

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie des polymères

Intitulé du mémoire

**Dopage de la Montmorillonite par le Chitosane
Application sur l'Adsorption du Pentachlorophénol**

Présenté par :

AZZAZ Hadjira

ZAIDI Maroua Nacéra

Encadré par :

CHANANE Kamal USDB

Année universitaire 2019/2020

REMERCIEMENT

Avant tout nous remercions Dieu, le Tout-Puissant, qui nous a donné la force, le courage et la patience pour poursuivre nos études et réaliser ce mémoire.

De prime abord, on tient à exprimer notre profonde reconnaissance et nos vifs remerciements à Monsieur CHANANE Kamel, qui nous a fait l'honneur d'encadrer ce travail avec une grande disponibilité. Sa confiance, ses encouragements, son support et la passion de son travail ont été très stimulants. Merci milles fois pour le temps que vous nous avez consacré.

On remercie vivement les membres de jury d'avoir accepté de juger ce travail. A notre Président de jury de nous avoir honorer par sa présidence de jury de ce travail.

On tient aussi très sincèrement à remercier tous nos professeurs de la faculté de Technologie de l'Université de BLIDA1 qui ont façonné notre connaissance année en année ; sans eux, on n'aurait pas eu les ressources intellectuelles nécessaires pour mener ce travail de grande envergure.

A tous ceux qui ne se sentent pas nommément cités en leur disant merci !

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

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

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

A mon frère Mohamed et sa femme ;

A mes sœurs Aziza, Seloua, Aicha, Sabrina ;

A mon fiancée Othmane et ma moitié Ahlem ;

Mon cher binôme Maroua pour tout ce qu'elle fait pour la réussite de ce travail

Je saisis l'occasion de cet humble rapport pour exprimer mon profond amour à tous mes collègues de notre

promo 2019/2020

HADJIRA

Dédicaces

*Avant tout, je dois remercier Dieu qui m'a donné l'envie et la force pour
mener à terme ce travail*

Je dédie ce travail :

*A toute ma famille, à mon cher papa KHALED que j'adore et qui m'a
toujours soutenue, qui fait son possible à ce que je fasse quelque chose de bon
de ma vie, à ma chère maman AMEL qui veille*

*Toujours sur moi, je ne vous remercierais jamais assez pour votre soutien et
amour, j'espère que vos serez toujours fiers de moi.*

A ma sœur RYM

A ma petite seure ISRAA

A mes grands parents

A Mon cher binôme HADJIRA

A touts ma famille et tous ceux qui m'aiment et que j'aime

A mes chers amis : YASMINE , MADINA ,et toute leur famille.

A toute la promotion polymères 2019/2020

MAROUA

Résumé

Les réserves de bentonite en Algérie dont ceux de la région Ouest comptent parmi les plus importantes dans le monde. Dans cette étude, la montmorillonite de Maghnia sert de précurseur pour la préparation d'une matrice argileuse avec le Chitosane pour l'adsorption du Pentachlorophenol. L'analyse infrarouge a été utilisée pour identifier le composite préparé. Ce dernier est employé comme adsorbant du pentachlorophenol ; un pesticide dans le but d'étudier l'effet du Chitosane sur la matrice Montmorillonite. Nous avons varié pour cette étude, le pH, la concentration initiale et le temps d'équilibre de l'adsorption. L'analyse infrarouge a montré que le chitosane s'est bien fixé sur les particules de montmorillonite. En effet, les bandes caractéristiques du chitosane sont visibles sur le spectre du système montmorillonite sodique-chitosane. Les isothermes d'adsorption à différents pH 3, 5, 7 et 11 ont montré que la cinétique d'adsorption est d'ordre 2 avec une capacité d'adsorption maximale de 300 mg/g. L'isotherme de Freundlich-Langmuir combinée semble répondre le plus à notre système. Un plan d'expérience est établi pour déterminer les meilleures conditions d'adsorption.

Les mots clés : Montmorillonite, adsorption, Chitosane ,. Pentachlorophenol

ملخص

احتياطيات البنتونيت في الجزائر، بما في ذلك تلك الموجودة في المنطقة الغربية، هي من بين أهم احتياطيات العالم. مادة مونت موريلونيت المتوفرة في منطقة مغنية استعملت مع مبلر طبيعي الكيتوزون لتحضير مركب للأمتزاز خماسي كلور الفينول. تمت تحليل المركب باستعمال طيف الأشعة تحت الحمراء لاثبات وجود المركبين معا.

استخدم هذا المركب لامتزاز ملوث خماسي كلور الفينول والذي يستعمل كمضاد للحشرات من أجل دراسة تأثير وجود جزيئات الكيتوزان على امتصاص خماسي كلور الفينول. تمت دراسة سرعة الامتزاز، ودرجة الحموضة، الوقت و التركيز الاولي لملوث. تميز المونت موريلونيت المنقى والكيتوزان متحصل عليه، أظهر أن الكيتوزان يرتبط جيداً بجزيئات المونت موريلونيت. بيانات امتصاص على متساويات الحرارة تم إجراؤها على قيم مختلفة من درجة الحموضة 3, 5, 7 و 11 أظهرت أن سرعة الامتصاص حركيته من الدرجة الثانية و أن تعتبر بيانات الامتزاز مناسبة لبيانات Freundlich-Langmuir مشترك. يظهر المركب المعدل الجديد أداء امتصاص سريع للغاية مع قدرة امتصاص قصوى تبلغ 300 مغ/غ. استعملت في هذه الدراسة مخططات التجارب لتحصيل أحسن ظروف الامتزاز في هذه الحالة.

الكلمات المفتاحية: مونت موريلونيت، الامتزاز، الكيتوزان، خماسي كلور الفينول.

Abstract

Algeria's bentonite reserves, including those in the West region, are among the largest in the world. In this study, Montmorillonite from Maghnia served as a precursor for the preparation of a clay matrix with Chitosan for the adsorption of Pentachlorophenol. Infrared analysis was used to identify the prepared composite. The latter is used as an adsorbent for pentachlorophenol; a pesticide in order to study the effect of Chitosan on the Montmorillonite matrix. We varied for this study the pH, the initial concentration and the adsorption equilibrium time. Infrared analysis showed that the chitosan attached well to the montmorillonite particles. Indeed, the characteristic bands of chitosan are visible on the spectra of the sodium montmorillonite-chitosan system. The adsorption isotherms at different pH 3, 5, 7 and 11 showed that the adsorption kinetics are of order 2 with a maximum adsorption capacity around 300 mg / g. The combined Freundlich-Langmuir isotherm seems to respond the most to our system. An experimental design is established to determine the best absorption conditions.

Key words: Montmorillonite, adsorption, Chitosan, Pentachlorophenol..

TABLE DE MATIERE

Liste des tableaux.....	i
Liste des figures.....	ii
Liste des abréviations.....	iii
Introduction général.....	1

CHAPITRE I : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Les argiles.....	3
I.1.1 Introduction.....	3
I.1.2 Origine des argiles.....	3
I.1.3 Propriétés physico- chimiques des argiles.....	3
I.2 La Bentonite.....	4
I.2.1 Historique de la Bentonite.....	4
I.2.2 Origine de la bentonite.....	5
I.2.3 Structure et composition de bentonite de Maghnia.....	5
I.2.4 Utilisation de la bentonite.....	6
I.2.5 Caractéristiques des montmorillonites.....	7
I.3 Les Polymères.....	8
I.3.1 Chitine et Chitosane.....	8
I.3.2 Source de la chitine et chitosane.....	8
I.3.3 Production de chitine et chitosane.....	9
I.3.4 Structure de la chitine.....	9
I.3.5 Chitosane.....	10
I.3.5.1 Structure de chitosane.....	10
I.3.5.2 Préparation du chitosane.....	11
I.3.5.3 Propriétés physico-chimiques de chitosane.....	11
I.3.5.4 Propriétés de biocompatibilité du chitosane.....	13
I.3.6 Principales applications du chitosane.....	14
I.4 Pentachlorophenol.....	15
I.4.1 Généralités sur le Pentachlorophénol PCP.....	15
I.4.2 Principales utilisations du PCP.....	16
I.4.3 Propriétés physiques du PCP.....	16
I.4.4 Propriétés chimiques du PCP.....	17
I.4.5 Récipients de stockage.....	18

I.4.6 Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle	18
I.4.7 Méthodes de détection et de détermination dans l'air	18
I.4.8 Risque technologique de stockage et d'utilisation	18

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

II.1. Introduction.....	20
II.2. Préparation de nano composite Montmorillonite-Chitosan	20
II.2.1. Préparation de la solution Montmorillonite.....	20
II.2.2. Préparation de la solution Chitosan	20
II.2.3. Dopage de solution Montmorillonite par le Chitosan	21
II.3. Etude de la cinétique d'adsorption	22
II.3.1. Produits utilisées	22
II.3.2. Matériels utilisés	22
II.3.3. Préparation des solutions de la courbe d'étalonnage pour analyse UV	23
II.3.4. Préparation de pastille KBr pour analyse IR	23
II.4. Théorie sur la cinétique d'adsorption	23
II.4.1. Mécanisme d'adsorption	23
II.4.2. Modèles de cinétique d'adsorption	24
II.5. Isothermes d'adsorption.....	26
II.5.1. Classification des isothermes d'adsorption	27
II.5.2. Modèles isothermes d'adsorption	29
II.5.3. Représentations graphiques des modèles d'adsorption.....	30
II.5.4. Modélisation de l'adsorption	31
II.6. Modélisation par les plans d'expériences	32
II.6.1. Notions générales	32
II.6.2. Surface de réponse	34
II.6.3. Résolution matricielle d'un plan d'expérience	34

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Caractérisation du nano-composite	37
III.1.1. Aspect et texture des poudres	37
III.1.2. Analyse Infrarouge	37

III.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption :	40
III.2.1. Cinétique d'adsorption :	40
III.2.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption :	41
III.3. Modélisation des isothermes d'adsorption :	42
III.3.1. Les isothermes d'adsorption :	42
III.3.2. Modélisation des isothermes d'adsorption :	44
III.4. Modélisation par les plans d'expérience.....	47
Conclusion générale.....	49

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Composition chimique de la bentonite de Maghnia.....	5
Tableau I.2. Liste de quelques des solvants de la chitine et chitosane.....	12
Tableau I.3. Différentes applications du chitosane	14
Tableau I.4. Propriétés physiques du PCP.....	17
Tableau II.1. Formes Linéaire des équations cinétiques de l'adsorption.....	26
Tableau II.2. Formes Linéaires des isothermes d'adsorption.....	32
Tableau II.3. Tableau des résultats expérimentaux.....	35
Tableau III.1. Principale bandes de spectre Chitosane.....	39
Tableau III.2. Résultats de la modélisation de la cinétique d'adsorption.....	41
Tableau III.3. Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption.....	44
Tableau III.4. Domaines expérimental pour le plan d'expérience.....	47

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Domaines industriels d'utilisation des bentonites.....	6
Figure I.2. Structure de la chitine, adaptée par Hirano 1996.....	10
Figure I.3. Structure de Chitosane.....	11
Figure II.1. La solution Montmorillonite 1%.....	21
Figure II.2. Solution Chetosan dans l'acide acétique 0,1%.....	21
Figure II.3. Montage expérimental du dopage de la Montmorillonite par le Chitosan.....	21
Figure II.4. Echantillons d'étude cinétique.....	22
Figure II.5. Solution Mont-PCP.....	22
Figure II.6. Classification des isothermes d'Adsorption/Désorption.....	27
Figure II.7. Représentation de l'isotherme de Freundlich ($K_F=5$) pour différents n.....	31
Figure II.8. Représentation de l'isotherme de Langmuir ($q_m=10$) pour différents K_L	31
Figure II.9. Représentation en coordonnées centrées réduites d'une variable.....	33
Figure II.10. Représentation d'un domaine expérimentateur à 2 facteurs.....	34
Figure II.11. Représentation d'une surface de réponse pour un plan à 2 facteurs	35
Figure III.1. Spectre IR de la Montmorillonite.....	38
Figure III.2. Spectre IR du Chitosane.....	39
Figure III.3. Spectre IR de composite Chitosane-Montmorillonite.....	40
Figure III.4 : Spectre UV-Visible du Pentachlorophénol en solution aqueuse.....	41
Figure III.5 : Cinétique de l'adsorption du PCP sur Mont modifiée.....	42
Figure III.6 : Isothermes d'adsorption du PCP sur Mont purifiée.....	44
Figure III.7 : Isotherme d'adsorption du PCP sur Mont.....	45
Figure III.8 : Isotherme d'adsorption du PCP sur Mont modifiée.....	45
Figure III.9 : Surface de réponse du domaine proposé.....	47
Figure III.10 : Contour de la surface de réponse.....	48

LISTE DES ABREVIATIONS

ACC	Arséniate de cuivre chromaté
Al	Aluminium
Al ₂ O ₃	Alumine
As	Arsenic
BET	Brunauer, Emmett et Teller
Ca	calcium r
CaO	Oxyde de Calcium
CEC	Capacité d'échange cationique
CH ₃	Méthyl
CO	Monoxyde de carbone
Cs	Chitosane.
DA	Degré d'acétylation
DD	Degré de désacétylation
DL50	La dose létale médiane .
EPA	Environmental Protection Agency
EQC	Critère de qualité environnementale
Fe	Fer
Fe ₂ O ₃	Oxyde Ferrique
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
H ₂ O	Eau
KBr	Potassium Bromide
K ₂ O	Oxyde de potassium.
KOH	Hydroxyde de potassium .
Mg	Magnésium.
MgO	Oxyde de Magnésium
MM	Masse molaire
Mmt	Montmorillonite
Na	Sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
Na ₂ O	Oxyde de sodium.
NaPCP	Pentachlorophénate de sodium.
NH ₃	Ammoniac.
OH	Hydroxide.pentachlorophénol
O ₂	Oxygene.
PCP	Pentachlorophénol
PEHD,PP,PE	. Polyéthylène haute densité , Polypropylène , Polyéthylène.
PF	Fluor de Phosphore
PH	Potentiel d'hydrogène
PKa	.Chromatographie en phase liquide à haute performance
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique Amberlite
Si ₄	Tetrasilicide
Si ₄ O ₁₀	Oxyde de Tetrasilicate
SiO ₂	Dioxyde de silicium
UV	Ultraviolet Potassium Bromide
VLEP	Valeur limite d'exposition professionnelle
XAD7	Amberlite
Zn	zinc



Introduction générale

Introduction générale

La problématique de l'environnement fait désormais partie intégrante des stratégies de développement durable conçues et mises en œuvre dans chaque pays au niveau national et internationale. Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique. Plusieurs techniques ont été employées pour le traitement des effluents industriels. L'adsorption en fait partie des techniques les plus utilisées pour cette élimination.

Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. Cela limite son utilisation, notamment dans les pays en voie de développement. Les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels, moins coûteux et moins contraignants tel que les argiles et le Chitosane. Ce dernier est le bio-polymère le plus attractif économiquement dans le traitement des eaux usées, grâce à ses propriétés intrinsèques, son abondance, ainsi que ses propriétés biodégradables et biodésorbables. Ces deux propriétés sont primordiales à l'heure où la protection de l'environnement est une priorité majeure.

Cependant, afin de rendre le Chitosane capable de rivaliser avec les polymères traditionnellement utilisés comme le polyéthylène ou le polypropylène, il est encore nécessaire d'améliorer certaines de ces qualités à savoir ; sa stabilité thermique, ses propriétés mécaniques et ses propriétés barrières, ect....

Dans ce sens, plusieurs études ont été menées et ont abouti essentiellement à l'association du Chitosane avec différentes argiles ; donnant ainsi naissance à de nouveaux biomatériaux connus sous le nom d'argiles pontées.

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

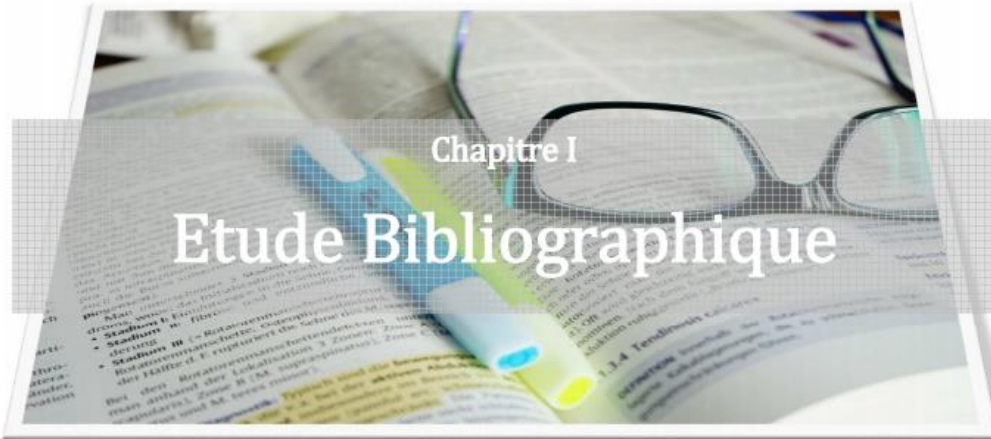
C'est dans ce contexte que se situe le présent travail, dont le but est de mettre au point une phase Chitosane / Argile tout en optimisant les paramètres pouvant influencer l'intercalation du polymère entre les feuillets de l'argile étudiée. L'argile en question est la Montmorillonite sodique de pureté de laboratoire, elle est utilisée directement dans la préparation du matériau composite.

Le travail est composé de trois chapitres ; le premier chapitre est une synthèse bibliographique sur les argiles en générale, les argiles pontées et les différentes méthodes utilisées pour leur obtention. On parlera aussi dans ce chapitre, de la bentonite, de ses propriétés et de son utilisation. La Chitine, est aussi abordée dans ce chapitre pour montrer les différentes méthodes de transformation de celle-ci en Chitosane ainsi que les caractéristiques et les différents domaines d'utilisation de ce dernier. Dans ce chapitre on abordera aussi un des polluants les plus utilisé dans la préservation du bois et dans l'agriculture ; il s'agit du Pentachlorophénol. Cette molécule a été largement utilisée depuis les années 50 dans la lutte contre les parasites dans les plantes.

Dans le deuxième chapitre, il sera présenté le matériel et les réactifs employés, les différents protocoles expérimentaux suivis et les différentes méthodes d'analyses utilisées.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à l'interprétation des résultats expérimentaux concernant la mise au point de la phase Chitosane / Mont-Na et l'étude de la cinétique et des isothermes d'adsorption en utilisant les modèles de Freundlich et Langmuir seules et combinés ainsi que la méthode des plans d'expérience.

Et enfin, nous terminons le travail par une conclusion générale résumant l'ensemble de nos résultats expérimentaux et nos résultats de modélisations mathématiques.



Chapitre I

Etude Bibliographique

Chapitre I

RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Les argiles

I.1.1 Introduction

Le terme « Argile » désigne à la fois une formation rocheuse avec sa matière première qui en résulte et aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres [1].

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

I.1.2 Origine des argiles

La formation des argiles est inscrite dans le cycle géologique de notre planète qui est composée essentiellement de roches silicatées. Les argiles sont issues de l'altération des granites, gneiss et laves océaniques ou continentales sous l'action des intempéries. Ces dernières sont transportées dans les bassins sédimentaires où elles se déposent, avec ou sans transformation. Si les sédiments s'enfouissent vers les zones profondes où la pression et la température sont élevées, les argiles se recristallisent en illites et chlorites par diagenèse puis en mica, feldspath et silicates de profondeur. C'est la complexité de l'histoire géologique des phyllo-silicates qui en fait la grande diversité de leurs compositions chimiques, minéralogiques, morphologies et de leurs caractéristiques physico-chimiques. Cette diversité est aussi la source de leurs multiples applications [3].

I.1.3 Propriétés physico- chimiques des argiles

Les roches argileuses ont les propriétés physiques suivantes :

- Elles sont fragiles, elles cassent et se raient facilement.
- Elles sont colorées, leur couleur varie selon les minéraux dont elles sont constituées.

- Elles sont transformables, on peut les cuire pour obtenir des céramiques.
- Elles sont miscibles à l'eau, elles ne se dissolvent pas mais gonflent pour former une pâte.

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

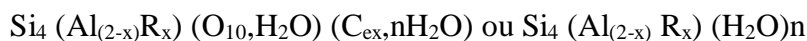
Les argiles à structure en feuillets ont un pouvoir adsorbant élevé ce qui ne les dispense pas dans certains cas d'un pouvoir absorbant efficace. Elles ont un intérêt important pour traiter les problèmes intestinaux. Grâce à ce pouvoir d'adsorption, elles désintoxiquent en captant les virus, les bactéries et les pesticides et autres molécules indésirables [4].

I.2 La Bentonite

I.2.1 Historique de la Bentonite

La Bentonite fût découverte, en 1888 à Fort Benton, région de Roche-Greek dans le Wyoming au Etats unis d'Amérique. Le nom de Bentonite lui fût donné par Knghit qui a publié avant une étude très complète. Son principal constituant est la montmorillonite, minérale dont le nom fût proposé en 1847 par Domour et Salvetat . La bentonite est un minerai friable à grains fins contenant comme minéral prédominant, la montmorillonite à plus de 82%, associée à d'autres minéraux argileux comme la Kaolinite, l'illite, le chlorite, en présence d'impuretés sous forme de quartz et de carbone [5].

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



Avec : - $\text{R}_x = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ni}$ - C_{ex} (Cations échangeables) = Ca, Na, Mg.

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface comme l'affinité pour l'eau, ou la capacité d'adsorption de composés électropositifs. Les caractéristiques physico-chimiques, le pouvoir clarifiant des bentonites d'origines diverses ont fait l'objet de nombreuses études [6].

I.2.2 Origine de la bentonite

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constituées principalement de montmorillonite ; l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). La bentonite est une dénomination de la montmorillonite [3].

I.2.3 Structure et composition de bentonite de Maghnia

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie où à l'ouest algérien. On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes[6].

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

Tableau I.1. Composition chimique de la bentonite de Maghnia [7].

Composant	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	MnO_2	As	PF
%	69,4	14,7	1,2	0,3	1,1	0,5	0,8	0,2	0,05	11,75

Avant sa commercialisation, la bentonite de Maghnia est traitée avec l'acide Chlorhydrique. Après 24 heures de contact entre l'argile et l'acide, la bentonite est lavée avec de l'eau distillé jusqu'à l'obtention d'un pH neutre, filtrée ensuite séchée à 105°C pendant 24 heures [8].

Sous sa forme brute naturelle, la bentonite est une roche tendre ayant à peu près la consistance du kaolin, c'est à dire friable, onctueuse au touché, sa teinte est blanche, grise ou légèrement teinte de jaune. Elle provient de la dévitrification des couches volcaniques sous l'influence des eaux à réaction alcaline ou acide. En plus de la montmorillonite, cette terre peut contenir d'autres minéraux argileux (kaolinite, illite,) ainsi que des impuretés sous forme de gypses, de carbonates, etc. [9].

I.2.4 Utilisation de la bentonite

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée de gonflement, d'adsorption, et d'échange ionique. Ces propriétés rhéologiques particulières (thixotropie) sont également remarquables. Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, etc.) [9].

La figure I.1. Illustre les domaines industriels d'utilisation de la bentonite. Chaque domaine d'application a ses propres exigences au niveau des capacités d'adsorption, des propriétés mécaniques (viscosité, seuil, thixotropie) et des critères minéralogiques (présence de minéraux non argileux, polymères, surfactants). Les bentonites sont utilisées sous différentes formes de la poudre ou granulés (associé à un géotextile), jusqu'aux suspensions pour fluides de forage. Leurs applications dans les domaines liés à l'agroalimentaire, la pharmacie et la cosmétique nécessitent une connaissance approfondie de leurs minéralogies. Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation [9].



Figure I.1. Domaines industriels d'utilisation des bentonites [9].

I.2.5 Caractéristiques des montmorillonites

Pour définir une argile de façon très précise, il faut bien définir leurs propriétés comme : la capacité d'échange cationique, la surface spécifique, la densité de charge spécifique, le gonflement, le rôle du cation compensateur et le pH ... [10].

La capacité d'échange cationique : La CEC indique la capacité d'une argile à échanger des cations correspondants au nombre de cations monovalents par les cations compensateurs. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents d'échange cationique pour 100 grammes d'argile (meq/100g). Il existe plusieurs méthodes pour mesurer la capacité d'échanges cationiques ; parmi celles-ci il y a une qui utilise le chlorure de cobaltihéxamine. Cette méthode est basée sur une mesure de calorimétrie, elle est très claire et facile en présence de spectroscopie UV visible pour mesurer la concentration de chlorure cobaltihéxamine avant et après l'addition de montmorillonite. En général, on introduit une quantité précise naturelle dans une solution contenant un excès de cations, puis on réalise une analyse élémentaire, et enfin on mesure l'évaluation de la quantité de cations échangés entre la montmorillonite et la solution par spectroscopie UV-Visible.

En général, la capacité d'échange cationique de la montmorillonite se situe entre 70 et 120 meq/100g [10].

La surface spécifique : Elle est égale au rapport des volumes sur la surface des phyllo-silicates. Les méthodes les plus utilisées pour déterminer la surface spécifique des phyllo-silicates sont basées sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse ou une poudre jusqu'à sa saturation. La surface spécifique peut être déterminée ainsi par 2 méthodes en utilisant le bleu de méthylène en solution ou l'analyse BET [10].

La densité de charge spécifique : Parmi les caractéristiques les plus intéressantes nous avons la densité de charge spécifique qui est définie par le rapport de la capacité d'échange cationique (CEC) sur la surface spécifique de la particule argileuse. L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux. Cette augmentation entraîne l'attraction des ions, ce qui provoque une condensation de la double couche, donc une diminution de son épaisseur [10].

Indice de gonflement libre : L'essai de gonflement libre est une méthode pour déterminer les caractéristiques générales de gonflement de la bentonite. Bien que ce test ne possède pas une corrélation proportionnelle avec les propriétés hydrauliques de la bentonite, un grand pouvoir de

gonflement est considéré par beaucoup de chercheurs comme un bon indicateur sur la qualité de colmatage de la bentonite et peut donc être utilisé dans ce sens [10].

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

I.3 Les Polymères

Un polymère est avant tout un matériau constitué, du point de vue chimique, de plusieurs macromolécules issues d'une réaction de polymérisation d'un ou plusieurs molécules appelées monomères. Bien que leurs premières utilisations dans l'industrie remontent à 1910 par la découverte de la Bakélite, il existe des polymères naturels très variés comme polyholoside (polymère du sucre), le caoutchouc naturel ou les fibres naturelles.

La découverte dans les années 50 des PEHD, PP ou le PE a explosé leurs applications dans tous les domaines de la vie quotidienne au point où cela a généré un impact négatif important sur l'environnement. [11]

I.3.1 Chitine et Chitosane

La découverte de la chitine par le professeur Français H. Braconn, spécialisé en histoire de la nature, date du 18ème siècle. Les premiers brevets d'invention en Chitine furent obtenus en 1935 par Ricardo sous le titre, « Chitine ». Ce n'est que dans les années 1970 que ces polymères ont suscitées un réel intérêt par des équipes américaines et japonaises qui ont cherché à valoriser ces déchets en lançant les premiers programmes de recherche. Actuellement, il est connu que la chitine et le chitosane, collectivement appelés les substances chitineuses, sont des sources renouvelables que l'on peut trouver en abondance dans la nature. Ce fait a attiré plus d'intérêt pour le développement durable. Du fait que la chitine et le chitosane sont deux biopolymères produits par certains animaux, ils sont donc biodégradables et biorésorbables. Ces deux propriétés sont primordiales à notre époque où la protection de l'environnement joue un rôle important. [12]

I.3.2 Source de la chitine et chitosane

La chitine est largement répandue dans la nature et va donc constituer la principale source de chitosane. Ce biopolymère se trouve chez [13] (RUDAIL, 1969) :

- la plupart des invertébrés marins (sauf les éponges, les cestodes, les échinodermes et les trématodes) dans la structure cellulaire. Par exemple chez les crustacés, la chitine représente 14 à 27 % du poids sec des crevettes et 13-15% de celui des crabes,
- les zooplanctons, elle représente 2 à 12 % du poids sec total suivant l'espèce,
- les invertébrés terrestres (arachnides et myriapodes ou la chitine peut représenter de 20 à 80 %),
- certains organismes unicellulaires tels que les algues, les protozoaires et les chrysoflagelles,
- les champignons inférieurs tels que *Aspergillus Niger*, *Penicillium notatum* ou *Mucor rouxii* [14].

I.3.3 Production de chitine et chitosane

La production de chitine et de chitosane se situe principalement au Japon, aux États-Unis, en Inde, en France et en Chine. En effet au Japon, on estime la production annuelle de chitine à 2.000 tonnes/an. En 1986, la production de chitine était de 1.270 tonnes/an. Près de 1.170 tonnes, c'est-à-dire 60 % étaient consommées pour produire du chitosane, 60 tonnes pour produire de la D-glucosamine et des oligosaccharides et seulement 40 tonnes étaient utilisées telles quelles, c'est-à-dire sous forme chitine. [14]

I.3.4 Structure de la chitine

La chitine et la cellulose sont parmi les polysaccharides les plus abondants sur terre, elles sont produites à raison de 1.011 tonnes/an et synthétisées respectivement par les champignons et les animaux inférieurs. Ces deux polymères naturels ont une structure similaire avec un groupement acétamide à la place du groupement hydroxyle en position C₂ sur le cycle glucosidique.

Le nom conventionnel de la chitine est poly(1→4)-2-acetamido-2-desoxy- β-D-glucopyranose. La présence des groupements acétamide lui confère des fonctions biologiques telles que la biodégradabilité et la biocompatibilité, ce qui fait de la chitine un matériau fonctionnel de grande importance. La chitine est donc caractérisée par une composition similaire à celle de la cellulose. Elle possède également une grande stabilité structurale tertiaire due à la présence de fortes liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires (Figure I.2) [15].

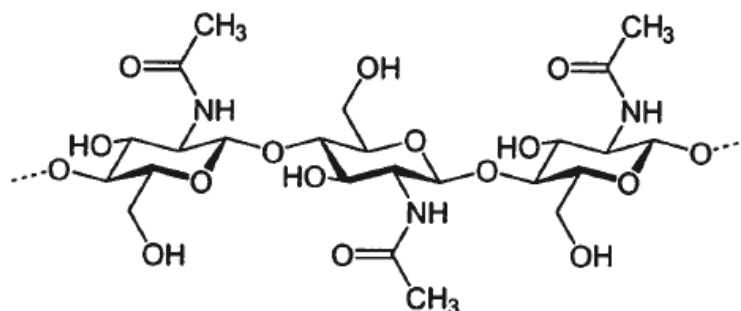


Figure I.2 : Structure de la chitine, adapté par Hirano 1996. [10]

I.3.5 Chitosane

Le chitosane est un terme générique qui désigne l'ensemble des hétéros polymères solubles dérivés de la désacétylation de la chitine. Les polymères de chitosane ont des DA et des poids moléculaires très variés. On considère généralement que le terme chitosane s'applique lorsque le degré d'acétylation est inférieur à 50% [12]. Contrairement à la chitine, le chitosane est relativement peu répandu dans l'autre, on le retrouve principalement au sein de la paroi cellulaire de certains champignons comme élément de résistance contre l'attaque de certaines enzymes chitinolytiques de plantes. [15]

I.3.5.1 Structure de chitosane

Le chitosane a trois types de groupes fonctionnels un groupement amine et deux groupements hydroxyles en positions C2, C3 et C6 respectivement (Figure I.3). Grâce à ses groupements amines libres ce composé possède des propriétés très intéressantes. Le chitosane, soluble dans les acides faibles, possède une charge positive alors que la plupart des polysaccharides sont chargés négativement [16].

Le degré de désacétylation (DD) représente la proportion d'unités amine-Dglucosamine par rapport au nombre total d'unités glycosidiques. Dans le cas du chitosane, le DD est supérieur à 60% pour les produits commerciaux. Cette valeur détermine également la limite de solubilité de ce polymère dans les solutions acides diluées ($2 < \text{pH} < 6$). Le DD est un paramètre structural qui influence les propriétés physico-chimiques telles que la solubilité, la charge globale et la réactivité, les propriétés mécaniques comme l'élongation à la rupture, la résistance à la traction et les propriétés barrière. Il influence également les propriétés biologiques [17] comme la biocompatibilité, la biodégradabilité et l'activité biostimulante et anticholestémiant.

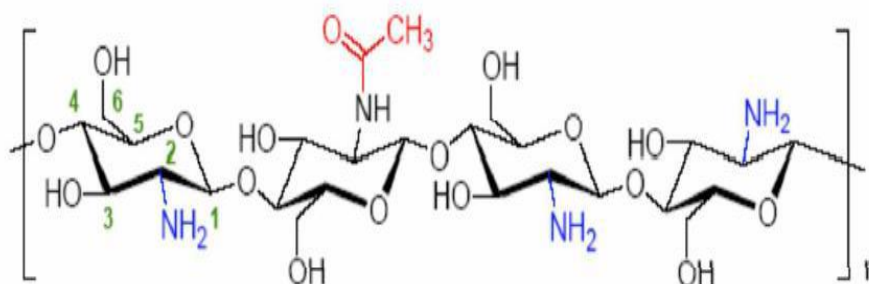


Figure I.3 : Structure de Chitosane. [17]

I.3.5.2 Préparation du chitosane

Le chitosane est produit par une désacétylation de la chitine (modification chimique, réaction de Dégénération) conduisant à un produit final soluble en solution d'acide acétique à 5 %. Deux processus peuvent être suivis ; le premier est décrit par Broussignac et consiste à utiliser un mélange de KOH (50 %), d'éthanol (25 %) et de mono-éthylène-glycol (25 %). La chitine est ajoutée progressivement tout en assurant une augmentation progressive de la température. Après la filtration, le chitosane obtenu est neutralisé par un rinçage à l'eau.

Le second processus est celui décrit par Kurita et al. il s'agit de chauffer une suspension de chitine (500 mg dans 30 ml de NaOH à 50 %) soumise à un flux d'azote et à une agitation. Le produit solide obtenu est filtré puis rincé respectivement par de l'eau distillée (jusqu'à pH neutre), du méthanol et de l'acétone, puis séché pendant 12 heures à 50 °C.

Rhazi et al. ont montré que la source de chitine a un effet sur l'évolution et le pourcentage de *N*-désacétylation du chitosane produit [10].

I.3.5.3 Propriétés physico-chimiques de chitosane

a) Degré de désacétylation

Le traitement alcalin de la chitine conduit généralement à une désacétylation partielle. Le degré de désacétylation (DD) du chitosane est extrêmement important car il influence les propriétés des chaînes macromoléculaires des polymères et leur comportement en solution [18]. Comme la solubilité du chitosane, la flexibilité des chaînes macromoléculaires, la conformation du polymère et par conséquent la viscosité des solutions.

b) Masse moléculaire

Les chitosanes obtenus industriellement ont une masse molaire (MM) de l'ordre de 100-500 kDa. La détermination de la MM peut se faire par des mesures viscosimétriques, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) couplée à différentes techniques de détection (réfractométrie, microviscosimètre, diffusion statique de la lumière multi-angle) [19]. Les masses de chitosanes dépendent, en fait, du type d'application désirée.

c) Cristallinité

La cristallinité est un paramètre important car elle contrôle un certain nombre de propriétés comme l'accessibilité des sites internes dans les chaînes macromoléculaires, les propriétés de gonflement dans l'eau ou encore les propriétés diffusionnelles [20]. La cristallinité est, en général, déterminée par des mesures de diffraction de rayons X [21]. En fait, le chitosane est généralement une substance semi-cristalline. Il cristallise dans le système orthorhombique et deux types de produits sont connus : le chitosane I (faible DD, sous forme de sel) est plus désordonné que le chitosane II (fort DD, forme amine libre) [22].

d) Solubilité de la chitine et chitosane

La solubilité d'un polymère est liée aux interactions intra et inter moléculaire entre les chaînes [23]. La densité de charge de la chitine implique son caractère hydrophobe, par conséquent, elle n'est pas soluble dans les solvants classiques. Les acides concentrés, de préférence à chaud, et certains solvants toxiques sont capables de solubiliser la chitine. Leur utilisation est dangereuse pour l'opérateur et dégradent la structure de la chitine et du chitosane [24]. Le tableau I.3 dresse une liste de ces solvants.

Tableau I.2 : Liste de quelques des solvants de la chitine et chitosane. [25 ; 26 ; 27]

Chitine	Diméthylformamide / 5% chlorure de lithium Diméthylacétamide / 5% chlorure de lithium Hexafluoroisopropanol
Chitosane	Acide formique / Acide acétique (mélange) Acide lactique / Acide glutamique (mélange) Acide dichloracétique Acides trichloroéthane, dichloroéthane

e) Viscosité

La viscosité est une caractéristique importante du chitosane pour décrire son comportement en solution. Cette caractéristique est liée à la conformation des chaînes macromoléculaires en solution. La viscosité dépend, non seulement du degré de désacétylation DD, de la masse

molaire, mais aussi du pH car ces deux paramètres déterminent la densité de charge sur la chaîne de polymère [20]. Plus le pH est bas, plus la viscosité est forte. La viscosité augmente également avec le DD car plus le polymère est désacétylé, plus la proportion de groupements amines libres est importante et plus il est soluble. La viscosité augmente également avec la concentration et elle est fonction de la masse molaire des chaînes macromoléculaires. Comme pour les autres polysaccharides, la viscosité chute lorsque la température augmente.

f) Flexibilité

Une caractéristique générale des polysaccharides est la flexibilité limitée de la chaîne macromoléculaire due à l'empêchement stérique imposée par les liaisons glycosidiques [28]. De plus, pour les polysaccharides ioniques, l'apparition d'interactions électrostatiques répulsives peut augmenter leur rigidité.

Le chitosane est souvent considéré comme un copolymère cationique, linéaire et flexible. La flexibilité diminue avec le DD. En effet, les chaînes de chitosane dont le DD est égale à 85 % sont flexibles seulement pour des pH supérieurs à 3 [20].

I.3.5.4 Propriétés de biocompatibilité du chitosane

a) Biodégradabilité

La biodégradation et la biorésorption du chitosane sont assurées par des enzymes qui l'hydrolysent en oligomères. Chez l'Homme et les mammifères, ce rôle est assumé principalement par des lysozymes [29] qui dégradent les liaisons β (1→4) glycosidiques des unités N-acétylglucosamine en des résidus N-acétylglucosamine et D-glucosamine, métabolisés ensuite dans l'organisme. Un chitosane de DD 50 % est ainsi facilement dégradé in vivo dans le sang et les tissus, sans accumulation dans le corps. [30]

La dégradation dépend de l'origine et des propriétés du polysaccharide (DD, masse molaire...) [31]. Une étude plus approfondie a montré d'abord une augmentation de la susceptibilité enzymatique pour les DD inférieure à 50 %, puis une augmentation avec le DD, et finalement une absence de dégradation pour un chitosane de DD 97 % [32]. Cette influence du DD est également constatée, in vitro (dégradation par des lysozymes) et in vivo (implantation sous cutanée) [33]. Un chitosane de DD 50 % semble donc permettre une dégradation optimale.

b) Toxicité systémique

L'innocuité du chitosane a été démontrée chez la souris, le rat et l'Homme pour des applications diététiques et cosmétiques. Dans le cas d'administration orale, la dose létale DL50 dépasse les 16 g/kg/jour chez la souris, soit une dose supérieure à celle du saccharose (12 g/kg/jour). L'administration sous-cutanée de chitosane conduit à une valeur de DL50 supérieure à 10 g/kg/jour chez la souris. La DL50 d'applications intra-péritonéales de chitosane est de 5,2 g/kg/jour pour la souris. Globalement, pour des doses administrées adéquates, la non-toxicité du chitosane est bien admise. [34]

I.3.6 Principales applications du chitosane

Omniprésent dans l'industrie sous une forme ou une autre, on retrouve le chitosane en agriculture pour protéger les plantes, dans l'industrie cosmétique comment stabilisant, régénérant cellulaire, antibactérien ou encore l'industrie du papier pour les propriétés mécaniques. Le tableau I.3 présente quelques applications du chitosane dans différents domaines d'exploitation.

Tableau I.3 : Différentes applications du chitosane [34] (Rinaudo, 2006).

Domaine d'exploitation	Application
Potentiel biomédical	Sutures chirurgicales Implants dentaires Peaux artificielles Reconstructions osseuses Amaigrissant
Agriculture	Mécanisme défensive Stimule la croissance des plantes Enrobage pour protection Libération de fertilisants et nutriments
Traitement des eaux	Polymère écologique Pouvoir séquestrant (métaux lourds colorants etc.) Diminution de la turbidité Diminution des odeurs Bactéricides
Alimentaire	Non digestible (diète aux fibres) Hypocholestérolémiant Agent de conservation Stabilisateur Antimicrobien Enrobage protecteur (fruits)
Cosmétique	Crèmes Traitement de l'acné Produits hydratants Formulation de dentifrices Formulation de shampoings
Biopharmaceutique	Immunostimulants Anti-tumoraux Anticoagulants

	Bactériostatiques Libérations contrôlées (matrices)
--	--

I.4 Pentachlorophenol

I.4.1 Généralités sur le Pentachlorophénol PCP

Le Pentachlorophénol (PCP), de formule chimique (C_6Cl_5OH), est un pesticide organochloré largement utilisé pour la préservation du bois. En raison de sa toxicité aiguë et de sa cancérogénicité (Puglisi et al., 2009), le PCP a été classé comme polluant prioritaire dans l'eau par l'agence de protection de l'environnement des États-Unis, qui a fixé son niveau maximal dans l'eau potable à $1 \mu\text{g/L}$ (Brixie & Boyd, 1994). Au Canada, le critère de qualité pour le PCP dans l'eau de consommation est fixé à $42 \mu\text{g/L}$ (Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 2018).

Le PCP est faiblement acide, ionisable ($\text{pK}_a = 4,7$) et sa solubilité aqueuse augmente avec le pH. Il est assez hydrophobe ($\log K_{ow} = 5,0$) et il a tendance à rester dans le sol ou les sédiments (Subramanian, Namboodiri, Khodadoust, & Dionysiou, 2010). Les sols contaminés par le PCP sont généralement présents à proximité des usines de traitement du bois. Sa lixiviation à partir des sites de traitement de bois et de structures en bois traité a entraîné la contamination du sol ainsi que de l'eau souterraine et de surface (Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999). Par exemple, plus de 700 sites de préservation du bois ont été contaminés par le PCP aux États-Unis (Park & Bielefeldt, 2005). Le critère de qualité environnementale du PCP (EQC) au Canada dans les sols a été fixé à $7,6 \text{ mg/kg}$ (Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999).

Dans l'industrie de préservation de bois, le bois est souvent traité avec différentes techniques d'imprégnation en utilisant des produits chimiques toxiques qui sont essentiellement des éléments métalliques comme l'Arséniate de cuivre chromaté (ACC) et des produits organiques comme le Pentachlorophénol. L'utilisation du bois traité est généralement associée au risque de lixiviation naturelle de différents contaminants tel que le PCP, l'arsenic, le chrome, le cuivre, les hydrocarbures aromatiques ainsi que les dioxines et furanes. La lixiviation de ces contaminants cause la contamination mixte des sols et des nappes phréatiques par des composants organiques ou inorganiques et représente un risque pour l'environnement et la santé[35].

I.4.2 Principales utilisations du PCP

Le PCP (de même que ses sels de sodium) est principalement utilisé comme fongicide pour la préservation industrielle du bois. Il sert à préserver les poteaux électriques, les traverses de chemin de fer, les pieux de fondation, le bois d'œuvre destiné à la construction des autoroutes, le bois de charpente, le bois d'œuvre servant à la construction des ponts et des attaches, et les piquets de clôture.

Le PCP peut être appliqué sur le bois soit par traitement sous pression ou par imprégnation thermique (pulvérisation, trempage, brossage ou immersion).

L'usage général du PCP est autorisé par l'EPA des États-Unis depuis 1984. Toutefois, l'emploi de cet agent est désormais soumis à certaines restrictions : en effet, il ne peut être appliqué que par des opérateurs antiparasitaires agréés. Par le passé, le PCP trouvait diverses applications dans le secteur agricole (herbicide, défoliant, bactéricide et molluscicide). Le PCP est utilisé dans une moindre mesure comme biocide dans le secteur du tannage du cuir [35].

I.4.3 Propriétés physiques du PCP

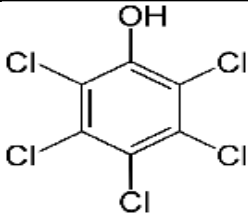
Le PCP pur se présente sous la forme de poudre ou de cristaux blancs, pratiquement insolubles dans l'eau (14 mg/l à 20 °C), mais solubles dans de nombreux solvants, notamment le méthanol (180 g/100 g à 25 °C) et l'éthanol, l'acétone, l'oxyde de diéthyle, l'essence de térébenthine et, à un degré moindre, les hydrocarbures.

Le Pentachlorophénate de sodium pur se présente sous la forme de poudre blanche à marron clair ou de flocons couleur chamois. Il est très soluble dans l'eau (330 g/L à 25 °C), soluble dans l'acétone et l'éthanol et insoluble dans le benzène.

Le PCP technique (norme NF T 72-054) peut se présenter sous la forme d'écailles, de granulés ou de poudre. Sa température de solidification commençante (point de fusion) doit être au minimum de 174 °C.

Le pentachlorophénate de sodium technique (norme NF T 72-062) est livré sous forme d'écailles ou de perles. [36]

Tableau I.4 : Propriétés physiques du PCP [36].

Nom substance	Propriétés	Valeur
Pentachlorophénol	N° CAS	87-86-5
	Structure moléculaire	
	Etat Physique	Solide
	Masse molaire (g/mol)	266,34
	Point de fusion	191 °C
	Point d'ébullition	310 °C (décomposition)
	Densité	1,978
	Densité Gaz / Vapeur	9,2
	Pression de vapeur	0,002 Pa à 20 °C 16 Pa à 100 °C
	Coefficient de partage n-octanol / eau (log Pow)	5,12

I.4.4 Propriétés chimiques du PCP

Le PCP est un produit stable dans les conditions d'utilisation. Toutefois, à une température supérieure à 200 °C, le produit fondu se décompose avec émission de vapeurs de chlorure d'hydrogène et formation d'autres chlorophénols et de traces de polychlorodibenzo-p-dioxines (surtout octa- et heptachlorées).

En solution aqueuse diluée, l'irradiation solaire ou UV provoque une photolyse du produit. Parmi les produits de dégradation on a identifié d'autres chlorophénols et des tétrachlorodihydroxybenzènes.

Du point de vue réactivité chimique, le PCP ressemble beaucoup au phénol ; le caractère acide du produit est cependant accentué par la présence de cinq atomes de chlore dans la molécule. Le produit réagit notamment avec des oxydants puissants.

Le produit technique contient 82 % ou plus de PCP et des impuretés dont la nature et la teneur varient en fonction du procédé de fabrication. Les principaux contaminants sont d'autres chlorophénols (surtout le tétrachlorophénol qui peut représenter 4 à 12 % du produit), mais on trouve aussi de faibles quantités de polychlorophénoxyphénols (1 à 5 %), des polychlorodibenzo-p-dioxines, des polychlorodibenzofurannes (dans les 2 cas surtout les dérivés octa- et heptachlorés), des polychlorobiphényléthers et de l'hexachlorobenzène. [36]

I.4.5 Récipients de stockage

Les produits solides sont généralement stockés dans des sacs ou des fûts doublés de polyéthylène, des récipients métalliques conviennent pour les produits en solution.

I.4.6 Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle

Des valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) dans l'air des lieux de travail ont été établies pour le PCP en France comme aux Etats unis à 0,5 mg/Nm³.

I.4.7 Méthodes de détection et de détermination dans l'air

Pour l'analyse du PCP dans l'air, le prélèvement s'effectue à travers d'un dispositif constitué d'un barboteur contenant 15 ml d'éthylène glycol, équipé à l'entrée, d'un filtre-membrane en ester de cellulose. Dès que le prélèvement terminé, on transfère du filtre dans la solution de barbotage. On extrait le PCP par 10 ml de méthanol ajouté à la solution de barbotage et on analyse la solution par chromatographie en phase liquide à haute performance HPLC avec une détection UV.

De la même façon, le prélèvement à travers un dispositif constitué d'un tube rempli de deux plages de résine XAD7, équipé à l'entrée d'un filtre en fibre de verre pour collecter les éventuels aérosols de pentachlorophénate de sodium (NaPCP). Dès que le prélèvement terminé, on ajoute une cartouche de garde remplie de résine XAD7 en amont du dispositif pour piéger le PCP qui pourrait se volatiliser du filtre. Une désorption au méthanol du PCP du filtre avec la 1re plage de résine XAD7, la 2e plage de résine, la cartouche de garde, est effectuée et le NaPCP et PCP sont indistinctement analysés par chromatographie en phase liquide à haute performance avec une détection UV. [36]

I.4.8 Risque technologique de stockage et d'utilisation

a) Incendie & Explosion

Le PCP et le NaPCP ne sont pas des produits inflammables. En cas d'incendie où sont impliquées ces substances, les agents d'extinction préconisés sont le dioxyde de carbone, les mousses et les poudres chimiques. En raison de la toxicité des fumées émises, les personnes chargées de la lutte contre l'incendie doivent être équipées d'appareils de protection respiratoire autonomes isolants. Il y a lieu de remarquer que le PCP est généralement employé en solution dans des huiles ou dans des solvants organiques qui peuvent présenter des risques d'incendie et

d'explosion. Ces risques sont évidemment fonction de la nature des solvants utilisés et des conditions d'utilisations. [36]

b) Pathologie & Toxicologie chez l'Homme

Chez l'Homme, l'élimination par les urines et les selles se fait principalement sous forme de PCP libre de 75 % à 80 % ou sous forme glucuro-conjuguée de 10 à 15. Le reste du produit est métabolisé par oxydation et déchloration. Le principal métabolite est la tétrahydroquinone qui est, elle aussi, éliminée rapidement par les urines sous forme libre, mais surtout sous forme glucuro-conjuguée.

L'élimination urinaire du produit explique que les lésions rénales renforcent sa toxicité. Le mécanisme de l'action toxique du PCP a pu être démontré ; il met en jeu le découplage de la phosphorylation oxydative.

L'absorption et l'élimination sont rapides, pour une dose de 0,1 mg/kg, le pic plasmatique est atteint en 4 heures environ, la demi-vie du produit est voisine de 30 heures ; 90 % du produit sont excrétés en 8 jours.[36]

c) Pathologie & Toxicologie chez l'animal

Le PCP est absorbé par ingestion, par inhalation ou à travers la peau. Quelles que soient la voie d'absorption et l'espèce, le produit passe dans le sang où il se combine aux protéines plasmatiques, avant d'être éliminé essentiellement par les urines et les selles. La fraction du produit retrouvée dans les tissus est faible, les concentrations les plus élevées se situent au niveau du foie et des reins [36].



*Matériels
et méthodes*

CHAPITRE II :

MATERIELS ET METHODES

II.1. Introduction

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

La montmorillonite sodique utilisée est d'origine Prolabo, elle est purifiée et broyée à 100 µm. Le travail a porté sur l'étude de certains paramètres à fin d'améliorer l'intercalation du Chitosane entre les feuillets de la montmorillonite à savoir :

- La masse de la montmorillonite
- La masse du chitosane
- Le temps d'agitation des solutions
- Le pH de la solution
- La température et durée du séchage

Il s'étale aussi aux différents modèles utilisés pour déterminer les paramètres d'adsorption pour la cinétique et les isothermes choisis. Enfin une analyse par les plans d'expériences est orientée à la fin de cette étude pour optimiser la meilleure combinaison possible.

II.2. Préparation de nano composite Montmorillonite-Chitosane

II.2.1. Préparation de la solution Montmorillonite

Dans un bécher de 1 litre nous avons mis une masse de 10 g de la poudre de montmorillonite séchée à 100 °C jusqu'à une masse constante. Puis nous avons ajouté 1litre d'eau distillée, la solution ou la suspension obtenue est maintenue sous agitation pendant 12 heures.

II.2.2. Préparation de la solution Chitosane

Dans un bécher de 100 ml nous avons fait fondre le Chitosane en poudre dans 100 ml d'une solution d'acide acétique à 0,1% massique mesurée à l'aide d'une pro-pipette, la solution est agitée pendant 2 heures.



Figure II.1: la solution Montmorillonite 1%.

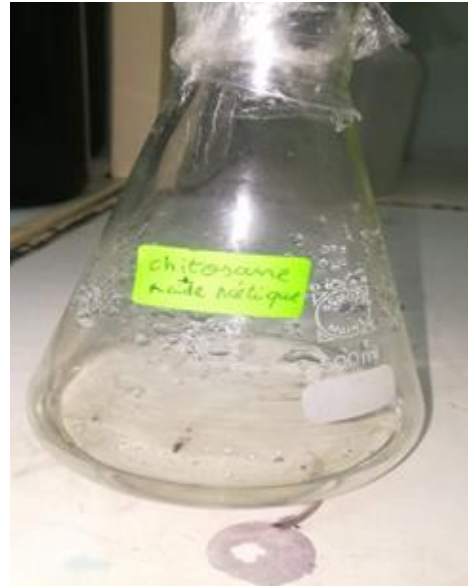


Figure II.2 : Solution Chitosane dans l'acide acétique 0,1%.

II.2.3. Dopage de solution Montmorillonite par le Chitosane

La solution de Chitosane a ensuite été ajoutée lentement (60 gouttes / min) à la suspension de Montmorillonite selon le montage dans la figure II.3 à 60°C durant toute la durée de la préparation. A la fin, le mélange réactionnel a été agité pendant 2 heures, séparé par centrifugation et lavé 3 fois avec l'eau distillée.

Le nano-composite a été séché dans une étuve à 100 °C pendant 12 heures et broyés manuellement à l'aide d'un mortier en porcelaine. Le produit fini est obtenu après un tamisage.



Figure II.3 : Montage expérimental du dopage de la Montmorillonite par le Chitosane.

II.3. Etude de la cinétique d'adsorption

Dans un bécher de 500 ml nous avons mis une masse de 0,2 g d'un adsorbant (Montmorillonite, Mmt-CS) en poudre, puis nous avons ajouté un volume de 200 ml de la solution déjà préparée du Pentachlorophénol PCP de concentration 6 mg/l pris à l'aide d'une pompe manuelle. Nous avons mis la solution obtenue sous agitation. En moyenne Chaque 30 minutes un prélèvement est effectué durant 6 à 8 heures, en tout 12 prélèvements sont réalisés.

Chaque prélèvement est mis dans un tube de centrifugeuse à 1500 tr/min pendant 5 min puis filtré pour être analysé par un spectrophotomètre UV-Visible à une longueur d'onde égale à 218 nm correspondant au pic de l'absorbance du PCP.

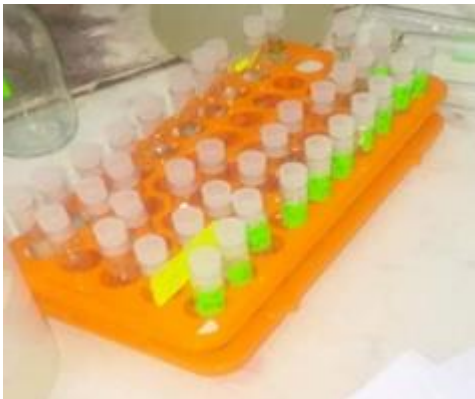


Figure II.4. Echantillons d'étude cinétique.



Figure II.5 : Solution Mont-PCP.

II.3.1. Produits utilisés

- Pentachlorophénol (PCP Prolabo ; Concentration 17 mg/l et 6 mg/l)
- Montmorillonite Prolabo séchée à 100 °C (Capacité d'échange cationique (CEC) :119 meq/100g ; formule chimique : $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{2n}\text{H}_2\text{O}$).
- Chitosane (Degré de décétylation : 75% ; Poids moléculaire moyen : 50,000 g/mol)
- Acide acétique 0,1% (Formule : CH_3COOH ; Masse molaire : 60,052 g/mol)
- Eau distillée qualité laboratoire.

II.3.2. Matériels utilisés

- Verreries pour la préparation et la mesure des solutions
- Plaque chauffante
- Agitateur

- Pompe péristaltique
- Centrifugeuse SIGMA
- Spectrophotomètre UV-Visible 1700 Shimadzu
- Spectrophotomètre FTIR 8900 Shimadzu

II.3.3. Préparation des solutions de la courbe d'étalonnage pour analyse UV

Dans un tube de 10 ml nous avons mis un volume calculé à partir d'une solution mère de concentration 17 mg/l de PCP avec un volume calculé d'eau distillée pour des différents concentrations variant de 1 à jusqu'à 13 mg/l. Les solutions ainsi préparées sont analysées par spectrométrie UV-Visible à 218 nm. Une courbe d'étalonnage est tracée avec un coefficient de détermination de l'ordre de 96%.

II.3.4. Préparation de pastille KBr pour analyse IR

La préparation d'une pastille nécessite l'utilisation d'un moule à pastiller appelé pastilleuse. La pastilleuse préalablement nettoyée est assemblée. 1 à 2 mg de la substance à analyser est mélangée avec 100 mg de KBr (sel qui n'absorbe pas jusqu'à 300 cm^{-1} environ) dans un mortier en agathe. Le mélange est finement broyé. On met dans la pastilleuse et à l'aide d'une spatule la poudre que l'on étale d'une manière homogène. On ajoute le piston et on réalise ainsi un assemblage de la pastilleuse qu'on met sous une presse à 5 tonnes. La formation de la pastille prend 5 minutes, elle est extraite et mise sur un support qu'on introduit dans l'appareil. L'opération de compression se fait aussi sous aspiration d'air à l'aide d'une pompe à vide. Le spectre FTIR est obtenu directement sur le logiciel IR Solution fourni par Shimadzu [37].

II.4. Théorie sur la cinétique d'adsorption

II.4.1. Mécanisme d'adsorption

L'étude de la cinétique permet d'obtenir des informations sur les mécanismes d'adsorption, en particulier sur les mécanismes de transfert et de diffusion pendant le processus d'adsorption. Elle permet aussi d'établir les conditions d'équilibre avant de réaliser les isothermes d'adsorption.

La cinétique d'adsorption montre une diminution de la concentration résiduelle avec l'augmentation du temps de contact entre adsorbat et adsorbé (PCP et Adsorbant). Il est indiqué au début du contact, que les molécules du PCP s'adsorbent facilement sur des sites accessibles,

une diffusion s'installe ensuite vers les sites moins accessibles avec l'agitation de la solution. Un équilibre est alors atteint entre les molécules adsorbées et les molécules résiduelles.

En général, la cinétique passe par quatre étapes :

- 1) Transfert du soluté de la phase liquide externe vers le film de liquide lié à l'adsorbant solide. Ce transfert se fait par diffusion et/ou par convection.
- 2) Transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant.
- 3) Diffusion du soluté à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule peut diffuser d'un site d'adsorption à l'autre.
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

Chacune de ses étapes peut contrôler la cinétique globale d'adsorption et peut être limitant. [Ismadji et al.]

II.4.2. Modèles de cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption peut être décrite par une relation ou un modèle d'équation prenant la forme suivante [Ismadji et al.] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_n (q_e - q_t)^n$$

Avec :

t le temps (h)

q_t la quantité adsorbée au temps t (mg/g)

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

k_n la constante de vitesse d'adsorption

n l'ordre de la vitesse d'adsorption [0, 1 ou ordre 2]

a) Cinétique d'ordre 0 :

Lorsque la quantité adsorbée lors d'une cinétique d'adsorption montre une courbe linéaire en fonction du temps, les sites d'adsorption sont tous quasiment accessibles aux molécules. Cette cinétique peut être décrite alors par la relation suivante où : $n = 0$;

$$\frac{dq_t}{dt} = k_0 \quad \text{à } t = 0; \quad q_t = 0$$

La solution de cette équation s'exprime alors :

$$q_t = k_0 t \quad \text{et} \quad k_0 \left[\frac{mg}{g} h^{-1} \right]$$

b) Cinétique d'ordre 1 :

Généralement applicable durant les 20 à 30 premières minutes du phénomène d'adsorption, ce modèle est exprimé par la relation suivante où : $n = 1$ [38] ;

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

La solution de cette équation est :

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{et} \quad k_1 [h^{-1}]$$

c) Cinétique d'ordre 2 :

La cinétique d'ordre 2 a une étendue sur un temps plus grand, il peut aller jusqu'à 24 heures pour notre cas avec une cinétique rapide dans la première heure suivie d'une cinétique lente dans les heures qui suivent [39] :

Son expression est donnée par la relation suivante :

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

La solution de cette équation différentielle peut être déterminée par :

$$\frac{1}{q_e - q_t} - \frac{1}{q_e} = k_2 t \quad \text{et} \quad k_2 \left[\frac{g}{mg} h^{-1} \right]$$

Cette forme peut être exprimée autrement par la relation :

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

d) Détermination expérimentale de k_n et q_e

L'étude de la cinétique d'adsorption permet de trouver expérimentalement les valeurs de la constante de vitesse et de la quantité adsorbée à l'équilibre et déduire par conséquent le temps d'équilibre t_e . Pour trouver ces constantes on procède par linéarisation des équations cinétiques exprimées par $q_t = f(t)$ sous la forme $Y = ax + b$ où a et b sont exprimés en fonction des constantes k_n et q_e . Les équations que nous avons adoptées sont résumées dans le tableau suivant. Pour savoir si l'ordre 0, 1 ou 2 qui exprime le mieux notre cinétique d'adsorption, on calcule de coefficient de détermination linéaire R^2 qui doit être supérieur à $\frac{\sqrt{3}}{2}$ et le plus proche de 1 [40].

Tableau II.1. Formes Linéaire des équations cinétiques de l'adsorption.

Ordre	Equation cinétique	Forme linéaire	x	y	a	b
Ordre 0	$q_t = k_0 t$	$q_t = k_0 t$	t	q_t	k_0	0
Ordre 1	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	$\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln(q_e)$	t	$\ln(q_e - q_t)$	$-k_1$	$\ln(q_e)$
Ordre 2	$\frac{1}{q_e - q_t} - \frac{1}{q_e} = k_2 t$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e k_2} \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e}$	$\frac{1}{t}$	$\frac{1}{q_t}$	$\frac{1}{q_e k_2}$	$\frac{1}{q_e}$
		$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{q_e^2 k_2}$	t	$\frac{t}{q_t}$	$\frac{1}{q_e}$	$\frac{1}{q_e^2 k_2}$

II.5. Isothermes d'adsorption

Lorsqu'une quantité d'adsorbant est mise en contact avec un volume donné d'un liquide contenant un adsorbat, un phénomène d'adsorption est observé jusqu'à atteindre un équilibre. Cet équilibre est caractérisé par une concentration résiduelle dans la solution C_e et une quantité adsorbée dans l'adsorbant, q_e . un bilan de matière peut être écrit :

$$q_e m = V(C_0 - C_e)$$

Avec :

q_e la quantité adsorbée (mg/g)

m la masse de l'adsorbant utilisé (g)

V le volume de la solution (l)

C_0 la concentration initiale de l'adsorbat en solution (mg/l)

C_e la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en solution (mg/l)

Cet équilibre dépend principalement de la nature du couple adsorbat/adsorbant, du milieu (pH, concentration) et sa température.

Une relation ou une équation peut être établie entre la quantité adsorbée et la concentration résiduelle ou à l'équilibre. Elle peut prendre plusieurs formes, elle est appelée équation de l'isotherme d'adsorption [41].

II.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est ainsi le reflet des interactions entre un solide (adsorbant) et un adsorbat en solution. La classification suivante est généralement la plus adoptée.

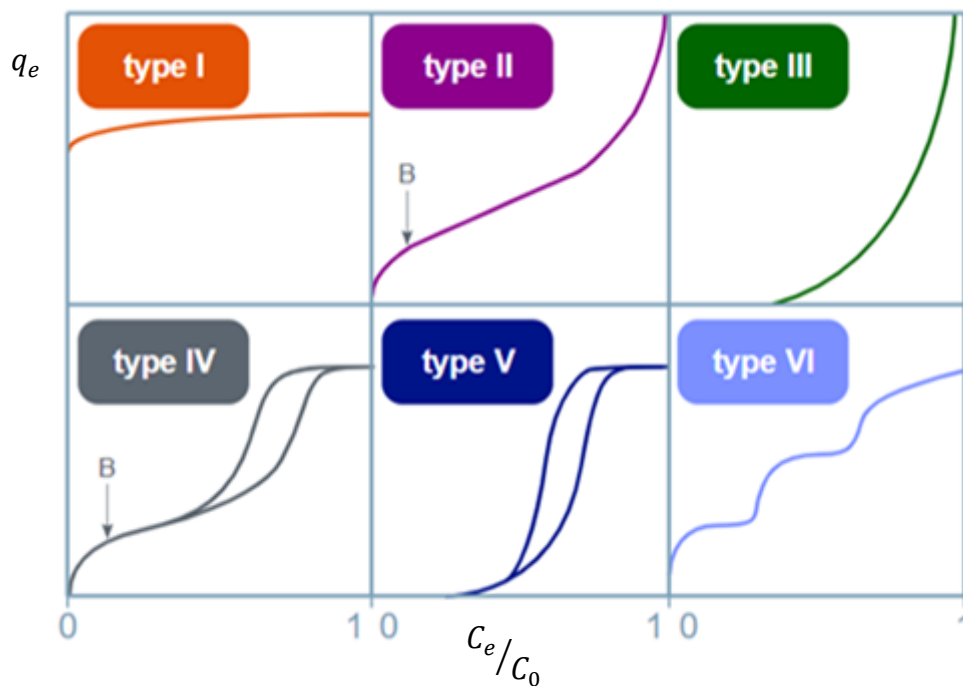


Figure II.6. Classification des isothermes d'Adsorption/Désorption [41]

Les premiers sites à être remplis, à faible concentration, sont ceux de plus forte énergie d'interaction. Ces sites, sur une surface de nature homogène sont ceux situés dans des pores étroits où les potentiels des surfaces qui sont en face se recouvrent. D'autres sites de surface à haute énergie existent aussi sur les angles où la molécule d'adsorbat peuvent interagir sur plusieurs faces à la fois. Ensuite sont remplis les sites de moindre énergie et un remplissage

progressif commence à prendre forme à la surface du solide sous forme d'une monocouche de molécules d'adsorbat [41].

Dans le cas d'une hétérogénéité de la surface avec différentes tailles de pores et différentes énergies d'adsorption, plusieurs couches se forment, on parle alors d'une adsorption multicouche.

Sur les différents types d'isotherme on peut observer les interprétations suivantes [Ismadji et al.] :

Type I : Ils présentent un plateau horizontal jusqu'à la saturation, $\frac{C_e}{C_0} = 1$. Ce type d'isotherme est caractéristique du remplissage de micropores de dimension moléculaire « Ia » ou de dimension plus élevée « Ib » à faibles concentrations, souvent décrit par une isotherme de Langmuir. Ici, il peut y avoir de fortes interactions en jeu éventuellement une chimi-sorption. C'est une adsorption essentiellement mono-moléculaire.

Type II : Ces isothermes sont très répandues, pour des solides non poreux ou macroporeux. Le fait qu'il n'y ait pas de point B clairement identifiable correspondant au remplissage d'une monocouche, et une montée continue de la quantité adsorbée est le signe d'une hétérogénéité énergétique de la surface vis à vis des interactions adsorbat/adsorbant. Contrairement au cas où un point B est identifiable, ici il y a superposition de l'adsorption monocouche et multicouche.

On distingue alors le type « IIa » qui est une isotherme réversible sur une surface externe stable et le type « IIb » qui peut être obtenu pour des agrégats ou des particules en feuillets présentant des pores en fentes non stables.

Type III : Ces isothermes correspondent à des solides non poreux ou macroporeux, caractéristiques de faibles interactions adsorbat/adsorbant comparées aux interactions adsorbant/adsorbant (surface/surface). L'adsorption est plus facile sur la première couche adsorbée que sur la surface de l'adsorbant. Il répond souvent à l'isotherme de Freundlich.

Type IV : Ici il y a remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores. On verra que ce type d'isotherme peut présenter différents types d'hystérèses : H1 type « IVa » où les branches d'adsorption et de désorption sont quasiment parallèles, H2 type « IVb » où la branche de désorption présente une plus grande pente que la branche d'adsorption. Le type

« IVc » peu fréquent, ne présente pas d'hystérèse et est complètement réversible ; il serait dû à des pores cylindriques, mono-dispersés.

Type V : Ici il y a remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores, comme pour le type IV, mais les interactions adsorbat/adsorbant sont plus faibles.

Type VI : Ce type d'isotherme en « marches » est très rare : il ne se rencontre que pour des surfaces très homogènes.

II.5.2. Modèles isothermes d'adsorption

a) Isotherme d'adsorption de Freundlich (1909) :

Cette isotherme est empirique, elle est établie pour décrire une relation entre la concentration résiduelle et la quantité adsorbée dans le cas d'une hétérogénéité de la surface d'adsorption et la variation de sa chaleur. Cette isotherme n'impose pas à ce que l'adsorption puisse atteindre une valeur maximum, elle explique aussi le cas où certains sites attirent plus rapidement l'adsorbat que d'autres. L'expression de cette isotherme est donnée par [Ismadji et al] :

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Avec :

q_e la quantité adsorbée (mg/g)

C_e la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en solution (mg/l)

K_F et n sont deux constantes pour un couple adsorbant/ adsorbat donné à une température donnée. Souvent on les associe respectivement à la capacité et à l'affinité de l'adsorption.

b) Isotherme d'adsorption de Langmuir (1918) :

Langmuir suggère quatre hypothèses pour décrire une adsorption :

- 1) L'adsorption se déroule au niveau de site à la surface de l'adsorbant
- 2) Chaque site accueille une seule molécule
- 3) L'énergie d'adsorption est la même pour tous les sites
- 4) Il n'y a pas de force d'interaction entre molécules adsorbées.

Cette isotherme décrit une adsorption simple sur monocouche et tend vers une saturation souvent exprimée par une surface d'adsorption maximum ou une quantité maximum adsorbée. L'équation de l'isotherme est donnée par [Ismadji et al] :

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Avec :

q_e la quantité adsorbée (mg/g)

C_e la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en solution (mg/l)

q_m la quantité adsorbée correspondante à une monocouche ou surface de Langmuir (mg/g)

K_L la constante de Langmuir

c) Isotherme combiné Freundlich-Langmuir :

Dans le cas d'une forte interaction entre les molécules adsorbées et une surface hétérogène, une combinaison des deux isothermes montre une bonne représentation. Cette forme est donnée par la relation suivante [Cooney] :

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e^{1/n}}{1 + K_L C_e^{1/n}}$$

Ce modèle d'isotherme est dit aussi un modèle à 3 paramètres ($q_m, K_L, \frac{1}{n}$). Ce modèle est réduit au modèle de Langmuir lorsque $n = 1$.

II.5.3. Représentations graphiques des modèles d'adsorption

Les modèles choisis dans cette étude parmi plusieurs d'autres sont représentés par les figures suivantes sur des valeurs arbitraires. Pour le modèle de Freundlich, la valeur de $n > 1$ donne des courbes sur la droite qui représente une adsorption linéaire correspondant à $n = 1$. Pour les courbes en dessous de cette droite, on voit bien que plus la valeur de n est petite plus la courbe de l'adsorption augmente sans limite pour des valeurs plus grande de q_e .

Sur l'isotherme de Langmuir, l'hypothèse de la présence d'une surface ou d'une quantité maximum d'adsorption se confirme. Pour les valeurs de K_L grande, cette surface ou la saturation est atteinte rapidement avec des valeurs élevées de q_e , alors qu'elle est très faible pour les valeurs de K_L plus faibles [42].

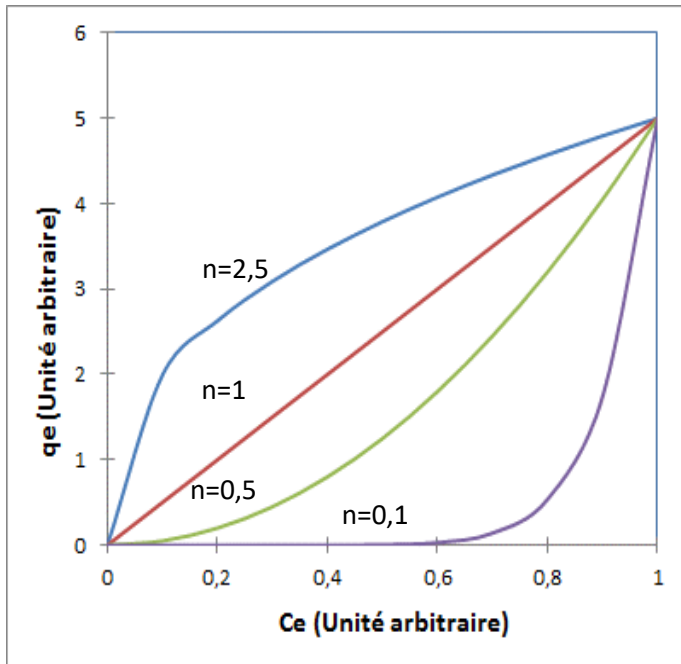


Figure II.7 : Représentation de l'isotherme de Freundlich ($K_F=5$) pour différents n .

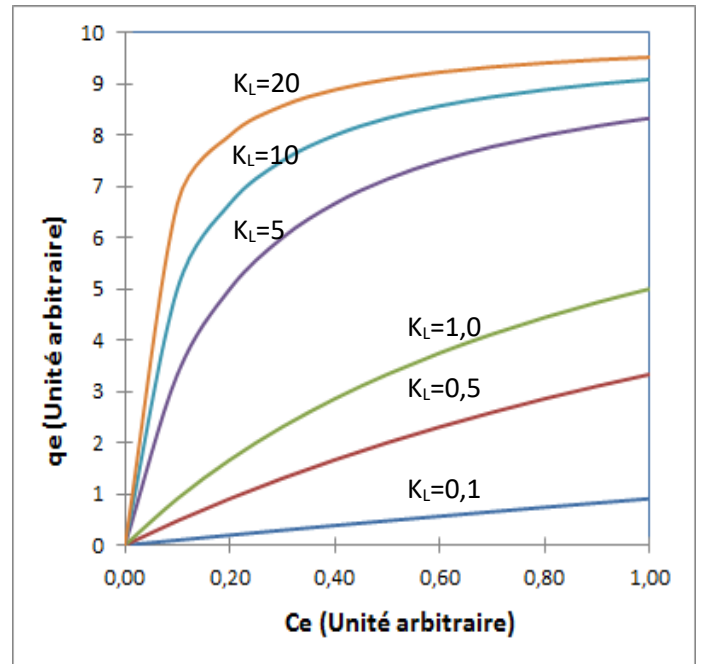


Figure II.8 : Représentation de l'isotherme de Langmuir ($q_m=10$) pour différents K_L .

II.5.4. Modélisation de l'adsorption

Pour déterminer les paramètres d'adsorption des trois modèles choisis, nous avons utilisé la méthode de la régression linéaire pour les modèles de Freundlich et Langmuir et la méthode de la régression non linéaire pour le modèle combiné. Pour cela nous avons linéarisé les deux premières équations sous la forme $Y = ax + b$ où a et b sont exprimés en fonction des constantes des paramètres ($K_F ; \frac{1}{n}; K_L$ et q_m).

Les équations que nous avons adoptées sont résumées dans le tableau suivant. Pour savoir si laquelle des isothermes correspond le plus à notre type, on calcule de coefficient de détermination linéaire R^2 le plus proche de 1 [40].

Tableau II.2. Formes Linéaires des isothermes d'adsorption.

Isotherme	Equation	Forme linéaire	x	y	a	b
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln C_e$	$\ln q_e$	$1/n$	$\ln K_F$
Langmuir	$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L C_e} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{C_e}$	$\frac{1}{q_e}$	$\frac{1}{q_m K_L}$	$\frac{1}{q_m}$
		$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L}$	C_e	$\frac{C_e}{q_e}$	$\frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_m K_L}$
Combiné	$q_e = q_m \frac{K_L C_e^{1/n}}{1 + K_L C_e^{1/n}}$	Les paramètres sont déterminés en utilisant une régression non linéaire sur Solver Microsoft Excel et en utilisant les paramètres déjà trouvés.				

II.6. Modélisation par les plans d'expériences

II.6.1. Notions générales

La modélisation par les plans d'expérience est une méthode empirique qui lit des variables ou des facteurs qui ne sont pas forcément de même nature dans une seule équation ou un seul modèle de forme la forme générale (exemple d'un modèle à deux facteurs) :

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_{12} x_1 x_2 + e$$

Un expérimentateur qui lance une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la réponse, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables ou facteurs. La réponse dépend donc d'un ou de plusieurs facteurs [42].

Avec :

y Réponse

x_1, x_2 niveaux des deux facteurs compris entre $[-1, +1]$ niveau bas et niveau haut

a_0, a_1, a_2, a_{12} Les coefficients du modèle mathématique proposé

a_0 est la valeur de la réponse au centre du domaine d'étude lorsque les niveaux sont nuls.

a_1 est l'effet (ou effet principal) du facteur 1.

a_2 est l'effet (ou effet principal) du facteur 2.

a_{12} est l'interaction entre les deux facteurs 1 et 2.

e est l'écart ou l'erreur par rapport aux valeurs expérimentales.

L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre un facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation du facteur ou plus simplement le domaine du facteur. Un domaine expérimentateur peut être représenté pour un plan à deux facteurs par la figure II.10.

Les niveaux $[-1, +1]$ sont appelés aussi les coordonnées centrées réduites, ils sont donnés par la relation suivante :

$$x_i = \frac{v_i - v_0}{P}$$

Avec :

x_i niveau ou valeur centrée réduite comprise entre $[-1, +1]$

v_i la valeur correspondante au niveau x_i

v_0 la valeur centrale égale à : $v_0 = \frac{v_1+v_2}{2}$

P le pas, il est égal à : $P = v_2 - v_1$

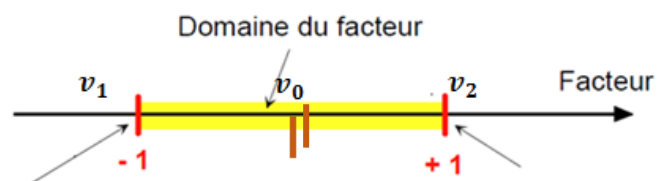


Figure II.9 : Représentation en coordonnées centrées réduites d'une variable [42].

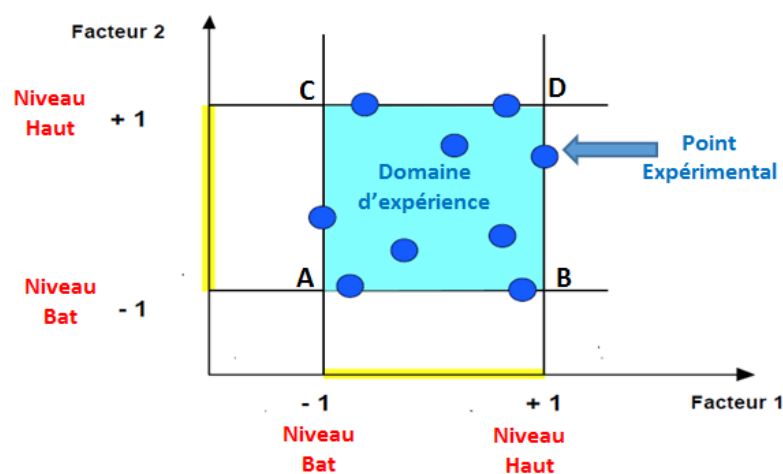


Figure II.10 : Représentation d'un domaine expérimentateur à 2 facteurs [42].

II.6.2. Surface de réponse

Les niveaux x_1 et x_2 représentent les coordonnées d'un point expérimental et y la valeur de sa réponse en ce point. On définit un axe orthogonal à l'espace expérimental et on l'attribue à la réponse. La représentation géométrique du plan d'expériences et de la réponse nécessite un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental. Un plan à deux facteurs utilise un espace à trois dimensions pour être représenté ; une dimension pour la réponse et deux dimensions pour les facteurs.

A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse (Figure II.11).

Le nombre et de l'emplacement des points d'expériences est le problème fondamental des plans d'expériences. On cherche à obtenir la meilleure précision possible sur la surface de réponse tout en limitant le nombre d'expériences [42].

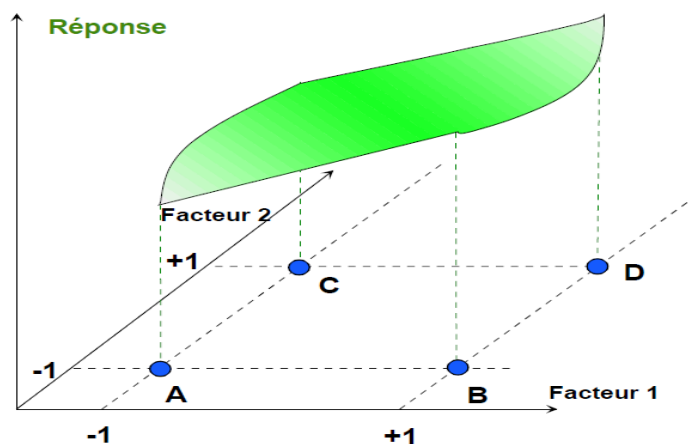


Figure II.11 : Représentation d'une surface de réponse pour un plan à 2 facteurs [42].

II.6.3. Résolution matricielle d'un plan d'expérience

Pour déterminer les coefficients d'un modèle choisi, on rassemble les expériences données sur un tableau appelé tableau des résultats expérimentaux. Pour exprimer ce tableau, nous avons choisi un plan d'expérience à deux facteurs qui nécessite quatre expériences au minimum, chaque expérience conduit à une équation mathématique. Le tableau d'expérience est représenté comme suit.

Tableau III.3 : Tableau des résultats expérimentaux [42]

N° d'expérience	Facteur x_1	Facteur x_2	Réponse y
	Niveau	Niveau	
1	-1	-1	y_1
2	+1	-1	y_2
3	-1	+1	y_3
4	+1	+1	y_4

Chaque réponse peut s'écrire alors :

$$y_1 = a_0 - a_1x_1 - a_2x_2 + a_{12}x_1x_2 + e_1$$

$$y_2 = a_0 + a_1x_1 - a_2x_2 - a_{12}x_1x_2 + e_2$$

$$y_3 = a_0 - a_1x_1 + a_2x_2 - a_{12}x_1x_2 + e_3$$

$$y_4 = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{12}x_1x_2 + e_4$$

En négligeant les valeurs des e_i et en écrivant ce système d'équations algébrique sous sa forme matricielle on obtient :

$$\begin{bmatrix} +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \end{bmatrix}$$

Le vecteur (a_0, a_1, a_2, a_{12}) est déterminé par l'inverse de la matrice, il est donné par l'expression suivante :

$$\begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 \end{bmatrix}^{-1}$$

Les coefficients sont donnés par les expressions suivantes :

$$a_0 = \frac{1}{4}(+y_1 + y_2 + y_3 + y_4)$$

$$a_1 = \frac{1}{4}(-y_1 + y_2 - y_3 + y_4)$$

$$a_2 = \frac{1}{4}(-y_1 - y_2 + y_3 + y_4)$$

$$a_{12} = \frac{1}{4}(+y_1 - y_2 - y_3 + y_4)$$

Pour calculer une réponse sur un modèle mathématique il faut convertir les valeurs des x_i en coordonnées centrées réduites et les remplacer dans le modèle.



Chapitre III

Résultats et Discussions

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Caractérisation du nano-composite

III.1.1. Aspect et texture des poudres

L'aspect du matériau obtenu se présente sous forme de poudre fine de couleur jaune claire avec une texture souple. Cet aspect est caractéristique des matériaux de structure intercalée des composites Mmt /CS en raison de l'interaction électrostatique des groupes Amino-silicate avec le polymère.

III.1.2. Analyse Infrarouge

La spectroscopie infrarouge IR à transformée de Fourier est une technique largement utilisée pour la détermination de la structure moléculaire des matériaux et pour obtenir des informations sur les propriétés électroniques. Dans cette étude les échantillons ont été analysés à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, les spectres obtenus ont été converties en spectres d'absorbance IRTF [43].

a) Résultats IR de la Montmorillonite :

Les résultats de la caractérisation d'un échantillon par IRTF sont représentés dans la figure III.1. qui donne clairement les observations suivantes :

- Une bande large vers 3404 cm^{-1} , représente une bande de vibration des OH. L'augmentation de l'intensité de cette dernière, indique que certaines molécules d'eau étaient dans le Mmt [44].
- L'allure de bande qui s'étale vers 2361 cm^{-1} , est attribuée aux vibrations de traces de la matière organiques qui existe sous forme d'impuretés.
- Une bande à 1072 cm^{-1} représente une bande de vibration de valence Si-O dans les couches tétraédriques.
- Quatre bandes à $465, 527, 592$ et 688 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des déformations angulaires de Si-O-M, M peut être : Na, Al, Mg, Fe et la bande de quartz apparait vers 784 cm^{-1} [45].

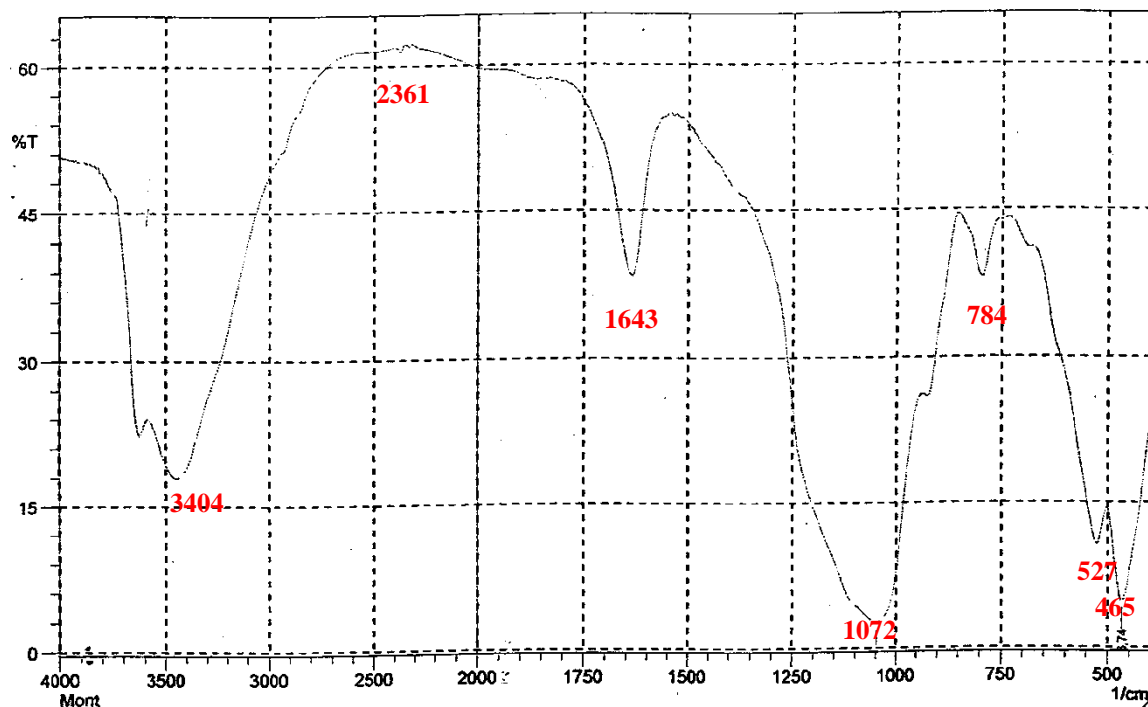


Figure III .1 : Spectre IR de la Montmorillonite.

b) Résultats IR du Chitosane :

Le spectre du Chitosane obtenu par infra-rouge est représenté sur la figure suivante. L'attribution des principaux pics au chitosane est présentée sur le tableau III.1.

Tableau III.1 : Principales bandes du spectre du Chitosane [46 ,47 ,48].

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

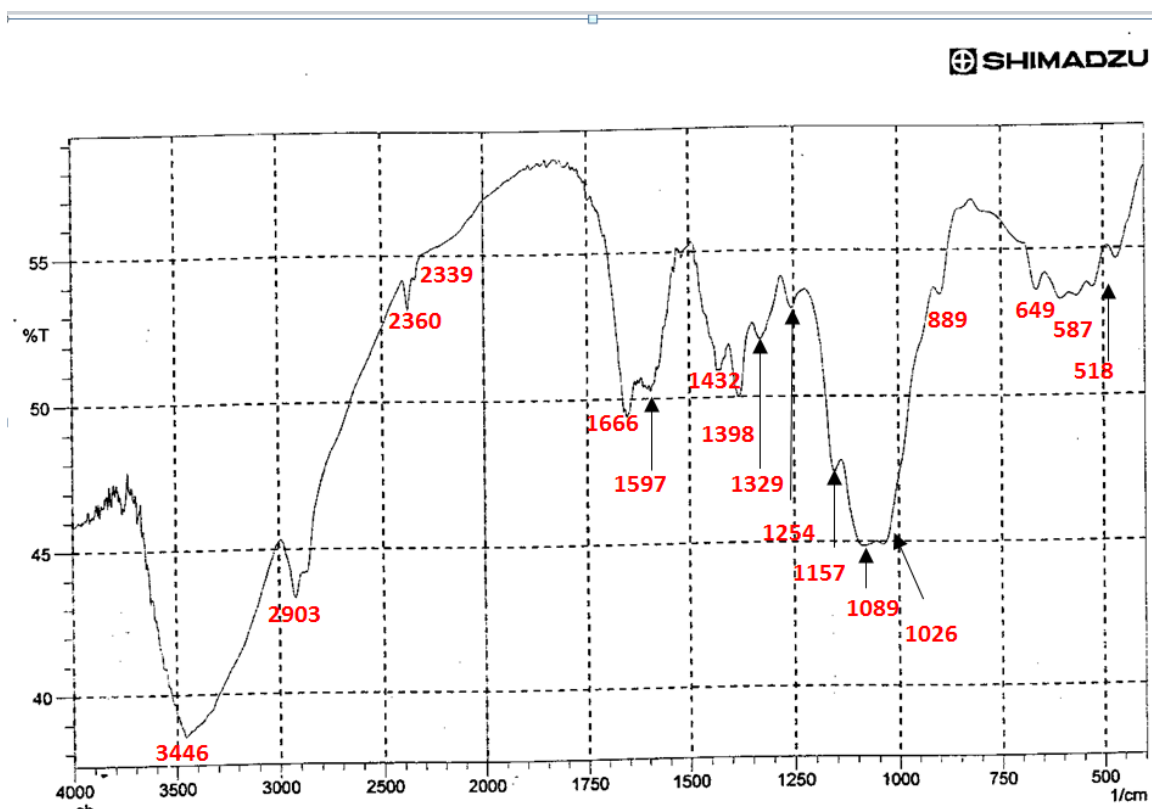


Figure III.2 : Spectre IR du Chitosane.

c) Résultats d'IR du composite Mmt /CS :

Les résultats de la caractérisation d'un échantillon composite Mmt/CS par IRTF sont représentés dans le diagramme suivant.

Le spectre FTIR a montré quelques bandes caractéristiques du Chitosane sur la matrice Montmorillonite comme la bande à 649 cm^{-1} et les bandes à 2360 , 2339 et 2903 cm^{-1} . Les autres bandes ne sont pas prononcées vu que le Chitosane est déjà à une proportion faible par rapport à la Montmorillonite. Ces bandes caractéristiques du Chitosane prouvent bien qu'une liaison s'est établie entre des deux produits.

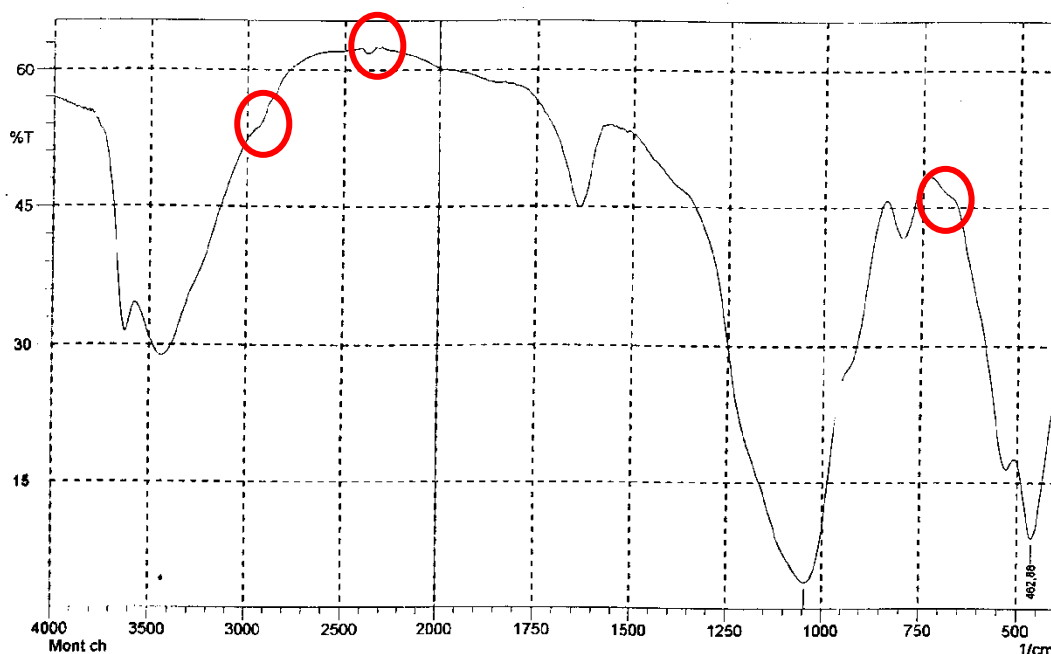


Figure III.3 : Spectre IR de composite Mmt/CS.

III.1.3. Spectre UV-Visible du PCP

Le spectre UV-Visible, absorbance en fonction de la longueur d'onde exprimée en nm du Pentachlorophénol en solution aqueuse (Figure III.4), montre trois bandes d'absorption 218, 248 et 319 nm avec une bande maximale à 218 nm. Cette bande correspond, dans le cas des phénols, à la paire libre qui peut être conjuguée avec le système π du noyau benzénique dans la région 210 à 300 nm dues à un transfert de charge intramoléculaire.

Remarque :

Le phénol seul dans l'eau montre une bande à 270 nm dont la correspondante est la bande à 254 nm dans le benzène. Une autre bande est observée vers 210 nm représentant l'absorption de transfert de charge intramoléculaire.

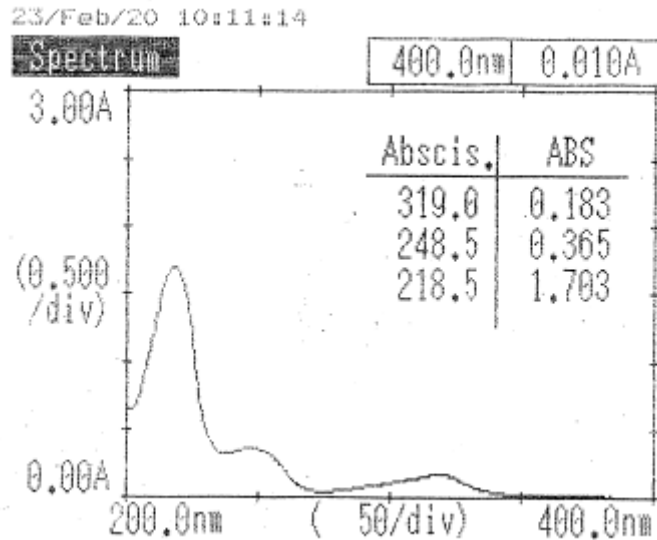


Figure III.4 : Spectre UV-Visible du Pentachlorophénol en solution aqueuse.

III.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption :

III.2.1. Cinétique d'adsorption :

Pour réaliser une modélisation de la cinétique d'adsorption, nous avons utilisé les résultats de l'adsorption du PCP sur une montmorillonite issue de la purification d'une bentonite (Montmorillonite) algérienne modifiée de l'ouest (région de Maghnia) [49]. Les résultats de cette cinétique est la plus proche de notre cas, elle a été effectuée à différents pH ; 3, 7 et 11. La figure suivante montre la cinétique de cette adsorption pour les 3 pH.

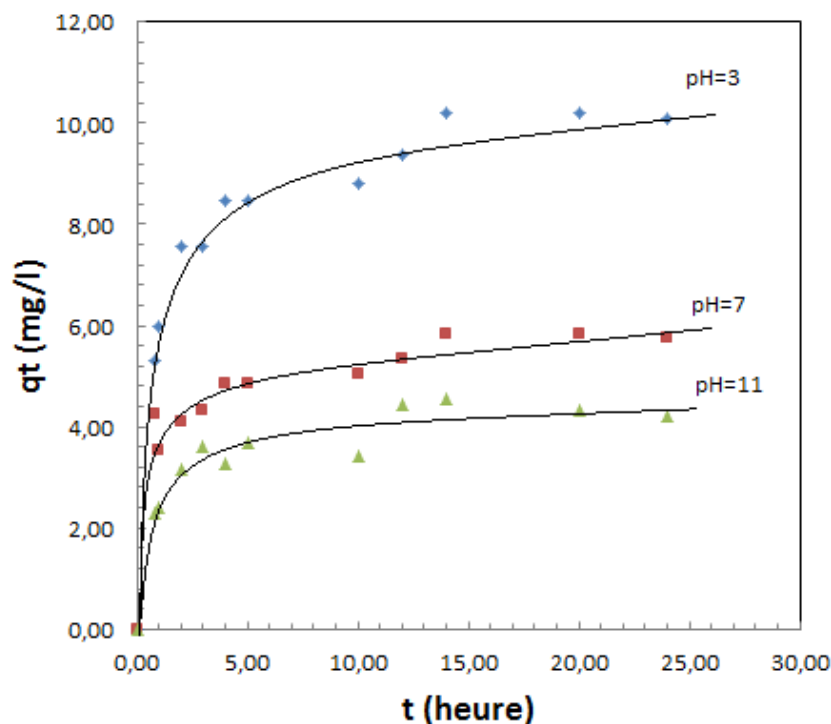


Figure III.5 : Cinétique de l'adsorption du PCP sur Mmt modifiée.

Interprétation :

La cinétique d'adsorption du PCP sur la Montmorillonite modifiée présente une allure des courbes met en évidence deux zones :

Une première phase correspondant à la fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs. Révèle une adsorption rapide avec des différents taux d'adsorption, qui augmente avec l'augmentation du rapport massique PCP/Mmt modifiée. L'équilibre est atteint au bout de 5 heures de contact.

Seconde phase plus lente qui implique la fixation sur les sites de faible énergie. Les quantités adsorbées évoluent plus lentement jusqu'à atteindre un plateau correspondant à l'équilibre au bout de 14 heures.

Les quantités adsorbées évoluent en fonction du pH. Les pH acides favorisent l'adsorption du PCP par la présence de la forme moléculaire en solution (pKa du PCP est égale à 4,70) ; cette forme n'est pas répulsive vis-à-vis les sites actifs de l'adsorbant [50]. Pour les pH basique, le PCP se présente sous sa forme ionique la charge négativement. Cette forme est repoussée par les charges négatives des sites actifs malgré l'effet d'attraction des liaisons π de cycle benzénique du PCP sur les liaisons supposées de l'adsorbant.

II.2.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption :

Tableau III.2 : Résultats de la modélisation de la cinétique d'adsorption.

pH	3	7	11
Ordre 0			
k_0	0,25	0,13	0,11
R^2	0,4958	0,4517	0,4793
Ordre 1			
k_1	0,16	0,28	0,11
q_e (mg/g)	5,081	3,106	1,924
R^2	0,9261	0,6349	0,5846
Ordre 2 (eq1)			
k_2	1,39	2,50	1,32
q_e (mg/g)	10,047	5,425	4,307
R^2	0,9695	0,6834	0,9210
Ordre 2 (eq2)			
k'_2	0,09	0,17	0,23
q_e	10,538	5,993	4,477
R^2	0,9971	0,9966	0,9888

Interprétation :

Les résultats de la modélisation de la cinétique d'adsorption (Tableau III.2) montrent que la réaction d'adsorption est mieux décrite par l'équation du deuxième ordre puisque les coefficients de détermination de ce modèle sont les plus proches de l'unité. Ce résultat conforte mieux qu'il existe deux phases dans la cinétique, une phase rapide qui correspond à une vitesse rapide quadratique et une phase lente après un temps d'équilibre.

III.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

III.3.1. Les isothermes d'adsorption

a) Montmorillonite purifiée :

Le résultat de l'isotherme correspondant à la variation de la quantité adsorbée à l'équilibre de PCP sur la Montmorillonite purifiée en fonction de sa concentration à l'équilibre, il est présenté par la Figure III.6.

L'allure de la courbe tracée montre que l'isotherme d'adsorption est de type III. Ces isothermes correspondent à des solides non poreux ou macroporeux, caractéristiques de faibles interactions adsorbant/adsorbant comparées aux interactions adsorbant/adsorbant.

(surface/surface). L'adsorption est plus facile sur la première couche adsorbée que sur la surface de l'adsorbant. Il répond souvent à l'isotherme de Freundlich. Cette isotherme n'impose pas à ce que l'adsorption puisse atteindre une valeur maximum, elle explique aussi le cas où certains sites attirent plus rapidement l'adsorbat que d'autres.

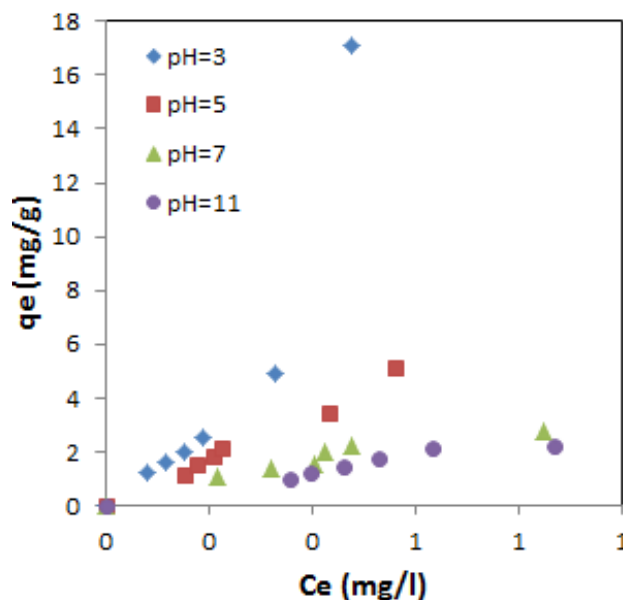


Figure III.6 : Isothermes d'adsorption du PCP sur Mmt purifiée.

b) Montmorillonite activée thermiquement :

L'allure de la courbe tracée montre que l'isotherme d'adsorption est de type 1, : Ils présentent un plateau horizontal jusqu'à la saturation, $\frac{C_e}{C_0} = 1$. Ce type d'isotherme est caractéristique du remplissage de micropores de dimension moléculaire « Ia » ou de dimension plus élevée « Ib » à faibles concentrations, souvent décrit par une isotherme de Langmuir. Ici, il peut y avoir de fortes interactions en jeu éventuellement une chimi-sorption. C'est une adsorption essentiellement mono-moléculaire. Cette isotherme décrit une adsorption simple sur monocouche et tend vers une saturation souvent exprimée par une surface d'adsorption maximum ou une quantité maximum adsorbée. La forme est hyperbolique du la courbe $q_e = f(C_e)$ approche asymptotiquement d'une valeur maximale, $q_e = 350 \text{ mg/g}$ d'adsorbant.

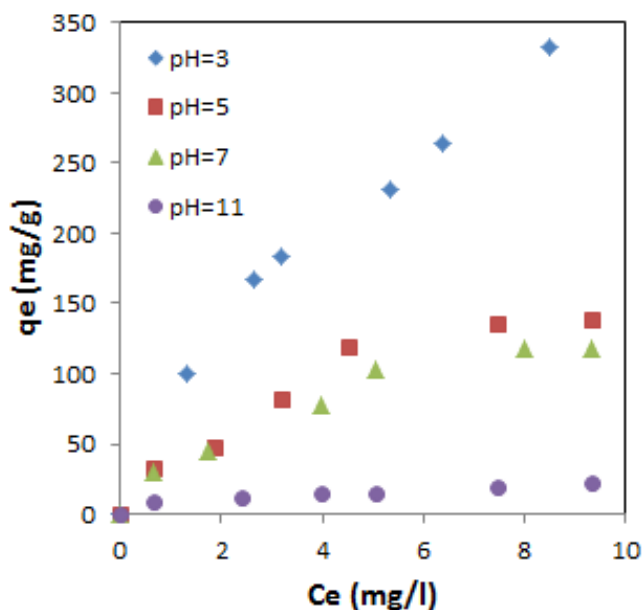


Figure III.7 : Isotherme d'adsorption du PCP sur Mmt.

c) **Montmorillonite modifiée :**

L'allure de la courbe tracée montre aussi une isotherme de type 1, avec une approche asymptotiquement d'une valeur maximale, $q_e = 450$ mg/g d'adsorbant. Cette amélioration de la quantité adsorbée est le résultat d'une modification par pontage de la Montmorillonite pour l'élargissement inter-lamellaire et une augmentation de la surface spécifique du matériau [].

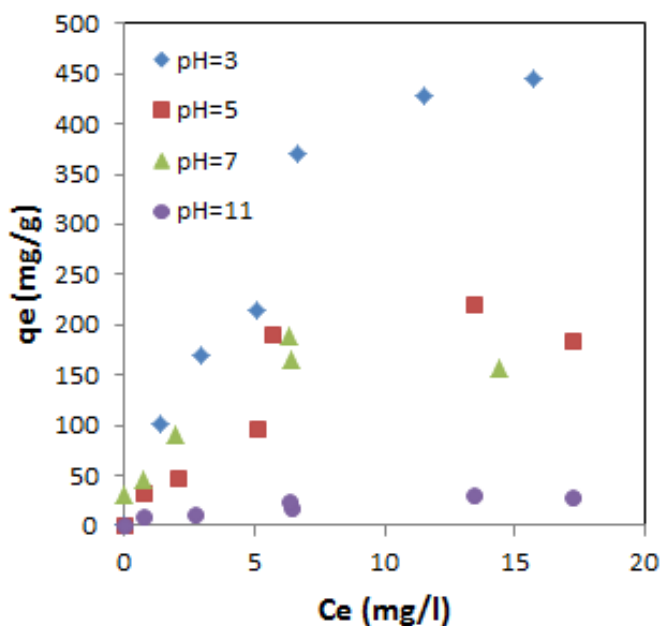


Figure III.8 : Isotherme d'adsorption du PCP sur Mmt modifiée.

III.3.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Tableau III.3 : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption.

Série	Freundlich			Langmuir			Freundlich-Langmuir Combiné			
	1/n	K _F	R ²	q _m (mg/g)	K _L	R ²	1/n	q _m (mg/g)	K _L	R ²
Série 1 Montmorillonite purifiée										
pH 3	0,617	86,56	0,9901	485,14	0,19	0,9945	0,865	661,59	0,14	0,9954
pH 5	0,597	40,19	0,9505	154,16	0,39	0,9111	ND	ND	ND	ND
pH 7	0,549	36,93	0,9770	130,85	0,43	0,9454	0,666	302,88	0,14	0,9765
pH 11	0,320	9,77	0,9293	18,47	1,42	0,7915	0,297	797,05	0,01	0,9294
Série 2 Montmorillonite activée thermiquement à 250°C										
pH 3	1,388	31,62	0,9095	ND	ND	ND	1,037	305,82	0,05	0,9550
pH 5	1,039	9,08	0,9762	ND	ND	ND	1,507	10,17	2,29	0,9816
pH 7	0,722	3,34	0,9025	6,3	0,96	0,9107	0,740	186,32	0,02	0,9153
pH 11	0,889	2,94	0,9460	ND	ND	ND	3,833	2,37	36,26	0,9903
Série 3 Montmorillonite modifiée à 250°C										
pH 3	0,645	85,02	0,9464	632,21	0,14	0,9703	0,719	2686,72	0,03	0,9786
pH 5	0,615	40,60	0,8750	188,33	0,30	0,8774	ND	ND	ND	ND
pH 7	0,574	37,40	0,8956	164,75	0,32	0,9087	ND	ND	ND	ND
pH 11	0,396	9,84	0,8810	24,43	0,85	0,7475	ND	ND	ND	ND

ND : Non déterminé.

Interprétation :

L'effet du pH sur l'adsorption de PCP par le composite Mont modifiée a été étudié en variant les valeurs de pH des solutions. Les résultats présentés sur les tableaux III.3 montrent que la quantité adsorbée augmente avec la diminution du pH de la solution utilisée de 5 à 3 (milieu acide) entraîne une forte augmentation de la quantité d'adsorption de 154,16 à 485,14 mg/g respectivement pour la montmorillonite modifiée et de 10,17 à 305,82 pour la montmorillonite activée thermiquement. Lorsque le pH augmente (milieu basique), les résultats montrent une faible adsorption.

Les valeurs des coefficients de détermination sont satisfaisant, ils sont quasiment tous supérieurs à 83% ; une valeur pour laquelle les modèles d'adsorption sont acceptables.

Le modèle combiné Freundlich-Langmuir est le modèle le plus adapté avec une adsorption maximale $q_m=660$ mg/g en milieu acide à pH =3, à l'exception de la série 3, où les paramètres des isothermes n'ont pas pu être déterminés par la divergence de la méthode employée.

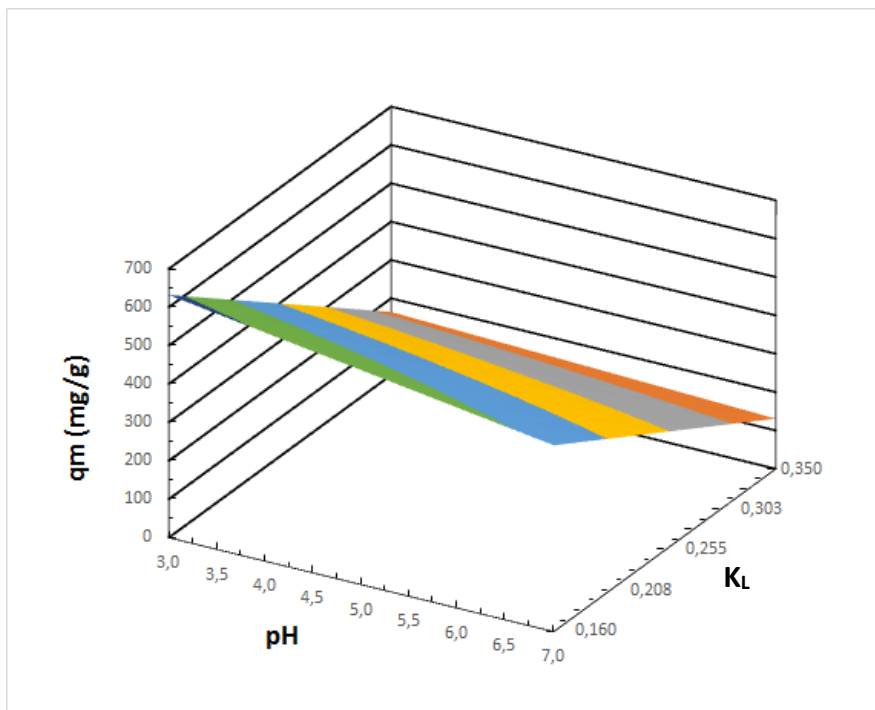
III.4. Modélisation par les plans d'expérience

Pour étudier la variation de la quantité adsorbée par les différentes matrices, nous avons proposé une étude par les plans d'expérience dans le domaine linéaire en exploitant les résultats trouvés dans la partie modélisation dans le cas des isothermes de Langmuir. Pour cela nous avons adopté le domaine expérimental suivant :

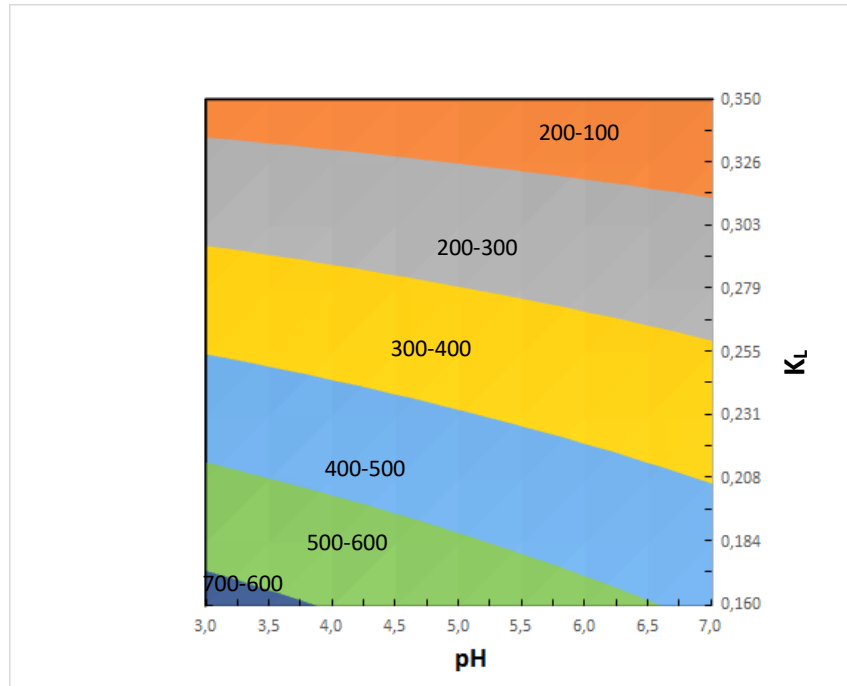
Tableau III.4 : Domaines expérimental pour le plan d'expérience.

Y (Réponse) q_m (mg/g)	X ₁ (pH)	X ₂ (K _L -g/mg)	Observations
632,21	3	0,16	Mont purifiée
485,14	3	0,35	Mont purifiée
164,75	7	0,16	Mont modifiée
130,85	7	0,35	Mont modifiée

Nous avons pris également les moyennes des valeurs trouvées pour les paramètres de Langmuir KL. Les résultats de cette analyse sont représentés par les figures suivantes :



Figures III.9 : Surface de réponse du domaine proposé.

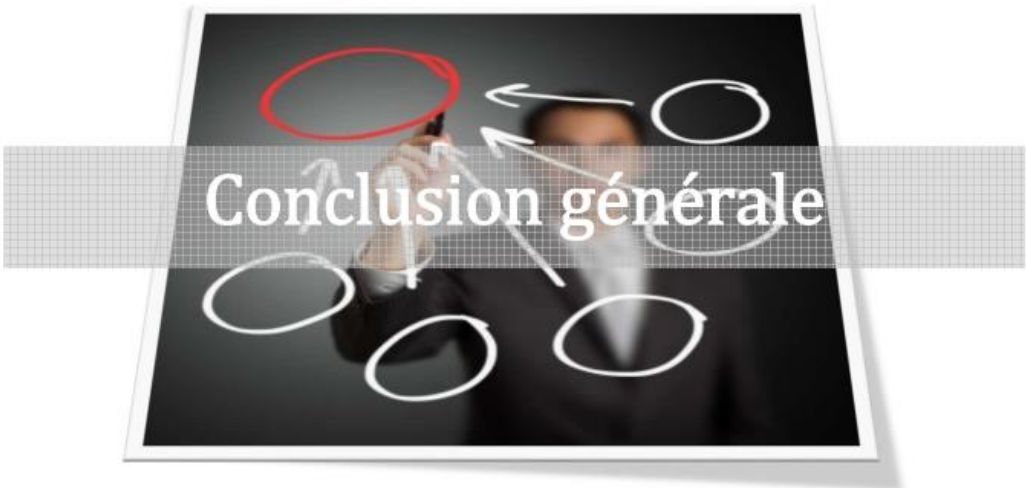


Figures III.10 : Contour de la surface de réponse.

Interprétation :

La lecture du contour de la surface de réponse montre que les quantités maxima adsorbées par les différentes matrices se situent au niveau des pH acides supérieurs à 3 pour des valeurs du paramètre de Langmuir K_L entre les valeurs de 0,16 à 0,17.

Ce domaine confirme bien que le Pentachlorophénol est adsorbée sous sa forme moléculaire moins répulsive face aux sites actifs de la matrice d'adsorption.



CONCLUSION GENERALE

Le présent travail avait pour objectif principal le mode de préparation et l'application des argiles modifiées dans l'adsorption de Pentachlorophénol. Elle nous a permis de dégager quelques conclusions quant à l'importance du mode de préparation des argiles et de montrer les domaines où ces dernières peuvent s'appliquer et d'indiquer leurs développements possibles. Il est également important de présager l'impact des argiles dans le traitement des effluents industriels et domestiques qui ne cessent de croître et devenir de plus en plus complexes.

L'analyse par la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier a montré que le Chitosane s'est bien fixé sur les particules de Montmorillonite. En effet, les bandes caractéristiques du Chitosane sont bien visibles sur le spectre du système Mont-Chitosane.

L'étude cinétique de l'adsorption du PCP sur Montmorillonite seule et composée a montré une nette amélioration quant à l'utilisation de ce produit. Les effets de pH sont également importants et sont en adéquation avec la littérature. La modélisation des courbes des cinétiques montre que les résultats décrivent une cinétique de deuxième ordre.

L'établissement des isothermes a prouvé que le modèle combiné Freundlich-Langmuir est le plus convenable à l'adsorption du PCP sur Montmorillonite composée avec une quantité maximale établie de l'ordre de 300 mg /g. L'augmentation du pH réduit sensiblement la quantité maximum de l'adsorption, la meilleure valeur de cette capacité a été obtenue en milieu acide à pH égal à 3.

Les meilleures conditions d'utilisation de la montmorillonite seule ou composée sont obtenues par les plans d'expérience pour les mêmes conditions trouvées dans la cinétique et l'élaboration des isothermes.

En perspectives de ce travail, nous suggérons l'utilisation d'autres polymères naturels comme la Carboxyméthylcellulose ou la cellulose avec principalement la bentonite brute comme matrice sans traitement majeur au préalable afin de rendre le produit final qui est déjà disponible, le rendre aussi économiquement rentable par sa régénéralité et sa durabilité. La copolymérisation ou la photopolymérisation sur une matrice argileuse sont aussi envisageables pour développer d'autres matériaux plus stables avec une large spectre d'utilisation.

L'utilisation de plus en plus de produits naturels que ce soit en industrie ou en traitement des effluents industriels auront les impacts souhaités dans l'industrie de demain en matière de qualité et de durabilité.

Les objectifs attendus des composites Polymères-Argiles sont :

- Large gamme de produits utilisables
- Stabilités et réactivités sélectives
- Traitement en respectant les normes dans les rejets,
- Traitement durable des effluents
- Produits disponibles et réutilisables.

- [1] K. Salim., Etude expérimentale des mélanges sable-bentonite leur performance comme barrières de confinement dans CET, Thèse de doctorat de l'université Mentouri de Constantine- Algérie, (2007).
- [2] G. Pédro., Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. Edition Masson (1994).
- [3] B. Nabil., Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire Magister, Université 20 Aout 55 de Skikda, (2007).
- [4] N. Zabbat., Etude de l'adsorption de composés organiques aromatiques sur des aluminosilicates naturelles traitées, Mémoire de magister, Université de Annaba, (2000).
- [5] SC Zimmerman., Fanwen Zeng, E. David, C Reichert, Sergei V, Kolotuchin, Science 271, 1095, (1996).
- [6] C. Abdelouahab., H. Ait Amar., Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, Revue. Int. Science de l'Eau, vol 3, 33-40, (1987).
- [7] Anonyme : Rapport de laboratoire de L'ENOF de Mostaghanem.
- [8] CH. Khalid., Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Mémoire Master, Université Kasdi Merbah de Ouargla, (2013).
- [9] M. Soumia., Préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bisimidazolium-Application à l'adsorption du bleu Telon, (2012).
- [10] B. Khaled., Intercalation de liquides ioniques dans les argiles, Mémoire Magister, Université Mentouri, Constantine, (2010).
- [11] Campana S. P., Signini R. Efeito de aditivos na desacetilação de quitina, Polímeros :CiênciaTecnologia, vol. 11, n°4, 169-173, (2001).
- [12] Tharanathan R N et Kittur F S.chitin –the undisputedbiomolecule of greatpotential.Criticalreviews in food science and nutrition 43,61-87,(2003)
- [13] Muzzarelli, R.A.A. Chitin; Pergamom: Oxford,(1977).
- [14] Horn S J .,SorbottenA., SynstadB., Sikorski P.,Sorlie,M., Varum K.M.et Eijsink, V.G.Endo/exo mechanism and processivity of family 18 chitinasesproduced by serratiamarcescens.The FEBS journal273,491-503, (2006).
- [15] Khor E et Lim L Y.Implantable applications of chitin and chitosanbiomaterials 24,2339- 2349, (2003).

Références bibliographiques

- [16] Blair D E., Schuttelkopf A W., Shrestha B., Tokuyasu K., Withers S G., Et van Alten D M. Structure and mechanism of chitin deacetylase from the fungus *Colletotrichum destructurans*. *Biochemistry* 45, 9416-9426, (2006).
- [17] Pa J H and Yu T L . Light scattering study of chitosan in acetic acid aqueous solutions. *Macromolecular Chemistry and Physics*. (202) 985-991, (2001).
- [18] Brugnerotto J., Lizardi J., Goycoolea F M., Arguelles-Monal W., Desbriares J and Rinaudo M. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer*. (42) 3569-3580, 2001.
- [19] Roberts G A F. *Chitin chemistry*. London: Macmillan Press, (1992).
- [20] Kurita K. Chitin and chitosan: Functional biopolymers from marine crustaceans, *Marine Biotechnology*. (8) 203-226, (2006).
- [21] Sorlier P., Denuzière A., Viton C and Domard A. Relation between the degree of acetylation and the electrostatic properties of chitin and chitosan. *Biomacromolecules*. (2) 765-772, (2001).
- [22] Shepherd R., Reader S and Falshaw A. Chitosan functional properties. *Glycoconjugate Journal*. (14) 535-542, (1997)
- [23] Ueno H., Mori T and Fujinaga T. Topical formulations and wound healing applications of chitosan. *Advanced Drug Delivery Reviews*. (52) 105-115, (2001).
- [24] Shi C., Zhu Y., Ran X., Wang M., Su Y and Cheng T. Therapeutic Potential of Chitosan and Its Derivatives in Regenerative Medicine. *Journal of Surgical Research*. (133) 185-192, (2006).
- [25] Onishi H. and Machida Y. Biodegradation and distribution of water-soluble chitosan in mice. *Biomaterials*. (20) 175-182, (1999).
- [26] Ratajska M and Boryniec S Physical and chemical aspects of biodegradation of natural polymers. *Reactive and Functional Polymers*. (38) 35-49, (1998).
- [27] Tomihata K and Ikada Y. In vitro and in vivo degradation of films of chitin and its deacetylated derivatives. *Biomaterials*. (18) 567-575, (1997).
- [28] Nystrom B., Kjaniksen A L and Iversen C. Characterization of association phenomena in aqueous systems of chitosan of different hydrophobicity. *Advances in Colloid and Interface Science*. (79) 81-103, (1999).
- [29] Oszmianski J. and Wojdylo A. Effects of various clarification treatments on phenolic compounds and color of apple juice. *European Food Research and Technology*. (224) 755-762, (2007).

Références bibliographiques

- [30] Konovalova I.N., Novikov V.Y., Stepanova N.V and Reut K.V. Recovery of lipids from aqueous dispersions with chitosan solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry*. (77)254- 259, (2004).
- [31] Speiciene V., Guilmineau F., Kulozik U and Leskauskaite D. The effect of chitosan on the properties of emulsions stabilized by whey proteins. *Food Chemistry*. (102) 1048-1054, (2007).
- [32] Mao L.C. and Wu T. Gelling properties and lipid oxidation of kamaboko gels from grass carp (*Ctenopharyngodonidellus*) influenced by chitosan. *Journal of Food Engineering*. (82) 128-134,(2007)
- [33] Chen H.T., Kumar G., Harris M.T., Smith P.J. and Payne G.F. Enzymatic grafting of hexyloxyphenol onto chitosan to alter surface and rheological properties. *Biotechnology and Bioengineering*. (70) 564-573, 2000. Chirkov S.N. The antiviral activity of chitosan, (2002).
- [34] Wu L.Q., Embree H.D., Balgley B.M., Smith P.J. and Payne G.F. Utilizing renewable resources to create functional polymers: Chitosan-based, (2002).
- [35] Carex . Pentachlorophénol. 3rd floor_library processing center: school of Environmental Health University of British Columbia,(1999).
- [36] Styrene, I. "Fiche toxicologique n 2." *INRS, ed.: INRS*.(2006)
- [37] Eurolabo, Technique d'échantillonnage pour analyse IR , (2010)
- [38] Isamadji et al
- [39] Joseph O. "Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués", thèse de Doctorat, Ecole doctorale : Chimie de Lyon, N° d'ordre 2009- ISAL- 0108,(2009)
- [40] Cagnon B, Chedeville O, Cherrier J.F, Caqueret V, Porte C. " Evolution of adsorption kinetics and isotherms of gallic acid on an activated carbon oxidized by ozone: Comparison to the raw material", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* (2011)
- [41] Pierre Bailly et Christine Carrère, *Statistiques descriptives: Théorie et applications*, PUG, collection (2015)
- [42] Cooney
- [43] Goupy J., *Plan d'expérience*, Ed. Modulad, (2006)
- [44] M. Hesse. H. Meier. B. Zeeh. *Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique*. Masson. Paris, (1997)

Références bibliographiques

- [45] W. Xu, C. T. Johnston, P. Parker and S. F. Agnew, *Clays Clay Miner.*, 48, 120-131; (2000).
- [46] E. Ferrage, B. Lanson, L. J. Michot and J.-L. Robert, *J. Phys. Chem. C*, 114, 4515-4526;(2010)
- [47] M.R. Kassai., A review of several reported procedures to determined the degree of Nacetylation for chitin and chitosane using infrared spectroscopy, *Carbohydrate polymers* 71, 497-508, (2008).
- [48] G. Crini., E. Guibal., P.M. Badot., G.Torri., P.M. Badot., *Chitine et chitosane. Preparation, propriétés et principales applications*, Presses universitaires de Franche-Comté, ISBN 978-84867-249-6, (2009)
- [49] T.G, Li, B. Lui., Huang. W, Lv. B, Chen.J, Zhang. J.X., Zhu.L.P. Effects and kinetics of a novel temperature cycling treatment on the N-desacetylation of chitin in alkaline solution. *Carbohydrate polymers* 77;110-117(2009).
- [50] Ouarab R. Benyahia N. Chanane K. « Modification d'un adsorbant à base de bentonite : Application à l'adsorption de PCP » Thèse de Master GP, Université de Blida 1, (2017)
- [51] B. Fabre, J. Ayele, M. Mazet et P. Lafrance, Removal of pentachlorophenol by adsorption onto various materials : The effect of organic co-adsorbates Humic substances and lindane, *Journal of Water Science*, Volume 3, numéro 3, (1990).