polymères cationiques synthétiques [162-164].

Dans d'autres cas, le biopolymère chargé de nanoparticules magnétiques est utilisé pour la dépollution de l'eau. Par exemple, l'alginate piégeant la magnétite et de charbon actif a été traité comme des billes et appliquée pour éliminer des colorants comme, le bleu de méthylène (BM) et le méthyle orange (MO) à partir des solutions aqueuses [165]. Montrant une adsorption sélective de MO (Figure 1. 13).

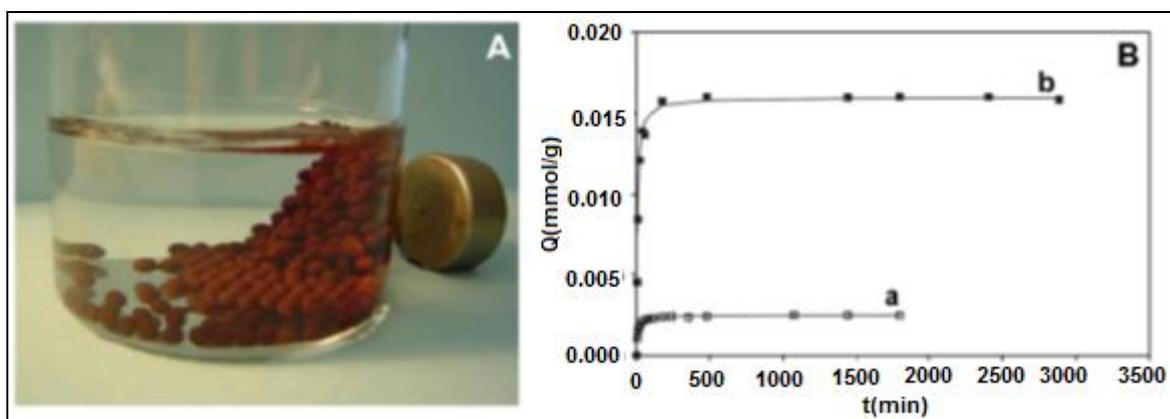


Figure 1. 13 : photographie de billes d'alginate magnétiques attirées par un aimant (A), et (B) : adsorption de bleu de méthylène (BM) par le nanocomposite magnétique en fonction du temps, en utilisant des concentrations de BM de 1 mmol. L⁻¹ (a) et 5 mmol L⁻¹ (b) [204].

1. 3. 4. 3. Problème de régénération de l'adsorbant

Même si plusieurs études ont été présentées sur l'utilisation de matériaux hybrides à base de minéraux argileux et des molécules organiques pour l'élimination des polluants, il existe encore de nombreux problèmes demeurent non résolus, par exemple la régénération de l'adsorbant pollué.

La plupart des études réussies ne traitait pas la pollution du composé formé (adsorbant), et aucun processus efficace pour la régénération des organo-argiles n'a été trouvé. Les publications relatives aux organo-argiles à base d'alkyl-ammonium [2]. Indiquent qu'il s'agit d'un moyen de prétraitement très efficace, mais l'adsorbant ne peut pas être régénéré, ils mentionnent son utilisation comme carburant si le polluant adsorbé (par exemple l'huile) a une valeur de chauffage suffisante. Dans le cas contraire, la disposition est régie par le type du contaminant organique adsorbé. En général, le matériel usé est incinéré, mélangé dans des fours combustibles à ciment, ou traités biologiquement (par exemple, épandage), ou placés dans un site d'enfouissement. Quoi qu'il en soit, il ne pouvait pas être réutilisé.

1. 4. Conclusion

Les bionanocomposites sont des matériaux biohybrides, nanostructurés résultant de l'ensemble des espèces d'origine biologique, combinées avec des particules solides inorganiques, cette classe de matériaux représente un domaine de recherche impliquant une grande variété de composés avec des structures et compositions différentes. De ce fait, il en résulte de nombreuses applications potentielles à l'issue de ces matériaux.

Dans de nombreux cas, le composant minéral est également d'origine naturelle (par exemple, les minéraux argileux), donnant lieu à des nanocomposites écologiquement acceptables de grand intérêt dans le développement de nanocomposites verts. Ceci est particulièrement important pour le développement de bionanocomposites destinés à l'emballage alimentaire avec des propriétés de barrière à l'humidité et au gaz améliorées.

Dans d'autres cas, la composante inorganique présente de propriétés fonctionnelles permettant le développement de nouveaux biomatériaux nanostructurés qui peut être appliqués à différents types d'appareils. C'est, par exemple, le cas des bionanocomposites à base de NTC pour construire des biocapteurs.

Autre application récente est celle de l'élimination des polluants, en particulier sur des bionanocomposites à base de chitosane/montmorillonite. Enfin, il peut être considéré que les bionanocomposites sont encore dans une phase naissante de la recherche. Ainsi, un avenir prometteur impliquant le développement de matériaux bio-nanohybrides avancés avec de nouvelles combinaisons de composants inorganiques et biologiques.

CHAPITRE 2

MATERIELS ET METHODES

2.1. Introduction :

Ce chapitre décrit les différents matériaux utilisés pour la synthèse des bionanocomposites amidon cationique/ montmorillonite, les protocoles de synthèse de ces biohybrides, les différentes techniques d'analyses utilisées pour leurs caractérisations ainsi que les méthodes de dosage utilisées pour quantifier les différents polluants anioniques modèles choisis (rouge congo, 2,4-D et les chromates), les conditions de réalisation des essais cinétiques et isothermes d'adsorption, des essais de régénération et réutilisation de l'adsorbant sont également présentées.

2. 2. Matériels

2. 2. 1. Les Montmorillonites

Deux smectites ont été utilisés, une bentonite naturelle provenant du gisement de Maghnia dans l'ouest d'Algérie fournie par la société des bentonites algériennes BENTAL. La montmorillonite sodique de fraction granulométrique de taille inférieure à 2 micromètres ($< 2 \mu\text{m}$) est obtenue suivant le protocole utilisé par H. Khalaf et *al.*, O. Bouras et *al.*, [166, 167] (le protocole détaillé est présenté en Appendice B). Nous symboliserons dans la suite du document, la bentonite par Bnt). La deuxième smectite est une cloisite commerciale (CL) fournie par Clay South Products.

Les analyses semi-quantitatives des deux argiles par spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X (EDX) sont regroupées en appendice B.

2. 2. 2. L'amidon :

L'amion natif choisie pour la préparation de l'amidon cationique est celui de la pomme de terre provenant de Sigma Aldrich. L'agent de cationisation étant le chlorure de glycidyl-triméthylammonium (CGTA), fourni par l'entreprise Sigma Aldrich. La structure chimique de l'amidon est représentée par la figure (2. 1)

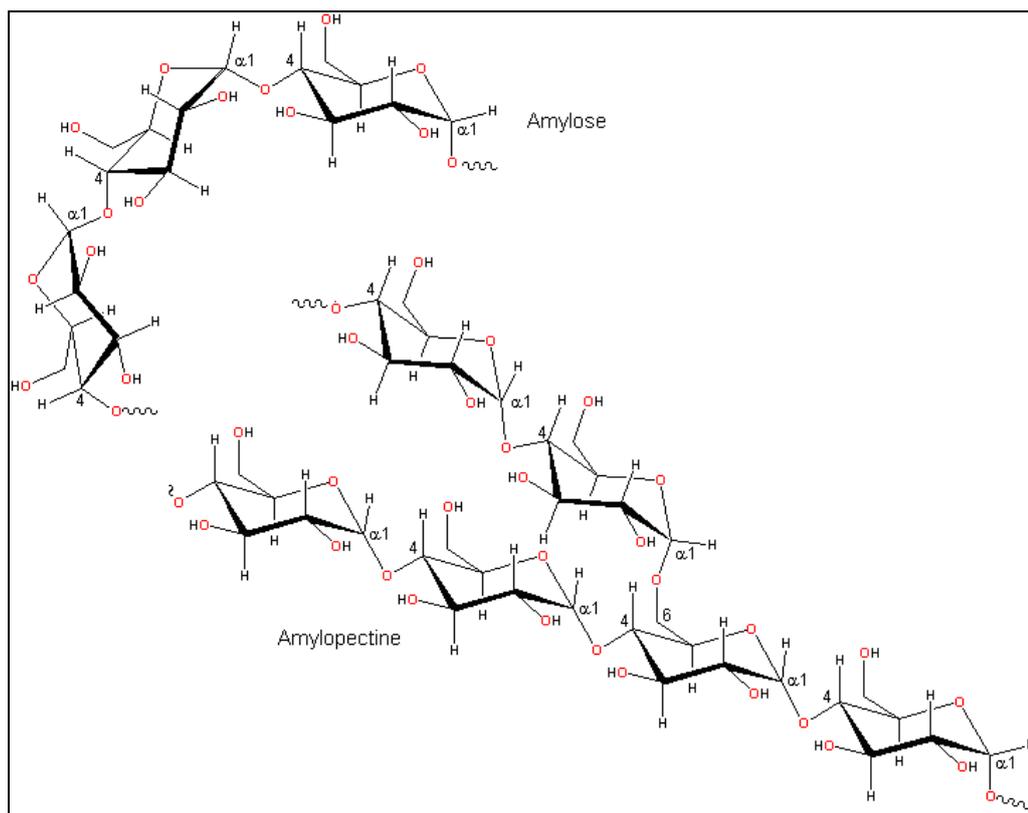


Figure 2. 1 : Représentation de la structure moléculaire de l'amidon.

2. 2. 3. Les polluants anioniques

Les polluants anioniques utilisés pour les tests d'adsorption sont le rouge congo (RC), l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) fournies par l'entreprise Merck et le chromate de potassium K_2CrO_4 (Figure 2. 2.), provenant de Sigma Aldrich.

Les formes anioniques des trois polluants sont représentées par la figure 2. 2

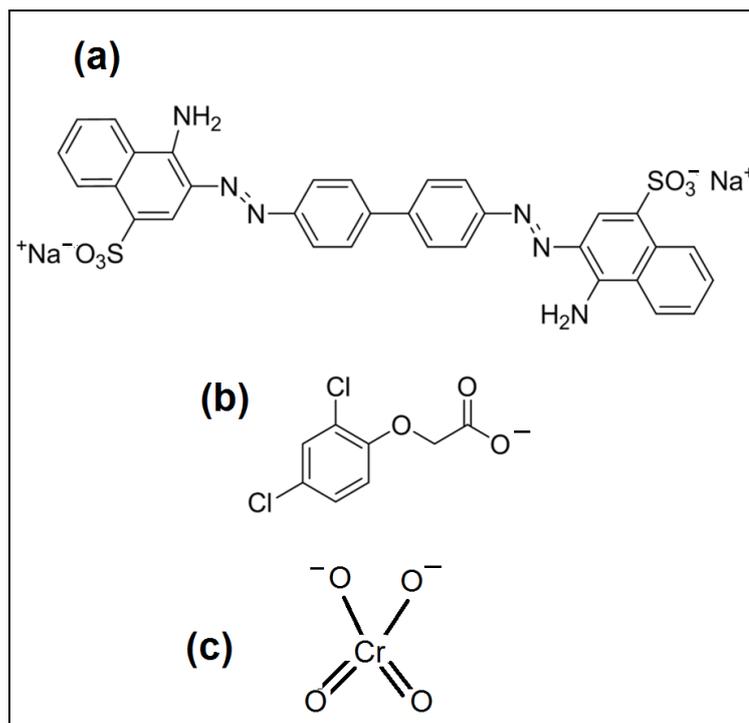


Figure 2. 2 : Schéma représentatif des formes anioniques des 3 polluants modèles, **(a)** :RC , **(b)** :2,4-D et **(c)** : CrO_4^{2-} .

2. 2. 4. Autres réactifs :

D'autres réactifs ont été utilisés : NaOH, HCl, éthanol, Na_2CO_3 , NaCl, NaH_2PO_4 , NaNO_3 , NaClO_4 , Na_2SO_4 , qui sont tous de degré analytique reconnu et sont directement utilisés sans aucune purification ou traitement préliminaire. Les solutions sont préparées dans l'eau bidistillée (résistivité de 18,2 M Ω cm) obtenue par un système d'eau ultra-pure (Maxima Ultrapure Water system) d'Elga.

2. 3. Méthodes de synthèse :

2. 3. 1. Synthèse de l'amidon cationique :

L'amidon cationique (ACT) a été préparé selon la méthode de cationisation rapportée ultérieurement par J. Bendoraitiene et *al.*, [168]. Une suspension de 35% (en pourcentage massique de l'amidon natif non gélifiée) a été soigneusement mélangée avec 10 ml de CGTA et 10 ml d'une solution aqueuse de NaOH (1,25 N). Après agitation magnétique pendant 24 h à 70°C sous reflux, le mélange réactionnel a été refroidi à température ambiante, l'ACT a été recueilli

par précipitation dans l'éthanol absolu sous agitation. Le produit résultant a été soigneusement lavé plusieurs fois avec de l'éthanol absolu pour éliminer le CGTA n'ayant pas réagi et les sous-produits, l'ACT a été filtré et séché à 40 ° C pendant 24 h.

La teneur en azote dans L'ACT est estimée par l'analyse élémentaire (CHN) et le degré de substitution DS est calculé en fonction de la teneur en azote (N%) en utilisant l'équation (2. 1).

Où N est la quantité d'azote estimée par l'analyse chimique (%), 162 est la masse moléculaire de l'unité de glucose anhydre et 151,5 est le poids moléculaire du CGTA [168-170].

$$DS = \frac{162N}{1400 - 151.5N} \quad (2.1)$$

2. 3. 2. Préparation des bionanocomposites ACT / argile:

Afin d'étudier le processus d'adsorption de l'ACT sur les deux smectites, des suspensions de 150 mg d'argile (Bnt et CL) dans 25 ml d'eau bidistillée ont été mélangés avec 25 ml de solutions aqueuses contenant différentes quantités de l'ACT, de 0,6 à 30 g/l. Tous les échantillons ont été placés pendant 48 heures dans un bain thermostatique à 30 ° ± 2 ° C.

Les matériaux hybrides obtenus ont été récupérés par centrifugation, lavés avec de l'eau bidistillée pour éliminer l'excès du biopolymère qui n'a pas réagi, et enfin lyophilisé. La quantité d'ACT adsorbée a été déterminée par analyse chimique CHN. Les bionanocomposites avec des rapports massiques : ACT/argile 1/2, 1/1 et 2/1 ont été préparés conformément à la procédure mentionnée ci-dessus, et plus tard utilisés dans les études d'élimination des polluants anioniques.

Des études antérieures ont démontré que les procédés d'adsorption des polycations dans les minéraux argileux sont essentiellement des phénomènes irréversibles car la désorption nécessite la désorption simultanée de tous les sites

ioniques dans une chaîne de polymère et sa diffusion loin de la surface d'argile [68, 163]. Dans notre cas, les bionanocomposites amidon cationique/argile ont été traités avec des solutions aqueuses de NaCl concentrées (1,0 N) pendant de longues périodes de temps (>1 semaine), récupérés par centrifugation, séchés et analysés par diffraction des rayons X et spectroscopie Infrarouge.

2. 4. Méthodes de caractérisation et instrumentations

La caractérisation des matériaux obtenus a été réalisée dans le but d'obtenir des informations sur la structure, la composition et la stabilité de ces produits.

Les informations structurales de l'amidon cationique ont été effectuées par la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire ^{13}C (RMN), spectroscopie infrarouge. Pour les bionanocomposites en plus de l'analyse par IR, des analyses par diffraction des rayons X (DRX) et des mesures de surfaces spécifiques ont été réalisées.

La composition et la stabilité thermique ont été évaluées par microanalyse chimique et analyse thermique, respectivement La morphologie des échantillons a été observée par microscopie électronique à balayage à émission de champ. Le potentiel de surface qui est le potentiel zêta et les tailles des particules ont été déterminés par diffusion de la lumière dynamique.

Une description complète de ces méthodes ne présente pas l'objectif de cette section, mais seulement des notions de base sont fournies dans la mesure où elle concerne l'interprétation des résultats expérimentaux et la reproductibilité de l'analyse.

2. 4. 1. Analyse Élémentaire :

La quantité du biopolymère présente dans les matériaux biohybrides a été calculée à partir de données de la teneur en matière organique, obtenues par les microanalyses élémentaires en utilisant un appareil de marque PerkinElmer 2400 Series II CHNS/O. Cette technique permet la quantification du pourcentage massique d'hydrogène, d'azote, du carbone et du soufre présents dans

l'échantillon solide par combustion à 950°C. Les échantillons ont été généralement analysés 2 fois.

2. 4. 2. Analyse Thermique :

La thermogravimétrie (TG) est une technique d'analyse utilisée pour déterminer la stabilité thermique des matériaux en enregistrant les changements de masse au cours du chauffage. Les changements de masse sont liés aux transitions induites par la chaleur impliquant, par exemple, les processus de déshydratation ou de décomposition. L'évaporation des composants volatils ou la formation de produits de réaction peuvent également donner lieu à des changements de poids [172]. Ces processus peuvent également être surveillés par des changements dans le flux de chaleur des matériaux avec son environnement, désigné par l'analyse thermique différentielle (ATD).

La stabilité thermique de l'amidon natif et modifié et celle des biohybrides a été étudiée par TG et ATD sur un analyseur type SDT Q600 TA Instruments. Les mesures TG et ATD ont été effectuées simultanément en chauffant l'échantillon avec une vitesse de 10°C/min sous un flux d'air de 20ml/min avec l'oxyde d'aluminium comme référence.

2. 4. 3. Spectroscopie Infrarouge :

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique largement utilisée pour la détermination de la structure moléculaire des matériaux et pour obtenir des informations sur les propriétés électroniques [172]. Dans cette étude les échantillons ont été analysés à l'aide d'un spectromètre infrarouge de réflexion totale atténuée (IR-RTA) et les spectres obtenus ont été converties en spectres d'absorbance IRTF. Pour cette méthode, une petite quantité de l'échantillon (environ la moitié d'une pointe de spatule) était placée sur un rubis et mesurée sans suspension dans une matrice, cette technique permet l'enregistrement des spectres à haute résolution et la détection de faibles bandes. L'appareil utilisé est de marque Shimadzu, GladiATR10, comprenant un dispositif RTA avec une plaque de cristal en diamant.

2. 4. 4. Diffraction des rayons X :

Les informations structurales des bionanocomposites préparés ont été fournies par diffraction des rayons X (DRX) sur un Bruker D8-ADVANCE avec anode de cuivre et un filtre de Nickel. Le diffractomètre est équipé d'un goniomètre de 0 à 20° et un détecteur SOLX. Le générateur de rayonnement a été exploité à 40 kV et 30 mA. Les échantillons en poudre ont été compressés manuellement entre deux supports de verre et placés directement sur l'appareil. La vitesse de balayage était de 2 °/min dans l'intervalle (2θ) de 2 à 70°. Une attention particulière a été accordée aux réflexions des plans (001) des montmorillonites et des biohybrides, pour déterminer une possible intercalation détectée par l'augmentation des distances basales.

2. 4. 5. RMN ¹³C

Les spectres RMN du ¹³C des échantillons solides de l'amidon natif et modifié ont été acquis par un appareil de marque AVANCE II (BRUKER), en utilisant une séquence d'impulsions de polarisation croisée standard. Dans le cas des biohybrides, le paramagnétisme de fer, qui est toujours présent dans la structure de la montmorillonite, empêche l'enregistrement des bons spectres de RMN.

2. 4. 6. Surface spécifique :

La détermination de la surface spécifique représente un paramètre clef pour avoir des informations sur la structure et la morphologie des bionanocomposites, spécialement pour les matériaux poreux et laminaires tels que les argiles et leur bionanocomposites.

Les échantillons sont dégazés à 120°C pendant une nuit avant la mesure, l'analyse d'un point d'adsorption d'azote à 77K est déterminée pour avoir la surface spécifique BET dans un appareil type Micromeritics Flowsorb II 2300.

2. 4. 7. Microscope électronique à balayage

La Microscopie électronique à balayage (MEB), est une technique communément utilisée pour étudier la morphologie et la texture des matériaux à une échelle submicronique, la MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant

la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface de l'échantillon, le microscope utilisé dans ce travail était un microscope électronique à champ d'émission par balayage (FE-SEM) de l'entreprise FEI (NOVA NanoSEM 230) qui fonctionne à haut et à bas vide. Le microscope est équipé de différents capteurs (VCD et STEM entre autres) avec une tension d'atterrissage électronique réglable qui permet l'analyse de l'échantillon sans conducteur avant pulvérisation cathodique.

Les échantillons sous forme poudres ont été finement dispersés sur une plaque de carbone conductrice pour éviter les charges électrostatiques.

Les deux montmorillonites et les bionanocomposites ont été dosées semi-quantitativement par spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X (EDX), avec un détecteur EDAX Type SDD Apollo 10 monté sur le FE-SEM.

2. 4. 8. Mesure du potentiel de surface et taille de particules

Cette méthode utilise le fait que de nombreuses particules dispersées présentent un potentiel de surface provoqué soit par l'ionisation de groupes de surface, de la perte d'ions à partir du réseau cristallin ou par adsorption d'espèces chargées comme les ions et les tensioactifs ioniques. Le potentiel zêta peut être mesuré en raison du fait que des particules chargées interagissent avec le champ électrique appliqué. Les particules chargées se rendront à l'électrode de charge opposé et la mobilité électrophorétique est optiquement mesurée, elle est liée au potentiel zêta par l'équation de Henry [173].

Les mesures du potentiel Zêta ont été effectuées en utilisant un Zetasizer Nano ZS de marque Malvern.

Les échantillons à analyser ont été préparés de la manière suivante : des suspensions de 1,25% en poids d'ACT, montmorillonites et les bionanocomposites ACT/montmorillonite avec un rapport massique (1 /1) ont été préparés dans des solutions de NaCl 0,1N à pH désiré dans la gamme de 2 à 12 ajusté avec HCl et NaOH 0,1 N et secouées pendant 24 heures avant la mesure.

Les mesures des tailles des particules ont été obtenues à partir de suspensions suffisamment diluées jusqu'à ce que les exigences de qualité des données soient satisfaisantes.

2. 4. 9. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis) est une technique d'analyse qui a été utilisée pour déterminer la concentration du RC, du 2,4-D et du CrO_4^{2-} en solution. Ces mesures sont basées sur l'application de la loi de Beer-Lambert, reliant la densité optique mesurée à la concentration du soluté actif dans l'UV-Vis.

Les concentrations de RC, de 2,4-D et de CrO_4^{2-} dans les études de l'adsorption ont été calculées à partir de la valeur d'absorbance à des longueurs d'ondes d'absorption maximales de 498, 285 et 372 nm pour RC, 2,4-D et CrO_4^{2-} respectivement.

Les valeurs d'absorption sont déterminées avec un spectrophotomètre UV-visible de marque Shimadzu UV-2401. Des cuvettes en PMMA ont été utilisées pour l'analyse des concentrations du RC et CrO_4^{2-} , et en quartz pour l'herbicide 2,4-D avec la longueur du trajet de 1 cm.

2. 5. Application à l'adsorption des polluants anioniques

2. 5. 1. Adsorption du Rouge Congo

L'isotherme d'adsorption du RC a été réalisée dans les conditions suivantes: 20 ml d'une solution de RC avec une concentration initiale connue (allant de 0,028 à 0,86 mmol/L, ont été mélangés avec 25 mg de l'adsorbant (argiles ou les bionanocomposites à différents rapports ACT/ argile), et maintenu sous une agitation mécanique dans un bain thermostatique pendant une semaine à 30°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) pour atteindre l'équilibre.

Les études cinétiques ont été réalisées suivant une procédure similaire, en mélangeant 20 ml de solution de 0,143 mmol/L en RC avec 25 mg de l'adsorbant, et en maintenant les mélanges au bain thermostatique pendant des intervalles de temps variables. Dans les deux types d'études, les solides ont été récupérés par centrifugation et les concentrations résiduelles du colorant dans le surnageant ont

été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis à la longueur d'onde appropriée correspondant au maximum d'absorption du RC (498 nm).

La capacité d'adsorption des argiles initiales et les bionanocomposites a été calculée en utilisant l'équation (2. 2), où C_0 est la concentration initiale du RC (mmol/L), C_e est sa concentration à l'équilibre d'adsorption (mmol/L), Q_{Ads} est la quantité de colorant adsorbée par unité d'adsorbant, V est le volume de la solution de colorant (L), et m est la masse des adsorbants (g).

$$Q_{Ads} = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2. 2)$$

2. 5. 2. Adsorption du 2,4-D :

L'isotherme d'adsorption a été réalisée par l'ajout de 25 mg d'adsorbant à 10 ml d'une solution de 2,4-D, avec une concentration allant de 0,15 à 0,85 mmol/L, préparée à partir d'une solution mère de 2,4-D 1 mmol/L obtenue en dissolvant la quantité appropriée de l'herbicide dans une solution d'éthanol de 2 % en volume.

Les échantillons ont été placés dans un bain thermostatique à 25°C pendant une semaine. Pour les études cinétiques, des volumes de 10 ml d'une solution 0,45 mmol/L en 2,4-D ont été mélangés avec 25 mg de l'adsorbant, et le mélange a été maintenu dans le bain thermostatique pendant des intervalles de temps variables. Dans les deux cas, les suspensions ont été centrifugées par la suite et les filtrats ont été analysés pour la détermination de la concentration résiduelle de l'herbicide à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS à la longueur d'onde appropriée (285 nm). Les capacités d'adsorption des argiles et les bionanocomposites ont été calculées en utilisant l'équation (2. 2).

2. 5. 3. Adsorption du CrO_4^{2-} :

Une solution mère de 3,83 mmol/L de K_2CrO_4 a été préparée en dissolvant la quantité appropriée de K_2CrO_4 dans l'eau bidistillée, les solutions de faibles concentrations ont été préparées par dilution.

2. 5. 3. 1. Isothermes et cinétiques d'adsorption

Les isothermes ont été réalisées par mélange de 25 mg de l'adsorbant avec 10 ml de solution aqueuse de chromate de concentrations initiales, C_0 entre 0,076 et 0,766 mmol/L au pH naturel des solutions (autour de 7,5) les échantillons ont été placés dans un agitateur mécanique à 25 ° C pendant 24h.

Pour les essais cinétiques, des mélanges de 20 ml de solution de chromate 0,383 mmol/L avec 50 mg de l'adsorbant ont été secoués sur un agitateur mécanique à 25 ° C pendant des intervalles de le temps de contact variables pour les essais de l'isotherme ainsi que ceux de la cinétique, les échantillons ont été centrifugés par la suite et les surnageants ont été analysés sur un spectrophotomètre UV-VIS à la longueur d'onde appropriée (372 nm) pour déterminer la concentration de CrO_4^{2-} restante, la quantité adsorbée Q est calculée par l'équation (2. 2).

2. 5. 3. 2. Effet du pH

L'effet du pH sur la quantité adsorbée de CrO_4^{2-} a été étudié en faisant varier le pH d'une solution de concentration initiale en CrO_4^{2-} de 0,383mmol/L à l'aide des solutions de NaOH et de HCl 0,1 N. Le pH étudié est compris entre 3 et 11 à 25 ° C, la dose d'adsorbant est de 2,5 g/L, le pH du surnagent a été ajusté à la valeur de 7,5 par une solution tampon avant de faire la mesure.

2. 5. 3. 3. Spectres EDX et IR de l'adsorbant avant et après élimination du CrO_4^{2-}

Les changements des caractéristiques dans les fréquences de vibration du bionanocomposite avant et après adsorption de chromates ont été enregistrés en utilisant un spectromètre infrarouge de réflexion totale atténuée (IR-RTA) et La présence du chrome dans le bionanocomposite après adsorption a été confirmée semi-quantitativement par spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX).

2. 5. 3. 4. Effet des anions concurrents

Afin d'étudier l'efficacité d'élimination des anions chromate sur cette classe d'adsorbants, la quantité adsorbée de chromate a été mesurée en présence de différents anions inorganiques couramment présents dans les effluents industriels à la même concentration initiale (0,383mmol/L), pour ce faire une série de solutions contenant le mélange chromate / anions concurrents, H_2PO_4^- , NO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} et Cl^- , ont été préparés avec un rapport molaire CrO_4^{2-} /anion concurrents égale à 1 à partir de leur sel de sodium correspondant, 25mg de l'adsorbant ont été ajoutés à 20 ml de chaque solution et les échantillons ont été scellés et laissés agités dans les mêmes conditions mentionnées ci-dessus pendant 1heure, les surnageants ont été analysés par la suite pour la détermination de la concentration résiduelle de CrO_4^{2-} .

2. 5. 4. Modélisation des isothermes d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption du polluant considéré, est obtenue en traçant la courbe $Q = f(C_e)$

➤ **Modèle de Langmuir :**

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est représenté par la relation (2. 3)

$$Q = \frac{bQ_{Max} C_e}{1+bC_e} \quad (2. 3)$$

Où Q est la quantité d'entités adsorbées à l'équilibre en (mmol/g), C_e leur concentration dans la solution au contact du sorbant (mmol/L), Q_{Max} est la quantité maximale adsorbée et b la constante de Langmuir.

Le modèle de Langmuir est basé sur les hypothèses suivantes :

- L'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

- Il est applicable à l'adsorption monomoléculaire du soluté (S) à la surface de l'adsorbant (A) à l'équilibre.

➤ **Modèle de Freundlich :**

Le modèle de Freundlich consiste en un ajustement de l'isotherme à l'aide d'une loi de puissance, équation (2. 4)

$$Q = K_F C_e^{1/n} \quad (2.4)$$

Où Q est la quantité d'entités adsorbées à l'équilibre en (mmol/g), C_e leur concentration dans la solution au contact du sorbant (mmol/L), n le paramètre de Freundlich et K_F la constante de Freundlich.

Ce modèle ne permet pas la prise en compte de la saturation du nombre de sites d'adsorption sur le matériau considéré, il considère que l'adsorption peut se poursuivre par la formation de couches multiples.

Ce modèle est initialement purement mathématique. Des études, ont montré un lien entre la valeur de n et l'affinité du matériau adsorbant pour la molécule considérée [174].

2. 5. 5. Modélisation des cinétiques d'adsorption

La modélisation des cinétiques d'adsorption, c'est-à-dire la variation de la quantité de soluté adsorbé sur un support solide en fonction du temps, a pour but l'indentification des mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption. Trois étapes limitantes sont généralement considérées :

- Le transfert de masse de la solution vers le matériau adsorbant.
- La diffusion à l'intérieur du matériau vers les sites actifs.
- La réaction d'adsorption elle-même.

Au cours des expériences d'adsorption menées dans cette étude, une agitation des solutions est maintenue, ce qui permet de les considérer comme homogènes, pour se faire trois modèles sont généralement utilisés pour approcher les

données expérimentales : pseudo-ordre 1, pseudo-ordre 2 et diffusion intraparticulaire.

➤ Modèle pseudo-ordre 1 :

Le plus ancien des modèles cinétiques, le modèle pseudo-ordre 1 a été proposé par Lagergren en 1898 [175]. Considérant l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre le soluté et le site actif, la loi de vitesse peut être écrite avec l'équation (2. 5).

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (2. 5)$$

Q_t est la quantité de soluté adsorbée au temps t , Q_e la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre et k_1 une constante cinétique.

➤ Modèle pseudo-ordre 2 :

Développé par Y.S. Ho et G. McKay [176]. Pour traduire l'existence d'un équilibre entre l'espèce en solution et l'espèce adsorbée, le modèle pseudo-ordre 2 suit l'équation (2. 6)

$$Q_t = \frac{Q_e^2 K_2 t}{(1 + Q_e K_2 t)} \quad (2. 6)$$

Q_t est la quantité de soluté adsorbé au temps t , Q_e la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre et k_2 une constante cinétique, cette équation s'avère plus adaptée pour décrire les données expérimentales que le modèle pseudo ordre 1 pour de nombreux biosorbants [175].

➤ Modèle de diffusion intraparticulaire :

Lorsque l'adsorption n'est pas limitée par la réaction entre soluté et site actif mais par la diffusion du soluté à l'intérieur du matériau, Allen et *al.*, [177]. Ont montré que la quantité de soluté adsorbée varie en fonction de la racine carrée de t , équation (2. 7) :

$$Q_t = k_d t^{1/2} \quad (2.7)$$

k_d est la constante de diffusion, elle dépend du coefficient de diffusion de l'espèce considérée, ainsi que de la largeur des pores empruntées à l'intérieur du matériau adsorbant.

2. 6. Régénération et réutilisation de l'adsorbant

Les études de régénération ont été réalisées sur le bionanocomposite ACT/CL (1 /1) directement après adsorption du RC, le 2,4-D ou les CrO_4^{2-} selon le protocole expérimental suivant :

Des masses de 100 mg du bionanocomposite ACT/CL (1/1) ont été exposées séparément à 20 ml d'une solution de 0,572 mmol/L en RC, à 0,35 mmol/L en 2,4-D et à 0,383 mmol/L en chromate, après 2 heures de contact avec les solutions polluantes. L'adsorbant est récupéré par centrifugation et directement exposé à 10 ml de trois solutions d'extraction différentes :

- Eau bidistillée
- NaCl (0,1M/pH =10)
- Na_2CO_3 (0,28M/pH = 12)

Les mélanges adsorbants-solutions extractantes ont été soumis par la suite à une agitation mécanique pendant 1h à 25 ° C, l'adsorbant a été ensuite séparé du surnageant par centrifugation pour la détermination de la quantité du polluant extrait. L'adsorbant récupéré avec des solutions de Na_2CO_3 (0,28M/pH = 12) a été exposé à l'acide chlorhydrique 1 mM afin d'éliminer les anions carbonates. Par la suite tous les solides ont été séchés à 40 ° C pendant 24 heures et soumis à des cycles successifs d'adsorption-désorption.

Le rendement d'extraction de chaque polluant est calculé à l'aide de la formule (2.8)

$$R(\%) = \left(\frac{n_L}{n_s} \right) * 100 \quad (2. 8)$$

Avec :

R : le rendement d'extraction en (%)

n_s et n_L : le nombre de mole du polluant initialement présent dans le solide après adsorption et dans le liquide d'extraction respectivement.

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Introduction :

Dans cette partie sont présentés les différents résultats obtenus suivants sur:

1. La caractérisation de l'amidon modifié ainsi que les bionanocomposites mis au point.
2. Les isothermes et les cinétiques d'adsorption des trois polluants anioniques (rouge congo, 2, 4-D et CrO_4^{2-}).
3. Les essais de régénérations du bionanocomposite à la fin du processus de d'adsorption ainsi que l'efficacité de cette classe d'adsorbants dans l'élimination des polluants anioniques même après plusieurs essais d'adsorption - régénération.

3. 2. Caractérisation de l'amidon modifié et des bionanocomposites obtenus :

3. 2. 1. Caractérisation de l'amidon cationique:

La première étape dans la préparation des bionanocomposites a été la modification de l'amidon de la pomme de terre avec le CGTA (schéma 3.1). Cette réaction donne le chlorure d'amidon 2-hydroxy-3-triméthylammonium-propyle, notée, amidon cationique (ACT), avec un degré de substitution (DS) égale à 0,85 (calculé à l'aide de la formule (2. 1)), ce qui correspond à 85 groupes ammonium quaternaire pour 100 unités de glucose.

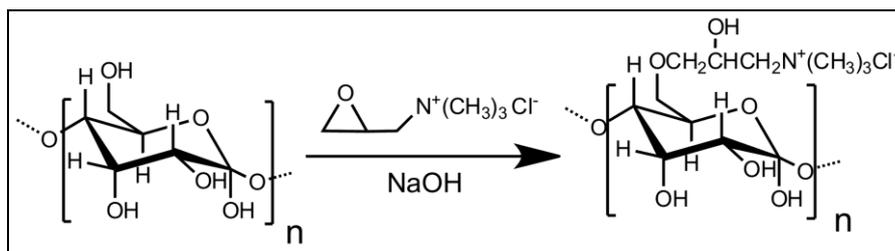


Figure 3. 1 : La fonctionnalisation de l'amidon avec des groupes cationiques

Les spectres de l'amidon natif et de l'amidon cationique (figure 3. 2), confirment l'incorporation des groupes cationiques dans le squelette de l'amidon. Sur le spectre de l'amidon, les bandes d'absorption caractéristiques qui apparaissent en 1114, 1076, 1012 et 923 cm^{-1} sont attribuées aux modes de vibration d'élongation de la liaison CO. La bande intense à 1114 cm^{-1} a été attribuée à la vibration d'élongation asymétrique du C-OH. Les bandes à 1076 et 1012 cm^{-1} sont caractéristiques de l'anneau anhydroglucose O-C. Les bandes 856 et 759 cm^{-1} sont dues aux vibrations d'élongation du squelette l'amidon [178 , 179].

La bande située à 2926 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation C-H du groupement CH_2 . En outre, une très large bande associée aux vibrations des groupes hydroxyles de l'amidon (O-H) apparaît à 3296 cm^{-1} . Ces bandes sont également apparentes dans le spectre de l'amidon cationique, indiquant que la structure des unités de glucose anhydre de l'amidon n'est pas détruite pendant le processus de préparation. Des bandes d'absorption supplémentaires à 1477 et 3026 cm^{-1} sont attribuées aux modes de vibration de déformation du CH_2 et d'élongation de CH respectivement, présents dans les méthyles d'ammonium quaternaire des groupements cationiques.

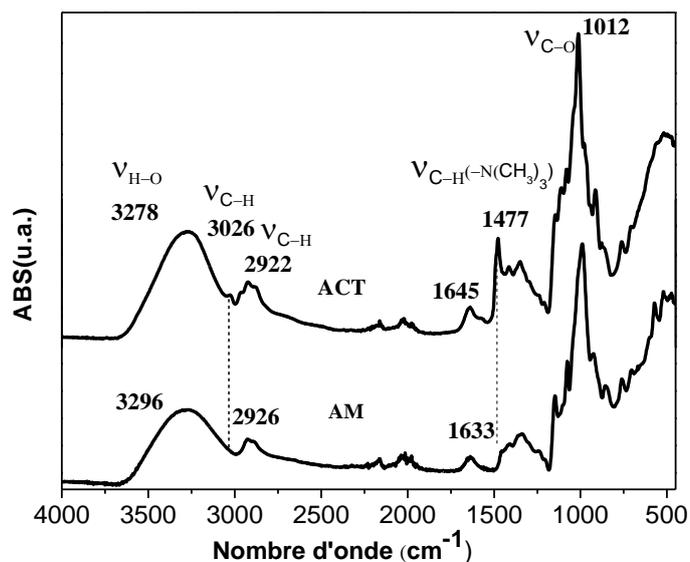


Figure 3. 2 : Spectres ATR-IR de l'amidon sans modification AM, et de l'amidon cationique ACT ayant un degré de substitution de 0,85.

Le spectre RMN du carbone (^{13}C) de l'amidon (Fig. 3. 3 (a)) présente les pics de corrélation de chaque atome de carbone de l'unité d'anhydroglucose, Q. Gong et *al.*, ont rapporté l'attribution des déplacements chimiques ^{13}C des unités glycopyranan de l'amidon natif [180]. Dans le spectre d'amidon cationique (figure 3. 3 (b)), le pic important pour le carbone C_{10} vers 53,9 ppm est attribué au carbone du $-\text{CH}_3$ présent dans le groupement cationique incorporé. Le pic à 61,8 ppm est attribué à C_6 en amidon natif diminué en intensité et décalé à 60,4 ppm, ce qui suggère que la substitution par le groupement cationique se fait principalement par des groupes hydroxyles de C_6 .

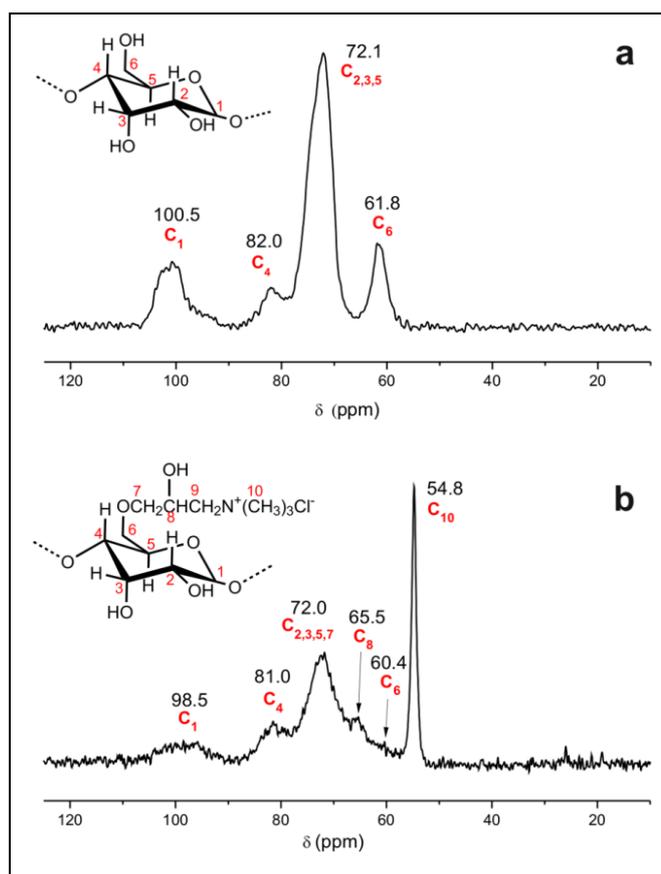


Figure 3. 3. RMN du ¹³C de l'amidon natif (a) et de l'amidon cationique (DS=0,85)

3. 2. 2. Caracterisation des bionanocomposites ACT/argiles :

3. 2. 2. 1. Isothermes d'adsorption d'ACT/CL et ACT/Bnt :

L'amidon cationique a été combiné avec la bentonite ou avec la cloisite afin de préparer des bionanocomposites ACT/Bnt et ACT/CL. La figure (3. 4) montre l'isotherme d'adsorption à 300 K de l'ACT sur CL et Bnt à partir des solutions aqueuses. La quantité d'ACT adsorbée a été déduite à partir des analyses chimiques élémentaires CHN. Ces résultats correspondent bien au type L (Langmuir) de la classification de Giles des isothermes d'adsorption, équation 3. 1 :

$$Q = \frac{bQ_{Max} C_e}{1+bC_e} \quad (3. 1)$$

Où Q est la quantité de l'ACT adsorbée, C_e sa concentration à l'équilibre, Q_{Max} est la quantité maximale adsorbée et b la constante d'affinité entre les sites d'interaction de l'ACT et les sites d'interaction d'argile [181].

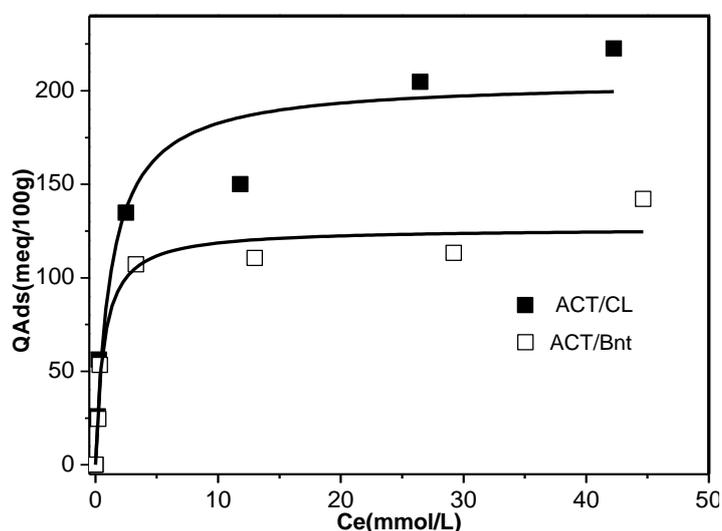


Figure 3. 4 : Isothermes d'adsorption de L'ACT sur la CL et Bnt à 300 K

Les valeurs de b obtenus à partir de l'ajustement des données expérimentales selon le modèle de Langmuir (équation (3. 1)) sont égaux respectivement à 0,88 et 1,51 L / mmol pour l'ACT/ CL et ACT/ Bnt, et peuvent être liées aux énergies libres de l'adsorption par l'équation (3. 2) :

$$\Delta G = -RTL \ln K \quad (3. 2)$$

$$K = \left(\frac{b}{4} \rho\right)^2 \quad (3. 3)$$

Où R est la constante des gaz parfaits, T la température d'adsorption, K pour les espèces ioniques est calculé à partir de l'équation (3. 3), avec ρ égal au rapport de la densité du solvant (eau) à sa masse moléculaire, soit $\rho = 55,6$ mol/L [182].

Les énergies de Gibbs d'adsorption de l'ACT sur la cloisite et la bentonite sont -46.49 et -49.64 kJ/mol respectivement ce qui indique une forte adsorption du biopolymère sur la surface de l'argile [49].

Les valeurs maximales (Q_{max}) de l'ACT adsorbé sur chaque argile, déduites de l'isotherme de Langmuir sont égales respectivement à 205,4 et 126,4 meq d'ACT pour 100 g de CL et Bnt. Étant donné que ces valeurs sont significativement plus élevées que les capacités d'échange cationique (CEC) des 2 montmorillonites (92 meq/100g pour CL et 72 meq/100g pour Bnt) ceci laisse supposer que les bionanocomposites ACT / argile présentent des capacités d'échange anionique (CEA). En supposant que toutes les charges négatives de l'argile sont compensées par les groupes cationiques de l'ACT, la capacité d'échange anionique (CEA) en raison de l'excès de groupes cationiques présents dans les bionanocomposites peut être estimée, ainsi les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau (3.1).

Tableau (3. 1) : Capacités d'échange anionique des différents bionanocomposites préparés

Bionanocomposites	AEC (meq /100g)
ACT/CL (1/2)	40
ACT CL (1/1)	45
ACT /CL (2/1)	46
ACT /Bnt (1/2)	28
ACT /Bnt (1/1)	48
ACT/Bnt (2/1)	47

3. 2. 2. 2. Spectres de diffraction des RX des bionanocomposites ACT/argile

L'intercalation de l'ACT dans les montmorillonites a été étudiée et confirmée par diffraction des RX (figure 3. 5). Les valeurs des distances basales d'argiles sont égales à 1,15 nm pour CL (figure 3. 5 (a)) et 1,22 nm pour Bnt (figure 3. 5

(b)). Après le traitement avec l'amidon cationique, les pics de diffraction typiques des deux argiles sont décalés vers les petites valeurs de 2θ . Les valeurs déduites de l'augmentation de l'espacement basal dans les deux cas sont autour de 2 et 1,94 nm pour ACT / CL (1/1) et ACT / Bnt (1/1), respectivement.

Ces résultats sont proches de ceux obtenus par Chivrac et al [14], (décalage vers 2,4 nm) où les bionanocomposites ACT/montmorillonites ont été appliqués comme charges dans la matrice d'amidon pour la fabrication des bioplastiques, et ils sont supérieurs à la valeur de 1,4 nm dans l'étude de Xing et al., [161], dû probablement à la faible valeur du degré de substitution (autour de 0,2) de l'ACT employé dans la préparation de ces matériaux.

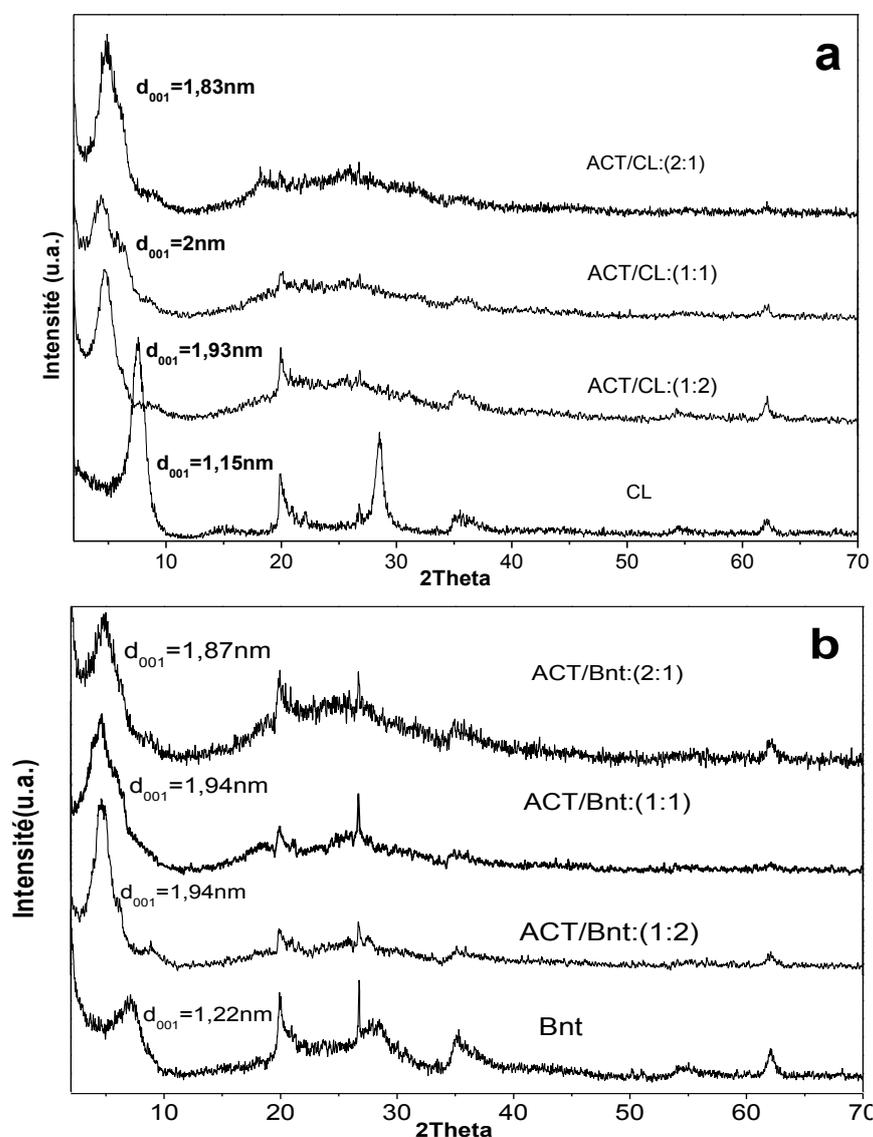


Figure 3. 5: Spectres DRX de CL et bionanocomposite ACT/CL (a), Bnt et bionanocomposites ACT/Bnt (b).

3. 2. 2. 3. Mécanisme d'intercalation de ACT dans les montmorillonites

La figure (3. 6) montre que le rapport Na/Si diminue avec l'augmentation du rapport ACT/argile tandis que les rapports N/Si et Cl/Si augmentent dans les mêmes conditions. Ceci est probablement lié au déplacement des ions sodium initialement présents dans l'espace interfoliaire par les chaînes polymères d'amidon cationique, ce qui laisse supposer que le principal mécanisme d'adsorption de l'amidon cationique sur les deux types de la montmorillonite est un mécanisme d'échange cationique.

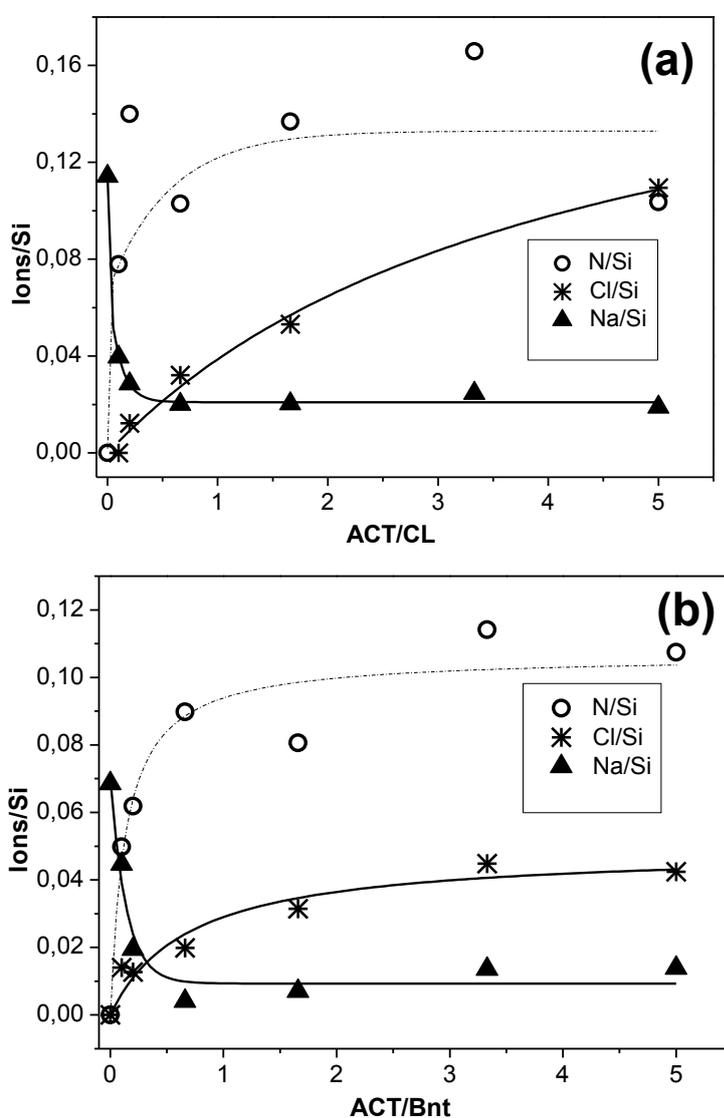


Figure 3. 6 : Rapport Na/Si, Cl/Si et N/Si en fonction du rapport ACT/CL **(a)** et ACT/Bnt **(b)**, obtenus à partir des analyses semi-quantitatives EDX

Au delà d'un rapport ACT/argile égale à 1 le rapport Na/Si est pratiquement stable et tend vers des valeurs très faibles pour les 2 types de la montmorillonite, un tel comportement peut être expliqué par l'augmentation de la répulsion électrostatique entre les macromolécules adsorbées et les macromolécules de la solution à haute concentration. Un amidon cationique fortement substitué implique une forte adsorption à faibles doses de polymères, ainsi excluant une partie substantielle de la surface et rend difficile l'adsorption d'autres chaînes d'amidon cationique.

Ce phénomène est confirmé par la DRX des différents bionanocomposites préparés lors des isothermes d'adsorption (figure 3. 7), où le degré d'intercalation (distance basale $d(001)$) augmente avec l'augmentation du rapport ACT/argile et finira par se stabiliser vers 2nm.

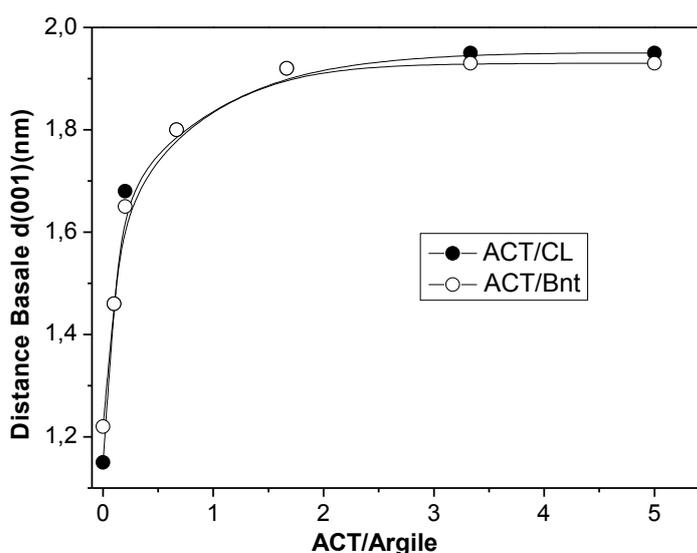


Figure 3. 7 : Evolution de la distance basale $d(001)$ en fonction du rapport massique ACT/argile

3. 2. 2. 4. Spectres ATR-IR des bionanocomposites ACT/argile

Nous reproduisons par la (Figure 3. 8) les spectres ATR-IR superposés des échantillons des différentes montmorillonites utilisée dans leur état initial et de leurs bionanocomposites, obtenus dans la gamme du nombre d'onde 4000-400 cm^{-1} .

Les spectres des bionanocomposites ACT/ CL (figure 3. 8. a) et ACT / Bnt (figure 3. 8. b), avec différents taux d'ACT / argile, montrent la combinaison des bandes d'absorption caractéristiques dues à l'amidon cationique et leurs homologues d'argile. Le tableau (3. 2) résume certaines bandes avec leur absorbances de l'ACT, les argiles initiales et leurs bionanocomposites ACT/argile avec un rapport de masse (1/2).

Les vibrations d'élongation des groupes O-H de l'eau présente dans la CL et la Bnt apparaissent à 3444 et 3421 cm^{-1} , respectivement (tableau 3. 2). Les valeurs de ces bandes diminuent dans les spectres des bionanocomposites, et apparaissent à 3387 et 3408 cm^{-1} pour ACT / CL (1/2) et ACT/ Bnt (1/2), respectivement, cet effet est attribué au déplacement des cations hydratés présents dans l'espace interfoliaire des montmorillonites [183]. Par les groupements protonés de l'ACT.

La vibration d'élongation des groupes -OH structurels apparaissent en 3631 et 3620 cm^{-1} pour CL et Bnt, respectivement. Dans les spectres des bionanocomposites, ces bandes diminuent en intensité et sont décalées à 3620 et 3616 cm^{-1} pour ACT/ CL (1/2) et ACT / CL (1/2) respectivement, ce qui indique une diminution de la résistance de la liaison OH après intercalation [184].

Les bandes attribuées à l'ACT intercalé sont également observées dans les spectres des deux bionanocomposites (Fig. 3. 8. (a) et (b), tableau (3. 2)). Les vibrations d'élongation des liaisons C-H caractéristiques du biopolymère apparaissent à 2933 et 2924 cm^{-1} pour ACT / CL (1/2) et ACT / Bnt (1/2), respectivement, et la vibration de déformation de la liaison C-H du méthyle des groupes ammonium apparaissent vers 1475 cm^{-1} dans les deux systèmes. Cependant, les modes d'élongation des groupements C-O-C qui doivent être présents dans la région 1200-900- cm^{-1} sont recouvertes par les très intenses

bandes de vibration d'élongation de la liaison Si-O, limitant de plus amples informations.

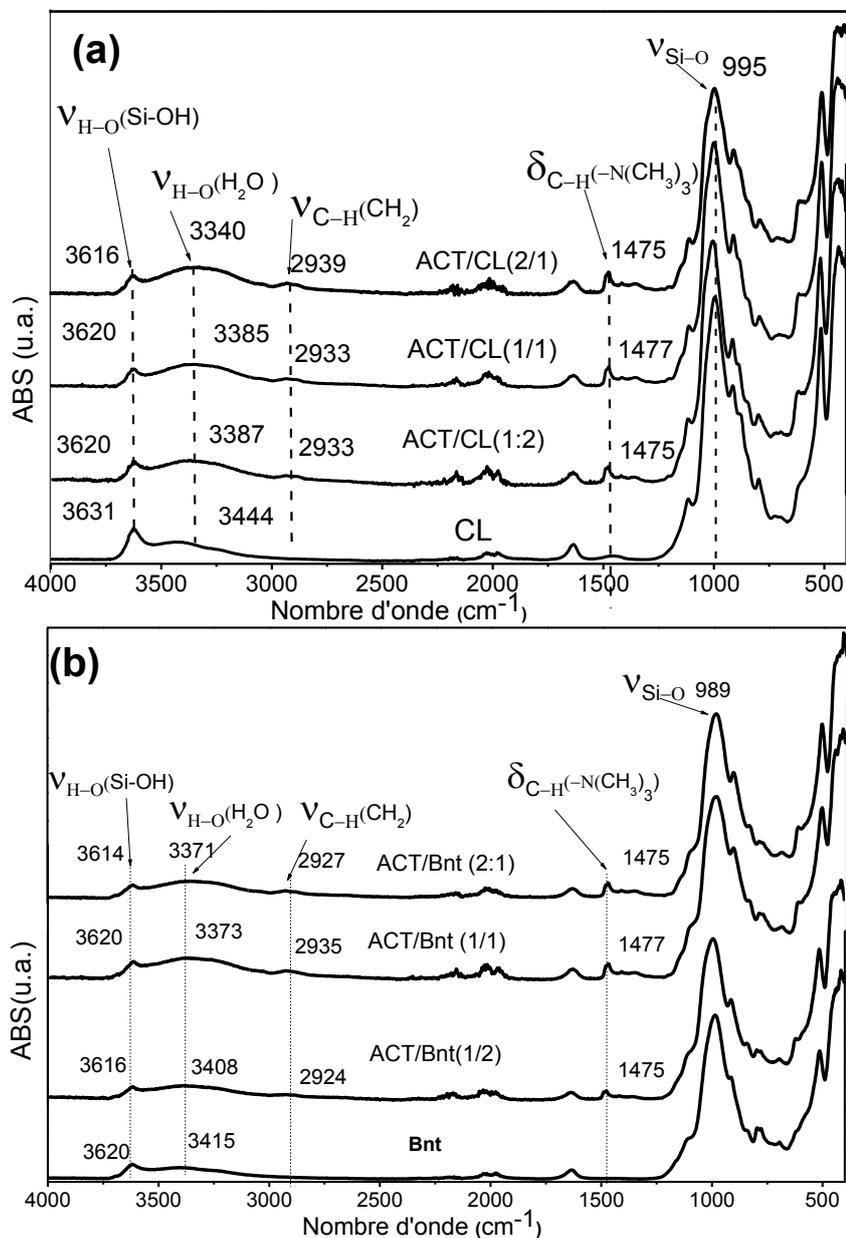


Figure 3. 8: Spectres ATR-IR du CL et bionanocomposites ACT/CL **(a)**, Bnt et bionanocomposites ACT/Bnt **(b)**

Tableau 3. 2: Les fréquences de vibration IR avec absorbances, et son assignation pour l'ACT, CL, Bnt et leur bionanocomposite un rapport massique (1/2)

ACT	CL	ACT/CL(1/2)	Bnt	ACT/Bnt(1/2)	Assignation
	435(0,842)	439 (0,238)	410 (0,767)	447(0,307)	$\delta_{\text{Si-O-Si}}$
	514(0,625)	514 (0,178)	513 (0,522)	514(0,225)	$\delta_{\text{Si-O-Al}}$
	883(0,398)	891 (0,098)	846 (0,205)	842(0,090)	$\delta_{\text{Al-Mg-OH}}$
	914(0,472)	914 (0,117)	914 (0,416)	914(0,153)	$\delta_{\text{Al-Al-OH}}$
	995(0,708)	1002 (0,191)	985 (0,663)	993 (0,240)	$\nu_{\text{Si-O}}$ (Silicates)
	16330,051	1635 (0,017)	1635(0,047)	1635 (0,020)	δ_{HOH} (H ₂ O Silicates)
	3444(0,057)	3387 (0,025)	3421(0,056)	3408 (0,029)	$\nu_{\text{O-H}}$ (H ₂ O Silicates)
	3631(0,087)	3620 (0,025)	3620(0,070)	3616 (0,028)	$\nu_{\text{O-H}}$ (Silicates)
1350 (0,098)		1361 (0,013)		1373 (0,013)	δ_{CH_2}
1477(0,118)		1475 (0,021)		1477 (0,021)	δ_{CH} (méthyle)
2922(0,071)		2933 (0,014)		2924 (0,029)	$\nu_{\text{C-H(-CH}_2\text{-)}}$
3026(0,061)					δ_{CH_2}
3278 (0,115)					$\nu_{\text{O-H}}$
1112(0,098)					$\nu_{\text{C-O}}$
1645(0,051)					δ_{HOH} (H ₂ O)

3. 2. 2. 5. Analyse Thermogravimétrique (ATG) et thermique Différentielle (ATD)

La dégradation des bionanocomposites à base d'amidon a été étudiée dans les conditions communément exploitées, sous atmosphère inerte [185-189]. Lorsque le chauffage est opéré sous un flux de gaz inerte (azote, hélium, ...), une dégradation non oxydante se produit. Cependant, la dégradation oxydative est également importante car elle est plus proche des conditions atmosphériques réelles de dégradation. Ainsi, les courbes ATG de l'ACT dans nos travaux ont été réalisées sous une atmosphère d'air dynamique.

La figure 3. 9. (b) montre les courbes ATG et ATD de l'ACT, où les pertes de poids s'effectuent en cinq étapes avec les événements thermiques correspondants.

La première perte de masse entre 25 et 200 °C avec une perte de 10,42%, se produit en une seule étape, correspondant au pic endothermique à 71 ° C dans la courbe ATD, est attribuée à l'élimination de molécules d'eau absorbées. Le biopolymère modifié est alors stable jusqu'à 200°C, au-dessus de cette température, la décomposition thermique du polymère se fait en quatre étapes consécutives, comprise entre 200 et 600°C :

- Trois pertes de masse sont observées dans les intervalles 200-310°C , 310-400°C et 400-500°C, avec des pertes de masse respectives de 55,8%, 13,4% et 15,3%. Ces pertes de masse correspondent à des pics exothermiques à 289, 330 et 444°C, respectivement, qui peuvent être attribuées à la décomposition thermique de la chaîne du biopolymère qui peut se produire suite au processus d'oxydation [190, 191].

- La dernière étape entre 500-600°C, correspondant au pic exothermique bien distingué (537°C) avec la perte de masse de 3,6%, qui n'est pas observée dans la courbe ATD de l'amidon natif (figure 3. 9 (a)), pourrait être lié à la dégradation de la matière organique formée par les groupements cationiques. Concernant cette plage de température, il a été signalé que la réactivité oxydative des pectines et les glucides connexes ont révélés une réaction d'oxydation à haute température, supérieure à 600°C [192].

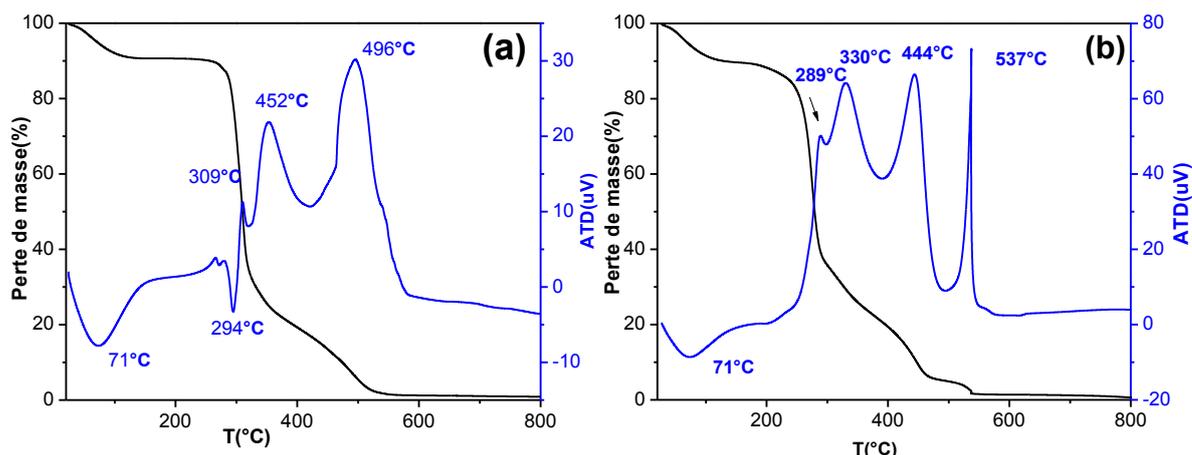


Figure 3. 9 : Courbes ATG et ATD de l'amidon natif (a) et de l'amidon cationique (b)

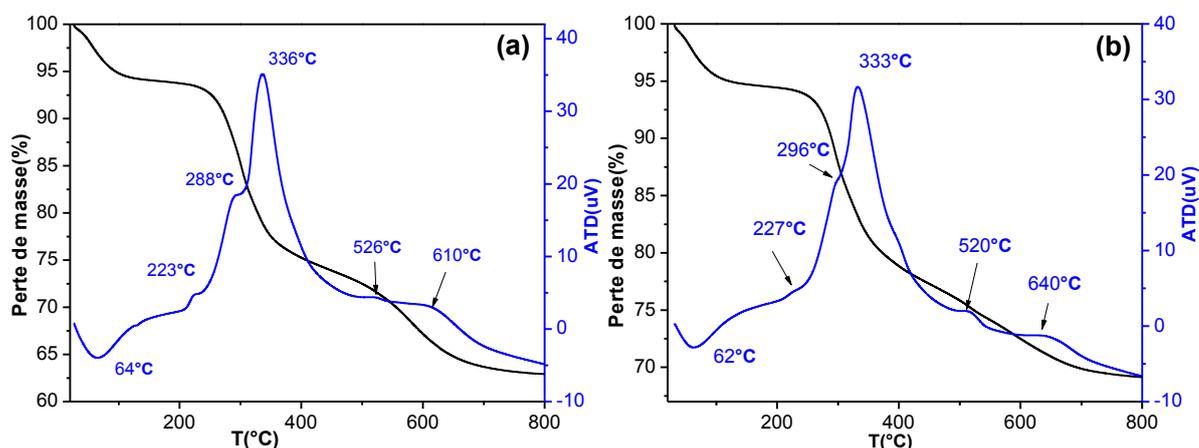


Figure 3. 10 : Courbes ATG et ATD des bionanocomposites ACT/CL (a) et ACT/Bnt (b) préparés avec un rapport massique (1/2).

Afin de déterminer si la combinaison de la ACT avec l'argile produit d'éventuels changements sur son comportement de décomposition thermique, des analyses thermiques des deux bionanocomposites ACT / argile ont été effectuées (Figures 3. 10. (a) et (b)).

Dans les deux bionanocomposites les profils des deux courbes ATG et ATD sont très semblables et très différents de celui d'ACT seul. Ce comportement souligne l'existence d'un type semblable d'interactions entre le biopolymère et les deux substrats inorganiques. Les courbes ATD montrent un pic initial dans la gamme de température de 25 à 200°C avec des pertes de poids de 6,0 et 5,4%

pour les bionanocomposites ACT / CL et ACT/Bnt, respectivement, qui sont attribuées à la perte de molécules d'eau absorbées initialement sur l'ACT et l'argile.

La première décomposition de la matière organique est observée entre 200 et 400°C avec des pertes massiques de 19,0 et 15,6% pour ACT/CL et ACT/Bnt, respectivement, correspondant à la première décomposition des chaînes l'ACT adsorbées associées à la surface des montmorillonites, ou même des chaînes polymères de ACT qui restent en dehors de la région de la couche intermédiaire des silicates. Les dernières étapes de pertes de poids apparaissent dans la plage de température de 400-800 °C avec des pertes de masse de 12,5 et 10,5% pour ACT/CL et ACT/Bnt, respectivement.

La première perte de masse pourrait être attribuée à l'oxydation des chaînes de biopolymère présentent dans la région intermédiaire de l'argile et la deuxième correspond à la déshydroxylation de la montmorillonite [193].

3. 2. 2. 6. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les échantillons ont été également examinés par microscopie électronique à balayage (Figure 3. 11) afin d'observer la morphologie des différents matériaux préparés.

Les grains d'amidon de pomme de terre natif (figure 3. 11 (a)) sont de formes rondes avec intégrité et des surfaces lisses bien définies, alors que le processus de cationisation modifie considérablement la morphologie des grains d'amidon. Les grains sont devenues complètement désintégrés (figure 3. 11 (b)), ce changement laisse penser que la réaction de modification détruit la structure de celui-ci, par la réduction de la liaison d'hydrogène entre les chaînes du polymère. De tels facteurs facilitent l'absorption rapide de l'eau, ce qui rend possible la dissolution de l'amidon cationique avec de hauts DS, même dans l'eau froide [170, 194].

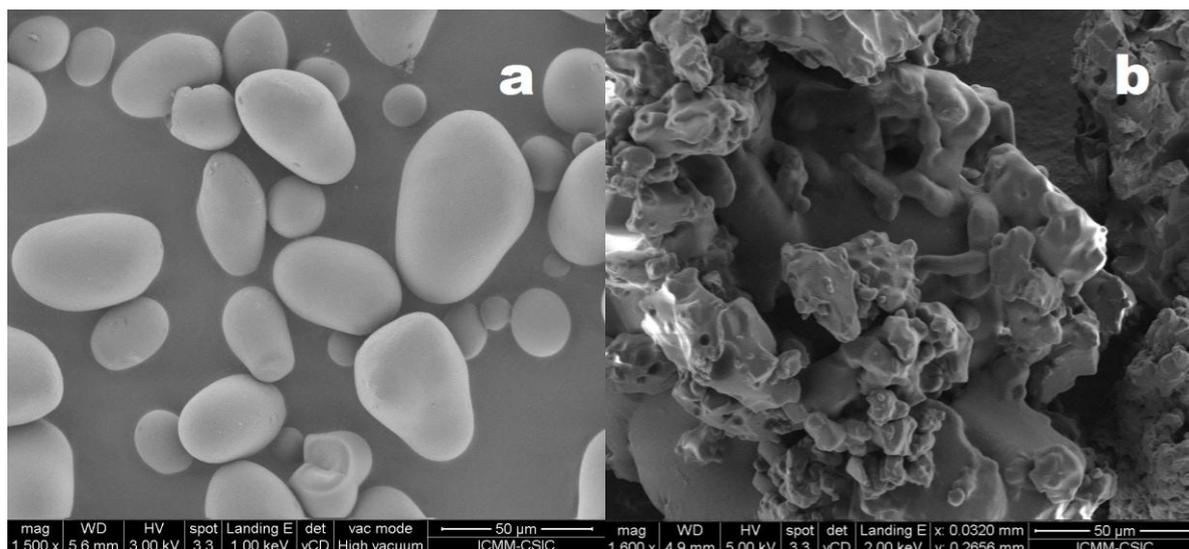


Figure 3. 11 : Images des grains d'amidon natif **(a)**, modifiés **(b)** vues par MEB.

Après combinaison de l'ACT avec les argiles, les bionanocomposites ACT/CL et ACT/Bnt avec un rapport massique (1/2) montrent une morphologie assez similaire avec une surface rugueuse. Une distribution homogène peut être observée dans les surfaces des bionanocomposites ACT / CL et ACT / Bnt (Figures 3.12 (a, b) et (c, d)).

De toute évidence, le biopolymère en vrac n'est pas observable dans les bionanocomposites et leur texture, même à forts agrandissements (Figures. 3. 12 (c) et (d)), cette morphologie correspond à des matériaux homogènes dans lesquelles les particules d'argile sont complètement couverts par le polymère.

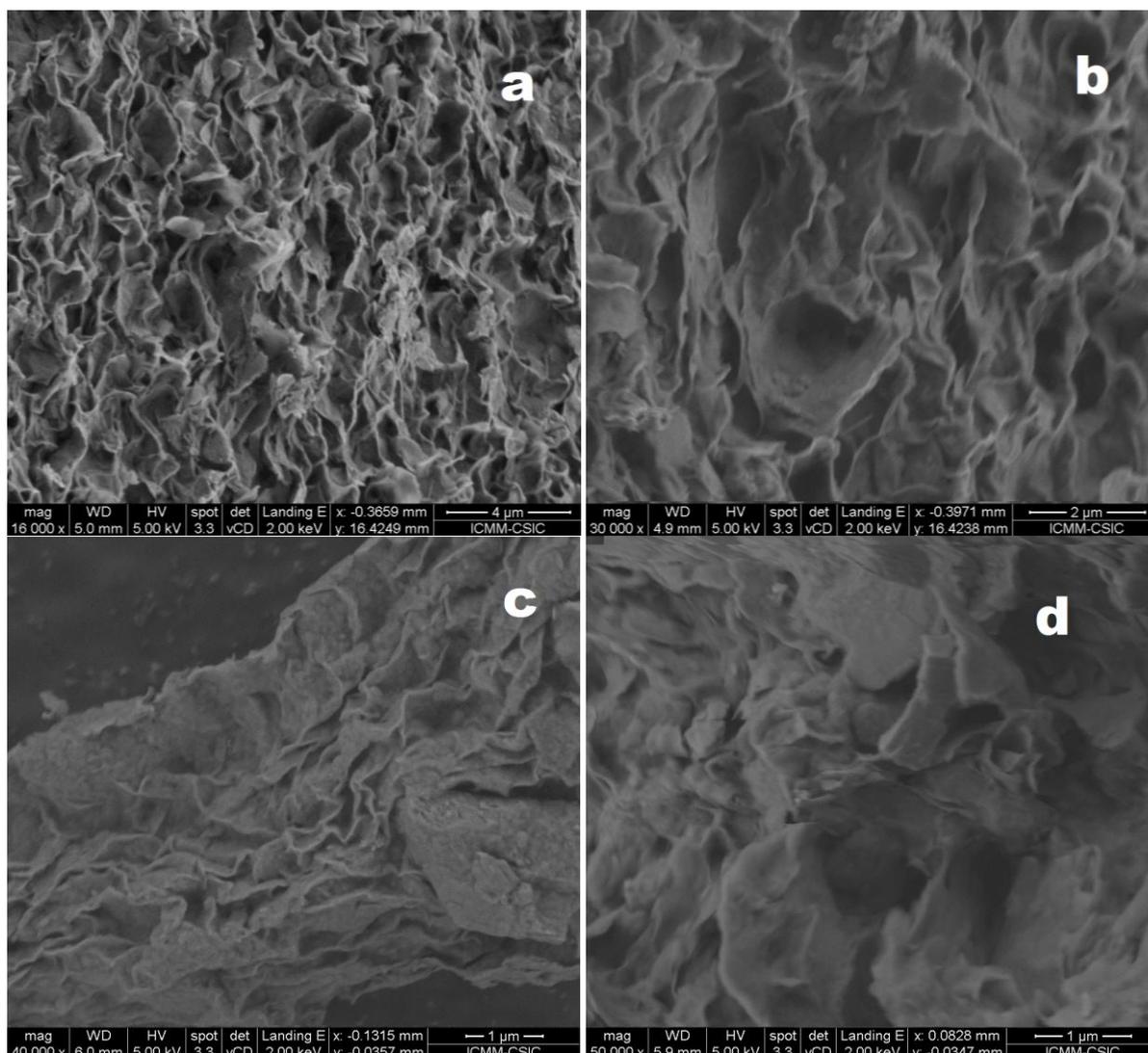


Figure 3. 12 : Images des bionanocomposite ACT/CL (a, b) et ACT/Bnt (c, d) vues par MEB

3. 2. 2. 7. Potentiel zêta

Les courbes du potentiel zêta en fonction du pH dans des solutions NaCl (0,1N) pour les deux montmorillonites et les 2 bionanocomposites ACT/CL et ACT/Bnt avec un rapport massique (1/1), sont présentées sur la figure (3. 13). Les charges de surface des bionanocomposites préparés sont de très importants guides pour mieux comprendre les propriétés de surface de ces matériaux et leur mécanismes d'adsorption des polluant anioniques par la suite.

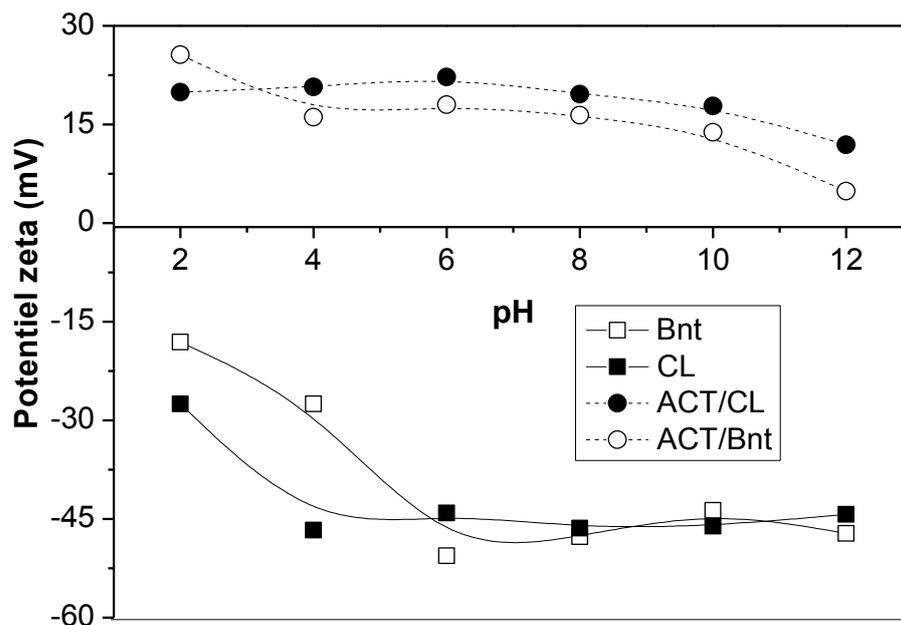


Figure 3. 13 : Variation du potentiel zêta en fonction du pH des argiles et de leurs bioanocomposites avec un rapport massique ACT/argile (1/1)

L'évolution du potentiel zêta des deux montmorillonites en fonction du pH présente des valeurs négatives sur tout le domaine du pH étudié, cela confirme que les deux montmorillonites présentent des surfaces fortement anioniques. Cette observation est prouvée par leur capacités d'échange anionique relativement élevées (92 et 72meq/100g pour la CL et la Bnt respectivement), dans ce contexte, M. Kosmulski et *al.*, Raymond Goh et *al.*, [195, 196], ont rapporté des résultats similaires sur le potentiel zêta des montmorillonites et ce dans les même conditions.

Dans le milieu fortement acide, les valeurs du potentiel zêta des montmorillonites sont moins négatives que pour des valeurs de pH plus élevés, ceci peut être dû à la neutralisation d'une partie des sites anioniques de leurs surfaces et/ou de leurs espaces interfoliaires avec les protons présents dans le milieu.

Le potentiel zêta des deux bioanocomposites ACT/CL et ACT/Bnt développent une charge nette positive à tous les pH en raison de l'excès de charges positives qui résultent après combinaison des argiles avec l'ACT.

Les valeurs du potentiel zêta des deux bionanocomposites en milieu basique ont été légèrement inférieures à celles du milieu acide, du fait de la neutralisation d'une partie des groupements cationiques libres des chaînes de l'amidon modifié présentes dans la surface et/ou l'espace interfoliaire des montmorillonites avec les groupements hydroxyles.

3. 2. 2. 8. Taille des particules

Les valeurs des tailles des particules des argiles ainsi que celles des bionanocomposites ACT/CL et ACT/Bnt avec un rapport massique 1/1, ont été mesurées par la technique de diffraction de la lumière dynamique (DLD) et sont listés sur le tableau 3. 3.

Les courbes de la distribution des tailles par la technique (DLD) sont schématisées par la figure (3. 14).

Tableau 3. 3 : Tailles des particules des argiles et de leur bionanocomposites mesurées par la technique de diffraction de la lumière dynamique

Matériaux	Taille (nm)
CL	671 ± 27
ACT/CL (1/1)	726 ± 21
Bnt	301 ± 10
ACT/Bnt (1/1)	566 ± 14

Les résultats du tableau (3. 3) ainsi que la figure (3. 14) montrent que pour les 2 types de montmorillonites, la taille moyenne des particules augmente après intercalation de l'amidon cationique. Elle passe de 671 à 726nm pour la cloisite et de 301 à 566 nm pour la bentonite.

Cette mesure donne seulement une idée sur la taille des agrégats des bionanocomposites ou bien celle de la montmorillonite car vu le haut degré de

substitution de l'amidon intercalé, on pourrait imaginé des agrégats de montmorillonite dispersé dans une matrice de biopolymère (figure 3. 15), et par conséquent cette structure rend difficile la mesure réelle des tailles des particules, et la nomination de bionanocomposite (dimension nano) repose sur la classification qui a été déjà détaillée dans le chapitre 1, et le biopolymère en question interagit avec les nanocharges de la montmorillonite à l'échelle nanométrique et conduit à la formation de nanocomposites intercalés et non pas à de microcomposites.

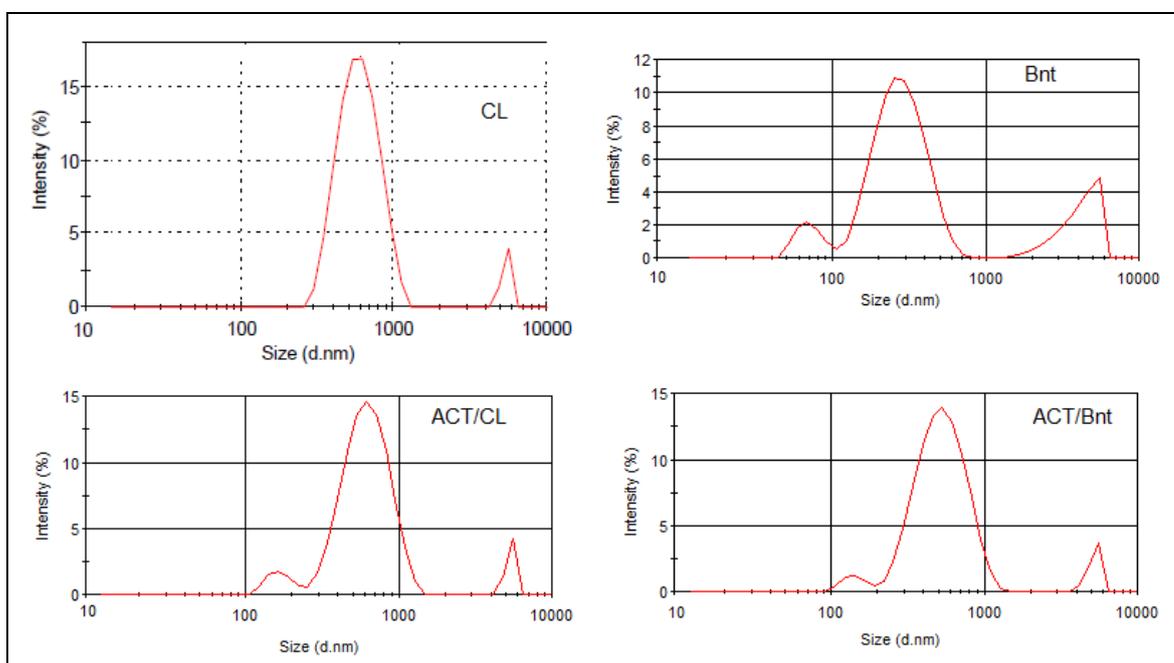


Figure 3. 14 : Distribution de la taille des particules pour les 2 argiles ainsi que leur bionanocomposite avec un rapport massique ACT/argile égale à 1

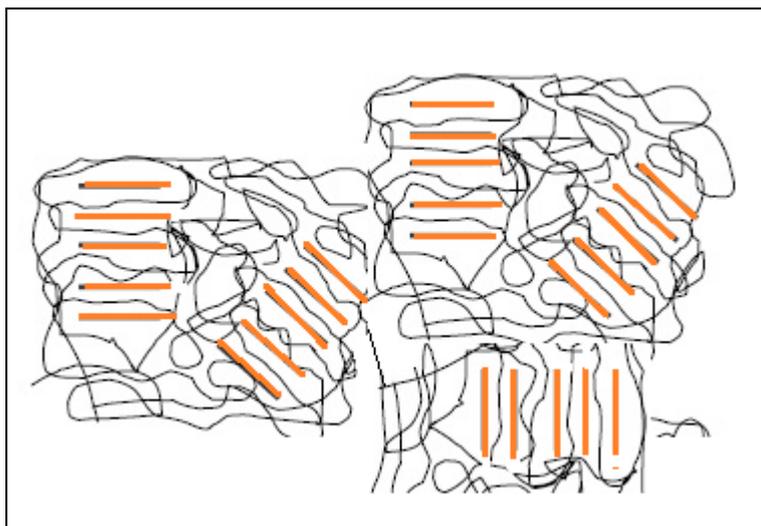


Figure 3. 15 : Représentation schématique de la dispersion des particules de la montmorillonite dans une matrice polymère

3. 2. 2. 9. La surface spécifique :

L'insertion des chaînes polymères d'ACT responsables de la structure cationique des différents bionanocomposites est confirmée par les mesures texturales (BET). Les différents matériaux préalablement dégazés à 120 °C donnent des surfaces spécifiques faibles par rapport à celles des argiles (tableau 3. 4). Cette réduction de surface spécifique est due essentiellement à l'insertion désordonnée de grandes chaînes d'ACT fortement substituées dans l'espace interfoliaire des montmorillonites provoquant ainsi le remplissage des pores par ces chaînes cationiques.

Tableau 3. 4 : Surface spécifique BET des argiles et de leurs bionanocomposites

Matériaux	Surface spécifique (m ² /g)
CL	28,3
ACT/CL(1/2)	27,2
ACT/CL (1/1)	26,1
ACT/CL (2/1)	15,4
Bnt	85
ACT/Bnt (1/2)	21,9
ACT/Bnt (1/1)	18,5
ACT/Bnt (2/1)	15,7

3. 3. Elimination des polluants anioniques par leurs fixations sur les bionanocomposites

Les eaux usées provenant de l'industrie du textile peuvent contenir de grandes quantités de matières en suspension, de couleurs intenses et un pH fluctuant élevé.

La décoloration des eaux usées par des méthodes classiques de traitement peut être très complexe, du fait que les teintures utilisées commercialement sont résistantes à la biodégradation, à la photodégradation et à l'oxydation par les agents oxydants [197].

Les processus biologiques traditionnels tendent à être inefficaces du fait que plusieurs colorants sont faiblement biodégradables et toxiques pour les micro-organismes, fluctuant dans les caractéristiques des effluents de teinture qui peut conduire à la destruction directe ou l'inhibition de leurs capacités catalytiques [198]. L'application d'autres procédés de traitement tels que l'oxydation chimique, la coagulation, et l'osmose inverse est limitée du fait de la complexité de leur mise en œuvre et sa faisabilité économique à grande échelle [199].

D'autre part l'utilisation intensive des herbicides dans l'agriculture provoque la contamination du sol et des ressources en eau [200]. L'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) est l'un des herbicides solubles dans l'eau qui existe sous forme anionique en solution aqueuse en raison de son faible pKa (2,73) [201]. C'est l'herbicide le plus couramment utilisé dans le monde. Il est largement appliqué dans la lutte contre les dicotylédones dans le blé, le maïs, le riz et les cultures similaires des champs de céréales. Généralement l'herbicide présente une forte persistance dans les sols, et sur la surface et les effluents d'eaux souterraines. L'hydro-forte solubilité du 2,4-D provoque sa mobilité dans le sol qui conduit par lixiviation à la pollution des ressources en eau souterraine. Le 2,4-D est un perturbateur endocrinien bien connu affecte le système nerveux central et périphérique [202]. Par conséquent, le traitement de l'eau contenant ce polluant est fortement requis.

Un polluant modèle minéral, le chrome, l'un des métaux lourds les plus dangereux, ses états d'oxydation les plus stables dans l'environnement sont Cr(III) et Cr (VI). Le Cr (III) est un élément essentiel pour les êtres vivants à des concentrations relativement faibles et joue un rôle important dans le métabolisme des glucides [203]. Le Cr (VI) est un oxydant puissant des tissus animaux et plantes, irritant et il est également cancérigène et mutagène [204]. Il a une grande mobilité sous forme de chromate (CrO_4^{2-}) qui est largement utilisé dans les procédés industriels tels que la galvanoplastie, le tannage du cuir, les préservations de bois, la fabrication de colorants, de la peinture et du papier [205]. La limite maximale admissible de Cr (VI) pour rejet dans les eaux intérieures de surface est de 0,1 mg/L.

A l'heure actuelle plusieurs technologies de traitement ont été développées pour éliminer le chrome de l'eau et des eaux usées. Les méthodes courantes comprennent la précipitation chimique, l'osmose inverse, échange d'ions, l'électrolyse, et l'adsorption [206-209].

Parmi les méthodes de décontamination de l'eau, l'adsorption est la méthode la plus avantageuse économiquement et techniquement faisable [210]. L'utilisation de différents adsorbants tels que les oxydes métalliques [211, 212]. Hydroxydes doubles lamellaires [213]. Les biomatériaux [214, 215]. Les résines, le charbon actif [216, 217]. Et récemment les nanocomposites polymère / argile (Polypyrrole / palygorskites) [218]. Est connue

Le succès du processus d'adsorption ne dépend pas seulement du rendement d'adsorption des adsorbants, mais également de la disponibilité de matériaux pour ce processus. Le charbon actif est l'un des adsorbants les plus employées dans le processus de traitement des eaux, mais même avec l'efficacité d'élimination élevée ce matériau devient moins attractif en raison de son prix élevé et la difficulté de sa régénération [219].

Pour développer une technique d'adsorption dans un processus économiquement viable, un adsorbant de faible coût et avec une grande efficacité d'élimination est potentiellement souhaité, l'utilisation des bionanocomposites qui représentent un groupe émergent de matériaux avancés résultant de l'assemblage

de différents minéraux argileux et des biopolymères, comme adsorbants alternatifs dans le traitement des eaux offrirait plusieurs avantages en raison du faible coût de leur composants, leur disponibilité, l'abondance, la non-toxicité et le grand potentiel d'échange d'ions pour les polluants anioniques [220].

3. 3. 1. Représentation schématique du bionanocomposite ACT/argile

Comme mentionné précédemment, l'intercalation de l'ACT dans les deux types de montmorillonite peut être effectuée dans des conditions contrôlées qui conduisent à la transformation de la capacité d'échange cationique (CEC) de l'argile vierge à une capacité d'échange anionique (CEA) dans le matériau hybride préparé (figure 3. 16). Ainsi, les groupes ammonium quaternaires chargés positivement se comportent comme des sites échangeuses d'anions, permettant l'utilisation de ces bionanocomposites comme des fixateurs/adsorbants de polluants anioniques. Pour se faire nous avons choisi trois modèles de polluants anioniques communément présents dans les effluent industriels : un colorant azoïque le Rouge Congo, un herbicide acide 2,4-dichlorphenoxy acétique et le chromate (figure 3. 16).

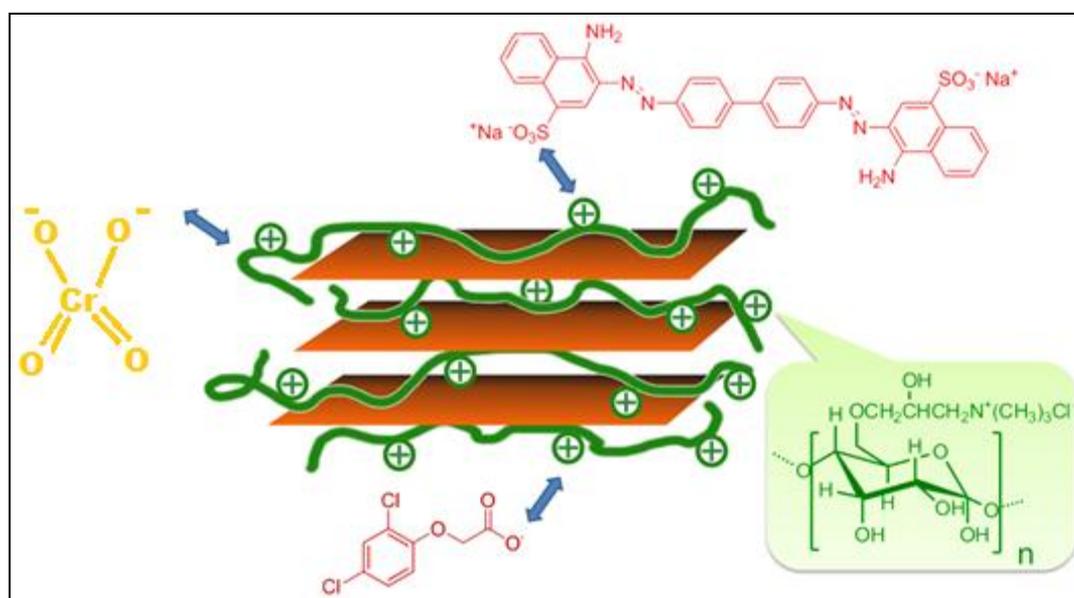


Figure 3. 16 : Représentation schématique des polluants anioniques et la possibilité de leur fixation sur le bionanocomposite ACT/smectite

3. 3. 2. Elimination du RC :

3. 3. 2. 1. Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la représentation à température constante de la quantité Q_e d'entités adsorbées à l'équilibre sur un matériau en fonction de leur concentration à l'équilibre en solution C_e .

Différents modèles ont été élaborés pour quantifier la relation entre Q_e et C_e , depuis les modèles les plus simples proposés par Langmuir [221]. Et Freundlich [222]. Jusqu'à des modèles plus complexes qui tiennent compte de conditions spécifiques telles que des variations de la force ionique ou des effets électrostatiques [223]. Ou encore des interactions entre molécules d'adsorbat (Temkin) [224].

Les résultats montrent que les isothermes d'adsorption du RC sur les différents adsorbants est de type L, selon la classification de Giles, qui peuvent être explicitées par les modèles de Freundlich et de Langmuir. Pour cette raison ces modèles seront appliqués dans la suite de ce travail.

La figure (3. 17) montre les isothermes d'adsorption du RC sur les argiles, CL (Fig. 3. 17. a) et Bnt (Fig. 3. 17 b) et leurs bionanocomposites avec différents taux d'ACT / argile à pH naturel de la solution (6,85) et à température de 30 ° C (± 2 ° C). Les valeurs de Q_{Max} , b et les coefficients de corrélation pour Langmuir (R_L^2) sont présentés dans le Tableau 3. 5.

Tableau 3. 5 : Valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich : cas de l'adsorption du RC sur les argiles et sur leurs bionanocomposites à différents rapports massiques ACT/argile

Adsorbant	Langmuir			Freundlich		
	B (L/mmol)	Q _{Max} (mmol/100 g)	R _L ²	K _F (mmol ^(1-1/n) .g ⁻¹ .L ^{1/n})	1/n	R _F ²
Bnt	10,20	8,0	0,988	9,27	0,350	0,997
ACT/Bnt(1/2)	5,25	37,6	0,988	39,54	0,484	0,991
ACT/Bnt(1/1)	41,22	36,3	0,952	48,49	0,274	0,994
ACT/Bnt(2/1)	39,12	39,8	0,867	51,17	0,250	0,873
CL	7,20	2,5	0,936	2,64	0,367	0,935
ACT/CL(1/2)	10,59	31,8	0,956	36,31	0,366	0,985
ACT/CL(1/1)	275,90	33,6	0,948	42,50	0,169	0,951
ACT/CL(2/1)	181,75	39,8	0,935	51,21	0,162	0,970

La quantité maximale du RC adsorbée sur les bionanocomposite ACT / argile obtenue dans cette étude est de (138,6 mg/g) est plus élevé que celui rapporté par Xing et *al.*[12] pour l'adsorption du bleu brillant (122,0 mg/g), cette différence est probablement due à la différence dans le DS, dans ce dernier cas, le DS de l'ACT est de 0,2 qui est nettement inférieur à celui des adsorbants mis au point dans cette étude qui est égal à 0,85. Cette constatation montre encore une fois le rôle des sites cationiques présents dans les bionanocomposites sur leur capacité d'éliminer des polluants anioniques [220].

Li Wang et *al.*, ont obtenu une quantité maximale égale à 54,52mg/g de RC adsorbée sur les bionanocomposites chitosane/montmorillonite [155]. Nettement inférieure à celle trouvée dans notre étude.

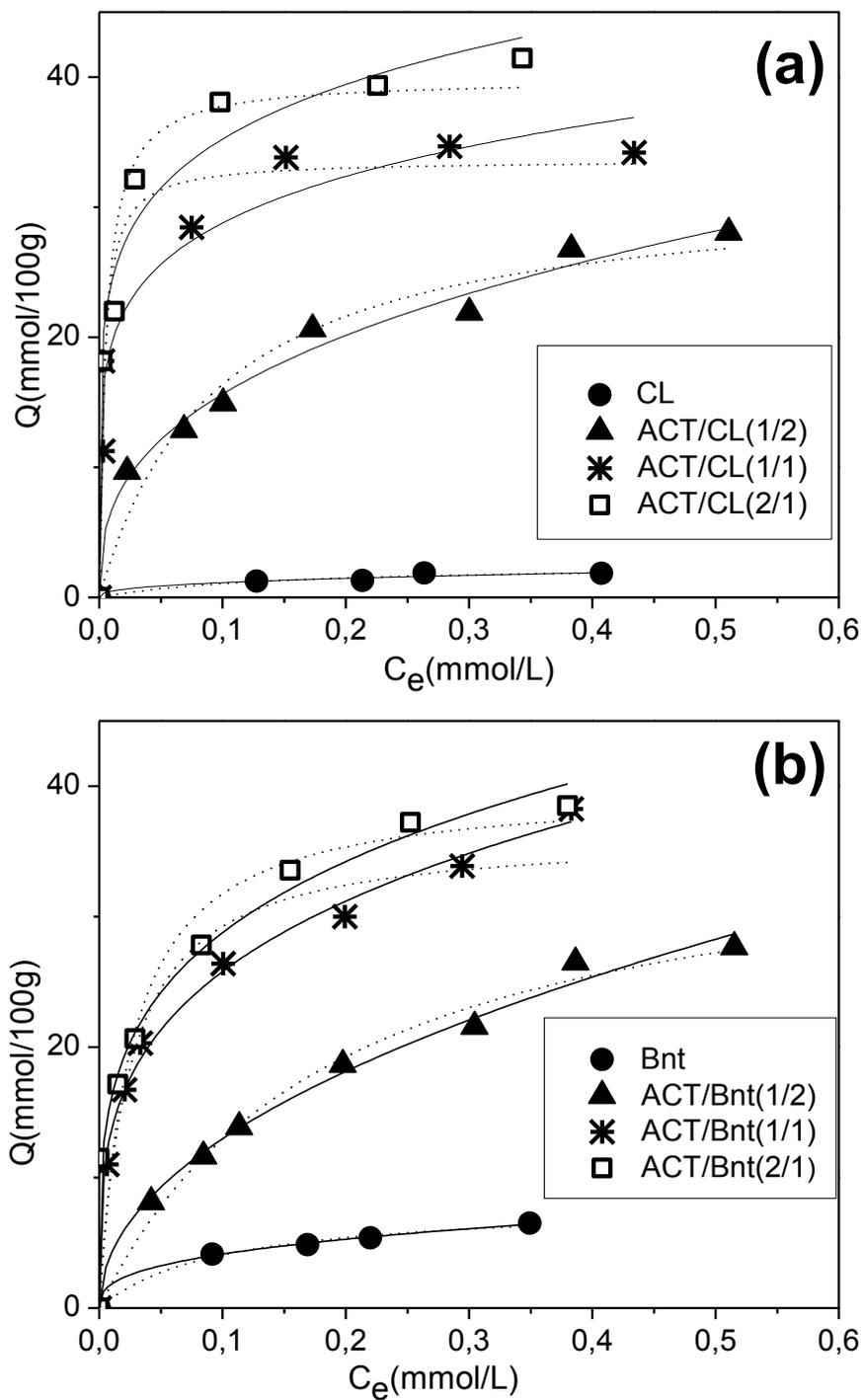


Figure 3. 17 : Isothermes d'adsorption du RC sur CL et ses bionanocomposites **(a)** et sur la Bnt et ses bionanocomposites **(b)**, ligne continu : modèle de Freundlich, ligne discontinu : modèle de Langmuir

Les valeurs de la constante b de Langmuir relative à l'adsorption du RC sur les bionanocomposites à différent rapport ACT/ argile sont plus grandes que celles obtenues pour les argiles (tableau 3. 5). Par conséquent, les valeurs de l'énergie d'adsorption déduites indiquent une affinité plus grande des bionanocomposites préparés pour l'adsorption du colorant RC.

Dans ce système, le mécanisme d'adsorption peut être lié à l'interaction électrostatique entre les groupements chargés négativement ($-\text{SO}_3^-$) du RC et l'excès de groupements chargés positivement présents sur les chaînes l'amidon cationique à la surface et/ou dans l'espace interfoliaire des argiles.

La quantité du CR adsorbée par les bionanocomposites ACT/argile (tableau 3. 5) est inférieure à leur CEA dans tous les cas (tableau 3. 1), ceci peut être expliqué par la présence de deux groupements anioniques ($-\text{SO}_3^-$) sur la molécule du RC, et l'interaction entre les sites cationiques dans l'adsorbant peut avoir lieu avec un ou deux sites anioniques terminaux ($-\text{SO}_3^-$) du RC (figure 3. 18).

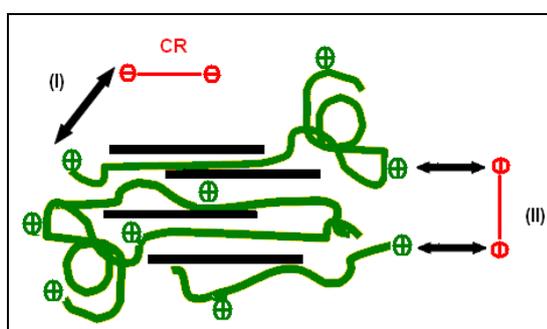


Figure 3. 18 : Représentation schématique des modes d'interaction RC-bionanocomposite.

Les isothermes de Freundlich pour l'adsorption du RC sur La CL et la Bnt et leurs bionanocomposites sont présentées dans la figure (3. 17), et les valeurs des constantes de Freundlich ainsi que le coefficient de corrélation (R_F^2) figurent dans le Tableau (3. 5), Les valeurs des coefficients de corrélation sont relativement plus élevés que celles obtenues dans le modèle de Langmuir cela permet de conclure que l'équation de Freundlich représente le meilleur ajustement en raison de l'hétérogénéité des sites d'adsorption dans les bionanocomposites.

3. 3. 2. 2. Cinétiques d'adsorption :

La figure (3. 19) montre l'évolution des quantités du colorant adsorbées (Q_t) sur les différents adsorbants en fonction du temps de contact (t) à la concentration initiale de 0,143 mmol/L

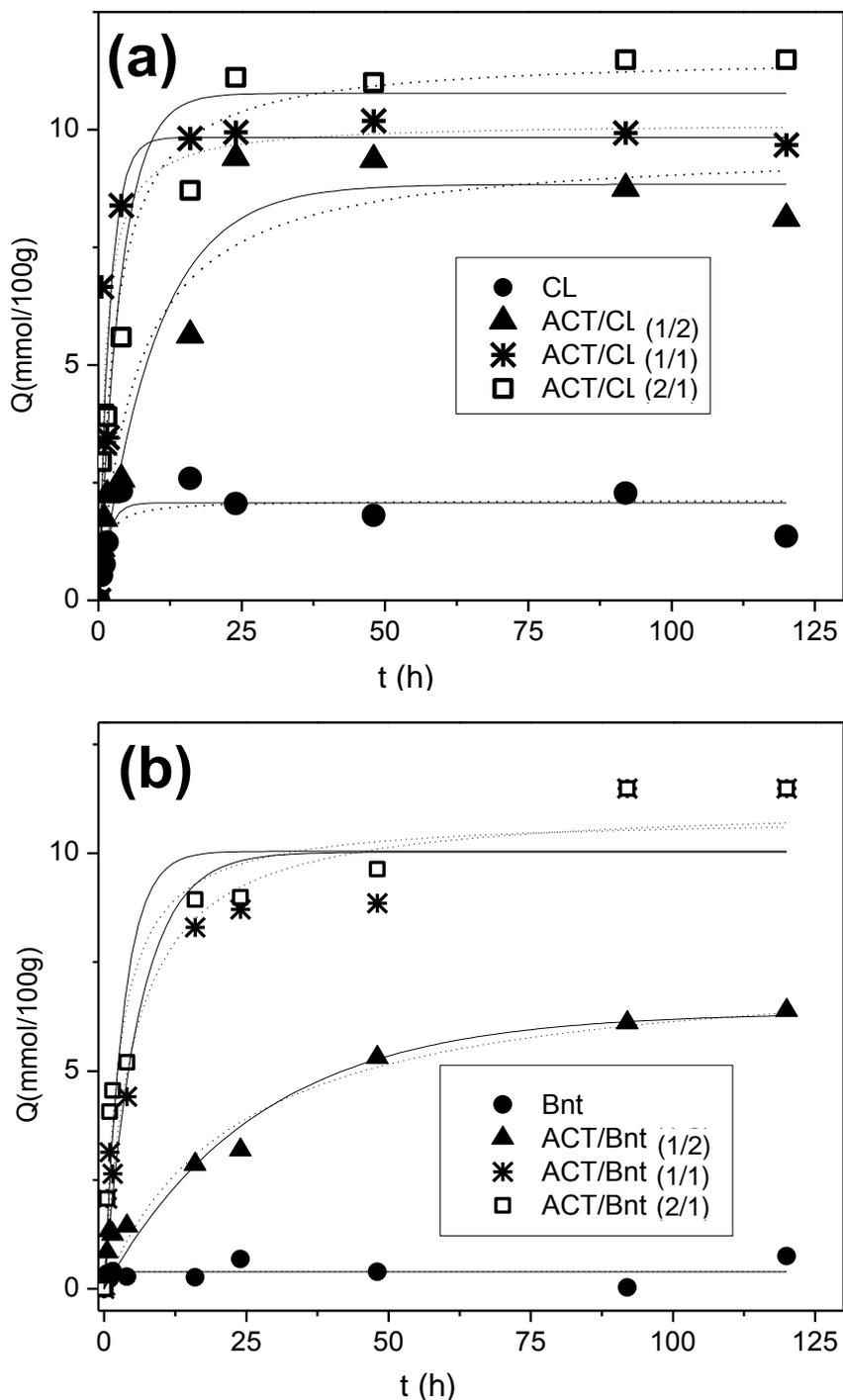


Figure 3. 19 : Cinétique d'adsorption du RC sur CL et ses bionanocomposites (a), sur la Bnt et ses bionanocomposites (b), $C_0 = 0,148$ mmol/L ligne continu : modèle pseudo-ordre 1, ligne discontinu : modèle pseudo-ordre 2

L'allure des courbes met en évidence deux zones :

- La première partie des courbes révèle une adsorption rapide avec des différents taux d'adsorption, qui augmente avec l'augmentation du rapport massique ACT/argiles, atteints au bout de 25h pour la majorité des adsorbants.
- Dans la deuxième partie, les quantités adsorbées évoluent plus lentement jusqu'à atteindre un plateau correspondant à l'équilibre au bout de 50h.

Dans tous les cas étudiés, on constate que les quantités du RC adsorbée sont nettement supérieures à celles des argiles. Cette observation peut être expliquée par la présence de sites cationiques des chaînes des biopolymères sur la surface et/ou dans l'espace interlamellaire des argiles.

Différents modèles sont décrits dans la littérature pour interpréter les cinétiques d'adsorption et les plus couramment utilisés sont le modèle pseudo-ordre 1 et le modèle pseudo-ordre 2 [225]. Dépendant des réactions d'adsorption et le modèle de diffusion intraparticulaire. Ces modèles sont détaillés dans le chapitre 2.

Les allures des courbes du modèle cinétique pseudo-ordre 1, pseudo-ordre 2 pour la CL et ses bionanocomposites ainsi que pour la Bnt et ses bionanocomposites sont représentés sur les figures 3. 19 (a) et (b), respectivement, et Les paramètres de ces modèles sont regroupés dans le tableau (3. 6). De même l'ajustement du modèle de diffusion interparticulaire est représenté sur les figures 3. 19 (a) et (b), et les paramètres de ce modèle sont regroupés dans le tableau (3. 6)

D'après la modélisation des résultats expérimentaux des cinétiques d'adsorption du RC sur les argiles ainsi que sur leurs bionanocomposites en utilisant différents rapports massiques ACT/argile (tableau 3. 6), le modèle de type pseudo-ordre 2 se révèle le plus adapté pour décrire nos résultats expérimentaux, les coefficients de corrélation de ce modèle sont supérieurs à ceux obtenus pour les deux autres modèles (tableau 3. 6).

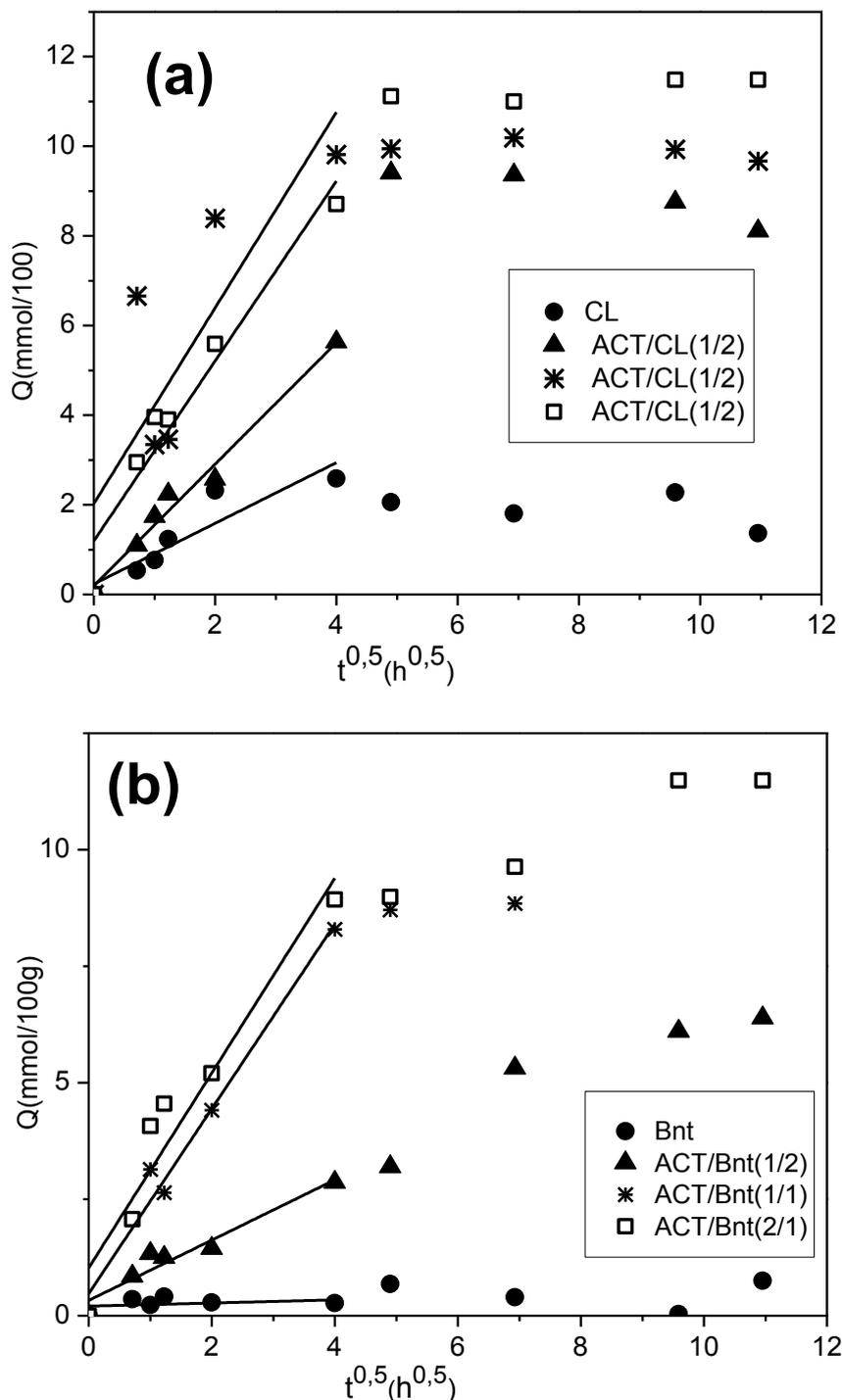


Figure 3. 20: Modèle cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du RC sur CL et leurs bionanocomposites **(a)**, sur la Bnt et leurs bionanocomposites **(b)**, $C_0 = 0,148 \text{ mmol/L}$.

Les quantités de colorant adsorbées à l'équilibre, calculées à l'aide du modèle pseudo ordre 2, sont très proches des valeurs observées expérimentalement.

Le modèle de diffusion interparticulaire ne permet pas une bonne approche de la totalité de la courbe, seuls des domaines situés au début des courbes de cinétique montrent une variation linéaire avec $t^{0,5}$ (figures 3. 20 (a) et (b)).

Des trois modèles cinétiques, le modèle pseudo-ordre 2 permet la meilleure description de la totalité de nos résultats expérimentaux. La vitesse globale d'adsorption du RC sur les bionanocomposites est donc limitée par l'adsorption des molécules de colorant sur les sites actifs. Ceci est observé pour des biosorbants de même nature tels que le bionanocomposite chitosane/montmorillonite [155].

Tableau 3. 6 : Paramètres des modèles cinétiques : cas de l'adsorption du RC sur les différents adsorbants.

Adsorbant	pseudo-ordre 1			pseudo-ordre 2			diffusion intraparticulaire	
	Q _{Max} (mmol/100 g)	K 1/h	R ²	Q _{Max} (mmol/100g)	K (g/mmol.h)	R ²	K (mmol/g.h)	R ²
Bnt	0,34	2,45	0,156	0,41	10,46	0,177	nd	nd
ACT/Bnt(1/2)	6,34	0,037	0,924	7,55	0,056	0,935	0,327	0,915
ACT/Bnt(1/1)	10,02	0,162	0,908	11,13	0,018	0,954	0,474	0,947
ACT/Bnt(2/1)	10,04	0,296	0,897	10,83	0,034	0,951	1,025	0,910
CL	2,07	0,629	0,815	2,125	0,47	0,745	0,232	0,709
ACT/CL(1/2)	8,83	0,1	0,936	9,627	0,015	0,954	0,193	0,976
ACT/CL(1/1)	9,83	0,512	0,777	10,15	0,084	0,805	2,027	0,611
ACT/CL(2/1)	10,77	0,256	0,918	11,58	0,07	0,960	1,196	0,900

3. 3. 3. Elimination de 2,4-D

3. 3. 3. 1. Isothermes d'adsorption

Le second polluant organique à caractère anionique testé dans ce travail est l'herbicide 2,4-D. L'étude de son élimination semble pertinente car il est communément utilisé en raison de son faible coût et de sa bonne sélectivité. Ses principales applications incluent le contrôle de la culture des céréales, les pâturages et le jardinage [226]. L'utilisation extensive de cet herbicide entraîne la contamination des eaux superficielles et souterraines.

Contrairement à d'autres adsorbants rapportés dans la littérature pour l'élimination du 2,4-D, comme le charbon actif [227-229] ou les organo-argiles à base des alkylammonium [230-232]. Nous proposons par notre étude des matériaux écologiques ACT / argile pour l'élimination de cet herbicide.

L'adsorption du 2,4-D sur les bionanocomposites ACT / argile a été également évaluée en ajustant les données expérimentales obtenues par les modèles des isothermes de Langmuir et de Freundlich. La figure (3. 21) montre les isothermes d'adsorption du 2,4-D sur la CL et leurs bionanocomposites (Fig. 3. 21 a) ainsi que ceux de la Bnt et leurs bionanocomposites (Fig. 3. 21 b).

Tous les bionanocomposites ACT / argile préparés adsorbent des quantités plus grandes de 2,4-D que celles adsorbées par les argiles correspondantes. En raison de la combinaison de leur CEA et de son espacement lamellaire légèrement élevé, Les paramètres des isothermes d'adsorption du 2,4-D sur chaque adsorbant pour le modèle de Langmuir et de Freundlich sont récapitulés sur le tableau (3. 7)

L'adsorption du 2,4-D sur les bionanocomposites ACT / argile est attribuée à l'interaction électrostatique entre les groupes carboxylates anioniques des molécules d'herbicides (figure 3. 16) et les groupes d'ammonium cationiques présents sur la surface ou dans l'espace interfoliaire des argiles. Ces résultats montrent un ajustement assez similaire pour les deux modèles, indiquant une homogénéité plus élevée dans les sites d'adsorption que celle observée dans le cas de l'adsorption du RC. Ceci pourrait être expliqué par la forte tendance des

grosses molécules du RC à l'agrégation moléculaire, conduisant à des interactions adsorbat-adsorbat mieux expliquées par le modèle de Freundlich.

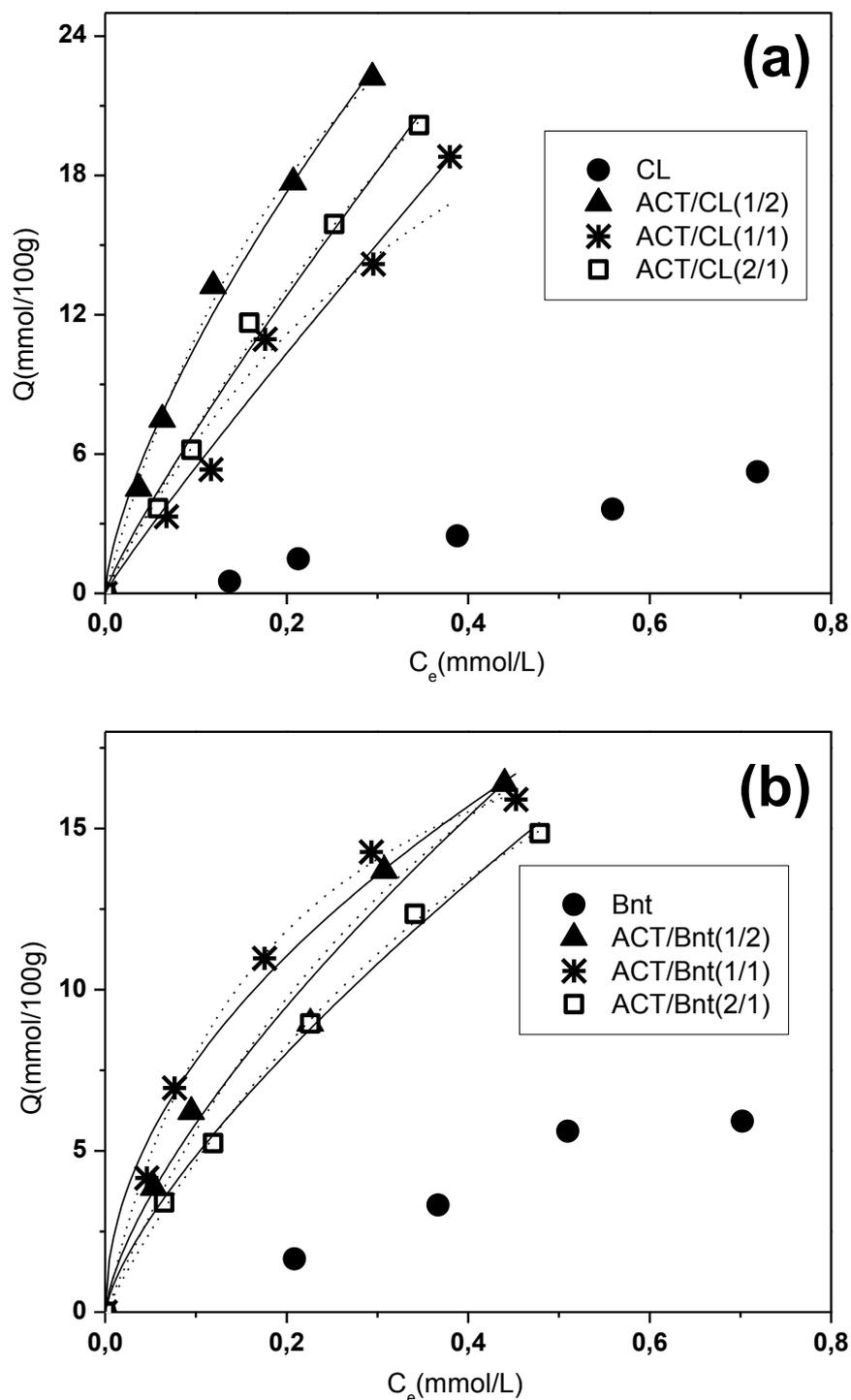


Figure 3. 21 : Isothermes d'adsorption du 2,4-D sur la CL et sur ses bionanocomposites **(a)**, sur la Bnt et sur ses bionanocomposites **(b)**, ligne continu : modèle de Freundlich, ligne discontinu : modèle de Langmuir.

Tableau 3. 7 : Valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich : cas de l'adsorption du 2,4-D sur les bionanocomposites à différents rapports massiques ACT/argile

Adsorbants	Langmuir			Freundlich		
	b (L/mmol)	Q _{Max} (mmol/100g)	R _L ²	K _F ^{1/n} (mmol ^(1-1/n) .g ⁻¹ .L ^{1/n})	1/n	R _F ²
ACT/Bnt(1/2)	5,50	22,6	0,997	29,08	0,696	0,979
ACT/Bnt(1/1)	1,84	36,2	0,971	24,92	0,500	0,980
ACT/Bnt(2/1)	1,51	35,6	0,998	25,98	0,729	0,996
ACT/CL(1/2)	322	45,4	0,997	52,60	0,692	0,991
ACT/CL(1/1)	2.06	38,2	0,964	45,98	0,927	0,977
ACT/CL(2/1)	0.91	85,0	0,993	51,62	0,866	0,996

Y. Xi et al ont trouvé que la quantité de 2,4-D adsorbée sur une organo-argile (surfactant /palygorskite) déduite de l'isotherme de Langmuir est de 42 mg/g [273]. Cette valeur est nettement inférieure à celle trouvée pour le bionanocomposite ACT/CL (2/1) (187mg/g), ce grand écart est probablement due à la capacité d'échange anionique qui dépend fortement de l'espèce organique intercalée.

Les deux montmorillonites adsorbent des quantités négligeables de 2,4-D en raison de ses charges de surface négatives et la capacité d'adsorption a été significativement améliorée dans le cas des bionanocomposites préparés.

3. 3. 3. 2. Cinétique d'adsorption

La figure (3. 22) représente l'évolution des quantités de 2,4-D adsorbées (Q_t) sur les différents adsorbants en fonction du temps de contact (t) à la concentration initiale de 0,45 mmol/L.

Les allures des courbes des modèles cinétiques pseudo-ordre 1, pseudo-ordre 2 pour la CL et de ses bionanocomposites ainsi que ceux de la Bnt et de

ses bionanocomposites sont présentés sur les figures (3. 22) (a) et (b), respectivement, et Les paramètres de ces modèles sont regroupés dans le tableau (3. 8)

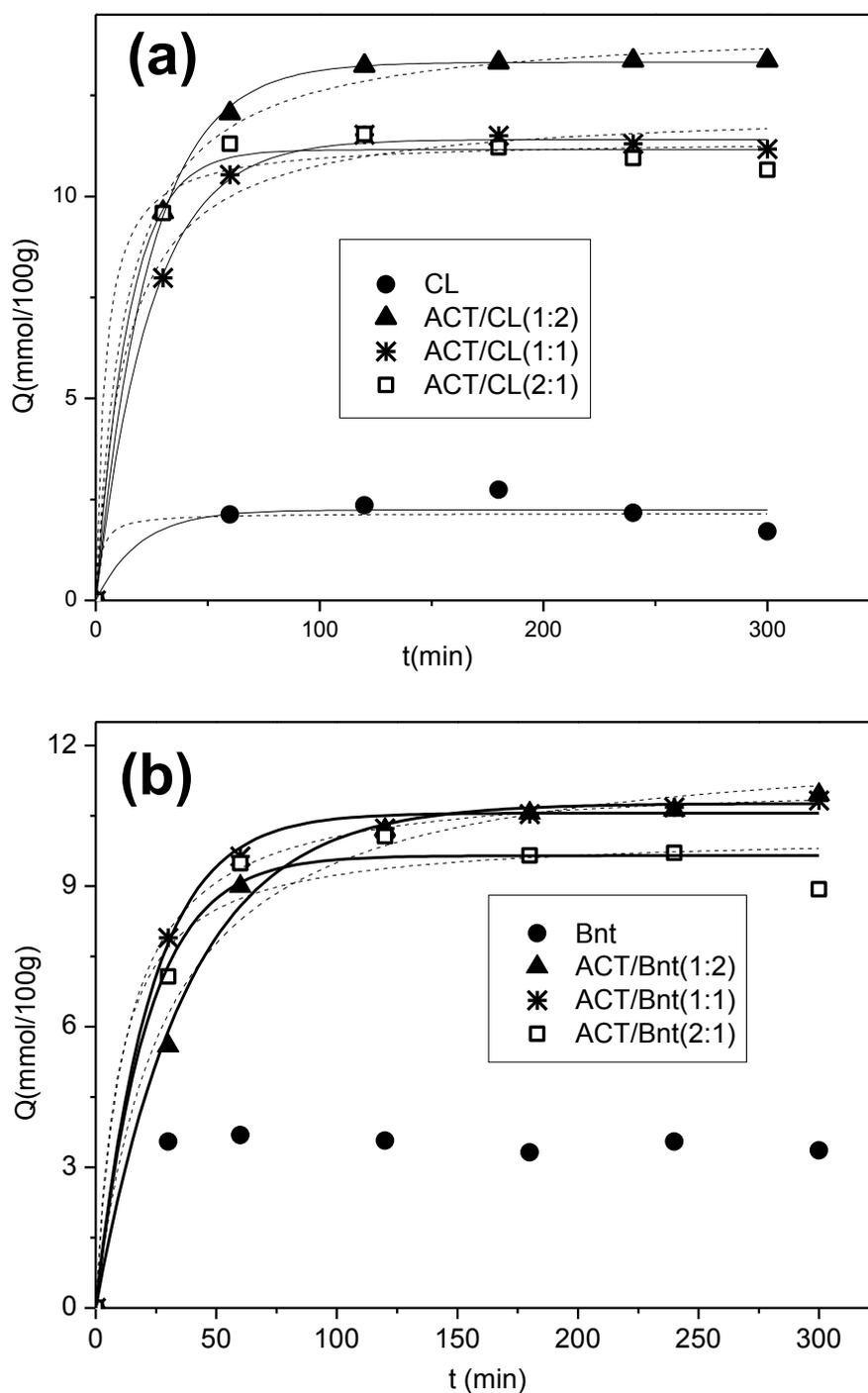


Fig 3. 22: Cinétique d'adsorption du 2,4-D sur CL et ses bionanocomposites **(a)**, sur la Bnt et sur ses bionanocomposites **(b)**, $C_0 = 0.383$ mmol/L ligne continu : modèle pseudo-ordre 1, ligne discontinu : modèle pseudo-ordre 2

Tableau 3. 8: Paramètres des modèles cinétiques, cas de l'adsorption d 2,4-D sur les différents adsorbants.

Adsorbant	pseudo-ordre 1			pseudo-ordre 2			Diffusion interparticulaire	
	Q _{Max} (mmol/100g)	K 1/min	R ²	Q _{Max} (mmol/100g)	K (g/mmol.min)	R ²	K (mmol/g.min)	R ²
Bnt	3,50	1,2	0,989	3,505	1,570	0,989	nd	nd
CST/Bnt(1/2)	10,76	0,026	0,995	12,190	0,002	0,985	1,13	0,981
ACT/Bnt(1/1)	10,55	0,044	0,997	11,27	0,007	0,998	1,28	0,971
ACT/Bnt(2/1)	9,46	0,047	0,985	10,11	0,010	0,966	1,23	0,996
CL	2,240	0,051	0,852	2,158	0,223	0,890	nd	Nd
ACT/CL(1/2)	13,32	0,041	0,999	14,25	0,005	0,995	1,272	0,914
ACT/CL(1/1)	11,40	0,040	0,998	12,19	0,006	0,986	1,109	0,912
ACT/CL(2/1)	11,56	0,067	0,993	11,39	0,002	0,985	1,128	0,857

La première partie de la cinétique révèle une adsorption rapide, la majorité de la fixation est réalisée dans les 60 premières minutes dans le cas de l'adsorption de 2,4-D sur les bionanocomposites. Ensuite la quantité adsorbée évolue plus lentement jusqu'à l'équilibre. En comparaison avec le rouge congo, l'adsorption de du 2,4-D sur les bionanocomposites se fait d'une manière plus rapide où l'équilibre est atteint au bout de 60 minutes et correspond à un échange ionique plus rapide.

Les résultats de la modélisation de la cinétique d'adsorption (Tableau 3. 8) montrent que la réaction d'adsorption est mieux décrite par l'équation du premier ordre puisque les coefficients de corrélation de ce modèle sont les plus proches de l'unité.

3. 3. 4. Elimination de CrO_4^{2-} :

Cette partie regroupe les résultats de l'adsorption du chromate (CrO_4^{2-}) en solution aqueuse sur les bionanocomposites ACT / CL et ACT/Bnt avec un rapport massique (1/1). Les isothermes et les cinétiques d'adsorption ont été réalisées et comme la forme ionique du chromate dépend fortement du pH de la solution, l'effet de ce paramètre sur la capacité d'adsorption a été étudié.

L'efficacité du processus de l'élimination a été démontrée par l'effet des anions concurrents communément présents dans les effluents aqueux comme NO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} et Cl^- , pris à la même concentrations initiales que les ions CrO_4^{2-} .

3. 3. 4. 1. Isothermes d'adsorption

La fonctionnalisation des argiles avec l'amidon modifié porteur des groupements cationiques, augmente leur degré d'interaction avec les polluants anioniques et d'autres composés chargés négativement [264]. Les DS élevés de l'ACT dans les bionanocomposites conduit à une plus grande quantité de groupes cationiques, et augmente par conséquent la capacité d'adsorption vis-à-vis des produits anioniques.

Les isothermes d'adsorption des anions chromate (CrO_4^{2-}) sur les bionanocomposites ACT / CL et ACT/Bnt sont présentées sur la Figure (3. 23). Les données expérimentales ont été ajustées selon les mêmes modèles d'isothermes d'adsorption que pour les 2 autres polluants anioniques. Les paramètres ainsi que le coefficient de corrélation (R^2) des isothermes d'adsorption du (CrO_4^{2-}) sur chaque adsorbant pour le modèle de Langmuir et de Freundlich sont récapitulés dans le tableau (3. 9).

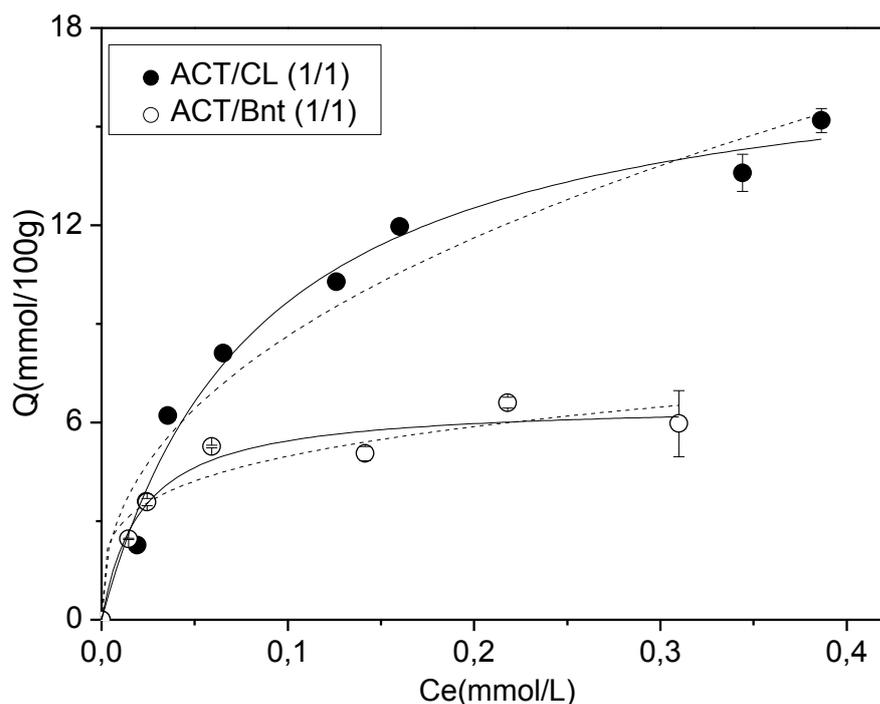


Figure 3. 23 : Isothermes d'adsorption du (CrO_4^{2-}) sur les bionanocomposites ACT/CL et ACT/Bnt avec un rapport massique (1/1), ligne continu : modèle de Langmuir, ligne discontinu : modèle de Freundlich

Tableau 3. 9 : Valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du CrO_4^{2-} sur les bionanocomposites ACT/argile, rapport massique (1/1)

Adsorbants	Freundlich			Langmuir		
	K_F $\text{mmol}^{(1-1/n)} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{1/n}$	$1/n$	R_F^2	b (L/mmol)	Q_{Max} (mmol/100g)	R_L^2
ACT/CL	23,11	0,427	0,948	11,87	17,80	0,984
ACT/Bnt	8,631	0,240	0,923	47,09	06,60	0,960

Le coefficient de corrélation (R_L^2) du modèle de Langmuir est plus proche de 1 que celui du modèle de Freundlich (Tableau 3. 9). En outre, les valeurs Q_{max} pour calculées à partir du modèle de Langmuir sont approximativement les mêmes que les données expérimentales (15,20 mmol/100g de ACT/CL et 5,96 mmol/100g de ACT/Bnt).

De toute évidence, le modèle de Langmuir semble décrire mieux l'adsorption de CrO_4^{2-} sur les bionanocomposites que le modèle de Freundlich. Cela signifie que le recouvrement de la surface des bionanocomposites par les anions (CrO_4^{2-}) est de type monocouche et tous les sites d'adsorption ont la même affinité vers l'adsorbat et que l'adsorption sur un site n'affecte pas l'adsorption sur un site voisin [258].

Aussi on peut voir clairement que la capacité maximale d'adsorption du bionanocomposite ACT/CL est nettement supérieure à celle du bionanocomposite ACT/Bnt, les mêmes remarques ont été révélées pour les 2 autres polluants anioniques, Ce fait peut être dû à la différence dans les CEC (92meq/100g pour CL et 72meq/100g pour Bnt) ainsi que la petite taille des particules de CL qui permettent l'assemblage des quantités plus élevées de chaînes d'amidon cationique et de faciliter par la suite les processus de diffusion, augmentant ainsi leurs capacités de fixation des polluants anioniques.

3. 3. 4. 2. Cinétique d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption des anions chromate (CrO_4^{2-}) sur les bionanocomposites ACT/CL et ACT/Bnt avec un rapport massique (1/1), ainsi que les allures des courbes du modèle cinétique pseudo-ordre 1 et pseudo-ordre 2 sont représentées par la figure (3. 24) et les paramètres de ces modèles sont regroupés dans le tableau (3. 10).

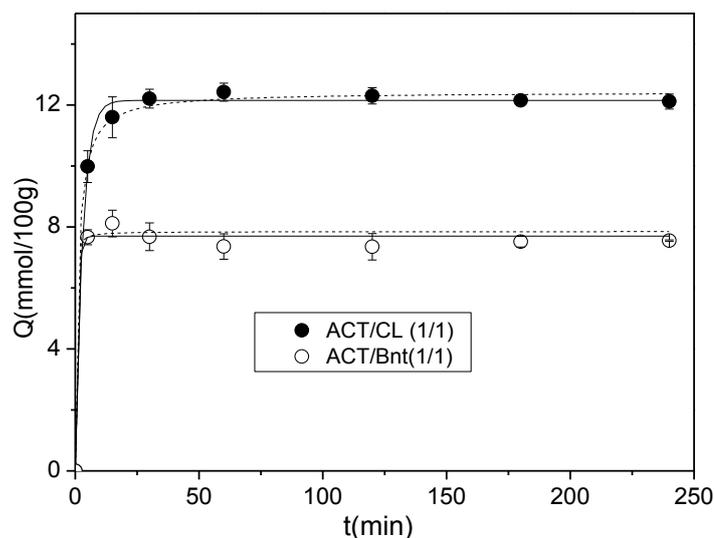


Figure 3. 24 : Cinétique d'adsorption de CrO_4^{2-} sur les bionanocomposites ACT/CL et ACT/Bnt, rapport massique (1/1), $C_0 = 0,383$ mmol/L, ligne continu : modèle pseudo-ordre 1, ligne discontinu : modèle pseudo-ordre 2

Tableau 3. 10: paramètres des modèles cinétiques pour l'adsorption du CrO_4^{2-} sur les différents adsorbants.

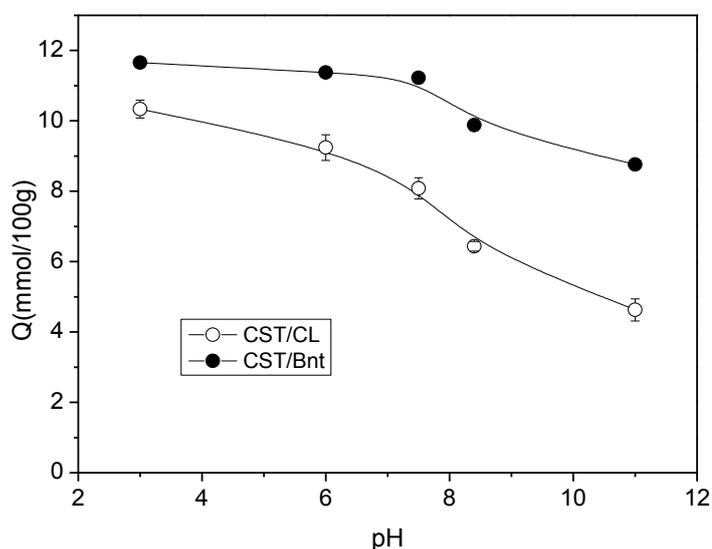
Adsorbants	pseudo-ordre 1			pseudo-ordre 2		
	Q_{Max} (mmol/100 g)	K 1/min	R^2	Q_{Max} (mmol/100 g)	K	R^2
ACT/CL	12,5	0,340	0,996	12,62	0,069	0,998
ACT/Bnt	7,60	nd	0,990	7,7	nd	0,992

La comparaison avec le RC et le 2,4-D, la cinétique d'adsorption des anions CrO_4^{2-} sur les bionanocomposites se fait d'une manière plus rapide, l'équilibre est atteint au bout de 15 minutes et correspond à l'échange ionique le plus rapide. Les résultats de la modélisation de la cinétique d'adsorption (Tableau 3. 10) montrent que la réaction d'adsorption est mieux décrite par l'équation du deuxième ordre puisque les coefficients de corrélation de ce modèle sont légèrement les plus proches de l'unité.

3. 3. 4. 3. Effet du pH

L'effet du pH de la solution initiale sur l'élimination des ions CrO_4^{2-} par les bionanocomposites ACT/CL et ACT/Bnt à 25° C et à une concentration initiale égale à 0,383 mmol/L a été étudiée pour un temps de contact égal à 120 min et la dose d'adsorbant de 2,5 g/l sur une plage de pH variant de 3 à 11, les résultats obtenus sont illustrés par la figure (3. 25).

On peut observer que les quantités adsorbées sont maximales à pH 3, A. G Yavuz et *al.*, ont rapporté le même résultat pour l'adsorption du CrO_4^{2-} sur le composite polyaniline / chitosane [233]. En général, les espèces de Cr (VI) peuvent être présentes en solution sous diverses formes comme des sels de l'acide chromique (H_2CrO_4), l'ion d'hydro chromate (HCrO_4^-) et l'ion chromate (CrO_4^{2-}), en fonction du pH, H_2CrO_4 prédomine à un pH inférieur à environ 1, HCrO_4^- à un pH compris entre 1 et 6, et CrO_4^{2-} à des pH supérieurs à environ 6. L'ion dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), un dimère de HCrO_4^- , moins une molécule d'eau, se forme lorsque la concentration de chrome est supérieure à environ 1 g / L [217].



La figure 3. 25. Effet du pH sur l'adsorption de l'anion chromate par les bionanocomposites ACT/CL et ACT/Bnt avec un rapport massique (1/1).

A des valeurs de pH plus faibles, les surfaces des bionanocomposites deviennent de plus en plus chargées positivement grâce à la forte protonation. La force électrostatique entre la surface chargée positivement du bionanocomposite et l'anion CrO_4^{2-} provoque l'augmentation de la quantité adsorbée. En revanche l'augmentation du pH dans les suspensions des bionanocomposites produira une diminution de la quantité de groupes de surface chargés positivement à cause de l'augmentation des groupements hydroxyles en solution et donc une diminution de la quantité adsorbée est prévue.

3. 3. 4. 4. Spectre IR et EDX du bionanocomposite après élimination du CrO_4^{2-} :

La fixation des anions CrO_4^{2-} sur le bionanocomposite ACT / CL et ACT/Bnt a été confirmée en utilisant des analyses ATR-IR et MEB-EDX. La figure (3. 26) montre les spectres IR du bionanocomposite ACT/CL avant et après adsorption de CrO_4^{2-} .

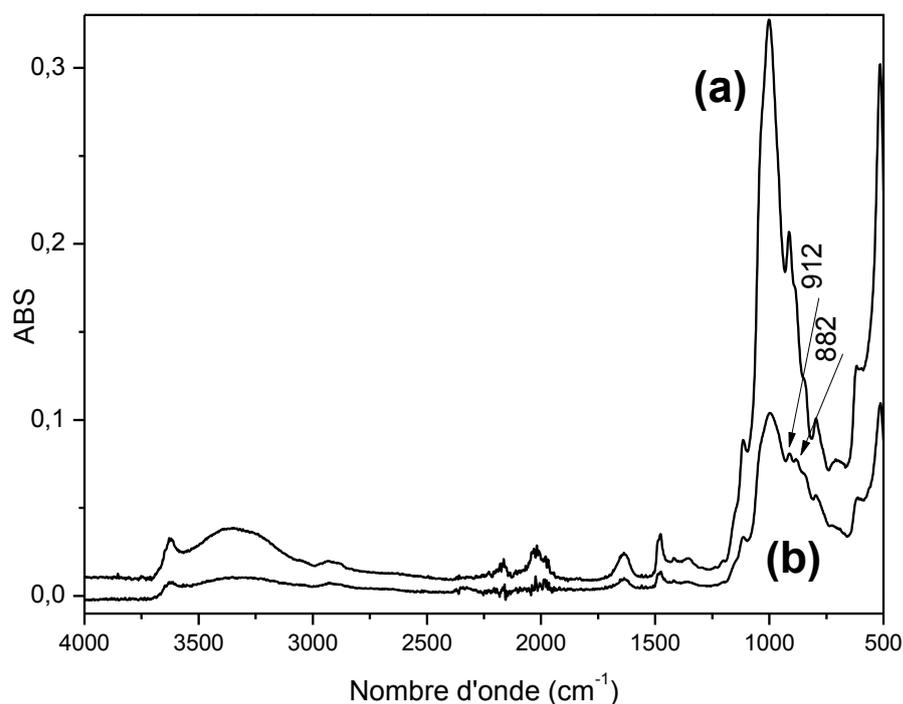


Figure 3. 26 : Spectres ATR-IR de ACT/CL **(a)** et ACT/CL après l'adsorption de chromate **(b)**.

Les spectres du bionanocomposite avant (figure 3. 26 (a)) et après adsorption de chromate (figure 3. 26 (b)) montrent la combinaison des bandes d'absorption caractéristiques dues à l'amidon cationique et d'argile (tableau 3. 2). Après contact avec le chromate le spectre ATR-IR du bionanocomposite ACT/CL présente un nouveau pic bien claire autour de 882 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation du $\text{Cr} = \text{O}$ [234, 235]. En raison de l'interaction électrostatique de chromate avec le bionanocomposite.

L'analyse aux rayons X à dispersion d'énergie (EDX) des échantillons ACT / CL avant et après adsorption de CrO_4^{2-} (Figure 3. 27), donne une preuve supplémentaire de la présence de chrome avec le pic obtenu entre 5 et 6eV [236, 237]. (Figure 3. 27 (b)).

Le pic observé à environ 2,6 keV, attribué aux ions chlorures, dans le spectre du bionanocomposite avant adsorption de CrO_4^{2-} (figure 3. 27 (a)) disparaît après le processus d'adsorption. Ceci confirme que le mécanisme d'adsorption est due à un échange des anions chlorures par les oxyanions de chromate dans les chaînes d'amidon cationiques situés à la surface et / ou dans l'espace interfoliaire de l'argile.

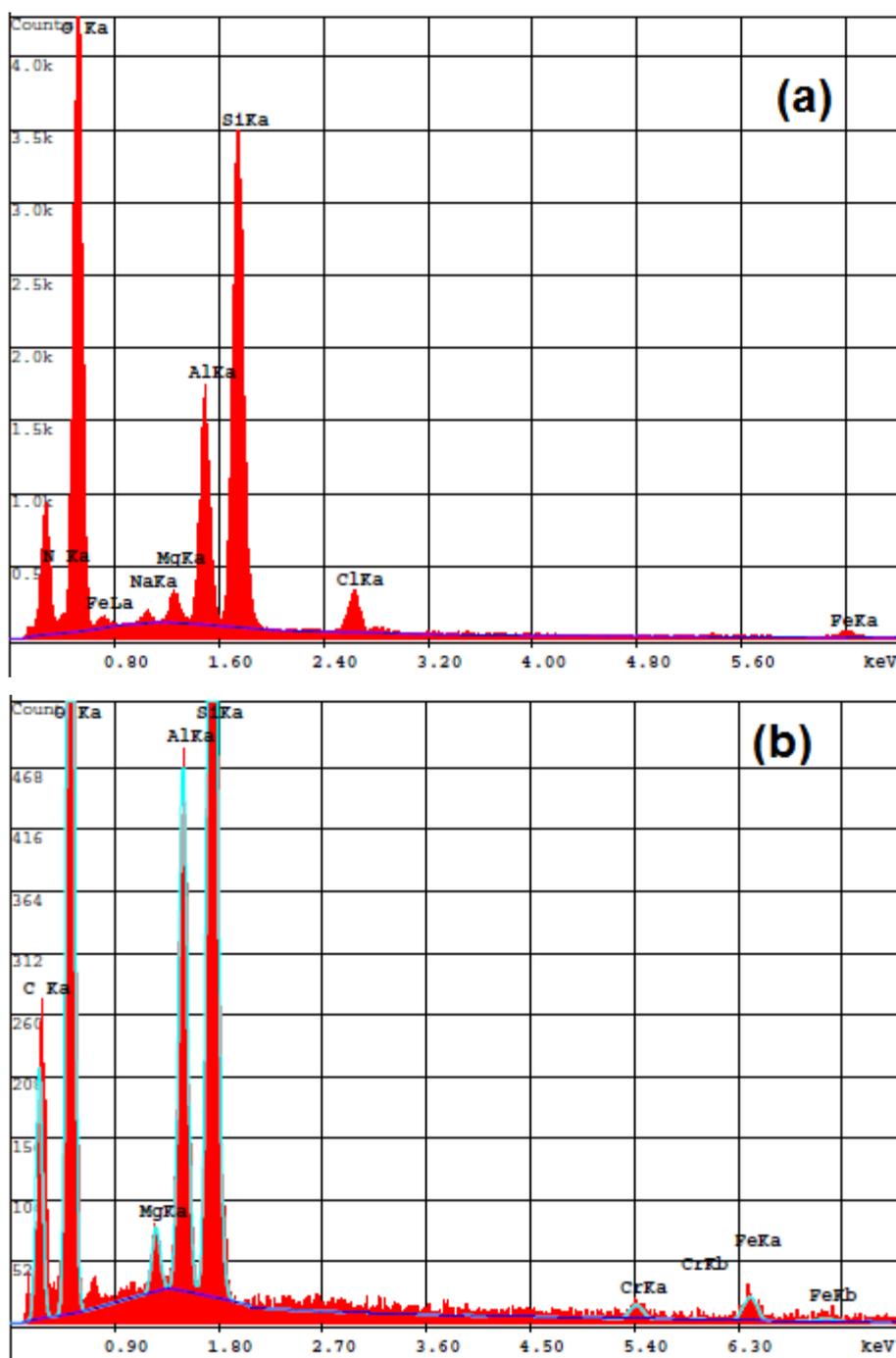


Figure 3. 27 : Spectre EDX du bionanocomposite ACT/CL avant adsorption **(a)** et après adsorption de l'anion chromate **(b)**

3. 3. 4. 5. Effet des anions concurrents:

Dans de nombreux cas, les eaux usées, de surface et souterraines industrielles contiennent différents types d'ions tels que Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- et ClO_4^{2-} qui ne sont pas tenus d'être éliminés. Il est donc nécessaire pour un adsorbant de présenter une haute sélectivité pour l'ion le plus dangereux.

La figure (3. 28) montre la quantité de CrO_4^{2-} adsorbée en présence de différents anions concurrents. Cette figure montre que les ions chlorures n'affectent pas fortement l'adsorption du CrO_4^{2-} , les ions NO_3^- , ClO_4^{2-} et H_2PO_4^- peuvent réduire relativement le taux d'élimination de l'ion chromate en occupant quelques sites cationiques présents sur le bionanocomposite. L'anion le plus concurrent est le sulfate, conduisant à une réduction d'environ 35,5% de la quantité de chromate adsorbée, en raison de sa charge et de son rayon d'hydratation qui sont proches de ceux du chromate.

Le tableau (3.11) donne le rayon hydraté de CrO_4^{2-} et ceux des anions coexistants. Le degré d'interférence suit la séquence $\text{SO}_4^{2-} >> \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{ClO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$, qui est en accord avec les rayons et les charges des différents anions, sauf pour les espèces de phosphate hydraté. Dans ce cas, la coexistence des deux espèces H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} à pH 7,5 (appendice C, figure C. 8), peut être la raison de l'effet considérable de cet anion sur l'adsorption de chromate.

Tableau 3. 11 : Rayons hydratés de CrO_4^{2-} et les anions coexistants

Anions	Rayons hydratés (Å°)
Cl^- , NO_3^-	3
ClO_4^-	3,5
SO_4^{2-} , CrO_4^{2-}	4
H_2PO_4^-	4 - 4,5

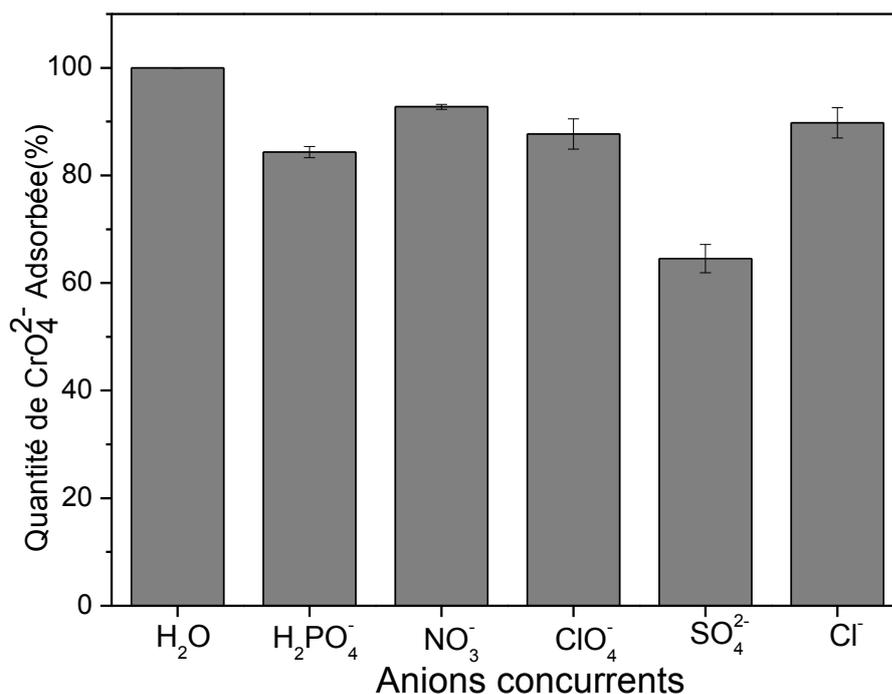


Figure 3. 28 : Effets des anions concurrents sur la quantité de CrO₄²⁻ adsorbée.

3. 4. Régénération et réutilisation du bionanocomposite:

La régénération de l'adsorbant est considérée comme un aspect économique très important qui permet de minimiser le coût des matériaux. La calcination à haute température peut décomposer les polluants organiques présents sur les surfaces ou dans les pores de l'adsorbant, puis d'oxyder le carbone en oxydes de carbone dans l'air. Cependant, dans certains cas, une calcination des adsorbants poreux à haute température peut entraîner des changements dans les groupes fonctionnels de surface, et provoquer l'effondrement des pores. Cette circonstance entraîne une baisse de la surface spécifique et le volume des pores et aboutit finalement à la diminution de la capacité d'adsorption du matériau [238].

Dans le présent travail, les tests de régénération du bionanocomposite ont été réalisés après élimination de chaque polluant dans les 3 solutions extractantes suivantes: l'eau bidistillée, NaCl (0,1N/pH=10) et Na₂CO₃ (0,28M/pH=12).

Dans ce qui se suit, nous présentons les résultats des tests de régénérations de l'adsorbant ACT/CL (1:1) et l'efficacité de leur réutilisation après plusieurs cycles d'adsorption-régénération.

3. 4. 1. Tests de régénération et réutilisation de l'adsorbant après élimination du RC

La figure (3. 29) montre les tests de régénération du bionanocomposite ACT/CL (1 :1) après adsorption du RC dans les différents milieux d'extraction. L'examen du pourcentage du RC extrait dans les 3 solutions extractantes montre que la solution de Na_2CO_3 (0,28M/pH=12) conduit au meilleur taux d'extraction par rapport à la solution NaCl (0,1N/pH=10), cela est probablement due à la charge anionique globale (-2) du carbonate similaire à celle du RC, contrairement à celle du chlorure (-1). Par ailleurs l'eau bidistillée présente un très faible pourcentage d'extraction (1,4%).

Du fait du faible rendement d'extraction du RC dans le premier test de régénération (32,6%), les tests de la réutilisation n'ont pas été effectués.

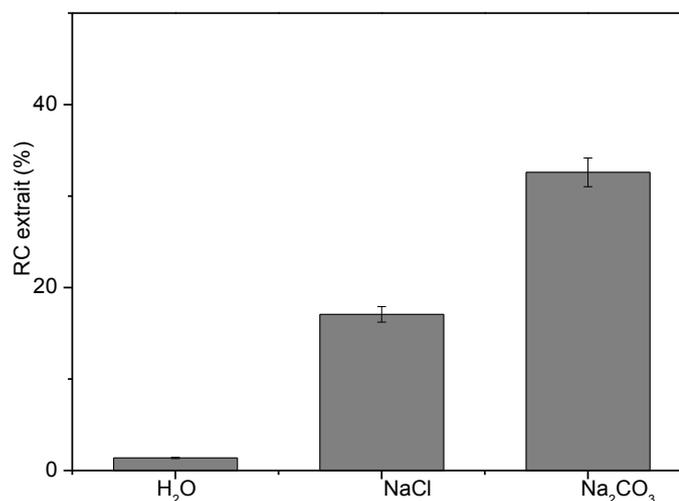


Figure 3. 29: Rendement d'extraction du RC dans les différentes solutions d'extraction.

3. 4. 2. Tests de régénération et réutilisation de l'adsorbant après élimination du 2,4-D

La figure (3. 30. a) montre l'efficacité d'extraction du 2,4-D par les 3 solutions extractantes.

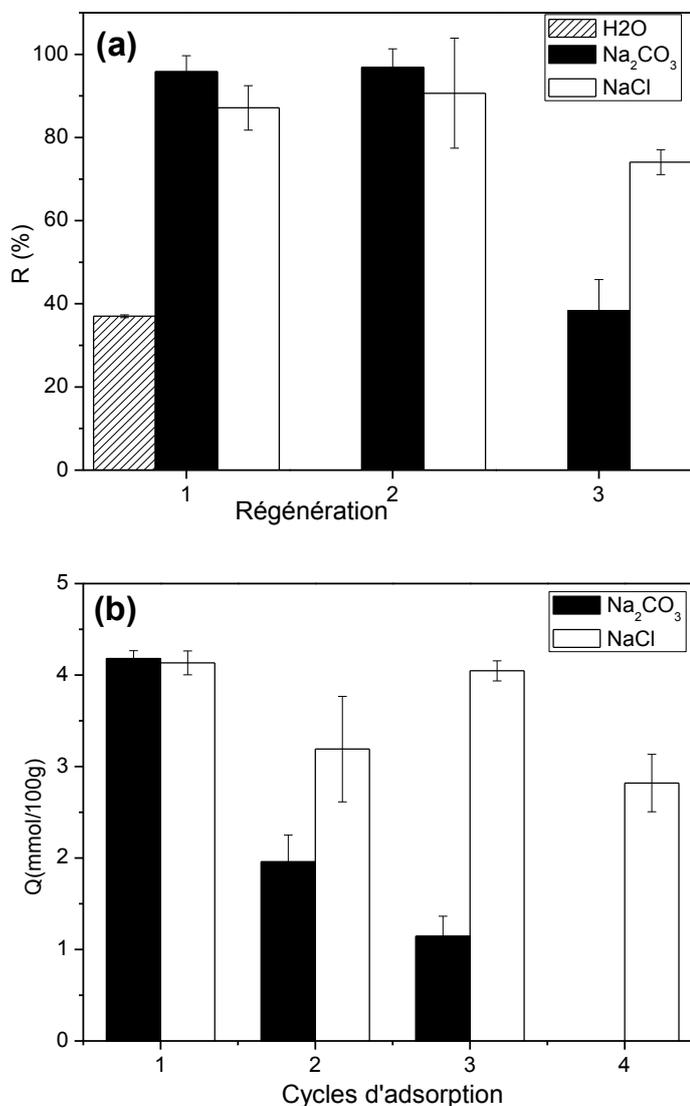


Figure 3. 30 : Rendement d'extraction du 2,4-D adsorbé dans les différentes solutions d'extraction **(a)** et l'efficacité de la réutilisation du bionanocomposite ACT/CL après plusieurs cycles d'adsorption – régénération **(b)**.

L'analyse de ces résultats a montré que l'extraction la plus efficace a été réalisée dans le premier et le deuxième essai de régénération, où l'extraction avec du carbonate a été légèrement supérieure à celle faite avec les chlorures, où l'efficacité d'extraction a été autour de 96 et 87% pour les solutions de Na₂CO₃ et

NaCl respectivement, par ailleurs le rendement d'extraction avec de l'eau distillée est autour de 37%.

Dans le troisième cycle de régénération, on constate la diminution de l'efficacité d'extraction dans les deux cas et nous pouvons extraire seulement 40 et 75% dans les solutions de Na_2CO_3 et de NaCl respectivement

L'examen de la figure (3. 30. b) montre que la meilleure efficacité de l'élimination de l'herbicide a été obtenue par le bionanocomposite régénéré avec les chlorures contrairement aux cas des anions CrO_4^{2-} et RC où la meilleure efficacité a été obtenue avec celui traité avec les carbonates, cela est probablement due à la nature de charge anionique portée par chaque polluant qui devra être identique à celle portée par l'anion avec lequel s'effectue l'échange anionique pour régénérer l'adsorbant.

3. 4. 3. Tests de régénération et réutilisation de l'adsorbant après élimination du CrO_4^{2-}

La figure (3. 31. a) montre l'efficacité d'extraction des anions CrO_4^{2-} par les trois solutions extractantes. Le résultat montre que l'extraction la plus efficace a été réalisée dans le premier essai de régénération, où l'extraction avec du carbonate et le chlorure donne plus ou moins la même efficacité d'extraction qui est autour de 95 et 92% pour les solutions de NaCl et Na_2CO_3 respectivement. Par ailleurs le rendement d'extraction avec de l'eau distillée est trop faible.

Dans le deuxième essai de régénération, nous pouvons extraire environ 90% de chromate, après, nous constatons la diminution de l'efficacité d'extraction dans tous les cas et nous pouvons extraire seulement 72 et 78% dans les solutions de NaCl et de Na_2CO_3 respectivement.

Après chaque essai de régénération, l'adsorbant a été réutilisé dans un autre essai d'adsorption figure (3. 31 b). De ce résultat. Nous constatons que la régénération avec les anions carbonates donne la meilleure quantité adsorbée dans le deuxième et le troisième cycle d'adsorption.

Nous pouvons expliquer cette différence par la forte affinité des anions CO_3^{2-} , par rapport à celles des chlorures, pour la surface cationique du bionanocomposite en raison de sa charge anionique supérieure.

Le mécanisme de la libération de chromate peut être dû à l'échange d'anions entre les CrO_4^{2-} adsorbés et les CO_3^{2-} ou les Cl^- présents dans les différentes solutions d'extraction.

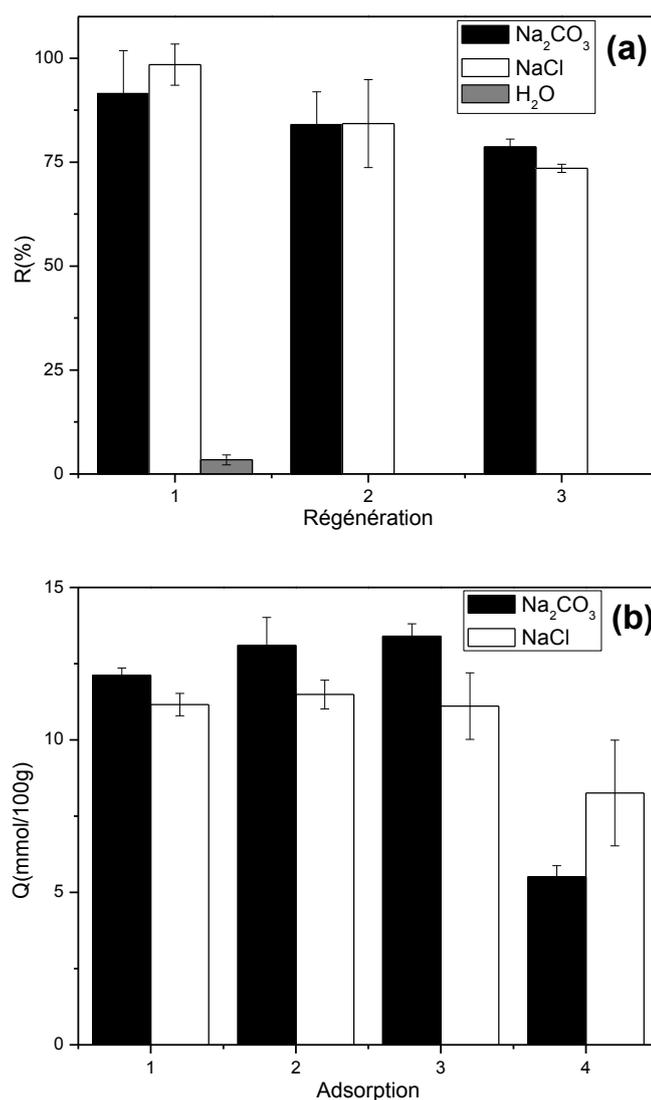


Figure 3. 31 : Rendement d'extraction du CrO_4^{2-} adsorbée dans les différentes solutions d'extraction **(a)** et l'efficacité de la réutilisation du bionanocomposite ACT/CL après plusieurs cycles d'adsorption – régénération **(b)**

Dans le deuxième et le troisième cycle, la quantité de CrO_4^{2-} adsorbée est supérieure à celle trouvée dans la première réutilisation en raison du traitement acide de l'adsorbant qui favorise la protonation de la surface du bionanocomposite

3. 5. Comparaison de la capacité d'adsorption des bionanocomposites de cette étude avec d'autres adsorbants

L'efficacité des bionanocomposites ACT/ argiles préparés dans cette étude est comparée en terme de capacité d'adsorption avec quelques adsorbants rapportés dans la littérature (Tableau 3. 12).

Tableau 3. 12 : Comparaison de la capacité d'adsorption des bionanocomposites préparés avec d'autres adsorbants rapportés dans la littérature

Matériaux	Polluant	Capacité d'adsorption	Référence
chitosane/montmorillonite	RC	54,52mg/g	[155].
Kaolin	RC	7,27 mg/g	[239].
Bentonite de Calcium	RC	107,41mg/g	[240].
Billes de chitosane	RC	92,59mg/g	[241].
Organo-zeolite	2,4-D	2,93mmol/100g	[242].
Bentonite organophile	2,4-D	17,1mmol/100g	[243]
Organo-palygorskite	2,4-D	19,01mmol/100g	[230].
Charbon actif	CrO_4^{2-}	315,6 mg/g	[244].
Mg–Al DHL Calciné	CrO_4^{2-}	117,7mg/g	[245].
nanocomposite Polypyrrole/palygorskite	CrO_4^{2-}	65mg/g	[218].
ACT/CL	RC	138,6mg/g	[220].
ACT/CL	2,4-D	85mmol/100g	[220].
ACT/CL	CrO_4^{2-}	20,64mg/g	[246].

Il est évident que la capacité d'adsorption des matériaux que nous venons de proposer se compare favorablement à ces adsorbants, il est également important de mentionner que nous pouvons réutiliser cet adsorbant plus de trois fois par régénération simple et à faible coût.

3. 6. Conclusion

Au terme de cette étude sur l'adsorption des différents polluants anioniques utilisés, il apparaît de façon claire et évidente que les bionanocomposites préparés se sont avérés très efficaces pour l'élimination des polluants anioniques avec des capacités d'adsorption qui varient selon la nature du polluant.

Globalement, les affinités de ces matériaux envers les espèces anioniques sont principalement dues à la présence d'un excès de groupements cationiques présents sur les surfaces des montmorillonites ou dans leurs espaces interfoliaires, qui résulte après combinaison avec l'amidon cationique à haut degré de substitution.

Les principaux avantages de ces bionanocomposites sont liés à l'abondance, la non-toxicité et aux faibles coûts de leurs composants, offrant ainsi des matériaux avec une capacité d'adsorption considérable vers les polluants anioniques. En particulier, l'utilisation des ressources naturelles disponibles en Algérie, afin de développer des biosorbants à faible coût, qui peuvent être régénérés et réutilisés plusieurs fois même à grand échelle.

CONCLUSION

Des bionanocomposites à base de l'amidon modifié contenant des groupements cationiques qui facilitent son insertion dans une montmorillonite commerciale CloisiteNa® et une bentonite naturelle purifiée par un procédé d'échange cationique ont été préparés, caractérisés par différentes techniques et appliqués à l'adsorption des polluants anioniques : le colorant rouge congo, l'herbicide acide 2,4-dichlorophenoxy acétique et les anions chromates. La possibilité de régénérer ces adsorbants pour leur réutilisation dans plusieurs cycles d'adsorption a été également démontrée avec succès.

Les bionanocomposites obtenus présentent des propriétés fonctionnelles intéressantes qui sont dues à la présence de certains nombres de groupements d'ammonium quaternaire dans la structure de l'amidon modifié, n'agissent pas pour compenser la charge anionique des couches silicates, qui peuvent agir donc comme des sites attractants d'anions.

Les matériaux obtenus présentent des valeurs maximales de capacité d'échange anionique autour de 113 et 54 meq/100g pour les bionanocomposites l'ACT / CL et ACT / Bnt, respectivement. Cette caractéristique rend les bionanocomposites ACT / argile capables d'interagir avec des espèces anioniques, et par conséquent, ils ont été appliqués pour éliminer des polluants anioniques en solution, comme le colorant rouge Congo, l'herbicides 2,4- D et les anions CrO_4^{2-} .

La capacité d'adsorption de ces bionanocomposites vers les polluants anioniques en solution aqueuse a été comparée avec celles des argiles par des expériences d'adsorption. Les isothermes d'adsorption donnent un bon ajustement avec le modèle de Freundlich pour le RC et avec des coefficients de corrélation

assez similaires pour les deux modèles dans le cas de l'herbicide 2,4- D, et un bon ajustement avec le modèle de Langmuir dans le cas des anions chromates.

Les meilleures capacités maximales adsorbées par 100g d'adsorbant, obtenues dans cette étude sont égales à 39,8 mmol de RC, 85mmol de 2,4-D et 17,8mmol de CrO_4^{2-} .

Le mécanisme d'adsorption peut être en partie le résultat de l'interaction électrostatique établi entre les molécules anioniques des polluants et les groupes cationiques libres présents sur les surfaces et / ou dans l'espace interfoliaire des argiles.

La présence des couches de silicate à l'intérieur du bionanocomposite était cruciale pour augmenter la stabilité de l'amidon cationique dans l'eau et de permettre sa récupération de la solution aqueuse après d'adsorption.

Les résultats de la présente étude montrent que les bionanocomposites amidon/argile préparées présentent un potentiel considérable pour l'élimination des espèces anioniques indésirables en solution aqueuse et les tests de régénération de ces bionanocomposites après élimination des polluants anioniques ont montrés que avec des procédés moins couteux et faciles à mettre en œuvre, ces adsorbants peuvent être utilisés jusqu'au troisième cycle de régénération et par conséquent l'élimination des polluants anioniques par ces matériaux devienne un moyen économique et efficace.

Les bionanocomposites préparés avec l'argile commerciale, Cloisite, présentent une capacité légèrement supérieure pour l'élimination des polluants que ceux préparés avec de la bentonite purifiée. Ce fait peut être dû à la CEC supérieure de cette smectite par rapport à celle de la bentonite Algérienne, qui permet de fixer des quantités plus élevées d'amidon cationique, élargissant ainsi leur capacité d'élimination des polluants anioniques. Cependant, ces résultats montrent la possibilité d'utiliser d'autres minéraux argileux qui provient de ressources locales pour résoudre les problèmes de pollution des eaux.

On peut en conclure que ces adsorbants écologiques dérivés des ressources naturelles peuvent être également efficaces pour l'élimination d'autres polluants anioniques nuisibles ou inappropriés qui peuvent être présents dans les divers déchets et effluents aqueux.

Les perspectives offertes par la suite de ce travail, sont d'une part la mise en forme de ces adsorbants afin de faciliter leur utilisation dans la dépollution des eaux à l'échelle pratique, par le développement de nouvelles capsules de polyéthylène glycol diacrylate à base du bionanocomposite (ACT/argiles), et d'autre part l'exploitation de la présence des sites cationiques pour développer des phases actives dans des électrodes pour la détection des anions en solutions aqueuses.

APPENDICES

APPENDICE A

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

2, 4-D :	Acide 2,4-dichlorophénoxy acétique
AM :	Amidon
ACT :	Amidon cationique
ADT :	Analyse thermique différentielle
AFM :	Atomic force microscopy
ATG :	Analyse thermogravémetrique
ATR :	Attenuated total reflectance
APL :	Acide poly-lactique (APL)
BET :	Brunauer-Emmett-Teller
Bnt :	Bentonite
CEA :	Capacité d'échange anionique
CEC :	Capacité d'échange cationique
CGTA :	Chlorure de glycidyl-triméthylammonium
CL :	Cloisite
CMC :	Cellulose microcristalline
DS :	Degré de substitution
DRX :	Diffraction des rayons X
EDX :	Spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X
HDL :	Hydroxydes doubles lamellaires
HAP :	Hydroxyapatite
IR :	Infrarouge
MMT :	Montmorillonite
NTC :	Nanotubes de carbone
PAV :	Poly alcool vinylique
PEG :	Poly éthylène glycol

PEO :	Poly (oxyde d'éthylène)
PMMA :	Polyméthacrylate de méthyle
PNIPAM :	Poly (N-isopropylacrylamide)
pH :	Potentiel d'hydrogène
PVP :	Poly (N-vinylpyrrolidone)
RC :	Rouge Congo
RMN :	Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire
UV-Vis :	Ultraviolete-visible

APPENDICE B

PURIFICATION DE LA BENTONITE

B. 1. Purification de la bentonite

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle par homoionisation sodique consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. Il permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres ($< 2 \mu\text{m}$), qui correspondent à la montmorillonite homoionique sodique.

Du point de vue pratique, ce procédé de purification consiste à disperser une masse donnée de l'échantillon de bentonite brute naturelle dans un certain volume d'eau distillée, en proportions (0,4 % p/p), que nous soumettons à une bonne agitation mécanique pendant 3 à 4 heures jusqu'à l'homogénéisation complète de la suspension.

Les échantillons de bentonites sont rendus homoioniques sodiques (bentonites-Na) grâce à cinq traitements successifs à l'aide d'une solution de chlorure de sodium NaCl (1 M). Cette opération est suivie par plusieurs lavages successifs avec l'eau distillée.

Par cette méthode, nous récupérons uniquement la montmorillonite sodique qui constitue la couche gonflante sus-jacente du solide. Les suspensions montmorillonitiques sont mises dans des cylindres gradués à sédimentation (éprouvette de 2 L) gardées à température ambiante, le temps et la profondeur du prélèvement dépendent des dimensions des particules de la fraction.

Par un calcul simple, basé sur la loi de Stokes, on peut déterminer les temps nécessaires pour que les particules de diamètre supérieur à 2 μm se trouvent en dessous de 10 cm de profondeur. La fraction montmorillonitique dont la taille des particules est inférieure à 2 μm est siphonnée par aspiration, à l'aide d'une pipette Robinson-Köhn.

Les lavages successifs de la bentonite à l'eau distillée ne permettent pas l'élimination de tous les sels. Au fur et à mesure que la concentration du sel dans la suspension diminue, la séparation solide/liquide devient très difficile. C'est pourquoi, nous procédons à une séparation par centrifugation. Enfin pour éliminer les sels résiduels, nous procédons au traitement final des échantillons par dialyse. Les montmorillonites sodiques en suspension ainsi obtenues et mises dans des sacs à dialyse (cellophane), plongés dans de grands récipients (bêchers de 3 L) remplis à moitié par de l'eau distillée. Celle-ci est changée régulièrement toutes les 24 heures jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif.

Il faut signaler à ce passage que la dialyse ne doit pas être poursuivie trop longtemps si l'on veut éviter l'hydrolyse de l'argile : une fraction de magnésium Mg et d'aluminium Al de la couche octaédrique peut être libérée et vient occuper les sites d'échange au détriment du sodium Na

APPENDICE C

RESULTATS SUPPLIMENTAIRES

C. 1. Analyse semi-quantitative par EDX de la cloisite et de la bentonite sodique

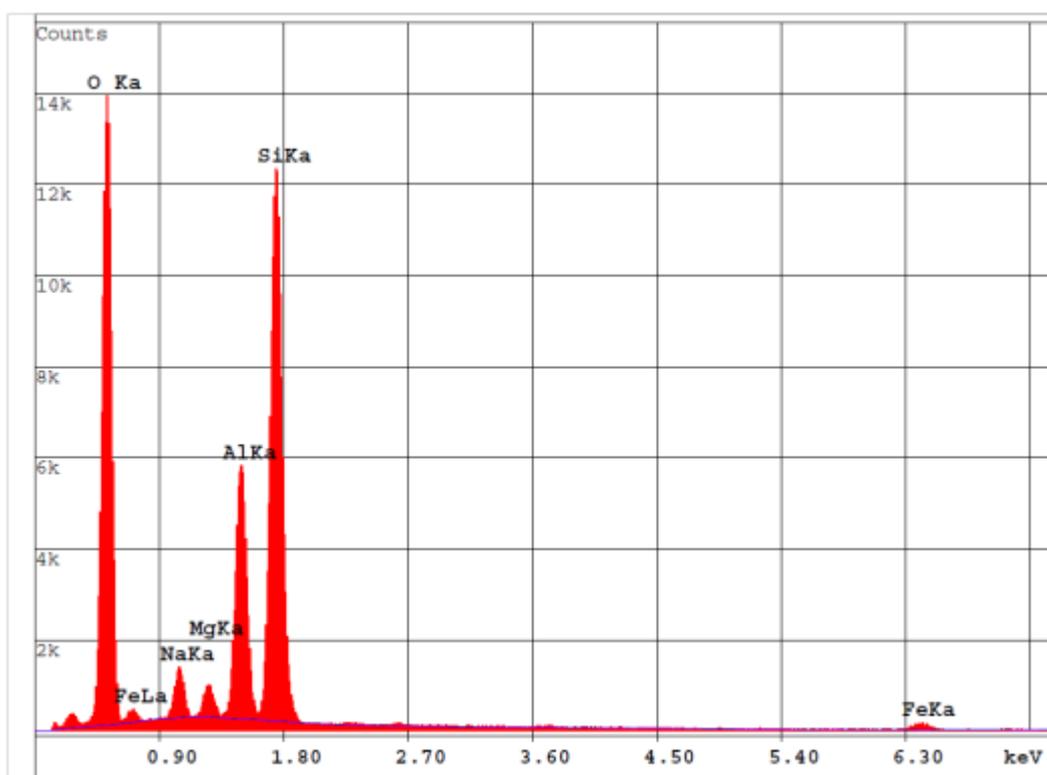


Figure C. 1 : Spectre EDX de la cloisite (CL)

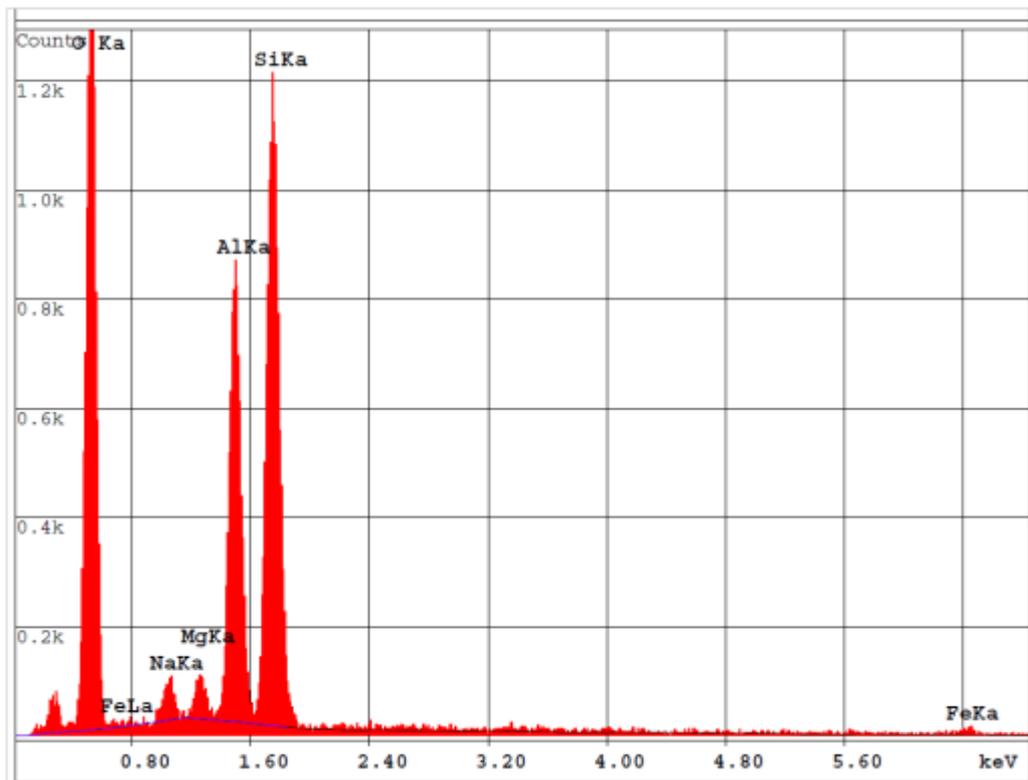


Figure C. 2 : Spectre EDX de la Bentonite sodique (Bnt).

Tableau C.1 : Analyse semiquantitative EDX des 2 montmorillonites :

Eléments	Composition (%) en poids	
	CL	Bnt
O	48,50	47,36
Na	3,01	2,01
Mg	1,62	1,67
Al	12,86	17,55
Si	31,49	29,74
Fe	2,53	1,67

C. 2. Photos MEB de CL et Bnt

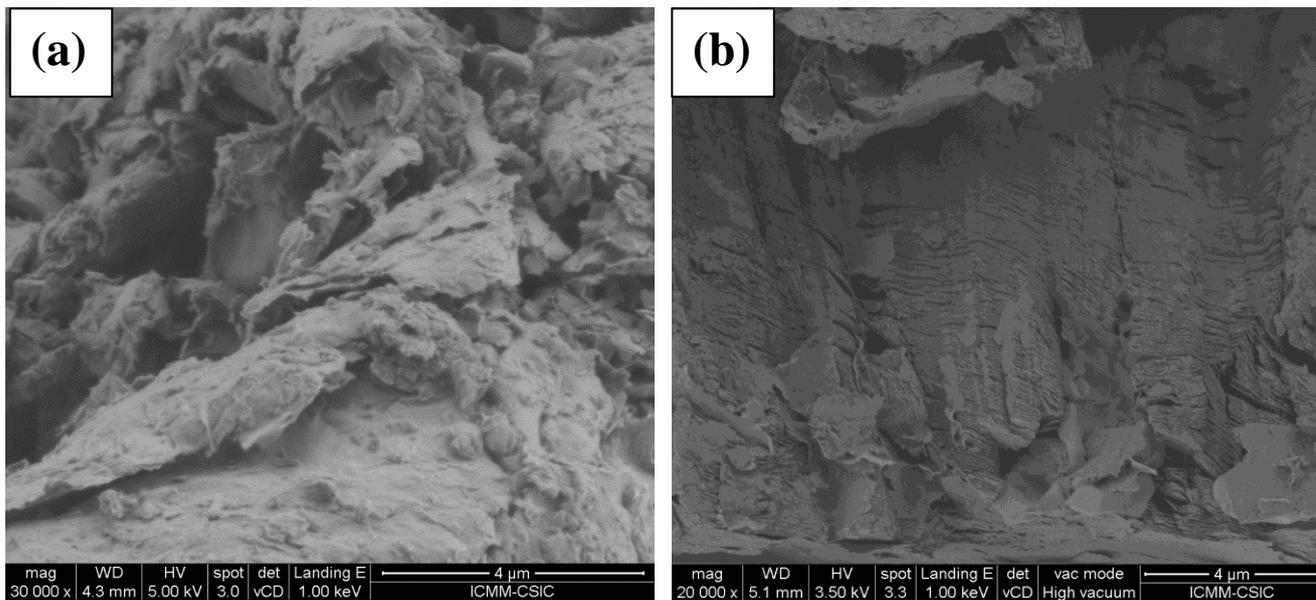


Figure C. 3 : Photos MEB de la cloisite (a) et de la bentonite (b)

C. 3. Courbes ATG et ATD de la cloisite et de la bentonite

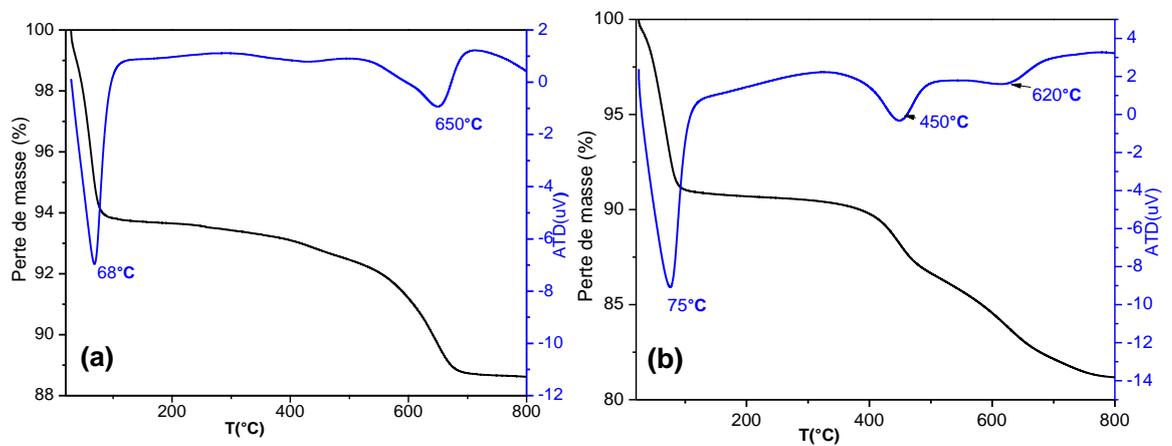


Figure C. 4 : Courbes ATG et ATD de la cloisite (a) et de la bentonite (b)

C. 4. Courbes d'étalonnage et l'absorbance maximale des différents polluants anioniques

1. Rouge congo

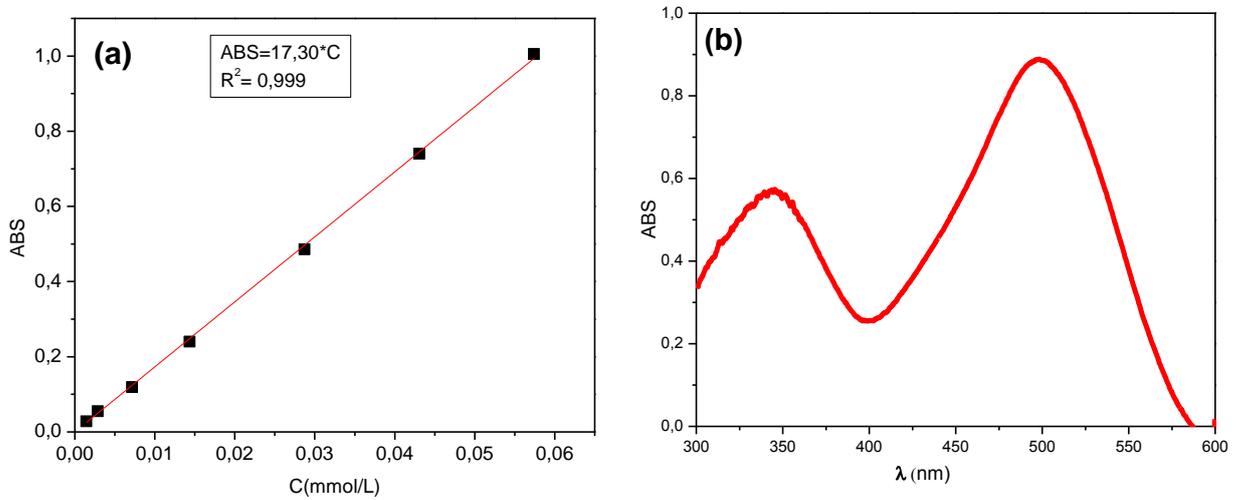


Figure C. 5 : Courbe d'étalonnage du RC (a) et spectre UV-Visible d'une solution aqueuse de RC (0,057mmol/L) (b)

2. L'herbicide 2, 4-D

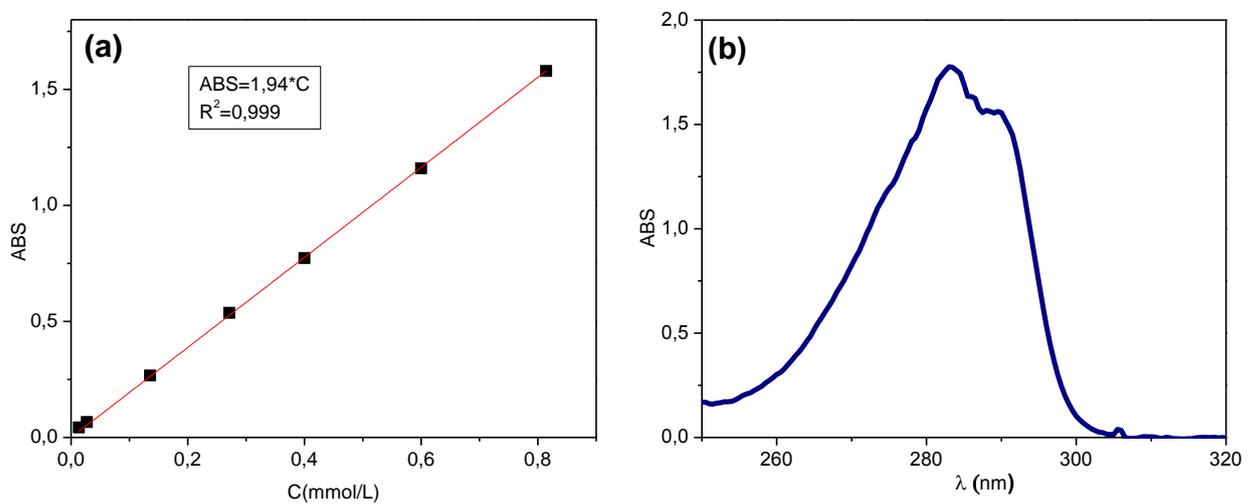


Figure C. 6 : Courbe d'étalonnage du 2,4-D (a), et spectre UV-Visible d'une solution aqueuse de 2,4-D (1mmol/L) (b).

3. L'anion CrO_4^{2-}

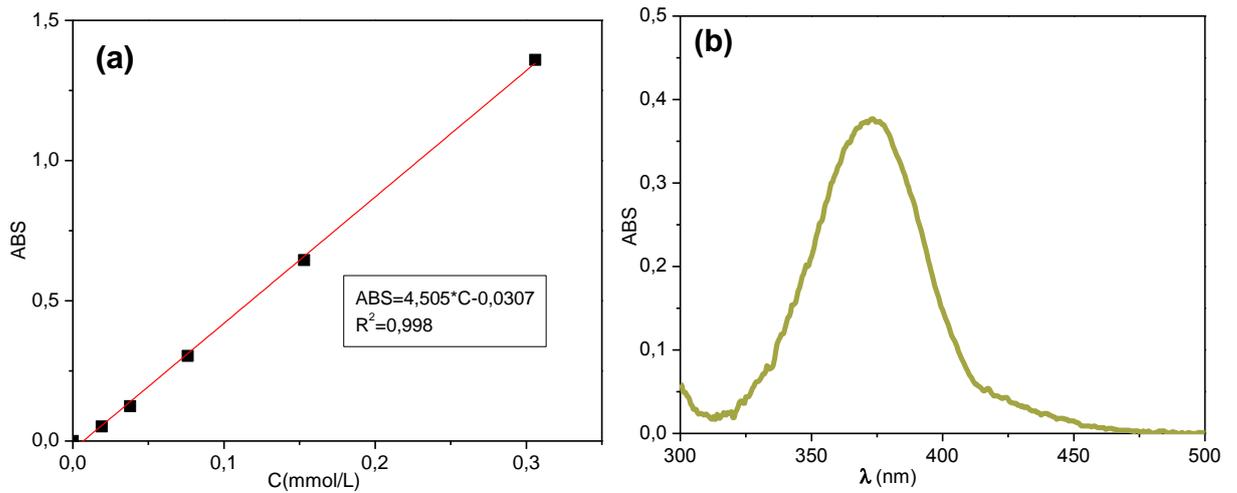


Figure C. 7 : Courbe d'étalonnage du CrO_4^{2-} (a), et spectre UV-Visible d'une solution aqueuse de CrO_4^{2-} (0,051 mmol/L) (b).

C. 5. Fraction molaire des espèces des chromates et d'acide phosphorique

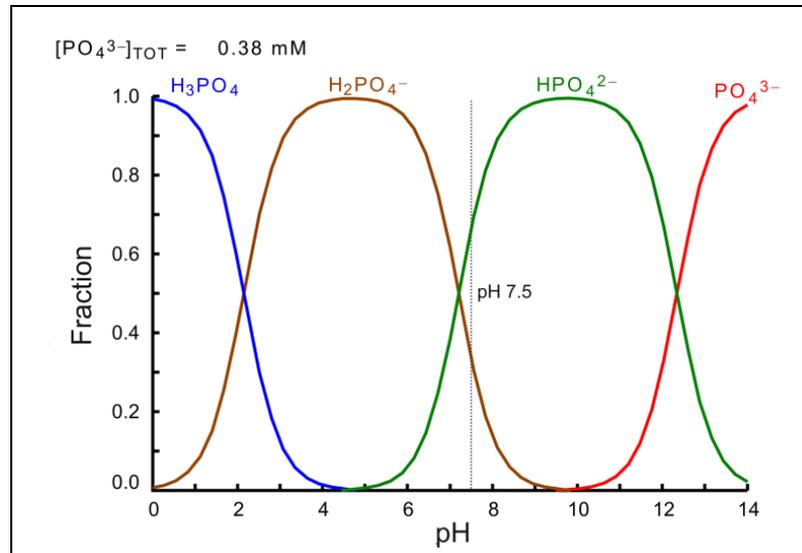


Figure C. 8 : Fraction molaire des espèces d'acide phosphorique en fonction du pH pour une concentration totale de 0,38 mM, déterminée à partir du logiciel MEDUSA pour les diagrammes d'équilibre chimique. La ligne pointillée indique la fraction de chaque espèce à pH 7,5

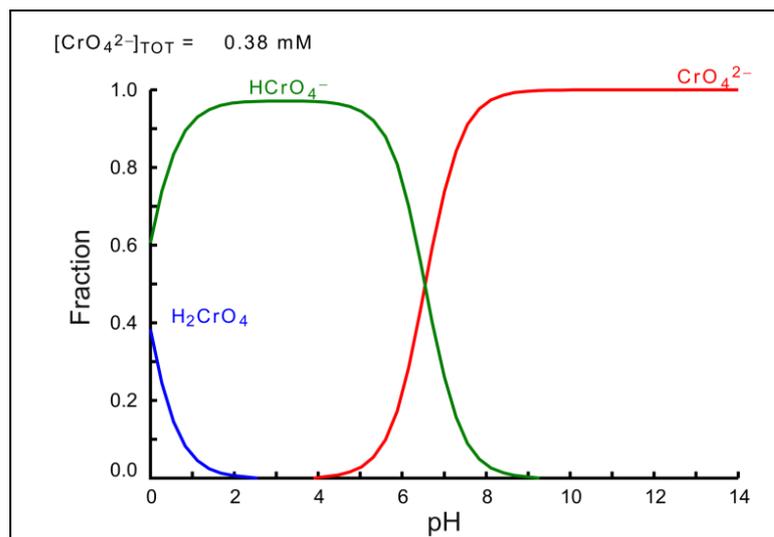


Figure C. 9 : Fraction molaire des espèces de chrome (VI) en fonction du pH pour une concentration totale de 0,38 mM, déterminée à partir du logiciel MEDUSA pour les diagrammes d'équilibre chimique.

APPENDICE D

COMMUNICATIONS LIEES A L'ETUDE

1. Articles publiés :

- Y. Koriche, M. Darder, P. Aranda, S. Semsari, and E. Ruiz-Hitzky, « Removal of Congo Red from Aqueous Solutions by Cationic-Starch/Clay Bionanocomposites », *Macla*, 16, (2012), 112-113.
- Y. Koriche, M. Darder, P. Aranda, S. Semsari, and E. Ruiz-Hitzky, « Efficient and Ecological Removal of Anionic Pollutants by Cationic Starch-Clay Bionanocomposites », *Science of Advanced Materials*, 5, (2013), 994-1005.
- Y. Koriche, M. Darder, P. Aranda, S. Semsari, and E. Ruiz-Hitzky, « Bionanocomposites based on layered silicates and cationic starch as eco-friendly adsorbents for hexavalent chromium removal », *Dalton Transactions*, DOI: 10.1039/c4dt00330f, (2014).

2. Communications:

- Y. Koriche, M. Darder, P. Aranda, S. Semsari, and E. Ruiz-Hitzky, « Bionanocomposites Based on Cellulose Derivatives and Smectites », *Jornada Científica de la Sociedad Española de Arcillas*, 14 Novembre 2011, Madrid , Espagne.
- Y. Koriche, M. Darder, P. Aranda, S. Semsari, and E. Ruiz-Hitzky « Removal of Congo Red from Aqueous Solutions by Cationic-Starch/Clay Bionanocomposites », *Congreso SEM-SEA*, 27-30 Juin, 2012, Bilbao, Espagne.

REFERENCES

1. F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly, "Handbook of clay science. Developments in clay science", Elsevier, Oxford, (2006).
2. E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, M. Darder, G. Rytwo, "Hybrid materials based on clays for environmental and biomedical applications", *Materials Chemistry*, 20, (2010), 9306–9321.
3. E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, M. Darder, M. Ogawa, "Hybrid and biohybrid silicate based materials: molecular vs. block-assembling bottom-up processes", *Chemical Society Reviews*, 40, (2011), 801- 828.
4. M. Darder, P. Aranda, and E. Ruiz-Hitzky, "Bionanocomposites: A New Concept of Ecological, Bioinspired, and Functional Hybrid Materials", *Advanced Materials*, 19, (2007), 1309-1319.
5. E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, M. Darder, "Bionanocomposites", in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons, Hoboken, NJ, (2008), pp. 1-28.
6. E. Ruiz-Hitzky, M. Darder, and P. Aranda, "in Annual Review of Nanoresearch", Edited G. Cao, Q. Zhang, and C. J. Brinker, World Scientific Publishing, Singapore, (2010), Vol. 3, pp 149-189.
7. L. Avérous, E. Pollet, Editors, "Environmental Silicate Nano-biocomposites", Springer-Verlag, (London), (2012).
8. F. Delval, G. Crini, S. Bertini, C. Filiatre, G. Torri , "Preparation, characterization and sorption properties of crosslinked starch-based exchangers", *Carbohydrate Polymers*, 60, (2005), 67–75.
9. L. Guo, S. F. Zhang, B. Z. Ju, J. Z. Yang, "Study on adsorption of Cu (II) by water in soluble starch phosphate carbamate", *Carbohydrate Polymers*, 63, (2006), 487–492.
10. M. I. Khalil, M. G. Abdel-Halim, "Preparation of anionic starch containing carboxyl groups and its utilization as chelating agent", *Starch*, 53, (2001), 35–41.

11. G. R. Xie, X. Q. Shang, R. F. Liu, J. Hu, S. F. Liao, "Synthesis and characterization of a novel amino modified starch and its adsorption properties for Cd(II) ions from aqueous solution", *Carbohydrate Polymers*, 84, (2011), 430–438.
12. G. X. Xing, S. F. Zhang, B. Z. Ju, J. Z. Yang, Study on adsorption behavior of crosslinked cationic starch maleate for chromium (VI) ", *Carbohydrate Polymers*, 66, (2006), 246–251.
13. G. Lagaly, "Introduction: From clay mineral–polymer interactions to clay mineral–polymer nanocomposites", *Applied Clay Science*, 15, (1999), 1–9.
14. F. Chivrac, E. Pollet, M. Schmutz, L. Averous, "New approach to elaborate exfoliated starch-based nanobiocomposites", *Biomacromolecules*, 9, (2008), 896–900.
15. F. Chivrac, E. Pollet, M. Schmutz, L. Averous, "Starch nano-biocomposites based on needle-like sepiolite clays", *Carbohydrate Polymers*, 80, (2010), 145–153.
16. E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda and M. Serratos, "Handbook of Layered Materials", Edited S.M. Auerbach, K.A. Carrado and P.K. Dutta, Marcel Dekker, New York, (2004), Chap. 3, pp. 91-154.
17. A.K. Meena, K. Kadirvelu, G.K. Mishra, C. Rajagopal, P.N. Nagar, "Adsorptive removal of heavy metals from aqueous solution by treated sawdust (*Acacia arabica*) ", *Hazardous Materials*, 150, (2008), 604–611.
18. E. Ruiz-Hitzky, A. Van Meerbeek, "Clay Mineral and Organoclay–Polymer Nanocomposites", *Handbook of Clay Science* Edited by F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly, *Developments in Clay Science*, Vol. 1, Chapter 10.3, (2006).
19. E. Ruiz-Hitzky, " Génie cristalline dans les solides organo-minéraux ", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 161, (1988), 433–452
20. E. Ruiz-Hitzky, "Functionalizing inorganic solids: towards organic-inorganic nanostructured materials for intelligent and bio-inspired systems", *The Chemical Records*, 3, (2003), 88–100.
21. P. Gómez-Romero, C. Sánchez, "Functional Hybrid Materials", Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2004).

22. P. Gómez-Romero, M. Lira-Cantú in Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, N.J. (2002) Vol. 13, p. 523.
23. E. Ruiz-Hitzky, M. Darder, P. Aranda, "Functional biopolymer nanocomposites based on layered solids", *Materials Chemistry*, 15, (2005), 3650-3662.
24. H. A. Lowenstam, "Minerals Formed by Organisms" *Science*, 211, 4487, (1981), 1126-1131.
25. L. Addadi, S. Weiner, "Interactions between acidic proteins and crystals: stereochemical requirements in biomineralization", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 82, (12), (1985), 4110-4114.
26. L. Addadi, S. Weiner, "Interactions between acidic macromolecules and structured crystal surfaces - Stereochemistry and biomineralization", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 134, (1986), 305-322.
27. S. Mann, "Biomineralization - A new branch in bioinorganic chemistry" *Chemie in Unserer Zeit*, 20, (3), (1986), 69 -76.
28. S. Mann, "On the nature of boundary organized biomineralization (BOB)", *Inorganic Biochemistry*, 28, (1986), 363-371.
29. S. Mann, J. P. Hannington, R. J. P. Williams, "Phospholipid vesicles as a model system for biomineralization", *Nature* 324 (6097), (1986), 565 - 567.
30. H. A. Lowenstam, S. Weiner, "On biomineralization", New York, Oxford University Press, (1989).
31. R. B. Franckel, S. Mann, Biomineralization. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. King, R. B. Chichester, John Wiley & Sons. 1: (1994), 269-279.
32. A. W. Xu, Y. R. Ma, H. Colfen, "Biomimetic mineralization", *Materials Chemistry*, 17, (2007), 415-449.
33. P. Fratzl, H. S. Gupta, E. P. Paschalis, P. Roschger, "Structure and mechanical quality of the collagen-mineral nano-composite in bone." *Materials Chemistry* 14, (2004), 2115-2123.
34. J.-Y. Rho, L. Kuhn-Spearing, P. Zioupos, "Mechanical properties and the hierarchical structure of bone." *Medical Engineering & Physics* 20, (1998), 92-102.

35. J. W. C. Dunlop, P. Fratzl, "Biological Composites", *Annual Review of Materials Research*, 40, (2010), 1-24.
36. R. Z. Wang, Z. Suo, A. G. Evans, N. Yao, I. A. Aksay, "Deformation mechanisms in nacre", *Materials Research*, 16(9), (2001), 2485-2493.
37. B. H. Ji, H. J. Gao, "Mechanical properties of nanostructure of biological materials", *the Mechanics and Physics of Solids*, 52, (2004), 1963-1990.
38. X. D. Li, W. C. Chang, Y. J. Chao, R. Z. Wang, M. Chang, "Nanoscale structural and mechanical characterization of a natural nanocomposite material: The shell of red abalone." *Nano Letters* 4, (2004), 613-617.
39. B. Bensaude-Vincent, H. Arribart, Y. Bouligand, C. Sanchez, "Chemists and the school of nature." *New Journal of Chemistry*, 26(1), (2002), 1-5.
40. C. Sanchez, H. Arribart, M. Guille, "Biomimeticism and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and systems", *Nature Materials*, 4, (2005), 277-288.
41. M. F. Brigatti, E. Galan, B. K. G. Theng, "Structures and mineralogy of clay minerals", In Bergaya, F., Theng, B. K. G., and Lagaly, G., editors, *Handbook of Clay Science*, chapter 2. Elsevier Science Ltd.: Amsterdam (2006).
42. T. Szabo, R. Mitea, H. Leeman, G. S. Premachandra, C. T. Johnston, M. Szekeres, I. D'ek'any, R. A. Schoonheydt, "Adsorption of protamine and papain proteins on saponite". *Clay Minerals*, 56, (2008), 494-504.
43. R.L. Parfitt, D.J. Greenland, "The adsorption of poly(ethylene glycols) on clay minerals". *Clay Minerals*, 8, (1970), 305-315.
44. R.L. Parfitt, D.J. Greenland, "Adsorption of water by montmorillonite-poly(ethylene glycol) adsorption products". *Clay Minerals*, 8, (1970), 317-323.
45. R. Levy, C.W. Francis, "Interlayer adsorption of polyvinyl pyrrolidone on montmorillonite", *Colloid and Interface Science*, 50, (1975), 442-450.
46. E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, "Polymer-salt intercalation complexes in layer silicates", *Advanced Materials*, 2, (1990), 545-547.
47. P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, "Poly (ethylene oxide)-silicate intercalation materials", *Chemistry of Materials*, 4, (1992), 1395-1403.

48. P. Aranda, Y. Mosqueda, E. Perez-Cappe, E. Ruiz-Hitzky, "Electrical characterization of PEO-clay nanocomposites prepared by microwave irradiation", *Polymer Science B*, 41, (2003), 3249–3263.
49. M. Darder, M. Colilla, E. Ruiz-Hitzky, "Biopolymer-clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite", *Chemistry of Materials*, 15, (2003), 3774–3780.
50. M. Darder, M. Colilla, E. Ruiz-Hitzky, "Chitosan-clay nanocomposites: application as electrochemical sensors", *Applied Clay Science*, 28, (2005), 199–208.
51. P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, "New polyelectrolyte materials based on smectite polyoxyethylene intercalation compounds", *Acta Polymerica*, 45, (1994), 59–67.
52. E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, E. Perez-Cappe, A. Villanueva, Y. Mosqueda Laffita, "Habilidad como conductor ionico del sistema montmorillonita/PEO", *Revista Cubana de Quimica*, 12, (2000), 58–63.
53. R. A. Vaia, S. Vasudevan, W. Krawiec, L.G Scanlon, E.P. Giannelis, "New polymer electrolyte nanocomposites: melt intercalation of poly(ethylene oxide) in mica-type silicates", *Advanced Materials*, 7, (1995), 154–156.
54. E.P. Giannelis, "Polymer layered silicate nanocomposites", *Advanced Materials* 8, (1996), 29–35.
55. A. Blumstein, " Etude des polymérisations en couche adsorbée ", *Bulletin de la Société Chimique de France*, (1961), 899–906.
56. M.G. Kanatzidis, L.M. Tonge, T.J. Marks, H.O. Marcy, C.R. Kannewurf, "In situ intercalative polymerization of pyrrole in FeOCl. A new class of layered, conducting polymer-inorganic hybrid materials", *American Chemical Society*, 109, (1986), 3797–3799.
57. P. Cloos, A. Moreale, C. Braers, C. Badot, "Adsorption and oxidation of aniline and p-chloroaniline by montmorillonite", *Clay Minerals*, 14, (1979), 307–321.

58. A. Moreale, P. Cloos, C. Badot, "Differential behaviour of Fe(III)- and Cu(II)-montmorillonite with aniline: I. suspensions with constant solid:liquid ratio", *Clay Minerals*, 20, (1985), 29–37.
59. S. Letaïef, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, "Influence of iron in the formation of conductive polypyrrole-clay nanocomposites", *Applied Clay Science*, 28, (2005), 183–198.
60. B. K. G. Theng, "The chemistry of clay-organic reactions", Wiley, New York, (1974).
61. P. Aranda, J. M. Serratos, E. Ruiz-Hitzky, "Clay-Organic Interactions. Handbook of Layered Materials", P. K. Dutta, S. M. Auerbach, K. A. Carrado, New York, CRC Press, (2004).
62. J. E. Gieseking, "The mechanism of cation exchange in the montmorillonite-beidellite-nontronite type of clay minerals", *Soil Science*, 47, (1939), 1-13.
63. S. B. Hendricks, "Base exchange of the clay mineral montmorillonite for organic cations and its dependence upon adsorption due to Van Der Waals forces", *Journal of Physical Chemistry*, 45, (1941), 65-81.
64. D. M. C. MacEwan, "Halloysite-organic complexes", *Nature*, 157, (1946), 159-160.
65. W. F. Bradley, "Molecular associations between montmorillonite and some polyfunctional organic liquids", *Journal of the American Chemical Society*, 67, (1945), 975-981.
66. O. Talibudeen, "Intralemellar adsorption of protein monolayers on pure montmorillonoid clays", *Nature*, 166, (1950), 236-236.
67. O. Talibudeen, "Complex formation between montmorillonoid clays and amino-acids and proteins", *Transactions of the Faraday Society*, 51, (1955), 582-590.
68. B. K. G. Theng, "Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes", New York, Elsevier, (1979).
69. J. W. Jordan, "Organophilic Bentonites. I. Swelling in Organic Liquids", *Physical and Colloid Chemistry*, 53, (1949), 294-306.

70. T. R. Jones, "The properties and uses of clays which swell in organic solvents", *Clay Minerals*, 18, (1983), 399-410.
71. E. Ruiz-Hitzky, "Conducting polymers intercalated in layered solids", *Advanced Materials*, 5, (1993), 334-340.
72. A. Blumstein, "Polymerization of adsorbed monolayers. I. Preparation of the clay-polymer complex", *Polymer Science Part A: General Papers*, 3, (1965), 2653-2664.
73. Y. Fukushima, A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, O. Kamigaito, "Swelling behaviour of montmorillonite by poly-6-amide", *Clay Minerals*, 23, (1988), 27-34.
74. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, "Mechanical properties of Nylon 6-clay hybrid", *Materials Research*, 8, (1993), 1185-1189.
75. A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, "Synthesis of Nylon 6-clay hybrid", *Materials Research*, (1993), 1179-1184.
76. M. Darder, M. Lopez-Blanco, P. Aranda, A. J. Aznar, J. Bravo, E. Ruiz-Hitzky, "Microfibrous chitosan-sepiolite nanocomposites", *Chemistry of Materials*, 18, (2006), 1602-1610.
77. F. M. Fernandes, A. I. Ruiz, M. Darder, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, "Gelatin-clay bio-nanocomposites: structural and functional properties as advanced materials", *Nanoscience and Nanotechnology*, 9, (2009), 221-229.
78. R. Perez-Castells, A. Alvarez, J. Gavilanes, M. A. Lizarbe, A. Martinez Del Pozo, N. Olmo, J. Santaren, "Adsorption of collagen by sepiolite", *Proceedings of the International Clay Conference, Denver, The Clay Minerals Society*, (1985).
79. E. Ruiz-Hitzky, M. Darder, P. Aranda, M. A. M. del Burgo, G. del Real, "Bionanocomposites as New Carriers for Influenza Vaccines", *Advanced Materials*, 21, (2009), 4167-4171.
80. S. Sinha Ray, M. Bousmina, "Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world", *Progress in Materials Science*, 50, (2005), 962-1079.

81. R. Zhang, P. X. Ma, "Porous poly(L-lactic acid)/apatite composites created by biomimetic process", *Biomedical Materials Research*, 45, (1999), 285-293.
82. A. Merkoci, "Carbon nanotubes in analytical sciences", *Microchimica Acta* 152, (2006), 157-174.
83. C. B. Jacobs, M. J. Peairs, B. J. Venton, "Review: Carbon nanotube based electrochemical sensors for biomolecules", *Analytica Chimica Acta*, 662, (2010), 105-127.
84. M. Zheng, A. Jagota, E. D. Semke, B. A. Diner, R. S. McLean, S. R. Lustig, R. E. Richardson, N. G. Tassi, "DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes.", *Nature Materials*, 2, (2003), 338-342.
85. R. A. MacDonald, B. F. Laurenzi, G. Viswanathan, P. M. Ajayan, J. P. Stegemann, "Collagen-carbon nanotube composite materials as scaffolds in tissue engineering", *Biomedical Materials Research Part A* 74A, (2005), 489-496.
86. J. H. Choy, S. J. Choi, J. M. Oh, T. Park, "Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications", *Applied Clay Science*, 36, (2007), 122-132.
87. S. F. Wang, L. Shen, Y. J. Tong, L. Chen, I. Y. Phang, P. Q. Lim and T. X. Liu, "Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization", *Polymer Degradation and Stability*, 90, (2005), 123-131.
88. J. K. Pandey, A. P. Kumar, M. Misra, A. K. Mohanty, L. T. Drzal and R. P. Singh, "Recent Advances in Biodegradable Nanocomposites", *Nanoscience and Nanotechnology*, 5, (2005), 497-525.
89. R. A. Gross, B. Kalra, "Biodegradable polymers for the environment", *Science*, 297, (2002), 803-807.
90. Y. Ikada, H. Tsuji, "Biodegradable polyesters for medical and ecological applications", *Macromolecular Rapid Communications* , 21, (2000), 117-132.
91. R. Chandra and R. Rustgi, "Biodegradable Polymers", *Progress in Polymer Science* , 23, (1998), 1273-1335.
92. S. Dumitriu, M. Dekker, "Polymeric Biomaterials", New York, (2002).

- 93.R. N. Tharanathan, "Biodegradable films and composite coatings: past, present and future", *Trends in Food Science & Technology*, 14, (2003), 71-78.
- 94.V. Siracusa, P. Rocculi, S. Romani, M. Dalla Rosa, "Biodegradable polymers for food packaging: a review", *Trends in Food Science & Technology*, 19, (2008), 634-643.
- 95.M. Gáspár, Zs. Benkó, G. Dogossy, K. Réczey and T. Czigány, Reducing water absorption in compostable starch-based plastics, *Polymer. Degradation and Stability*, 90, (2005), 563-569.
- 96.I. Olabarrieta, "Strategies to improve the aging, barrier and mechanical properties of chitosan, whey and wheat gluten protein films", (2005). disponible sur le site (<http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:7916/FULLTEXT01>).
- 97.A. Dufresne, "Polysaccharide nano crystal reinforced nanocomposites", *Canadian Journal of Chemistry*, 86, (2008), 484-494.
- 98.M. Mondragon, K. Arroyo and J. Romero-García, "Biocomposites of thermoplastic starch with surfactant", *Carbohydrate Polymers*, 74, (2008), 201-208.
99. X. Cao, Y. Chen, P. R. Chang, M. Stumborg, M. A. Huneault, "Green composites reinforced with hemp nanocrystals in plasticized starch", *Applied Polymer Science*, 109, (2008), 3804-3810.
100. H. M. Park, M. Misra, L. T. Drzal, A. K. Mohanty, "Green Nanocomposites from Cellulose Acetate Bioplastic and Clay: Effect of Eco-Friendly Triethyl Citrate Plasticizer", *Biomacromolecules*, 5, (2004), 2281-2288.
101. J. K. Pandey, R. P. Singh, "Green Nanocomposites from Renewable Resources: Effect of Plasticizer on the Structure and Material Properties of Clay-filled Starch", *Starch/Stärke*, 57, (2005), 8-15.
102. A. C. Wibowo, M. Misra, H.-M. Park, L. T. Drzal, R. Schalek, A. K. Mohanty, "Biodegradable nanocomposites from cellulose acetate: Mechanical, morphological, and thermal properties", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37, (2006), 1428-1433.

103. M. Avella, J. J. De Viegler, M. A. Errico, S. Fischer, P. Vacca and M. G. Volpe, "Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications", *Food Chemistry*, 93, (2005), 467-474.
104. S. Kalambur and S. S. H. Rizvi, "Biodegradable and functionally superior starch–polyester nanocomposites from reactive extrusion", *Applied Polymer Science*, 96, (2005), 1072–1082.
105. H. M. Park, A. K. Mohanty, L. T. Drzal, E. Lee, D. F. Mielewski, M. Misra, "Effect of Sequential Mixing and Compounding Conditions on Cellulose Acetate/Layered Silicate Nanocomposites", *Polymers and the Environment*, 14, (2006), 27-35.
106. H.-M. Wilhelm, M.-R. Sierakowski, G. P., Souza and F. Wypych, "The influence of layered compounds on the properties of starch/layered compound composites", *Polymer International*, 52, (2003), 1035-1044.
107. H.-M. Wilhelm, M.-R. Sierakowski, G. P., Souza and F. Wypych, "Starch films reinforced with mineral clay", *Carbohydrate. Polymers*, 52, (2003), 101-110.
108. B. Chen, J.R.G. Evans, "Thermoplastic starch–clay nanocomposites and their characteristics", *Carbohydrate Polymers*, 61, (2005), 455-463.
109. H. M. Park, X. Li, C. Z. Jin, C.Y. Park, W. J. Cho and C. S. Ha, "Preparation and Properties of Biodegradable Thermoplastic Starch/Clay Hybrids", *Macromolecular Materials and Engineering* , 287, (2002), 553-558.
110. H. M. Park, W. K. Lee, C. Y. Park, W. J. Cho and C. S. Ha, "Environmentally friendly polymer hybrids Part I: Mechanical, thermal, and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites", *Materials Science*, 38, (2003), 909-915
111. Y. Xu, J. Zhou and M. A. Hanna, "Melt-Intercalated Starch Acetate Nanocomposite Foams as Affected by Type of Organoclay", *Cereal Chemistry*, 82, (2005), 105-110.
112. N. Lilichenko, R. D. Maksimov, J. Zicans, R. Merij Meri and E. Plume, "A biodegradable polymer nanocomposite: Mechanical and barrier properties", *Mechanic of Composite Materials*, 44, (2008), 45-56.

113. Y. Xu, X. Ren and M. A. Hanna, "Chitosan/clay nanocomposite film preparation and characterization", *Applied Polymers Science*, 99, (2006), 1684-1691.
114. J. W. Rhim, S.-I. Hong, H.-M. Park, P. K. W. Ng, "Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, (2006), 5814-5822.
115. J. U. Otaigbe, D.O. Adams, "Bioabsorbable soy protein plastic composites: Effect of polyphosphate fillers on water absorption and mechanical properties", *Environmental Polymer Degradation*, 5, (1997), 199-208.
116. J. W. Rhim, J. H. Lee, H. S. Kwak, "Mechanical and water barrier properties of soy protein and clay mineral composite films", *Food Science and Biotechnology*, 14, (2005), 112–116.
117. K. Dean, L. Yu, "Biodegradable Polymers for Industrial Application" edited R. Smith, CRC Press, Boca Raton FL, USA, (2005), p. 289.
118. P. Chen, L. Zhang, "Interaction and Properties of Highly Exfoliated Soy Protein/Montmorillonite Nanocomposites", *Biomacromolecules*, 7, (2006), 1700-1706.
119. J. Yu, G. Cui, M. Wei, J. Huang, "Facile exfoliation of rectorite nanoplatelets in soy protein matrix and reinforced bionanocomposites thereof", *Applied Polymers Science*, 104, (2007), 3367-3377.
120. H. Zheng, F. Ai, M. Wei, J. Huang, P. R. Chang, "Thermoplastic Soy Protein Nanocomposites Reinforced by Carbon Nanotubes", *Macromolecular Materials and Engineering*, 292, (2007), 780-788.
121. F. Ai, H. Zheng, M. Wei, J. Huang, "Soy protein plastics reinforced and toughened by SiO₂ nanoparticles", *Applied Polymers Science*, 105, (2007), 1597-1604.
122. A. Veis, "The Macromolecular Chemistry of Gelatin", Academic Press, New York, (1964).
123. O. Talibudeen, "Interlamellar Adsorption of Protein Monolayers on Pure Montmorillonoid Clays", *Nature*, 166, (1950), 236.

124. O. Talibudeen, "Complex formation between montmorillonoid clays and amino-acids and proteins", Transactions of the Faraday Society, 51, (1955), 582-590.
125. J. P. Zheng, P. Li, Y. L. Ma and K. D. Yao, "Gelatin/montmorillonite hybrid nanocomposite. I. Preparation and properties", Applied Polymer Science, 86, (2002), 1189-1194.
126. Y.Q. Rao, "Gelatin–clay nanocomposites of improved properties", Polymer, 48, (2007), 5369-5375.
127. J. F. Martucci, A. Vázquez, R. A. Ruseckaite, "Nanocomposites based on gelatin and montmorillonite", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 89, (2007), 117-122.
128. S. W. Xu, J.P. Zheng, L.Tong and K. D. Yao, "Interaction of functional groups of gelatin and montmorillonite in nanocomposite", Applied Polymer Science, 101, (2006), 1556-1561.
129. V. Thomas, D. R. Dean and Y. K. Vohra, "Nanostructured Biomaterials for Regenerative Medicine", Current Nanoscience, 2, (2006), 155 -177.
130. C. Liu, Z. Xia and J. T. Czernuszka, "Design and Development of Three-Dimensional Scaffolds for Tissue Engineering", Chemical Engineering Research and Design, 85, (2007), 1051-1064.
131. M. S. Widmer and A. G. Mikos "In Frontiers in tissue engineering" edited C. W. Patrick Jr., A. G. Mikos and L. V. McIntire, Elsevier Science Ltd, Oxford, (1998), Ch. II.5, p. 107.
132. K. S. Katti, D. R. Katti and R. Dash, "Synthesis and characterization of a novel chitosan/montmorillonite/hydroxyapatite nanocomposite for bone tissue engineering", Biomedical Materials, 3, (2008), 034122.
133. D. Depan, B. Kumar and R. P. Singh, "Preparation and characterization of novel hybrid of chitosan-g-PDMS and sodium montmorillonite", Biomedical Materials Research: B-Applied Biomaterials, 84B, (2008), 184-190.
134. T. Ito, T. Sugafuji, M. Maruyama, Y. Ohwa and T. Takahashi, "Skin penetration by indomethacin is enhanced by use of an indomethacin/smectite complex", Supramolecular Chemistry, 1, (2001), 217-219.

135. F. H. Lin, Y. H. Lee, C. H. Jian, J. M. Wong, M. J. Shieh and C. Y. Wang, "A study of purified montmorillonite intercalated with 5-fluorouracil as drug carrier", *Biomaterials*, 23, (2002), 1981-1987.
136. X. Wang, Y. Du, J. Luo, "Biopolymer/montmorillonite nanocomposite: preparation, drug-controlled release property and cytotoxicity", *Nanotechnology*, 19, (2008), art. 065707.
137. A. D. McLaren, G. H. Peterson, "Montmorillonite as a Caliper for the Size of Protein Molecules", *Nature*, 192, (1961), 960-961.
138. A. J. Patil, E. Muthusamy, S. Mann, "Fabrication of functional protein–organoclay lamellar nanocomposites by biomolecule-induced assembly of exfoliated aminopropyl-functionalized magnesium phyllosilicates", *Materials Chemistry*, 15, (2005), 3838-3843.
139. M. Darder, M. López-Blanco, P. Aranda, F. Leroux, E. Ruiz-Hitzky, "Bio-Nanocomposites Based on Layered Double Hydroxides", *Chemistry of Materials*, 17, (2005), 1969-1977.
140. M. Darder and E. Ruiz-Hitzky, "Caramel–clay nanocomposites", *Materials Chemistry*, 15, (2005), 3913-3918.
141. P. Aranda, M. Darder, R. Fernández-Saavedra, M. López-Blanco and E. Ruiz-Hitzky, "Relevance of polymer and biopolymer–clay nanocomposites in electrochemical and electroanalytical applications", *Thin Solid Films* 495, (2006), 104-112.
142. A. Gómez-Avilés, M. Darder, P. Aranda and E. Ruiz-Hitzky, "Functionalized Carbon–Silicates from Caramel–Sepiolite Nanocomposites", *Angewandte Chemie International Edition*, 46, (2007), 923-925.
143. R. Fernández-Saavedra, M. Darder, A. Gómez-Avilés, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, "Polymer-Clay Nanocomposites as Precursors of Nanostructured Carbon Materials for Electrochemical Devices: Templating Effect of Clays", *Nanoscience and Nanotechnology*, 8, (2008), 1741-1750.
144. S. D. Bhat, T. M. Aminabhavi, "Novel sodium alginate–Na⁺MMT hybrid composite membranes for pervaporation dehydration of isopropanol, 1, 4-dioxane and tetrahydrofuran", *Separation and Purification Technology*, 51, (2006), 85-94.

145. R. H. S. Robertson, "in Fuller's Earth: A History", Volturna Press, Hythe, Kent, UK, 1986, ch. 1–8, 1–83.
146. S. M. Koh, J. B. Dixon, "Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene", *Applied Clay Science*, 18, (2001), 111–122.
147. M. Borisover, E. R. Graber, F. Bercovich, Z. Gerstel, "Suitability of dye–clay complexes for removal of non-ionic organic compounds from aqueous solutions", *Chemosphere*, 44, (2001), 1033–1040.
148. G. Rytwo, Y. Kohavi, I. Botnick, Y. Gonen, "Use of CV- and TPP-montmorillonite for the removal of priority pollutants from water", *Applied Clay Science*, 36, (2007), 182–190.
149. G. W. Beall, "The use of organo-clays in water treatment", *Applied Clay Science*, 24, (2003), 11–20.
150. M. Y. Chang, R. S. Juang, "Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay", *Colloid and Interface Science*, 278, (2004), 18–25.
151. Y. H. Shen, "Phenol sorption by organoclays having different charge characteristics", *Colloids and Surfaces A*, 232, (2004), 143–149.
152. S. Xu, S. A. Boyd, "Cation Exchange Chemistry of Hexadecyltrimethylammonium in a Subsoil Containing Vermiculite", *Soil Science Society of America Journal*, 58, (1994), 1382–1391.
153. C. T. Johnston, in *CMS Workshop Lectures, Organic Pollutants in the Environment*, ed. B. Sahwney, The Clay Mineral Society, Boulder CO, 1996, vol. 8, pp. 1–44.
154. JH. An, S. Dultz, "Adsorption of tannic acid on chitosan-montmorillonite as a function of pH and surface charge properties", *Applied Clay Science*, 36, (2007), 256–264.
155. L. Wang, A. Q. Wang, "Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/ montmorillonite nanocomposite", *Hazardous Materials*, 147, (2007), 979–985.
156. H. Gecol, P. Miakatsindila, E. Ergican, SR. Hiibel, "Biopolymer coated clay particles for the adsorption of tungsten from water", *Desalination*, 197, (2006), 165–178.

157. An JH, S Dultz, "Adsorption of Cr(VI) and As(V) on chitosan-montmorillonite: selectivity and pH dependence", *Clay Minerals*, 56, (2008), 549–557
158. 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", *Hazardous Materials*, 209–210, (2012), 67– 76.
159. WSW. Ngah, NFM. Ariff, M. Hanafiah, "Preparation, characterization, and environmental application of crosslinked chitosan-coated bentonite for tartrazine adsorption from aqueous solutions", *Water Air Soil Pollut*, 206, (2010), 225–236.
160. AC. Zhang, LS. Sun, J. Xiang, S. Hu, P. Fu, S. Su, YB. Zhou, "Removal of elemental mercury from coal combustion flue gas by bentonite–chitosan and their modifier", *Fuel Chemistry and Technology*, 37, (2009), 489–495.
161. G. Xing, S. Liu, Q. Xu., Q. Liu: Preparation and adsorption behavior for brilliant blue X-BR of the cost-effective cationic starch intercalated clay composite matrix. *Carbohydr. Polym.*, 87, (2012), 1447– 1452.
162. G. D.Piana, F. LaFuma, R. Audebert, Flocculation and adsorption properties of cationic polyelectrolytes toward Namontmorillonite dilute suspensions. *J. Colloid Interface Sci.* 119, (1987), 474–480.
163. C. Breen, J.O. Rawson, B.E. Mann, Adsorption of polycations on clays: an in situ study using ^{13}C s solution-phase NMR. *J. Mater. Chem.* 6, (1996), 253–260
164. Q. Y. Yue , Q. Li, B.Y. Gao, A.J. Yuan, Y. Wang, Formation and characteristics of cationic-polymer/bentonite complexes as adsorbents for dyes, *Applied Clay Science*, 35, (2007) 268–275.
165. V. Rocher, J. M. Siaugue, V. Cabuil, A. Bee, "Removal of organic dyes by magnetic alginate beads", *Water Research*, 42, (2008), 1290-1298.
166. H. Khalaf, O. Bouras, V. Perrichon, "Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite", *Micropous Materials*, 8, (1997), 141-150.

167. O. Bouras, J.C. Bollinger, M. Baudu, H. Khalaf, "Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays", *Applied Clay Science*, 37, (2007), 240-250.
168. J. Bendoraitiene, R. Kavaliauskaite, R. Klimaviciute, A. Zemaitaiti, "Peculiarities of Starch Cationization with Glycidyltrimethylammonium Chloride", *Starch/Stärke*, 58, (2006), 623-631.
169. M. Zhang., B.Z. Ju , S.F. Zhang, W. Ma, J.Z. Yang, "Synthesis of cationic hydrolyzed starch with high DS by dry process and use in salt-free dyeing", *Carbohydrate Polymers*, 69, (2007), 123–129.

170. P. Wang, X. Wu, X. Dong-hua, X. Kun, T. Ying, D. Xi-bing, L. Wen-bo, "Preparation and characterization of cationic corn starch with a high degree of substitution in dioxane–THF–water media", *Carbohydrates Research*, 344, (2009), 851–855.
171. C. Breen, "The characterization and use of polycation-exchanged bentonites", *Applied Clay Science*, 15, (1999), 187-219.
172. H. H. Willard, J. L. L Merritt, J. A. Dean, J. F. A. Settle, "Instrumental Methods of Analysis", Wadsworth Publishing Company: Belmont, 7 edition, (1988).
173. R. J. Pugh, and L. Bergström, "Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing", volume 51 of surfactant science series. Marcel Dekker, Inc, New York, 1 edition, (1994).
174. W. J. J. Weber, "Adsorption theory, concepts and models in adsorption technology: a step by step approach to process evaluation and application", New York, Marcel Dekker, (1985).
175. S. Lagergren, "About the theorie of so-called adsorption of soluble substances *Kunglia Svenska Vetenskapsakademiens*", *Handlingar*, 24, (1898), 1–39.
176. Y. S. Ho, G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes", *Process Biochemistry*, 34, (1999), 451-465.
177. S. J. Allen, G. Mckay, K. Y. H. Khandar, "Equilibrium adsorption of basic dyes into lignite", *Chemical Technology and Biotechnology*, 45, (1989), 291-303.

178. R. Rutkaite, J. Bendoraitiene, R. Klimaviciute, A. Zemaitaitis, "Cationic starch nanoparticles based on polyelectrolyte complexes, *International Journal of Biological Macromolecules*", 50, (2012), 687– 693
179. J.M. Fang, P.A. Fowler, J. Tomkinson, C.A.S. Hill, "The preparation and characterization of a series of chemically modified potato starch", *Carbohydrate Polymers*, 47,(2002), 245–252.
180. Qing xia Gong, Li-Qun Wang , Kehua Tu, "In situ polymerization of starch with lactic acid in aqueous solution and the microstructure characterization", *Carbohydrate Polymers*, 64, (2006), 501–509.
181. C. H. Giles, T. H. MacEwan, S.N Nakhwa, D. Smith, "Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids", *Chemical Society*, (1960), 3973-3993.
182. R. Miller, V.B. Fainerman, H. Mohwald, "Adsorption Behavior of Oxyethylated Surfactants at the Air/Water Interface", *Colloid and Interface Science*, 247, (2002), 193-199.
183. J. Madejova, "FTIR techniques in clay mineral studies", *Vibrational Spectroscopy*, 31, (2003), 1–10.
184. S. Tunc, O. Duman, "The effect of different molecular weight of poly(ethylene glycol) on the electrokinetic and rheological properties of Na-bentonite suspensions", *Colloids and Surfaces A*, 317, (2008), 93–99.
185. Q.X. Zhang, Z. Z. Yu, X. L. Xie, K. Naito, Y. Kagawa, "Preparation and crystalline morphology of biodegradable starch/clay nanocomposites", *Polymer* ,48, (2007), 7193-7200.
186. X. Ma, P. R. Chang, J. Yang. J. Yu, "Preparation and properties of glycerol plasticized-pea starch/zinc oxide-starch bionanocomposites", *Carbohydrate Polymers*, 75, (2009), 472–478.
187. F. A. Aouada, H.C. Luiz Mattoso, E. Longo, "New strategies in the preparation of exfoliated thermoplastic starch–montmorillonite nanocomposites", *Industrial Crops and Products*, 34, (2011), 1502– 1508.
188. H. Namazi, M. Mosadegh , A. Dadkhah, "New intercalated layer silicate nanocomposites based on synthesized starch-g-PCL prepared via

- solution intercalation and in situ polymerization methods: As a comparative study", *Carbohydrate Polymers*, 75, (2009), 665–669.
189. A. Li, J. Zhang, A. Wang, "Utilization of starch and clay for the preparation of superabsorbent composite", *Bioresource Technology*, 98, (2007), 327–332.
190. F. J. O. Gomes da Costa, R. R. de Almeida, L. G. Lacerda, M. A. da Silva Carvalho-Filho, G. Bannach, E. Schnitzler, "Thermoanalytical Study of Native Cassava Starch and Treated with Hydrogen Peroxide", *Alimentos e Nutrição Araraquara*, 22, (2011), 7-15.
191. S. C. W. Bicudo¹, I. M. Demiate¹, G. Bannach¹, L. G. Lacerda², M. A. S. Carvalho Filho, M. Ionashiro, E. Schnitzler, "Thermoanalytical study and characterization of native starches of Paraná pine seeds (*Araucaria angustifolia*, Bert O. Ktze) and European chestnut seeds (*Castanea sativa*, Mill)", *ECLITICA QUIMICA*, 34, (2009), 7-12.
192. B. E. Waymack, J. L. Belote, V. L. Baliga, M. R. Hajaligol, "Effects of metal salts on char oxidation in pectins/uronic acids and other acid derivative carbohydrates", *Fuel*, 83, (2004), 1505–1518
193. R. Green-Kelly, "Irreversible dehydration in montmorillonite I", *Clay Mineral Bulletin*, 52, (1952), 221-227.
194. Y. Wang, W. Xie, "Synthesis of cationic starch with a high degree of substitution in an ionic liquid", *Carbohydrate Polymers*, 80, (2010), 1172-1177.
195. M. Kosmulski, P. Dahlsten, "High ionic strength electrokinetics of clay minerals", *Colloids and Surfaces A*, 291, (2006), 212–218.
196. R. Goh, Y. K. Leong, B. Lehane, "Bentonite slurries—zeta potential, yield stress, adsorbed additive and time-dependent behavior", *Rheological Acta*, 50, (2011), 29–38.
197. K.R. Ramakrishna, T. Viraraghavan, "Use of slag for dye removal", *Waste Manage*, 17, (1997), 483–488.
198. D. Georgiou, P. Melidis, A. Aivasidis, "Use of a microbial sensor: inhibition effect of azo-reactive dyes on activated sludge", *Bioprocess and Biosystem Engineering*, 25, (2002), 79–83.
199. Y.M. Slokar, A. Majcen-Le Marechal, "Methods of discoloration of textile waste waters", *Dyes Pigments*, 37, (1998), 335–356.

200. D. Fabbri, A. Crime, M. Davezza, C. Medana, C. Baiocchi, A. Bianco Prevot, E. Pramauro, "Surfactant-assisted removal of swep residues from soil and photocatalytic treatment of the washing wastes", *Applied Catalysis B*, 92, (2009), 318.
201. Y. F. Chao, P. C. Chen, S. L. Wang, " Adsorption of 2,4-D on Mg/Al-NO₃ layered double hydroxides with varying layer charge density" *Applied Clay Science*, 40, (2008), 193–200.
202. S. U. Khan, "Pesticides in the soil environment", Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, The Netherlands, 240 pp, (1980).
203. S. Loyaux-Lawniczak, P. Lecompte, J.-J. Ehrardt, "Behavior of hexavalent chromium in a polluted groundwater: Redox processes and immobilization in soils", *Environmental Science & Technology*, 35, (2001), 1350-1357.
204. N. Sankararamakrishan, A. Dixit, L. Iyengar, S. Rashmi, "Removal of hexavalent chromium using a novel cross linked xanthated chitosan", *Bioresource Technology*, 47, (2006), 2377–2382.
205. D.D.C. Sharma, C.F. Forster, "The treatment of chromium wastewaters using the sorptive potential of leaf mould", *Bioresource Technology*, 49, (1994), 31-40.
206. N. R. Bishnoi, M. Bajaj, N. Sharma, A. Gupta, "Adsorption of Cr (VI) on Activated Rice Husk Carbon and Activated Alumina", *Bioresource Technology*, 91, (2004), 305-307.
207. J.J. Zachara, C.E. Cowan, R.L. Schmidt, "Chromate Adsorption by Kaolinite", *Clay Minerals*, 36, (1988), 317-326.
208. J. Pradhan, S.N. Das, R. Thakur, "Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Using Activated Red Mud", *Colloid and Interface Science*, 217, (1999), 137-141.
209. J.P. Chen, X. Wang, "Removing copper, zinc, and lead ion by granular activated carbon in pretreated fixed-bed columns", *Separation and Purification Technology*, 19, (2000), 157–167.
210. M. Bhaumik, A. Maity, V. V. Srinivasu, M. S. Onyango, "Enhanced removal of Cr(VI) from aqueous solution using polypyrrole/Fe₃O₄ magnetic nanocomposite", *Hazardous Materials* 190, (2011), 381–390

211. E. Alvarez-Ayuso, A. Garcia-Sanchez, X. Querol, "Adsorption of Cr(VI) from synthetic solutions and electroplating wastewaters on amorphous aluminium oxide", *Hazardous Materials*, 142, (2007), 191–196.
212. V. Goshu, Y.V. Tsarev, V. V. Kastrov, "Kinetics of chromium (VI) adsorption from model solutions on iron oxide", *Russian Journal of Applied Chemistry*, 82, (2009), 801–804.
213. K-H. Goh, T-T. Lim, Z. Dong, "Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review", *Water Research*, (2008) 1343 – 1368
214. R. Chand, K. Narimura, H. Kawakita, K. Ohto, T. Watari, K. Inoue, "Grape waste as a biosorbent for removing Cr(VI) from aqueous solution", *Hazardous Materials*, 163, (2009), 245–250.
215. H. Li, Z. Li, T. Liu, X. Xiao, Z. Peng, L. Deng, "A novel technology for biosorption and recovery hexavalent chromium in wastewater by bio-functional magnetic beads", *Bioresource Technology*, 99, (2008), 6271–6279.
216. B. Sandhya, A. K. Tonni, "Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan", *Chemosphere*, 54, (2004), 951–967.
217. K. Selvi, S. Pattabhi, K. Kadirvelu, "Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon", *Bioresource Technology*, 80, (2001), 87–89.
218. C. Yao , Y. Xu , Y. Kong , W. Liu , W. Wang , Z. Wang , Y. Wang , J. Ji, "Polypyrrole/palygorskite nanocomposite: A new chromate collector", *Applied Clay Science*, 67–68, (2012), 32–35.
219. V. Vimonses, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, "Enhancing removal efficiency of anionic dye by combination and calcination of clay materials and calcium hydroxide", *Hazardous Materials*, 171, (2009), 941–947.
220. Y. Koriche, M. Darder, P. Aranda, S. Semsari, and E. Ruiz-Hitzky, "Efficient and Ecological Removal of Anionic Pollutants by Cationic Starch-Clay Bionanocomposites", *Science of Advanced Materials*, 5, (2013), 994-1005.
221. I. Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum", *American Chemical Society*, 40, (1918), 1361–1403.

222. H.M.F. Freundlich, "Uber die adsorption in losungen", *Physical Chemistry*, 57, (1906), 385–470.
223. S. Schiewer, B. Volesky, "Ionic Strength and Electrostatic Effects in Biosorption and Protons", *Environmental Science and Technology*, 31, (1997), 1863- 1871.
224. M. Temkin, V. Pyzhev, "Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts", *Acta Physicochimica Urss*, 12, (1940), 327-356.
225. Y. S. Ho, G. McKay, "Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat", *Chemical Engineering*, 70, (1998), 115-124.
226. L. Lami, B. Casal, L. Cuadra, J. Merino, A. Alvarez, E. Ruiz-Hitzky, "Synthesis of 2,4-D ester herbicides. New routes using inorganic solid supports", *Green Chemistry*, 1, (1999), 199-204.
227. J.M. Salman, V.O. Njoku, and B.H. Hameed, "Batch and fixed-bed adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon", *Chemical Engineering*, 174, (2011), 33-40.
228. Z. Aksu, and E. Kabasakal, "Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon", *Separation and Purification Technology*, 35, (2004), 223-240.
229. P. Chingombe, B. Saha, R.J. Wakeman, "Effect of surface modification of an engineered activated carbon on the sorption of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid and benazolin from water", *Colloid and Interface Science*, 297, (2006), 434-442.
230. Y. Xi, M. Mallavarapu and R. Naidu, "Adsorption of the herbicide 2,4-D on organo-palygorskite", *Applied Clay Science*, 49, (2010), 255-261.
231. J. Li, Y. Li, and J. Lu, "Adsorption of herbicides 2,4-D and acetochlor on inorganic–organic bentonites", *Applied Clay Science*, 46, (2009), 314-318.
232. M.C. Hermosín and J. Cornejo, "Removing 2,4-D from water by organo-clays", *Chemosphere*, 24, (1992), 1493-1503.
233. A. G. Yavuz , E. Dincturk-Atalay, A. Uygun, F. Gode, E. Aslan, "A comparison study of adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions onto alkyl-substituted polyaniline/chitosan composites", *Desalination*, 279, (2011), 325–331.

234. M. M. Hoffmann, J. G. Darab, J. L. Fulton, "An Infrared and X-ray Absorption Study of the Equilibria and Structures of Chromate, Bichromate, and Dichromate in Ambient Aqueous Solutions", *Physical Chemistry A*, 105, (2001), 1772-1782.
235. F. A. Miller, C. H. Wilkins, "Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions", *Analytical Chemistry*, (1952), 1252-1294.
236. R. Aravindhan, B. Madhan, J. Raghava Rao, B. Unni Nair, T. Ramasami, "Bioaccumulation of Chromium from Tannery Wastewater: An Approach for Chrome Recovery and Reuse", *Environmental Science & Technology*, 38, (2004), 300-306.
237. N. Rajesh, A.S. Krishna Kumar, S. Kalidhasan, V. Rajesh, "Trialkylamine Impregnated Macroporous Polymeric Sorbent for the Effective Removal of Chromium from Industrial Wastewater", *Chemical and Engineering Data*, 56, (2011), 2295-2304.
238. S. Wang, Z.H. Zhu, "Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution", *J. Hazardous Materials*, B136, (2006), 946–952.
239. V. Vimonoses, S. Lei, B. Jin, C. H. W. Chow, C. P. Saint, "Adsorption of congo red by three Australian Kaolins", *Applied Clay Science*, 43, (2009) 465-472.
240. L. Lian, L. P. Guo, C. J. Guo, "Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite", *Hazardous Materials*, 161, (2009), 126–131.
241. S. Chatterjee, S. Chatterjee, B.P. Chatterjee, A.K. Guha, "Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: binding mechanism, equilibrium and kinetics", *Colloids and Surfaces A*, 299, (2007) 146–152.
242. G. M. Lüle, M. Ü. Atalay, "Adsorption of 2,4 Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) onto Organo-zeolite", *Proceedings of XIII th International Mineral Processing Symposium*, 1, (2012), s.799-806.
243. S. Bakhtiary, M. Shirvani, H. Shariatmadari, "Adsorption-desorption behavior of 2,4-D on NCP-modified bentonite and zeolite: implications for slow-release herbicide formulations", *Chemosphere*, 90, (2013), 699–705

244. L. Khezami, R. Capart, "Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: kinetic and equilibrium studies", *Hazardous Materials*, 123, (2005), 223–231.
245. R.L. Goswamee, P. Sengupta, K. G. Bhattacharyya, D. K. Dutta, "Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxides", *Applied Clay Science*, 13, (1998), 21–34.
246. Y. Koriche, M. Darder, P. Aranda, S. Semsari, and E. Ruiz-Hitzky, "Bionanocomposites based on layered silicates and cationic starch as eco-friendly adsorbents for hexavalent chromium removal", *Dalton Transactions*, DOI: 10.1039/c4dt00330f, (2014).