



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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie Macromoléculaire

Par :

**Mlle MAHAMMEDI Fatima zohra**

**Mlle BELLAOUEDJ Khaoula**

Sur le thème

---

## **PREPARATION ET CARACTERISATION DES COMPOSITES A BASE D'ARGILES LOCALES ET DE BIOPOLYMERES**

---

Soutenu publiquement le 15 juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BENMANSOUR Kamel	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr HOCINE Tayeb	Maître de Conférences B	Université de Tlemcen	Examineur
Mme BELKAID Soraya	Maître de Conférences B	ESS- Tlemcen	Examinatrice
Mr BENABADJI K.Ismet	Professeur	Université de Tlemcen	Encadrant

*Année Universitaire : 2021 ~ 2022*

# REMERCIEMENTS

Premièrement et avant tout, louange à Allah le tout puissant, de nous avoir guidées vers le bon chemin et l'illuminé avec ses vastes connaissances. Et nous prions que la paix soit sur notre prophète Mohammed.

Le présent travail a été réalisé au sein du laboratoire d'Applications des Électrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) à l'Université de **Abou Bekr-Belkaid Tlemcen**. Nous exprimons notre reconnaissance envers son Directeur, Monsieur **MEDJAHED Kouider**.

Au premier lieu, nous présentons nos remerciements et notre gratitude envers Monsieur **K.I.BENABADJI**, Professeur à l'université de **TLEMCEM**, pour tous les efforts fournis tout au long de notre passage au laboratoire.

Nous tenons à remercier **Monsieur BENMANSOUR Kamel** d'avoir accepté la présidence du jury ainsi que **Mme BELKAID Soraya** et **Monsieur HOCINE Tayeb** pour leurs efforts fournis dans l'examen de ce travail. Sans oublier d'adresser notre reconnaissance envers Messieurs **BOURAS Brahim** et **TENNOUGA Lahcen** pour leurs conseils, leurs instructions qu'ils nous ont accordés tout le long de notre parcours.

Nous exprimons aussi nos sincères remerciements envers **Mme MERAD BOUDIA Sanaa** pour son aide si précieuse, sa gentillesse et ses conseils bénéfiques.

Avant de terminer nous adressons notre profonde gratitude au personnel du laboratoire (LAEPO) et plus précisément à l'ingénieure **Mme BOUAYAD Souhila**, et aux doctorants pour leurs aides et leurs orientations dans nos travaux.

Mes vifs et sincères remerciements vont également à mes collègues qui ont fait de mon cursus une aventure aussi fructifiante et agréable.

# Dédicaces

Au Nom de Dieu Clément et Miséricordieux.

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail :

A mes chers Parents,

Nul mot ne saura exprimer mon amour et ma gratitude envers vous pour tous les sacrifices dont vous avez fait preuve afin de me permettre progresser et d'aller au bout de mes rêves que ce travail soit le fruit de vos innombrables sacrifices.

Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Que dieu vous protège et vous accorde une longue vie.

A mes chers frères,

Badie, Ilyes, et Khaled je vous remercie pour votre amour inconditionnel.

A mes belles sœurs, Imen et safia.

A mes adorables nièces Nilya et Lina et mon chouchou Naim.

A ma chère cousine Bellatreche Amina.

A ma grand-mère, mes oncles et mes tantes ainsi que tous mes cousins et cousines  
A tous mes amis et spécialement Adjroudi asma et Cheriet achwak. Sans oublier mon binôme Mahammedi pour son soutien moral tout au long de ce projet.

# Dédicaces

Au Nom de Dieu Clément et Miséricordieux.

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail :

A mes chers Parents Rahma et Wassini,

Nul mot ne saura exprimer mon amour et ma gratitude envers vous pour tous les sacrifices dont vous avez fait preuve afin de me permettre progresser et d'aller au bout de mes rêves que ce travail soit le fruit de vos innombrables sacrifices.

Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Que dieu vous protège et vous accorde une longue vie.

A mon frère,

Lakhdar, je vous remercie pour votre amour inconditionnel.

A ma chère jumeau, Souad.

La belle et chère fille Rawan de ma soeur.

A tous mes amis et spécialement Benaïche Ahlam et Gaouzi Bouchra. Sans oublier mon binôme Bellaouedj Khaoula pour son soutien moral tout au long de ce projet.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b>CHAPITRE I: BIBLIOGRAPHIE</b>	
<b>PARTIE 1: Les Argiles</b>	
1-Introduction.....	3
2-Définition.....	3
3-Généralités sur les argiles.....	3
a-Classement des groupements minéraux.....	4
4-La bentonite. ....	5
5-La bentonite activée .....	5
6-La Montmorillonite.....	5
7-Les propriétés de la bentonite.....	6
a-capacité d'échange cationique.....	6
b-propriétés de gonflement.....	7
c-l'état colloïdal.....	7
<b>PARTIE 2: Les Biopolymères</b>	
<b>A-Les Alginates</b> .....	8
1-La source.....	8
2-La structure .....	9
3-Les propriétés .....	9
4-Les principales applications .....	10
<b>B- Le Chitosane</b> .....	11
1-La source.....	11
2-La structure.....	11
3-Les propriétés .....	12

4-Les principales applications.....	13
<b>C- La Gélatine</b> .....	13
1-Définition.....	13
2-La source.....	13
3-La structure.....	14
4-Les propriétés .....	14
5-Les principales applications.....	15
<b>PARTIE 3: Les Composites</b>	
1-Définition.....	15
2-Les types de composites.....	16
<b>PARTIE 4 : L'ADSORPTION</b>	
1-Définition.....	17
2-Les types d'adsorption .....	17
<b>CHAPITRE II: MATERIELS ET METHODES</b>	
<b>Partie A: Matériels utilisés.</b>	
1-Petit matériels .....	19
2-Produits utilisés.....	19
3-Appareillages.....	19
<b>Partie B: Méthodes d'analyses.</b>	
1-Spectrométrie UV visible.....	19
2-Spectrométrie infrarouge.....	20
3-Analyse thermogravimétrique ATG et DTG.....	21
4-La diffraction des rayons X(DRX) .....	22
<b>Partie C: Préparation des composites</b>	
1-Activation de la bentonite.....	23
2 Argile/Alginate.....	24
3-Argile/Chitosane .....	27
4-Argile/Gélatine.....	29
<b>Partie D: Colorant utilisé</b>	
1- Le rouge congo .....	31

2- Spectre du colorant a des différents pH .....	32
3- Courbe d'étalonnage .....	33
<b>Partie E: Etude de l'influence des paramètres expérimentaux sur le taux d'adsorption</b>	
1- pH de point de charge nulle (pHPZC).....	35
2-Effet du pH sur la capacité d'adsorption.....	35
<b>CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS</b>	
<b>PARTIE 1: Analyse par diffraction des rayons X (DRX)</b>	
1-Les composites à base de gélatine.....	36
2- Les composites à base de chitosane .....	39
3- Les composites à base d'alginate .....	44
4- Comparaison entre les trois composites.....	47
<b>PARTIE 2: Analyse Infra-Rouge (IR)</b>	
1-bentonite sodique.....	48
a) Bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse.....	49
b) Bandes d'absorption caractéristiques des impuretés cristallines.....	50
2- Les composites a base de gélatine .....	50
a) Gélatine .....	50
b) Composite Gélatine/Bentonite sodique .....	51
3-Les composites à base du chitosane .....	52
a) Chitosane .....	52
b) Composite Chitosane/bentonit sodique.....	54
3-Composites à base d'alginate.....	55
a) Alginate .....	55
b) Composite Alginate/Bentonite sodique.....	56
<b>PARTIE 3: Analyse Thermogravimétrique (ATG)</b>	
1-Les composites a base de gélatine .....	58
2-Les composites à base du chitosane.....	60
3-Les composite à base d'alginate.....	63
4-Comparaison entre les trois composites.....	66

a) Gélatine.....	66
b) Chitosane.....	67
c) Alginate.....	68
<b>PARTIE 4: Etude du pH de point de charge nulle (PZC)</b>	<b>69</b>
<b>PARTIE 5: Etude de l'influence du pH sur la capacité d'adsorption</b>	<b>71</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>74</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>81</b>

# Liste des symboles

**BtNa<sup>+</sup>**: Bentonite sodique

**Cts** : Chitosane

**Alg** : Alginate

**Gel** : Gélatine

**BtNa<sup>+</sup>/Alg** : Bentonite sodique/Alginate

**BtNa<sup>+</sup>/Gel** : Bentonite sodique/Gélatine

**BtNa<sup>+</sup>/Cts** : Bentonite sodique/Chitosane

**HCl** : Acide chlorhydrique

**NaCl** : Chlorure de sodium

**NaOH** : Hydroxyde de sodium

**UV**: Ultra-violet- Visible

**IR** : Infrarouge

**DRX** : Diffraction des rayons X

**CR** : Colorant rouge congo

**Phpzc** : pH de point de charge nulle

**l** : La largeur de la cuve contenant l'échantillon

**$\lambda$**  : Longueur d'onde (nm)

**$\theta$**  : L'angle de diffraction ( $^{\circ}$ )

**d** : La distance interlamellaire ( $\text{\AA}$ )

**$\epsilon$**  : Coefficient d'extinction molaire ( $\text{L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

**R<sup>2</sup>**: Coefficient de corrélation

**V** : Volume de l'adsorbat (L)

**m** : Masse de l'adsorbant (g)

**C<sub>0</sub>** : Concentration de la solution du colorant initiale ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

**C<sub>e</sub>** : Concentrations de la solution du colorant à l'équilibre ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

**C** : La concentration molaire de l'échantillon

## Liste des figures

Figures	Pages
<b>Figure 1:</b> Représentation schématique de la structure cristalline des phyllosilicates.	4
<b>Figure 2:</b> Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite	6
<b>Figure 3:</b> Structure d'alginate (Acide $\beta$ -D-mannuronique (M), Acide $\alpha$ -Lguluronique(G).	9
<b>Figure 4:</b> Schéma représente les étapes de la production de la chitine.	11
<b>Figure 5:</b> Représente la structure de la chitine et du chitosane.	12
<b>Figure 6:</b> Représente la structure de gélatine.	14
<b>Figure 7:</b> Schéma représente les Microcomposites, Nanocomposites intercalés, et les Nanocomposites exfoliés	17
<b>Figure 8:</b> Spectrophotomètre UV-visible	20
<b>Figure 9:</b> Spectrophotomètre Infra Rouge à transformée de fourrier (FTIR).	21
<b>Figure 10:</b> Représentation schématique d'un appareil d'analyse thermique.	22
<b>Figure 11:</b> Diffractomètre de rayon X (DRX) Rigaku.	23
<b>Figure 12:</b> Précipitation de l'alginate dans la solution de chlorure de calcium.	26
<b>Figure 13:</b> Préparation des billes d'alginate.	26
<b>Figure 14:</b> Précipitation du chitosane dans la solution de soude NaOH.	28
<b>Figure 15:</b> Préparation des billes de chitosane.	29
<b>Figure 16:</b> Préparation des composites bentonite sodique/gélatine.	30
<b>Figure 17:</b> Structure du colorant rouge congo	31
<b>Figure 18:</b> Spectre visible du colorant l'orange de méthyle a différents pH (C = 20mg/L).	32
<b>Figure 19:</b> Courbe d'étalonnage du rouge congo à différentes concentrations avec un pH = 6 et une $\lambda_{max} = 570$ nm.	33
<b>Figure 20:</b> Courbe d'étalonnage du congo rouge à différentes concentrations avec un pH = 3 et une $\lambda_{max} = 500$ nm.	34
<b>Figure 21:</b> Diffractogrammes des échantillons BtNa <sup>+</sup> , de la Gélatine et du composite BtNa <sup>+</sup> /Gel (1/0.1). (M:Montmorillonite, D : Dolomite, q : quartz, F : Faldspath, C : Calcite)	36
<b>Figure 22:</b> Diffractogrammes des échantillons BtNa <sup>+</sup> , de la Gélatine et du composite	37

BtNa <sup>+</sup> /Gel (1/0.5).	
<b>Figure 23:</b> Diffractogrammes des échantillons BtNa <sup>+</sup> , de la Gélatine et du composite BtNa <sup>+</sup> /Gel (1/1).	38
<b>Figure 24:</b> Diffractogrammes des échantillons BtNa <sup>+</sup> , du Chitosane et du composite BtNa <sup>+</sup> /Cts (1/0.1).	40
<b>Figure 25:</b> Diffractogrammes des échantillons BtNa <sup>+</sup> , du Chitosane et du composite BtNa <sup>+</sup> /Cts (1/0.5).	41
<b>Figure 26:</b> Diffractogrammes des échantillons BtNa <sup>+</sup> , du Chitosane et du composite BtNa <sup>+</sup> /Cts (1/1).	42
<b>Figure 27:</b> Intercalation du chitosane dans la bentonite sodique.	43
<b>Figure 28:</b> Diffractogrammes des échantillons de BtNa <sup>+</sup> , d'Alginate de sodium et du composite BtNa <sup>+</sup> /Alg (1/0.1).	44
<b>Figure 29:</b> Diffractogrammes des échantillons de BtNa <sup>+</sup> , d'Alginate de sodium et du composite BtNa <sup>+</sup> /Alg (1/0.5).	45
<b>Figure 30:</b> Diffractogrammes des échantillons de BtNa <sup>+</sup> , d'Alginate de sodium et du composite BtNa <sup>+</sup> /Alg (1/1).	46
<b>Figure 31:</b> Histogrammes pour les trois composites.	47
<b>Figure 32:</b> Spectre infrarouge de la bentonite sodique BtNa <sup>+</sup> .	48
<b>Figure 33:</b> Spectre infrarouge de la gélatine.	50
<b>Figure 34:</b> Spectres infrarouge des différents rapports de composite BtNa <sup>+</sup> /Gel(1/1) (a) et BtNa <sup>+</sup> /Gel(1/0.1) (b).	52
<b>Figure 35:</b> Spectre infrarouge du chitosane.	53
<b>Figure 36:</b> Spectres infrarouge des composites BtNa <sup>+</sup> /Cts(1/1) (c), BtNa <sup>+</sup> /Cts(1/0.5) (b) et BtNa <sup>+</sup> /Cts(1/0.1) (c).	54
<b>Figure 37:</b> Spectre infrarouge de l'alginate de sodium.	55
<b>Figure 38:</b> Spectres infrarouge des composites BtNa <sup>+</sup> /Alg(1/1) (c), BtNa <sup>+</sup> /Alg(1/0.5) (b) et BtNa <sup>+</sup> /Alg(1/0.1) (c) .	57
<b>Figure 39:</b> Thermogrammes ATG de la Gélatine (a), BtNa <sup>+</sup> /Gel (1/1) (b), BtNa <sup>+</sup> /Gel (1/0.5) (c), BtNa <sup>+</sup> (d).	58
<b>Figure 40:</b> Thermogrammes DTG de BtNa <sup>+</sup> , de la Gél, et des composites.	59
<b>Figure 41:</b> Thermogrammes ATG du Chitosane (a), BtNa <sup>+</sup> /Cts (1/1) (b), BtNa <sup>+</sup> /Cts (1/0.5) (c), BtNa <sup>+</sup> /Cts (1/0.1) (d), BtNa <sup>+</sup> (e).	61
<b>Figure 42:</b> Thermogrammes DTG de BtNa <sup>+</sup> , Cts, et des composites.	62

<b>Figure 43:</b> Thermogrammes ATG de l'alginate sodique (a), BtNa <sup>+</sup> /Alg (1/1) (b), BtNa <sup>+</sup> /Alg (1/0.5) (c), BtNa <sup>+</sup> /Alg (1/0.1) (d) et BtNa <sup>+</sup> (e).	64
<b>Figure 44:</b> Thermogrammes DTG de BtNa <sup>+</sup> , Alg, et des composites.	65
<b>Figure 45:</b> Teneur en gélatine sur les composites BtNa <sup>+</sup> /Gel de différents rapports.	66
<b>Figure 46 :</b> Teneur en gélatine sur les composites BtNa <sup>+</sup> /Cts de différents rapports.	67
<b>Figure 47 :</b> Teneur en gélatine sur les composites BtNa <sup>+</sup> /Alg de différents rapports.	68
<b>Figure 48:</b> Détermination de pH <sub>pcz</sub> pour BtNa <sup>+</sup> , BtNa <sup>+</sup> /Cts(1/1), BtNa <sup>+</sup> /Alg(1/1) et BtNa <sup>+</sup> /Gel(1/1) (C <sub>NaCl</sub> = 0.1M, V = 100 ml) . m (BtNa <sup>+</sup> /Alg ,BtNa <sup>+</sup> /Cts ,BtNa <sup>+</sup> /Gel,BtNa <sup>+</sup> /) = 30 mg).	70
<b>Figure 49:</b> Variation de la capacité d'adsorption du rouge congo en fonction du pH, adsorbant BtNa <sup>+</sup> /Cts (1/1),BtNa <sup>+</sup> /Alg (1/1), BtNa <sup>+</sup> /Gel (1/1). Avec (masse adsorbant = 20 mg, [CR ]= 50 mg/L,V = 40 mL).	72

# Liste des tableaux

Tableaux	Pages
<b>Tableau 1:</b> Principales applications des alginates	10
<b>Tableau 2:</b> Principales applications du chitosane	13
<b>Tableau 3:</b> Principales applications de la gélatine	15
<b>Tableau 4:</b> Rapports massiques des composites alginate/argile	25
<b>Tableau 5:</b> Rapports massiques des composites chitosane/argile	27
<b>Tableau 6:</b> Rapports massiques des composites gélatine/argile	29
<b>Tableau 7:</b> Rendements de la préparation de différents composites	30
<b>Tableau 8:</b> Propriétés physico-chimiques du colorant rouge congo	31
<b>Tableau 9 :</b> Angles de diffraction et distances interlamellaires de la bentonite sodique et des différents composites de gélatine	39
<b>Tableau 10:</b> Angles de diffraction et distances interlamellaires de la bentonite sodique et des différents composites de chitosane	43
<b>Tableau11:</b> Angles de diffraction et distances interlamellaires de la bentonite sodique et des différents composites d'alginate de sodium	47
<b>Tableau 12:</b> Principales bandes d'absorption de la bentonite sodique	48
<b>Tableau 13:</b> Principales bandes d'absorption de la gélatine	51
<b>Tableau 14:</b> Principales bandes d'absorption du chitosane	53
<b>Tableau 15:</b> Principales bandes d'absorption d'alginate de sodium	56
<b>Tableau 16:</b> La perte de masse principale sur la thermogramme de la Gel, BtNa <sup>+</sup> et BtNa <sup>+</sup> /Gel(1/1) , BtNa <sup>+</sup> /Gel(1/0.1)	60
<b>Tableau 17:</b> La perte de masse principale sur la thermogramme de la Cts , BtNa <sup>+</sup> et BtNa <sup>+</sup> /Cts(1/1) , BtNa <sup>+</sup> /Cts(1/0.1) ,BtNa <sup>+</sup> /Cts(1/0.5).	63
<b>Tableau 18:</b> La perte de masse principale sur la thermogramme d'Alginate, BtNa <sup>+</sup> et BtNa <sup>+</sup> /Alg(1/1) , BtNa <sup>+</sup> /Alg(1/0.1) ,BtNa <sup>+</sup> /Alg(1/0.5)	66
<b>Tableau19 :</b> Le pourcentage de gélatine dans la composite BtNa <sup>+</sup> /Gel	67
<b>Tableau20 :</b> Le pourcentage de chitosane dans la composite BtNa <sup>+</sup> /Cts	68
<b>Tableau 21 :</b> Le pourcentage d'alginate dans la composite BtNa <sup>+</sup> /Alg	69
<b>Tableau 22:</b> Les valeurs de pH <sub>pcz</sub> pour les composites	70

# INTRODUCTION GENERALE

## **INTRODUCTION GENERALE**

Depuis la nuit des temps, l'argile constitue une matière première exploitée dans différents domaines. Un matériau riche de minéraux dans un état naturel et avec des propriétés physico-chimiques qui varient considérablement.

Suivant les pays, on trouve des argiles différents, on peut citer la bentonite connue sous le nom d'argile montmorillonite avec ses qualités d'absorbant et des propriétés de plasticité élevée, la bentonite conserve la première rangée.<sup>1</sup>

La bentonite est une argile de type montmorillonite. Le feuillet de la montmorillonite est constitué d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (T-O-T) ces feuillets sont séparés par des molécules d'eau et des cations échangeables.<sup>2</sup>

Ces derniers temps, les biopolymères naturels tels que le chitosane, l'alginate de sodium et la gélatine détrônent les concurrents dans le domaine de traitement des eaux en raison de leurs propriétés intéressantes, leur efficacité, leur coût, leur nature non toxique et leur biodégradabilité.<sup>3</sup>

De nos jours, l'activité humaine (industrie, la surexploitation, l'utilisation d'énergie fossile,...) continue à accentuer la pollution de notre planète terre. Les déchets chimiques restent un très bon exemple de cette pollution qui détériore notre planète.<sup>4</sup>

Pour pallier ou au moins réduire cette pollution, la science met à la disposition de l'être humain une technique d'épuration, moins coûteuse et plus simple à gérer. On parle de plus en plus ces dernières années, de l'utilisation des composites. Cette dernière a donné naissance à un large champ d'application grâce à de nouvelles propriétés de composite provenant des deux constituants de base.

La préparation d'un composite polymère super absorbant à base d'argile prend de plus en plus d'importance jour après jour grâce à des performances améliorées et à des coûts réduits du composite obtenus par rapport à celle du polymère pur.<sup>5</sup>

Le présent travail a pour objectif dans une première étape, de préparer des composites à base de bentonite sodique et de biopolymères tels que l'alginate de sodium, la gélatine et le chitosane. Dans une deuxième étape caractériser ces composites par différentes techniques d'analyse (DRX, IR, ATG) pour pouvoir établir une banque de données des différentes propriétés de ces matériaux rendant leur utilisation plus rigoureuse et plus rationnelle.

Dans la dernière étape, les appliquer comme adsorbant d'un colorant anionique choisis comme polluant organique, le rouge congo.

L'ensemble de ce travail intitulé « Préparation et caractérisation de composites à base d'argiles locales et de biopolymères » est décrit dans trois chapitres dont nous précisons brièvement le contenu ci-dessous:

### **Une Introduction générale**

**Le premier chapitre** décrit une synthèse bibliographique sur les matériaux argileux: classification et propriétés de surface.

Une description des biopolymères (chitosane, alginate, gélatine ).

Une étude bibliographique sur les composites.

Une description de la théorie d'adsorption.

**Le deuxième chapitre** présente l'ensemble d'appareillage utilisé et les modes opératoires suivis lors de cette étude.

**Le troisième chapitre** est consacré à la discussion de nos résultats.

**Une conclusion générale** qui résume l'ensemble des résultats obtenus

**CHAPITRE I**  
**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

## **PARTIE 1: LES ARGILES**

### **1-Introduction:**

L'argile est une matière première qui existe depuis l'antiquité. Le mot argile est un mot Grec "argilos" dérivé de "argos" qui signifie le blanc, ou du latin "argila"; c'est la couleur du matériau employée en céramique qui a orientée les anciens à lui donner ce nom.

Les géologues ont défini le mot argile comme étant une particule dont la taille est inférieure à 4 micromètres sans prendre en considération sa nature minéralogique, ou comme étant un minéral de la famille des silicates en feuillets. Donc les minéraux argileux sont classés comme des phyllosilicates hydratés de petite taille.

Vu que les argiles sont souvent cristallisées, on peut les trouver couramment dans les roches et les sols sédimentaires. Tandis que les minéraux tels que les chlorites ou les illites sont généralement trouvés dans la fraction silteuse des roches magmatiques et métamorphiques.<sup>1</sup>

### **2- Définition:**

Les matériaux argileux (ou simplement "argile") sont omniprésents à la surface de la Terre.

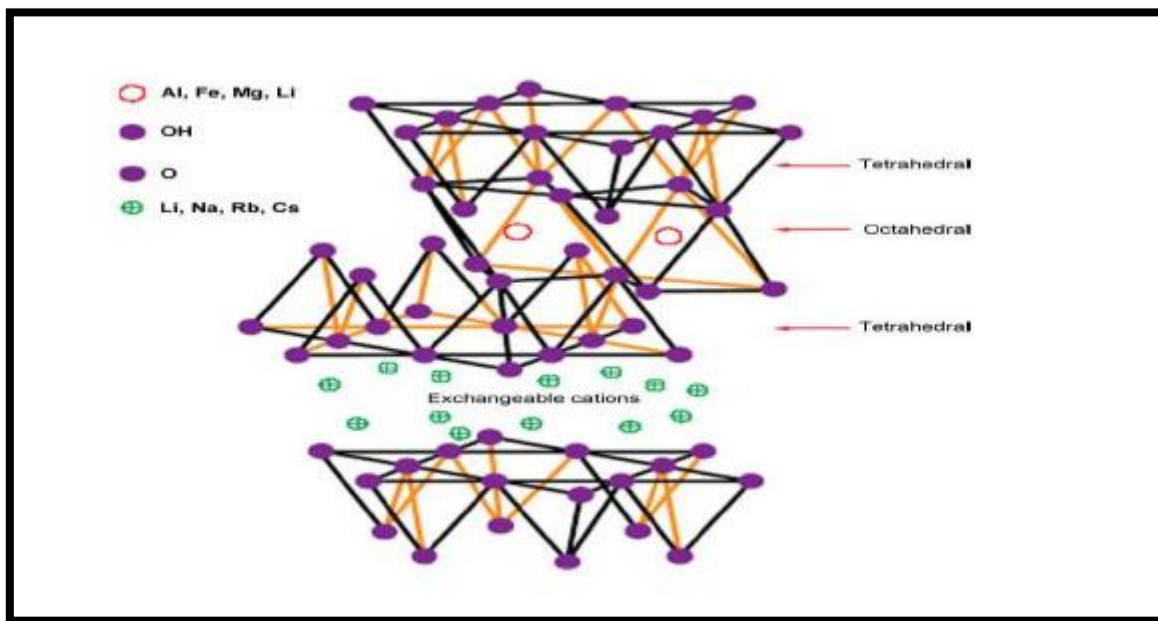
La phase minérale pure, appelée "minéral argileux", représente une proportion variable de l'ensemble du matériau. Cependant, les conditions hydrothermales favorisent parfois la formation de matériaux argileux formés à partir de phases de plus grande pureté. Les matières argileuses étant couramment utilisées dans de nombreux domaines d'activité (céramique, poterie, porcelaine, etc.), font l'objet de nombreuses recherches.<sup>2</sup>

Généralement l'argile est trouvée dans les roches sédimentaires, les sols et les formations superficielles puisqu'elle provienne de l'altération par l'eau et d'autre silicate sauf quartz. Caractérisée par différentes propriétés tel que la plasticité, le gonflement et les propriétés d'adsorption.<sup>3</sup>

### **3- Généralité sur les argiles:**

Les particules d'argile résultent de la désintégration physique ou mécanique des roches, suivie d'une transformation chimique. L'argile, matériau naturel qui contient

habituellement des phyllosilicates (silicates en feuillets) est plastique à l'état humide et durcit par séchage ou chauffage. Elle peut également renfermer des matériaux qui n'induisent aucune plasticité (le quartz par exemple) et/ou de la matière organique: ce sont des phases associées. Les phyllosilicates sont l'un des principaux composants de la croûte terrestre, ils ont été abondamment étudiés par diffraction de rayon X qui est l'outil fondamental pour leur identification.<sup>4</sup>



**Figure 1:** Représentation schématique de la structure cristalline des phyllosilicates.<sup>5</sup>

### a-Classement des groupements minéraux:

#### Les Illites :

Combinaison d'un site octaédrique (alumineuse) et de deux sites tétraédriques (siliceuses), mais il peut y avoir substitution (remplacement de Si par Al), absorbant les cations  $K^+$  dans la partie intercalaire pour équilibrer la charge.

#### La Kaolinite :

Formés dans des sols bien drainés, déterminés par un pH acide, les cristaux sont généralement de grande taille (jusqu'à 15  $\mu m$ ) sans remplacement dans la couche.

#### Les Smectites:

L'empilement des feuilles est désordonné, favorisant la séparation et l'adsorption de différentes molécules, généralement calcaires.

#### Les Chlorites:

L'espace interfeuille est tapissé d'une couche composée de Mg et OH. Al est localement remplacé par Fe et est présent dans les roches ignées.<sup>3</sup>

#### **4- La bentonite:**

Cette argile tire son nom d'un gisement situé près de Fort Benton aux États-Unis, qui se compose principalement de montmorillonite. La bentonite est largement utilisée pour son pouvoir très élevée d'adsorption, de gonflement et d'échange de cations.

Différents types de bentonite existent selon les principaux éléments présents: Na, K, Ca, Al ...

Sa formule de base est la suivante:  $4\text{SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , qui fait partie de la famille des montmorillonites, correspondant à une composition contenant 3 couches de T:O : Feuille de T d'une épaisseur de 7 Å.<sup>6</sup>

#### **5- La bentonite activée:**

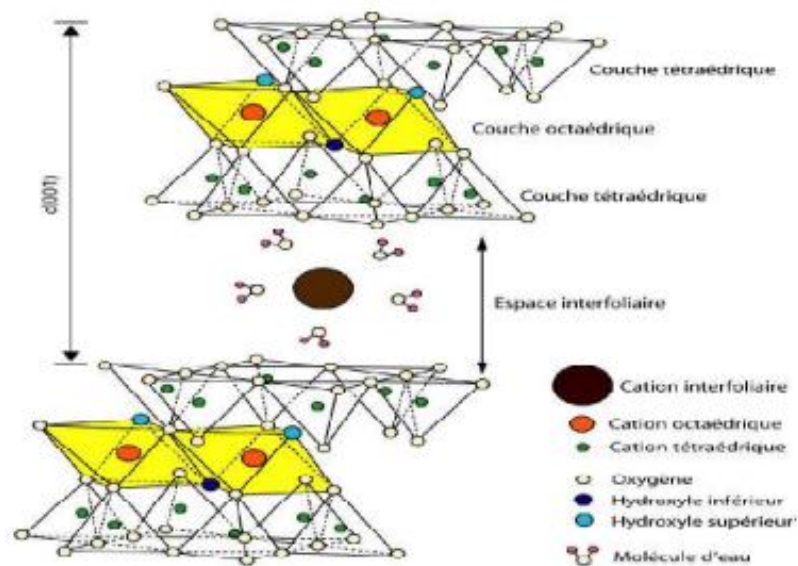
Les bentonites activées produites dans la nature sous forme de terre à foulon ou parfaitement thermique (comme la bauxite activée thermiquement), ou par traitement chimique (comme les terres activées par des acides minéraux) ont la capacité d'adsorber les pigments des huiles. Cette opération consiste à remplacer les cations entre les couches de cristal de montmorillonite par des protons d'acide ( $\text{H}^+$ ) pour augmenter la surface spécifique et réduire l'espacement intercouche, puisque les protons ( $\text{H}^+$ ) sont plus petits en volume que les cations échangeables.<sup>7</sup>

#### **6- La montmorillonite:**

Parmi les smectites, la montmorillonite est un choix particulièrement adapté en raison de son abondance naturelle et de la commercialisation de formulations peu coûteuses comme la bentonite.

La montmorillonite est la smectite de choix pour nettoyer la pollution ou les eaux usées des procédés industriels. Elle est généralement utilisée dans la séparation des matières

organiques de l'eau, plus précisément pour la séparation des phases huileuses ou organique de l'eau, afin d'éliminer la présence antibactériennes et nettoyer l'eau de colorants dans le cadre de l'usage de teinture. La montmorillonite est souvent utilisée pour l'emballage, le transport des aliments. Elle joue aussi le rôle d'une matrice minérale pour les capteurs chimiques.<sup>8</sup> (Figure 2)



**Figure 2:** Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.<sup>9</sup>

## 7- Propriétés de la bentonite:

### a) La capacité d'échange cationique:

Le concept de capacité d'échange cationique (CEC) vient du domaine de la recherche sur les sols et spécifie la capacité d'un sol à retenir les cations. Les cations dans le sol sont situés spécialement dans les minéraux argileux négativement chargés voir aussi dans la matière organique. Ils sont liés à la matrice par des forces électrostatiques et doivent assurer l'électronégativité des minéraux argileux chargés négativement après des substitutions isomorphiques de cations métalliques dans les sous couches octaédriques ou tétraédriques contrairement aux cations interstitiels qui s'échangent facilement par d'autres cations

La CEC représente la quantité totale d'ions pouvant être échangés par unité de masse à

un pH donné. Elle est généralement exprimée en meq/100 g (milliéquivalents de 100 g d'argile calcinée) et peut être obtenue en utilisant plusieurs méthodes.

Pour les types 2:1 de phyllosilicates, les valeurs CEC vont de 120 meq/100 g pour la montmorillonite ou l'hectorite et à 5 meq/100g pour la kaolinite. <sup>8</sup>

### **b) Propriétés de gonflement:**

Le gonflement dans l'eau est l'un des propriétés les plus importantes de la bentonite afin de former une substance collante et semblable à un gel.

Pour qu'une argile devienne une bentonite commerciale, il faut qu'elle se gonfle au moins cinq fois l'équivalent de son volume au contact de l'eau. Ce gonflement est dû à l'adsorption de l'eau par sa structure moléculaire, qui se produit entre les couches et les sépare les unes des autres. L'adsorption d'eau par la bentonite est un processus exothermique, entraînant la formation de liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyles de la montmorillonite et l'hydratation de cations échangeables <sup>10</sup>. Ce gonflement est un processus réversible, cela signifie que la bentonite pourrait gonfler à une température modérée à condition que l'eau adsorbée soit pure et exempte d'impuretés. Il a été prouvé que la présence de certains métaux ou de certains cations de grands rayons ioniques peuvent conduire à la réduction du gonflement interfoliaire. <sup>11 12</sup>

### **c) L'état colloïdal:**

La stabilité de l'état colloïdal de la bentonite est principalement due à la taille de ses particules (environ 2 µm) et sa charge négative. En effet, ces particules de bentonite ont une charge négative importante. En flottant dans l'eau, les particules se repoussent et maintiennent un mouvement constant appelé mouvement brownien.

Elles sont entourées de nombreux ions chargés. Elles maintiennent le système électriquement neutre en formant une double couche de matière qui s'arrange régulièrement dans l'espace.

L'agrégation d'ions positifs autour de particules solides chargées négativement se fait en deux couches:

- couche fine fixe attachée à un solide;
- couche diffusante et mobile qui forme un nuage.

La stabilité colloïdale de la bentonite est affectée par le pH, la force ionique et la température.

Une hausse de température réduit l'épaisseur de la bicouche, ainsi que la stabilité colloïdale.

Les particules hydratées se déplacent librement dans l'eau et sont soumises à l'attraction moléculaire et Les forces répulsives sont créées en raison de la charge négative qu'elles portent. Si la répulsion électrostatique prévaut, les particules restent séparées et une suspension stable peut être créée. L'argile est ensuite défloculée. La stabilité de la suspension dépend des facteurs suivants:

- la charge de la particule.
- les Propriétés de l'atmosphère ionique, du pH et de la température.<sup>13</sup>

## **PARTIE 2: BIOPOLYMERE**

Les biopolymères sont des macromolécules synthétisées par des organismes vivants. Ils sont constitués de glucides dans le cas des polysaccharides, d'acides aminés dans le cas des protéines, voire d'alcanoates dans le cas des biopolymères d'origine bactériennes. Une autre classe de biopolymères comprend des molécules produites par la polymérisation de monomères naturels renouvelables tels que l'acide lactique ou les triglycérides.

Parmi les polysaccharides, on distingue deux types:

- les homopolysaccharides: composés d'un même sucre, comme le glucose dans la cellulose ou l'amidon.
- les hétéropolysaccharides: composés de sucres différents (pectine, hémicellulose).<sup>14</sup>

Parmi ces biopolymères on distingue:

### **a) Les Alginates:**

#### **1-La source:**

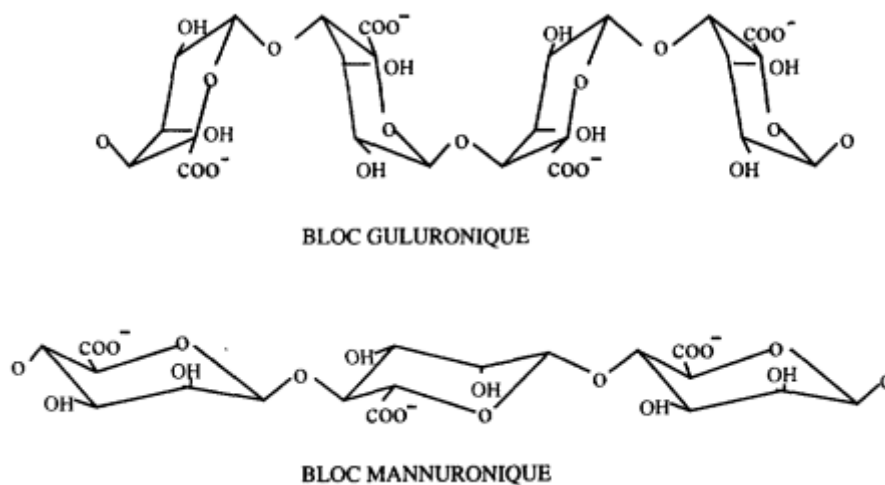
On trouve deux sources principales d'alginate. Les bactéries et essentiellement les algues brunes. *Laminaria*, *Macrocystis*, *Fucus*, *Phaeophyceae*, *Ascophyllum*, *Ecklonia*, *Nereocystis*, *Durvillia*, *Chnoospora*, *Cystoseira* et *Turbinaria* sont les seules espèces qui produisent de l'alginate naturel. Celles-ci sont récoltées dans les eaux les plus froides et les plus claires du monde: les mers arctiques au large des côtes de la Norvège et du Canada, ainsi que l'océan Atlantique Nord, principalement aux États-Unis, en Grande-Bretagne, en France

et en Norvège. Cependant, certaines bactéries, comme *Azotobacter vinelandii* et plusieurs espèces de *Pseudomonas*, sont capables de produire de l'alginate. Précédés de fermentation microbiologique suivis de polymérisation.<sup>15</sup>

## 2- La structure :

L'alginate est un polysaccharide linéaire fortement anionique, c'est également un polyuronide, constitué d'un enchaînement de deux acides uroniques: l'acide  $\beta$ -D-mannuronique et l'acide  $\alpha$ -L-guluronique; la liaison entre les purifiés est de type:  $\beta$ -D-mannuronique et (1-4). A l'état naturel, les alginates existent sous forme de sels mixtes (sodium, magnésium, calcium, etc.). Il existe trois formes différentes d'enchaînements:

- Enchaînement de GGG (grappes homogènes d'acide guluronique). -Enchaînement MMM (blocs homogènes d'acides mannuroniques).
- La chaîne MGM (deux clusters acides hétérogènes ).<sup>16</sup>



**Figure 3:** Structure d'alginate (Acide  $\beta$ -D-mannuronique (M), Acide  $\alpha$ -L-guluronique (G))<sup>17</sup>

## 3- Propriétés des alginates:

Les propriétés physico-chimiques des d'alginates en milieu aqueux dépendent de leurs structures, c'est-à-dire du rapport des résidus d'acide mannuronique aux résidus d'acide guluronique (le rapport est noté M/G) et du rapport de MM, du nombre et de la longueur des blocs de GG et MG. L'alginate de sodium se dissout dans l'eau pour former une solution colloïdale visqueuse avec un comportement pseudoélastique à faible concentration. La

solubilité de l'alginate en solution aqueuse dépend du degré d'ionisation des groupes carboxyles portés par les unités monomères. Par conséquent, si les alginates monovalents sont combinés avec des cations basiques monovalents, ils sont complètement solubles dans l'eau car les groupes carboxyles présents dans les molécules d'alginate sont ionisés. D'autre part, l'acide alginique est insoluble dans les solutions aqueuses.<sup>18</sup>

A basse température, l'alginate de sodium peut être stocké pendant plusieurs années sans réduire significativement son poids moléculaire. En revanche, l'acide alginique sec a une stabilité très limitée à température ambiante en raison de la dégradation intramoléculaire.<sup>19</sup>

#### **4-Les principales applications :**

Les alginates ont de nombreuses utilisations dans différents domaines tels que l'alimentation, la médecine et les produits textiles. Les principales applications sont données sur le (Tableau 1).

**Tableau 1:** Principales applications des alginates.<sup>20</sup>

<b>DOMAINE</b>	<b>APPLICATION</b>
Industrie textile	Rehausseur de couleur et stabilisateur, Agent imperméable, agent plastifiant et agent filmogène.
Industrie agroalimentaire	Dans de nombreux produits: confitures, jus de fruits, sauces (moutarde, mayonnaise), potages, laitages, stabilisant dans les crèmes glacées (évitent la formation de cristaux).
Industrie pharmaceutique	Stabilisant d'émulsion, agglomérant en gélules, épaississant et hémostatique en pommades, pansements, et mèches nasales. La glycérine dans la pâte a un effet dentaire. Encapsulation de principes actifs.
Industrie du papier	Agglomérant pour fibres, inspection de surface agréable et stable dans les mains, maintien des pigments en suspension.

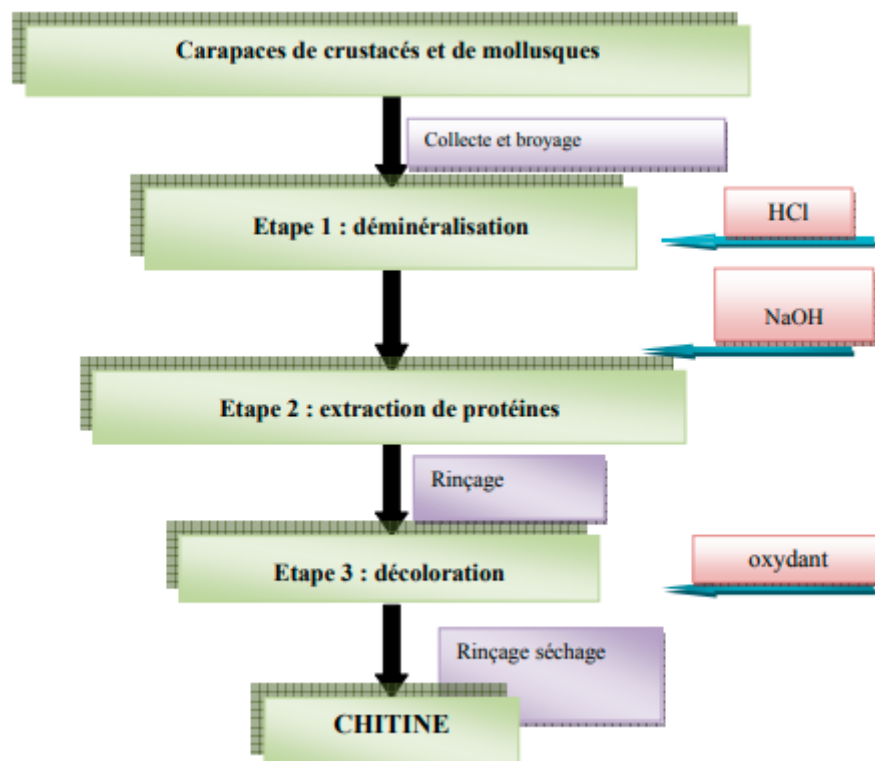
**B) Le Chitosane:****1-La source:**

Ce biopolymère se trouve dans 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, certains organismes unicellulaires tels que les algues, Les protozoaires et les chrysoflagelles, les invertébrés terrestres (arachnides et myriapodes ou la chitine peut représenter de 20 à 80 %).<sup>21</sup>

Le chitosane est un polysaccharide formée des copolymères, il est préparé à partir de la chitine. Le chitosane est moins présent dans la nature, il existe dans les insectes et la paroi des champignons.<sup>22</sup>

**2-La structure:**

La chitine est connue comme un polysaccharide acétylé composé d'enchaînement d'unités monomères N-acétyl- $\beta$ -D-glucosamine reliées par une liaison glycosidique.<sup>23</sup>



**Figure 4 :** Schéma représente les étapes de la production de la chitine.<sup>24</sup>

La production de chitine consiste en plusieurs étapes:

- déminéralisation (séparation du carbonate et du phosphate de calcium).
- déprotéinisation (séparation des protéines).
- décoloration (élimination des pigments).
- désacétylation (élimination des groupements acétyl).<sup>25</sup>

Le chitosane (CTS) est un polysaccharide semi-cristallin appartenant à la famille des glycosaminoglycanes, qui est fabriqué à partir de chitine en milieu alcalin. Sa structure chimique est séquencée de monomères  $\beta$ -D-glucosamine liés par des liaisons glycosidiques (1 $\rightarrow$ 4).<sup>22</sup>

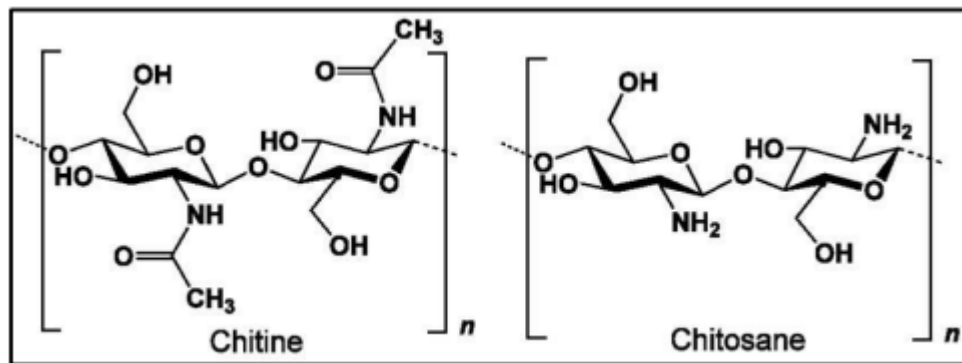


Figure 5 : Représente la structure de la chitine et du chitosane.<sup>26</sup>

### 3-Les propriétés du chitosane :

La différence entre la chitine et le chitosane est liée au potentiel du polymère à se dissoudre dans des solutions acides diluées donc, lorsque la structure est soluble dans ce solvant, elle correspond au chitosane. Sinon, ce sera de la chitine. Le chitosane est soluble dans des solutions diluées de la majorité des acides organiques (tels que l'acide formique, acétique, tartrique ou citrique) et de certains acides inorganiques. Les valeurs de DA supérieures à 60% correspondent à la chitine, où les chaînes deviennent totalement insolubles.<sup>27</sup>

Le degré de désacétylation (DDA) est l'une des propriétés les plus importantes du chitosane, car il peut affecter non seulement ses propriétés physicochimiques, mais également sa biodégradabilité et son activité immunologique.<sup>28</sup>

Les films de chitosane sont biodégradables, flexibles, biocompatibles, solides, durables, résistants et difficiles à déchirer. Il a une perméabilité modérée à l'eau et à

l'oxygène, il réduit le taux de respiration des aliments et inhibent la croissance microbienne.<sup>29</sup>

#### **4-Principales applications du chitosane:**

Elles sont données sur le (Tableau 2):

**Tableau 2:** Principales applications du chitosane.<sup>30</sup>

<b>Domaine</b>	<b>Application</b>
ALIMENTAIRE	Additifs alimentaires (liant, émulsifiant, stabilisant..), Clarification des boissons.
COSMÉTIQUE	Agent de liaison dans les crèmes, Émulsifiant, Humidifiant, Soins capillaires.
BIOMÉDICAL	Agent hémostatique, bactéristatique, spermicide, Anti coagulant, Gel dentaire, Accélération de la cicatrisation des blessures.
AGRICULTURE	Enrobage des semences, Alimentation des volailles, Fertilisant.

### **C) La Gélatine:**

#### **1-Définition:**

La gélatine est composée d'un mélange de protéines et de peptides qui est produite par hydrolyse partielle du collagène naturel. Les groupes carboxyles et hydroxyles sur ses squelettes de chaînes sont l'une de ses caractéristiques surprenantes, qui peuvent former des liaisons hydrogènes avec des métaux. En raison de leurs effets non toxiques sur l'homme, les gélatines sont des composés intéressants et précieux pour les applications pharmaceutiques et biomédicales. Par conséquent, dans nos travaux de recherche, nous avons utilisé la gélatine comme polymère naturel respectueux de l'environnement avec des effets secondaires minimes.<sup>31</sup>

#### **2-La source:**

La gélatine peut être obtenue par hydrolyse acide ou basique du collagène. Le traitement acide aboutit à la production de gélatine de type A. Par contre les traitements

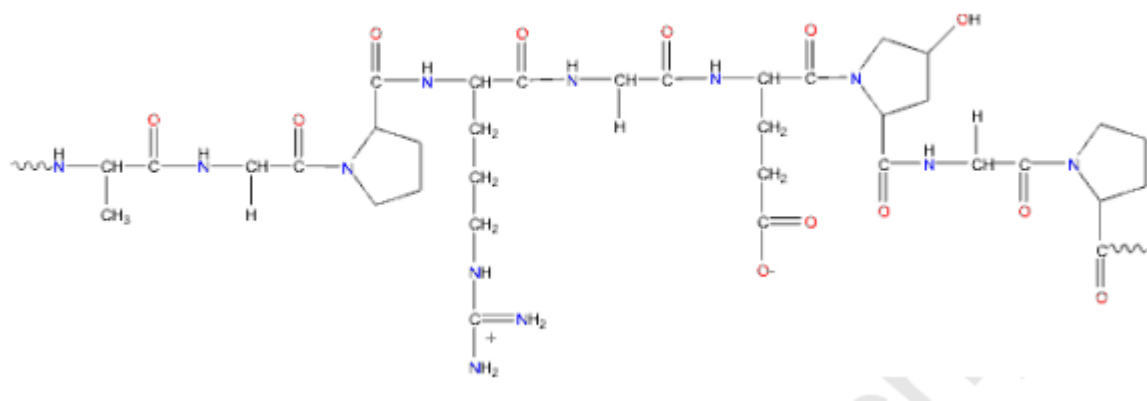
basiques aboutissent à la gélatine de type B. Outre, on peut distinguer entre les deux types de gélatine, par le type de collagène appliqué et son origine animale qui influencent également sur la composition et les propriétés physiques de la gélatine développée.<sup>32</sup>

### **3-La structure:**

La gélatine se présente sous forme de grains et commence à gonfler une fois placée dans l'eau. Afin que la gélatine soit dissoute, elle doit être chauffée au-dessus de 40 °C.

Pour des températures supérieures à 40°C, la gélatine a une structure dite désordonnée, On y trouve des mélanges de différentes fractions de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  en solution, dont la conformation est une pelote statistique. Le système ainsi obtenu est une solution de gélatine, on peut aussi dire la gélatine est à l'état solide.

Si la solution de gélatine est refroidie, un phénomène de gélification se produit, par une transition conformationnelle, c'est-à-dire un passage d'un état désordonné (sphère statistique) à un état ordonné (hélice gauche). La puissance de rotation peut alors être mesurée pour détecter l'apparition ou la disparition de l'hélice gauche.<sup>33</sup>



**Figure 6:** Représente la structure de gélatine.<sup>34</sup>

### **4-Les propriétés:**

La gélatine est un biopolymère naturel doté de propriétés souhaitables telles que:

- une bonne biocompatibilité, et une bonne solubilité dans l'eau.

- une faible immunogénicité.
- un caractère collant, une plasticité.
- une capacité de former des gels transparents dans des conditions spécifiques.
- une économie de coûts.
- une promotion de l'adhésion cellulaire.<sup>35</sup>

**5-Les applications principales :**

C'est un biopolymère qui est utilisé dans plusieurs domaines. Ses principales applications sont données sur le (Tableau3):

**Tableau 3:** Principales applications de la gélatine.<sup>33</sup>

<b>Domaine</b>	<b>Application</b>
Pharmaceutique	En industrie pharmaceutique, la gélatine est souvent utilisée pour la production des capsules et des gélules .Elle permet la protection des médicaments contre les effets nocifs de l'oxygène et de la lumière.
L'alimentation	La raison de la grande utilisation de la gélatine dans l'industrie alimentaire est due a sa texture agréable et son caractère fondant.
Photographie	La raison de l'utilisation de la gélatine en industrie photographie est due à son rôle gonflant qui facilite la pénétration des produits de développement dans les couches sensibles.

**PARTIE 3 : COMPOSITES**

**1-Définition:**

Un composite est un matériau composé de deux phases, ou plus immiscibles, possédant des rôles et des propriétés différentes. La matrice est la phase continue et le renfort c'est la phase discontinue. Les composants doivent être physiquement identifiés : Il est

absolument nécessaire qu'une interface distincte existe entre eux.

La cohésion et le transfert vers le renfort est généralement assuré par la matrice tandis que la tenue mécanique est assurée par le renfort.<sup>36</sup>

**a) Le renfort:** C'est l'un des principaux constituant du matériau composite qui possède principalement un rôle d'armature. Il permet également à un matériau composite d'avoir une bonne propriété mécanique.<sup>37</sup>

**b) La matrice:** De façon générale, dans un matériau composite, une matrice est une matière qui sert à assurer l'orientation et la cohésion des fibres, comme elle permet la transmutation des sollicitations auxquelles sont soumises les pièces.<sup>37</sup>

## **2-Les différents types de composites argile/polymère:**

Ces dernières années, l'utilisation des composite a donné naissance à un large champ d'application a cause de nouvelles propriétés des composite qui contient des deux constituants de base (argile et polymère). L'altération des argiles par des polymères présente un grand intérêt car les suspensions d'argiles sont d'excellents adsorbants pour les polymères présents dans les déchets liquides.<sup>38</sup>

### **1-Microcomposites:**

Dans ce cas la matrice, ne peut pas s'intercaler entre les couches de silicate et le renfort reste dans son état agrégé. Une séparation de phase importante se produit, résultant en un système non miscible avec peu d'attraction physique entre les composants inorganiques et organiques.<sup>39</sup>

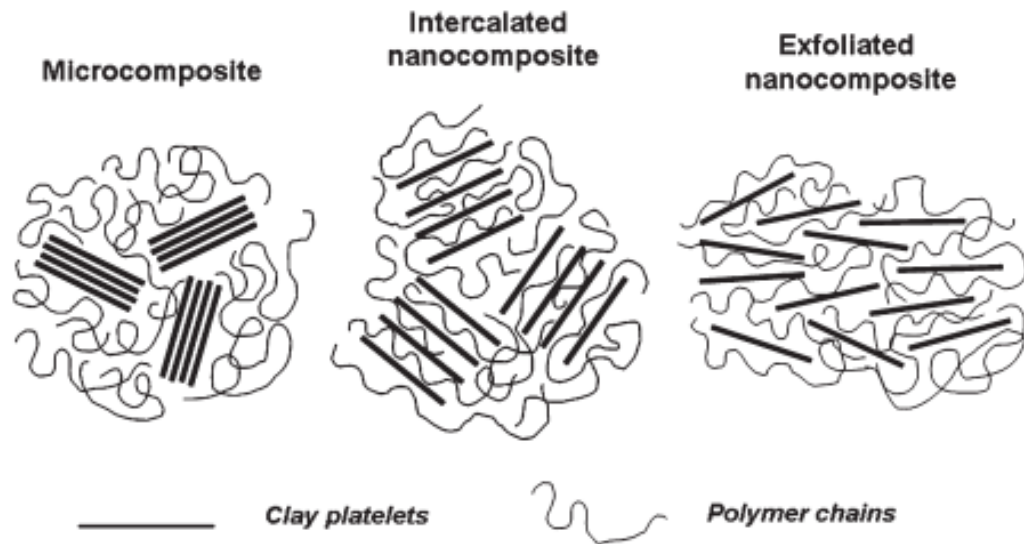
### **2-Nanocomposite intercalé:**

Dans ce type de nanocomposites, les feuillets d'argile sont dispersés dans la matrice polymère. La conséquence de l'intercalation d'une chaîne de polymère entre les couches d'argile est une structure lamellaire inorganique ordonnée et dilatée.<sup>40</sup>

### **3-Nanocomposite exfolié:**

Ce sont des structures séparées dont les couches d'argile sont totalement partagées de la même façon dans la matrice polymère.

La délamination a pour but d'avoir une interaction maximale entre les feuillets d'argiles et la matrice polymère et de créer les propriétés qui caractérisent ce type de nanocomposites.<sup>40</sup>



**Figure 7 :** schéma représente les Microcomposites, Nanocomposites intercalés, et les Nanocomposites exfoliés.<sup>41</sup>

#### Partie 4: L'adsorption

L'adsorption est le processus par lequel les molécules d'un fluide (gaz ou liquide) se fixent sur une surface solide. La phase composée de molécules adsorbées est appelée "soluté" ou "adsorbat" et le solide est appelé "adsorbant". Les surfaces solides comprennent les surfaces externes et internes créées par un réseau de pores et de cavités à l'intérieur de l'adsorbant.<sup>42</sup>

##### **1-Les types d'adsorptions:**

##### **a) La chimisorption (adsorption chimique):**

Ce processus est le résultat d'une réaction chimique qui forme une ou plusieurs liaisons covalentes ou ioniques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Il nécessite une température élevée (haute énergie supérieure à 40 KJ/mol). Parce que la chimisorption est une réaction irréversible.<sup>43</sup>

**b) La physisorption (adsorption physique) :**

Dans ce cas, la fixation de la molécule d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant est principalement due aux forces de Van Der Waals (forces d'attraction intermoléculaires) qui sont des liaisons faibles, ainsi qu'aux forces attribuables à la polarisation et aux interactions électrostatiques dipôles .et quadruple pour les adsorbants à structures ioniques. L'adsorption physique se produit sans modifier la structure de la molécule, peut être récupérée à partir de nombreuses couches moléculaires de l'adsorbant, et est complètement réversible (c'est -à -dire que la molécule d'adsorbant peut être facilement désorbée en abaissant la pression ou en augmentant la température).<sup>44</sup>

**CHAPITRE II**  
**MATERIELS ET METHODES**

**1-Petit matériel:**

- Verrerie de laboratoire: fioles jaugées, béchers, pipettes, tubes à essai, éprouvettes, cristalliseur, boîte pétrie, flacons, ampoule à décanter, Papier filtre et thermomètre.

**2-Produits utilisés:**

a) Hydroxyde de sodium (NaOH) , Masse molaire: 39.97 g/mol

b) Chlorure de Calcium (CaCl<sub>2</sub>), Masse molaire: 110.98 g/mol

c) Chlorure de Sodium (NaCl), Masse molaire: 58.44 g/mol

d) Argile sodique. (voir mode opératoire)

e) Le chitosane utilisé a été fourni par Sigma Aldrich avec les caractéristiques suivantes:

Apparence poudre de couleur beige

Degré de désacétylation  $\geq 75.0$  %

Viscosité: 20 - 300 cps

f) L'alginate: Alginic acid sodium salt (Aldrich Cas 9005-38-3)

g) Gélatine

h) Le rouge congo

**3-Appareillage:**

a) Spectrophotomètre Infrarouge.

b) Balance de précision.

c) Spectrophotomètre UV-Visible.

d) Centrifugeuse.

e) Agitateur magnétique chauffant.

f) Multi agitateur a huit postes de marque WiseStar, modèle MS-MP8.

g) pH mètre.

h) Etuve.

**PARTIE B: Méthodes d'analyse****1-Spectrométrie UV visible:**

Le spectrophotomètre utilisé est un appareil de mesure qui sert à calculer directement la densité optique. Les analyses sont réalisées sur un spectrophotomètre modèle "Optizen V

1412" (Figure 8) contrôlé par ordinateur. Les longueurs d'onde maximale sont obtenues par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Une cuve en quartz de 1 cm de trajet optique est utilisée. A l'aide des courbes d'étalonnage, les mesures de concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation.

Cette technique d'analyse est souvent utilisée avec un mode quantitatif pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution en utilisant la loi de Beer-Lambert:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{Equation 01})$$

Avec:

l: la largeur de la cuve contenant l'échantillon (donc la longueur du chemin optique)

C: la concentration molaire de l'échantillon

$\epsilon$ : le coefficient d'extinction molaire ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).<sup>45</sup>



**Figure 8:** Spectrophotomètre UV-visible.

## **2-Spectrométrie infrarouge:**

La spectroscopie infrarouge est une technique de mesure d'excitations vibrationnelles des atomes autour des liens qui les relient. L'absorption du rayonnement infrarouge a pour effet de faire vibrer diverses liaisons chimiques en modifiant la distance entre atomes et les

angles normaux d'interaction. Il existe deux modes de vibrations:

- les vibrations d'élongation, qui sont généralement fortes.
- les vibrations de déformation, qui peuvent faire la distinction entre les déformations planes et non planes.<sup>46</sup>



**Figure 9:** Spectrophotomètre Infra-Rouge à transformée de fourrier (FTIR).

### **3-Analyse thermogravimétrique ATG et DTG:**

Le principe de l'analyse thermogravimétrique repose sur la mesure de la perte de masse en fonction de la température et du temps. Dans cette étude, nous avons effectué une analyse TGA thermique et une analyse DTG sur un échantillon de poids de 10 mg environ à l'aide d'un instrument TA SDT Q600 (Figure 10). Différents échantillons de composites ont été chauffés entre 50 et 800 °C à une vitesse de 10 °C/min sous un débit d'azote de 100 ml/min.<sup>47</sup>

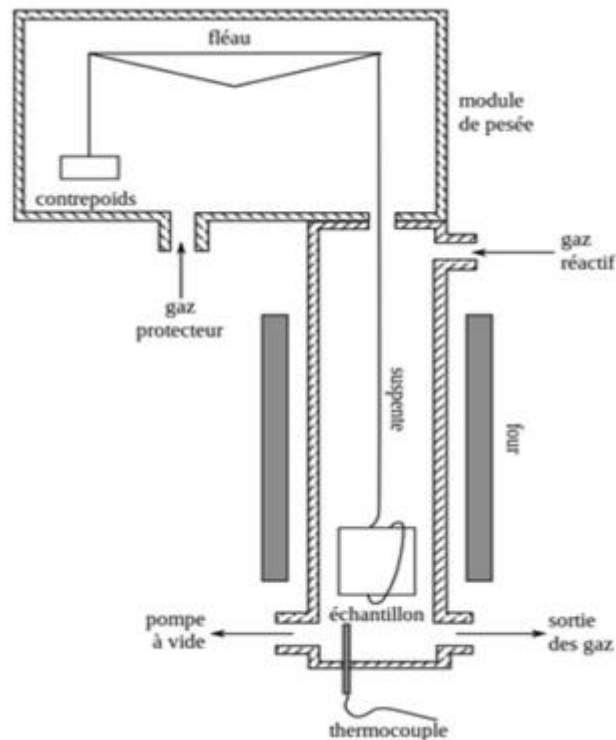


Figure 10 : Représentation schématique d'une (ATG).<sup>7</sup>

#### 4- La diffraction des rayons X(DRX):

La totalité des mesures faites par diffraction des rayons X sont réalisées à l'aide d'un diffractomètre de poudre XRD Rigaku ultima IV, avec une radiation monochromatique  $K \lambda$  du cuivre ( $1.54056 \text{ \AA}$ ) à 40KV/30 milliampère menu d'un goniomètre à angle ( $2\theta$ ) qui varie de  $2$  à  $40^\circ$  avec une vitesse de balayage de  $2^\circ/\text{min}$  et une pas de  $0.02^\circ$ . Le principe de la DRX est basé sur la loi de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Equation 02})$$

Où:

$n$  : Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

$\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement utilisé ( $\text{\AA}$ ).

$d$  : distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller ( $h, k, l$ ) ( $\text{\AA}$ ).

$\theta$ : Angle de diffraction ( $^\circ$ ).<sup>47</sup>



**Figure 11:** Diffractomètre de rayon X (DRX) Rigaku.

### **PARTIE C: Préparation de composites.**

#### **1- Activation de la bentonite:**

##### **a) Purification de la bentonite brute:**

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite,) mais aussi de la matière organique. Ce procédé de purification consiste en un broyage des particules de la bentonite à un diamètre de 10  $\mu\text{m}$ , ensuite une dispersion d'une masse de 100 g de bentonite brute naturelle dans un volume de 1,25 L d'eau distillée pendant 30 mn. On ajoute ensuite une solution tampon (citrate de sodium, bicarbonate de sodium, chlorure de sodium) tel que le pH du milieu soit de 8,1 afin de dissoudre les oxydes de fer qui forment des agrégats avec les particules de bentonite. Les sulfures de fer, les hydroxydes et les oxydes d'aluminium sont éliminés par un autre lavage à l'acide chlorhydrique HCl 1M. La matière organique présente dans l'argile brute subit une réduction par un lavage à une solution d'eau oxygéné  $\text{H}_2\text{O}_2$  (10

volumes) permettant une réduction de la matière organique.

#### **b) Sodification de la bentonite purifiée :**

Le traitement de la bentonite purifiée par homoionisation sodique (sodification) permet de remplacer tous les cations échangeables par des cations de sodium identiques.

La bentonite purifiée est mise sous forme sodique par échange d'ions suivant le protocole opératoire:

- La bentonite purifiée est dispersée dans un volume de 1,5 L d'une solution de chlorure de sodium NaCl (1M) sous agitation mécanique pendant 4 h à la température ambiante. Après décantation, on centrifuge le culot puis on lave à l'eau distillée pendant 3 h afin d'éliminer les ions gênants.
- La fraction de bentonite est recueillie par sédimentation au bout d'une nuit, on centrifuge ensuite le culot.
- Enfin, la bentonite sodique (bentonite- $\text{Na}^+$ ) recueillie est séchée à 60 °C dans une étuve pendant 2 jours, puis broyée en poudre fine et stockée.
- Ainsi on obtient une montmorillonite sodique prête à l'utilisation.

**Remarque : la bentonite sodique que nous avons utilisée était déjà disponible au Laboratoire.**

#### **2-Préparation de composite Alginate/bentonite sodique:**

Pour la préparation des composites mixtes alginate/bentonite sodique, une masse de bentonite sodique de 1 g est dispersée dans un volume de 100 mL d'eau ultra pure.

Cette suspension est agitée pendant 24 heures, le temps nécessaire pour qu'elle soit homogène. On dissout ensuite 1 g d'alginate dans 100 mL d'eau ultra pure et on laisse sous agitation magnétique pendant 1 heure. La solution d'alginate est alors ajoutée dans la suspension qui est maintenue sous agitation rapide pendant 3 heures. Le produit obtenu est précipité dans 200 mL d'une solution de chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$  0.1M sous agitation moyenne et continue.

Les billes composites sont ensuite filtrées et lavées à l'eau distillée après 3 heures de maturation dans la solution de chlorure de calcium.

Les lavages sont répétés plusieurs fois jusqu'à ce que le pH des eaux de lavage soit neutre. Les composites préparés sont séchés à l'air libre pendant 24 heures et enfin broyés à l'aide d'un mortier.

On a pu préparer plusieurs composites par cette méthode en variant les rapports massiques (alginate/bentonite sodique) et en maintenant une masse de 1 g de bentonite sodique (Tableau 4).

**Tableau 4:** Rapports massiques de composite alginate/bentonite sodique.

Composite	Masse d'Alginate (g)
BtNa <sup>+</sup> /Alg (1/1)	1
BtNa <sup>+</sup> /Alg (1/0.5)	0.5
BtNa <sup>+</sup> /Alg (1/0.1)	0.1



**Figure 12:** Précipitation de la solution d'alginate dans une solution de chlorure de calcium.



**Figure 13:** Billes de composite alginate/bentonite sodique.

**2-Préparation de composite Chitosane/bentonite sodique:**

Afin de préparer des billes mixtes Chitosane/bentonite sodique, un mélange de 1 g de bentonite sodique et 1 g de chitosane est dispersé dans un volume de 50 mL d'une solution d'acide acétique à 5%. Ce mélange est laissé sous agitation pendant 24 h. Le produit obtenu est précipité dans un volume de 500 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration (0.5M) sous une agitation moyenne. Les billes obtenues sont filtrées et lavées avec à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH des eaux de lavage soit neutre. Le composite est ensuite séché à l'étuve à 80 °C pendant 24 h, puis broyé à l'aide d'un mortier.

De la même façon, on a pu préparer différents composites en variant la masse de chitosane (Tableau 5).

**Tableau 5:** Rapports massiques de composite Chitosane/bentonite sodique.

Composite	Masse de Chitosane (g)
BtNa <sup>+</sup> /Cts (1/1)	1
BtNa <sup>+</sup> /Cts (1/0.5)	0.5
BtNa <sup>+</sup> /Cts (1/0.1)	0.1



**Figure 14:** Précipitation de la suspension chitosane/bentonite sodique dans une solution de soude.



**Figure 15:** Billes de composite chitosane/bentonite sodique**3-Préparation de composite Gélatine/bentonite sodique:**

Pour la préparation de sphères mixtes gélatine/bentonite sodique, une masse de 1 g de bentonite sodique est dispersée dans 200 mL d'eau ultra pure. La suspension est agitée pendant quelques minutes.

Dans un autre erlenmeyer, dissoudre 1 g de gélatine dans 150 mL d'eau ultra pure. Ce mélange est laissé sous agitation magnétique à 40 °C.

La solution de gélatine a été ajoutée à la suspension de bentonite sodique. On porte à reflux pendant 3 heures. Le produit obtenu est centrifugé pendant 20 minutes à une vitesse de 4000 tours par minute.

Le composite obtenu est filtré et lavé à l'eau chaude. Cette opération a été répétée plusieurs fois. Le composite obtenu est séché à l'air libre pendant 24 heures et enfin broyé à l'aide d'un mortier.

On a pu préparer plusieurs composites par cette méthode en variant les rapports massiques (gélatine/bentonite sodique) et en maintenant une masse de 1g de bentonite sodique (Tableau 6)

**Tableau 6:** Rapports massiques de composite Gélatine/bentonite sodique.

Composite	Masse de Gélatine (g)
BtNa <sup>+</sup> /Gel (1/1)	1
BtNa <sup>+</sup> /Gel (1/0.5)	0.5
BtNa <sup>+</sup> /Gel (1/0.1)	0.1



**Figure 16:** Composite gélatine/bentonite sodique.

On calcule le rendement pour les différents de composite par l'équation :

Le rendement (%) = Masse de composite (BtNa<sup>+</sup>+Polymère) / Masse de BtNa<sup>+</sup>+(Masse de polymère) x 100 (équation 3).

Le rendement (%) = Masse de polymère finale / Masse initiale de polymère x 100 (équation 4).

**Tableau 7:** Calcul des rendements.

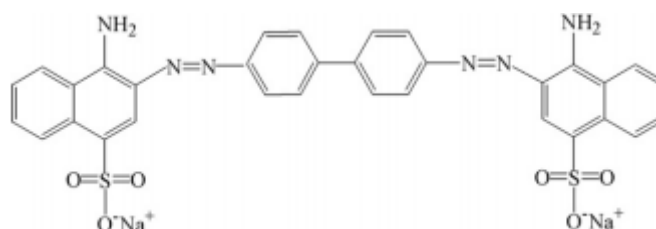
Les composites	Masses de composites (g)	Rendement (%) (par rapport à la masse initiale totale)	Masses de polymère (g)	Rendement (%) ( par rapport à la masse initiale de polymère)
BtNa <sup>+</sup> /Alg (1/1)	1.58	79	0.58	58
BtNa <sup>+</sup> /Alg (1/0.5)	1.30	86	0.30	60
BtNa <sup>+</sup> /Cts (1/1)	1.80	90	0.80	80
BtNa <sup>+</sup> /Cts (1/0.5)	1.47	98	0.47	94
BtNa <sup>+</sup> /Cts (1/0.1)	1.03	93	0.03	30
BtNa <sup>+</sup> /Gel (1/1)	0.83	41		
BtNa <sup>+</sup> /Gel (1/0.1)	0.81	73		

## PARTIE D: Colorant utilisé

**1-Le colorant Rouge Congo:****a) Définition:**

Le rouge Congo est un colorant diazo qui est rouge en solution alcaline et bleu en solution acide.

Lorsque le pH = 3.0. En cas d'acidité plus élevée, l'indicateur devient bleu-violet et à pH = 5.2 l'indicateur devient rouge.<sup>48</sup>

**b) La structure chimique du Rouge Congo:**

**Figure 17** : Structure du Rouge Congo (formule chimique:  $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ ).<sup>49</sup>

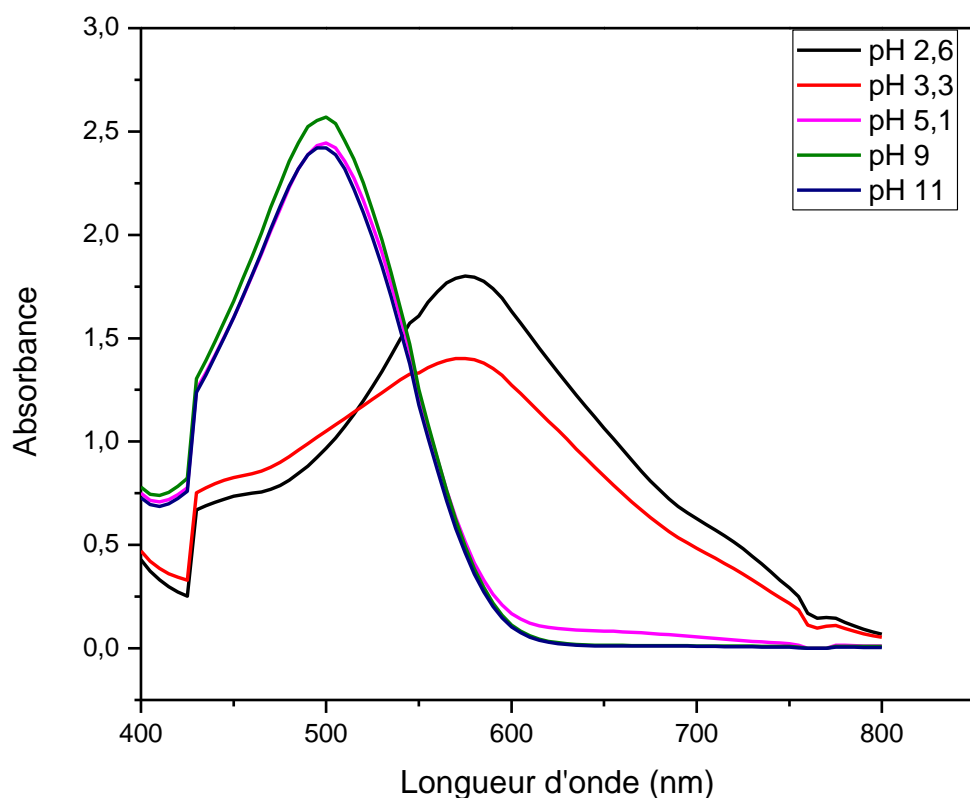
**c) Propriétés physico-chimiques de Rouge Congo (Tableau 8):**

**Tableau 8:** Propriétés physico-chimiques de Rouge Congo

<b>Nom chimique</b>	3,3'-[[1,1'-biphénavyl]-4,4'-divl(bis(azo))]bis (4 aminonaphtalène-1-sulfonate) de disodium
<b>Formule chimique</b>	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
<b>Poids moléculaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	696.663
<b><math>\lambda</math> max (nm)</b>	Domaine de pH acide (pH < 7) $\lambda_{max} = 500$ nm Domaine de pH basique (pH > 7) $\lambda_{max} = 570$ nm
<b>T° fusion</b>	> 360 °C
<b>Pression</b>	760 mmHg
<b>Solubilité</b>	Soluble dans l'éthanol et l'eau, très légèrement soluble dans l'acétone et pratiquement insoluble dans l'éther

### 2- Le spectre du colorant à différents pH :

Une analyse par spectrophotométrie UV visible faite sur une solution de colorant rouge congo de concentration 20 mg/L pour des valeurs de pH variant de (2.6 à 11) a montré les courbes suivantes :



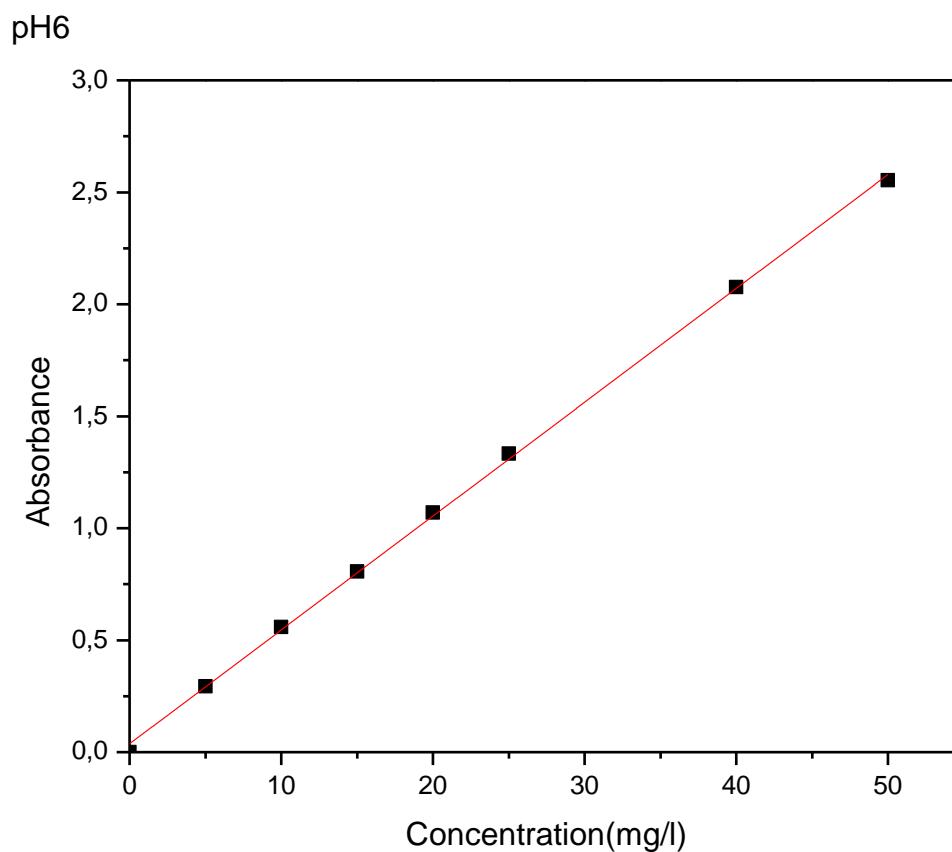
**Figure 18:** Spectre visible du colorant rouge congo à différents pH (C = 20 mg/L).

Deux absorptions maximales ont été obtenues, l'une correspond à une longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 500 \text{ nm}$  à pH acide et l'autre correspond à une longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 570 \text{ nm}$  à pH basique.

### 3- Courbe d'étalonnage:

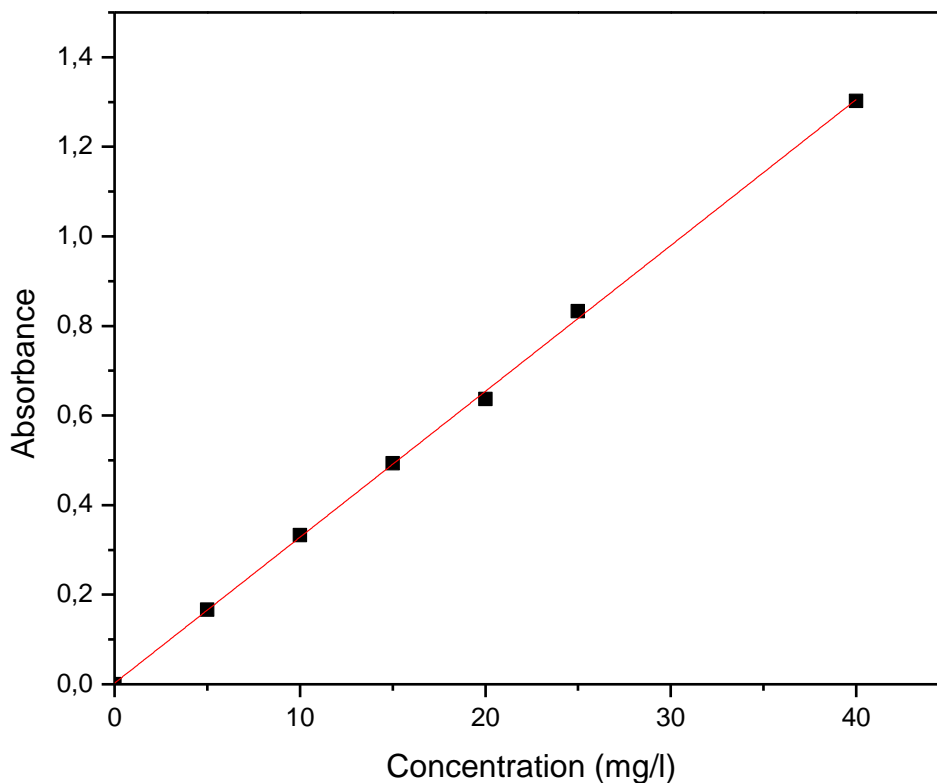
Dans le but de vérifier la loi de **BEER-LAMBERT**, une analyse par

spectrophotométrie UV a été réalisée sur des solutions de colorants rouge congo de différentes concentrations dans deux milieux de pH (pH = 3) et (pH = 6). Les résultats sont montrés dans les Figures 19 et 20.



**Figure 19** : Courbe d'étalonnage du colorant rouge congo à différentes concentrations à un pH = 6 et à une longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 570$  nm.

pH3



**Figure 20** : Courbe d'étalonnage du colorant rouge congo à différentes concentrations à un pH = 3 et à une longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$ .

Dans les deux milieux pH acide et pH basique, on a fait varier les concentrations de 5 à 50 mg/L avec un pas de 5 tout en se basant sur les longueurs d'ondes maximales atteintes dans les deux milieux différents.

Les coefficients d'extinction molaire ont été déterminés à partir des droites tracées et la loi de **BEER-LAMBERT**.

Colorant Rouge Congo à pH < 5 et à $\lambda_{\text{MAX}} = 500 \text{ nm}$ .	$\varepsilon = 2.6 \times 10^6 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ . $R^2 = 0.999$
Colorant Rouge Congo à pH > 5 et à $\lambda_{\text{MAX}} = 570 \text{ nm}$ .	$\varepsilon = 3.7 \times 10^6 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ . $R^2 = 0.999$

**PARTIE E : Etude de l'influence des paramètres expérimentaux sur le taux d'adsorption:**

**1-Mesure du pH au point de charge nulle PZC:**

Cette étude nous donne la possibilité d'avoir une évaluation sur le modèle de charges qui sont portées par les adsorbants dans les différents milieux de pH.

L'étude a été faite dans les conditions opératoires suivantes:

- Une solution de NaCl est préparée (0.1 M, 100 ml)
- le pH de la solution de NaCl est ajusté par des solutions de d'acide chlorhydrique HCl (0.1M, 0.01M) et de soude NaOH (0.1M, 0.01M)
- Une masse de 30 mg de chaque composite préparé est mélangée avec la solution de NaCl a pH ajusté, puis une agitation est imposée pour une durée de 24 heures.
- On mesure le pH final de la solution afin de tracer la courbe  $\text{pH} = f(\text{pH final}-\text{pH initial})$

Cette manipulation a pour but de prévoir le type d'interactions possibles à l'interface composite/rouge congo dans les milieux de différents pH.<sup>50</sup>

**2- Influence du pH sur l'adsorption:**

Pour étudier l'influence du pH sur la capacité d'adsorption, on a préparé des solutions de colorant à différents pH.

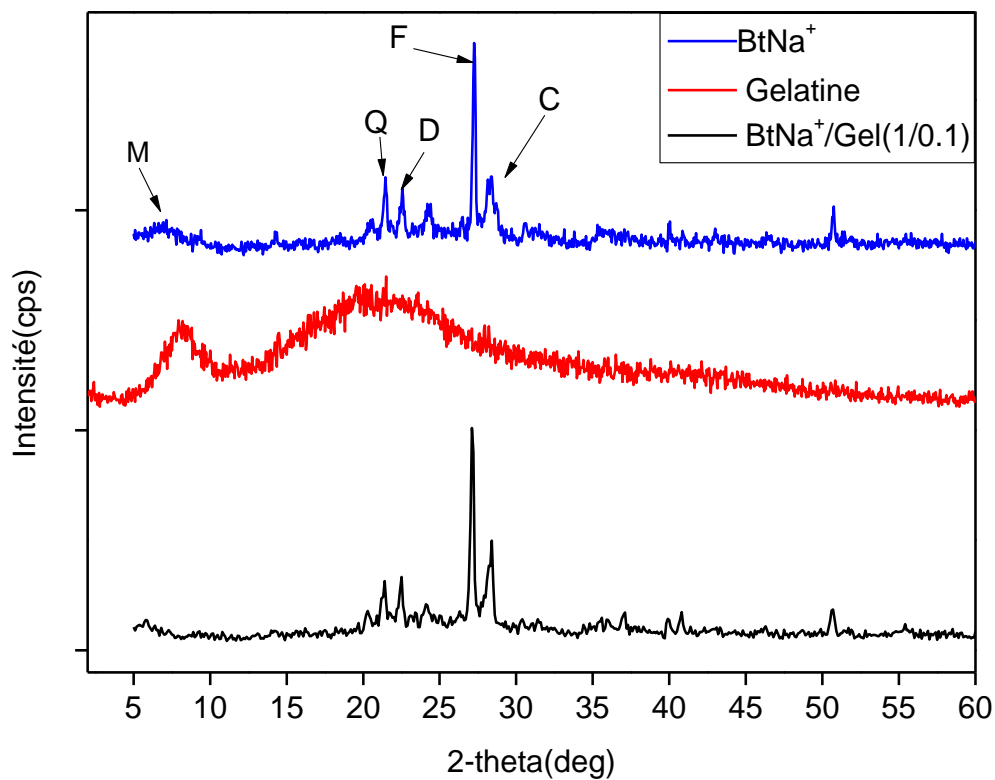
Une masse de 20 mg de différents composites est mise en contact avec un volume de 40 mL de solution de colorant rouge congo avec une concentration de 50 mg/L.

Le pH des solutions a été ajusté avec de la soude NaOH (0.1M) ou de l'acide chlorhydrique HCl (0.1M). La variation de pH est comprise entre (2 et 12). Le surnageant est séparé par centrifugation et dosé par spectrophotométrie.

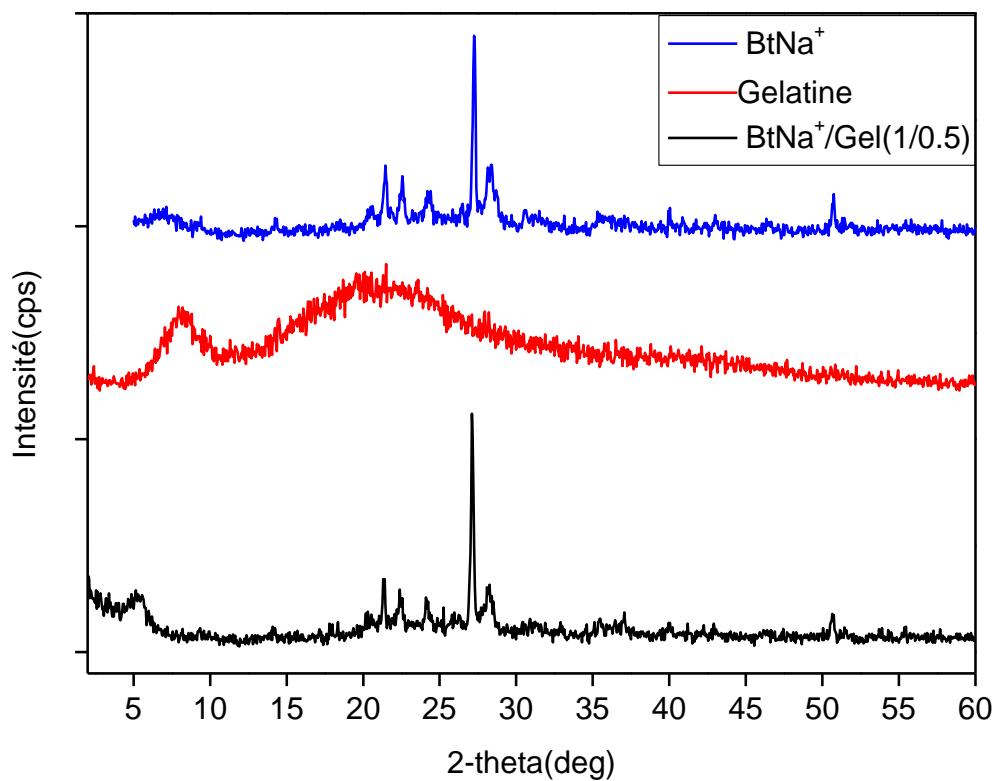
**CHAPITRE III**  
**RESULTATS ET DISCUSSION**

**PARTIE 1: Analyse par diffraction des rayons X (DRX)**

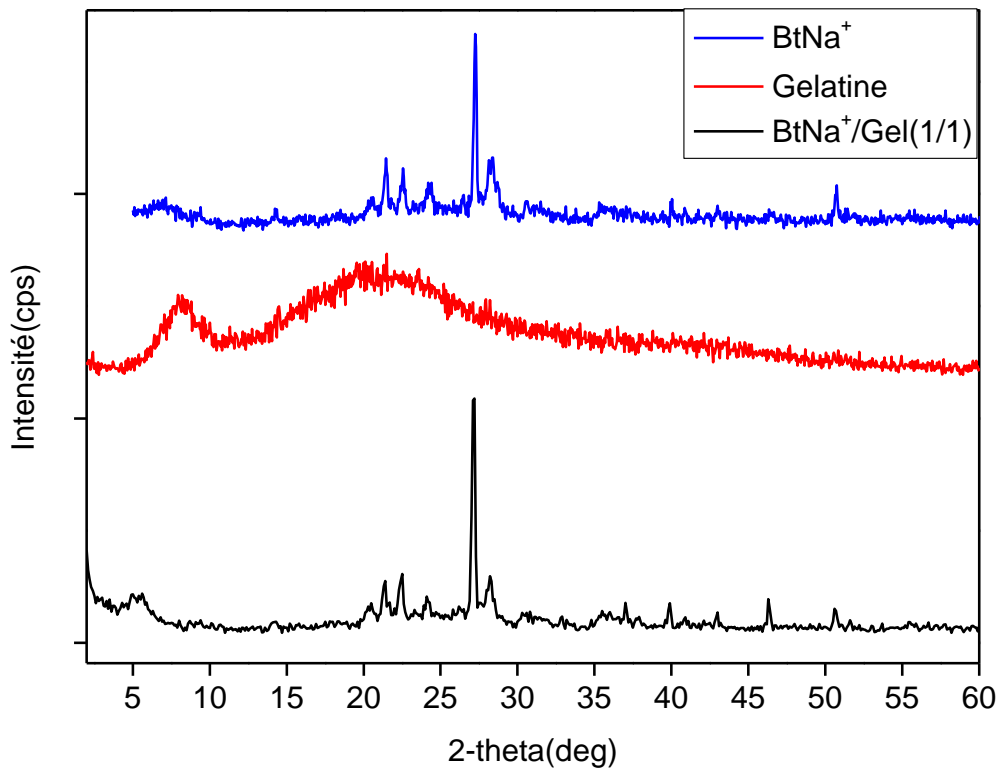
Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X des différents composites sont illustrés sur les Figures (21-30). Les distances inter lamellaires ont été calculées en utilisant la **Loi de Bragg**.

**1- Les composites à base de gélatine :**

**Figure 21:** Diffractogramme des échantillons BtNa<sup>+</sup>, de la Gélatine et du composite BtNa<sup>+</sup>/Gel (1/0.1). (M:Montmorillonite, D : Dolomite, q : quartz, F : Faldspath, C : Calcite)



**Figure 22:** Diffractogramme des échantillons  $BtNa^+$ , de la Gélatine et du composite  $BtNa^+/Gel(1/0.5)$ .



**Figure 23:** Diffractogramme des échantillons BtNa<sup>+</sup>, de la Gélatine et du composite BtNa<sup>+</sup>/Gel (1/1).

Les spectres de diffraction des rayons X montrent les pics caractéristiques de la bentonite sodique (BtNa<sup>+</sup>), de la gelatine (Gel) et des différents composites (BtNa<sup>+</sup>/Gel). Ils correspondent aux différents plans de réflexions (hkl). Pour la bentonite sodique, le plan de réflexion caractéristique qui nous permet de calculer la distance interfoliaire est le [001]. Les valeurs des angles de diffraction caractéristiques de 6.35°, 2.45°, 22.1°, 27.25° et 28.46° représentent les phases minérales constituant la bentonite sodique (Montmorillonite, Quartz, Dolomite, Feldspath et Calcite) respectivement. Ces valeurs sont comparables à celles trouvées dans les travaux de BAOUCH.<sup>1</sup>

Pour la gélatine, le diffractogramme montre un matériau partiellement cristallin. Une bande large située entre (13.40° à 30°) traduit le caractère amorphe. Le pic à  $2\theta = 7.95^\circ$  (d

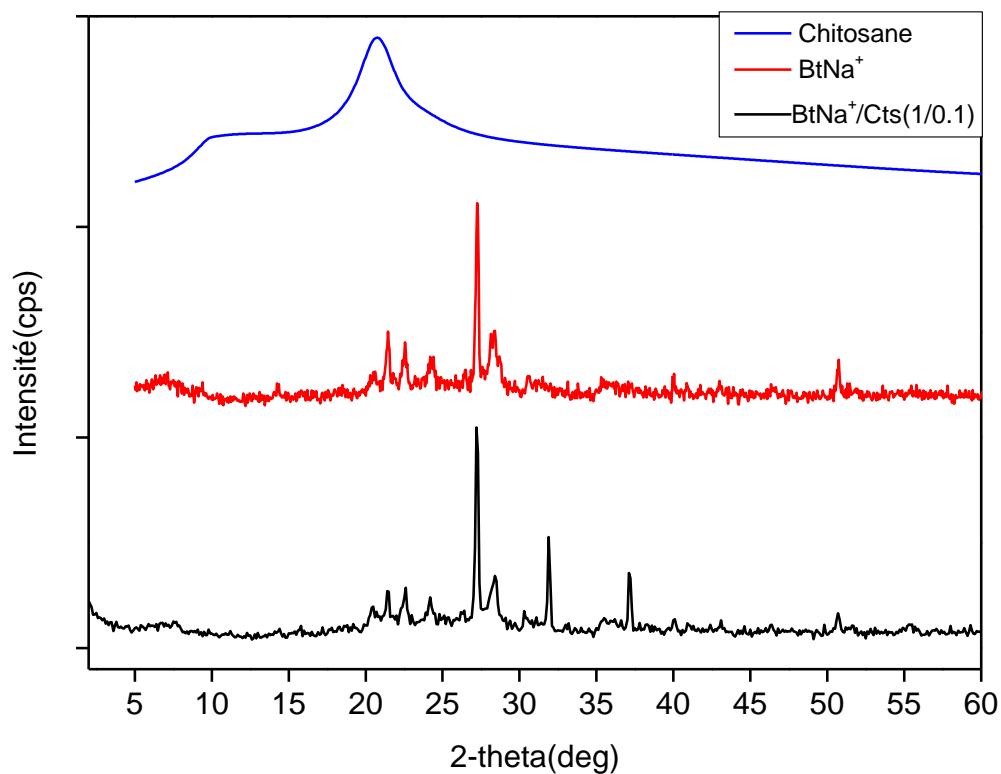
= 11.10) est caractéristique de la partie cristalline. Ce pic indique la reconstitution du collagène en structure de triple hélice.<sup>2</sup> Les diffractogrammes des composites de différents rapports montrent des structures de nanocomposites intercalés. En effet, le pic caractéristique représentant la phase de la montmorillonite subit un déplacement vers les petits angles qui correspond à une augmentation de la distance interfolaire.<sup>3</sup> Cette augmentation est proportionnelle aux quantités initiales de polymères sauf pour le composite BtNa<sup>+</sup>/Gel (1/1), où on remarque une valeur inférieure par rapport aux deux autres. Cela est certainement dû à la saturation de la surface des feuillets de la bentonite sodique pour une masse de 1 g de gélatine.

Les valeurs des distances inter lamellaires pour les différents rapports calculées par la loi de Bragg sont rassemblées dans le Tableau 9.

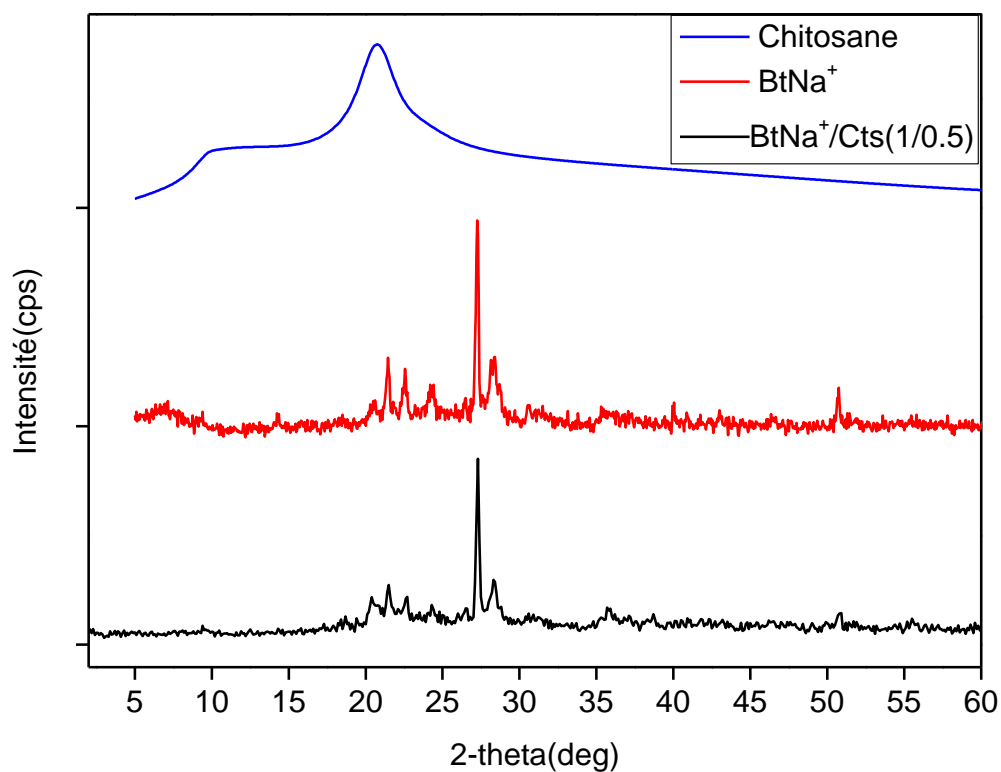
**Tableau 9:** Angles de diffraction et distances interlamellaires de la bentonite sodique et des différents composites de gélatine.

Composite	Angle de diffraction 2 $\theta$ (degrés)	Distance inter lamellaire (Å)
BtNa <sup>+</sup>	7.15	12.34
BtNa <sup>+</sup> /Gel (1/0.1)	5.80	15.21
BtNa <sup>+</sup> /Gel (1/0.5)	5.55	15.90
BtNa <sup>+</sup> /Gel (1/1)	5.60	15.76

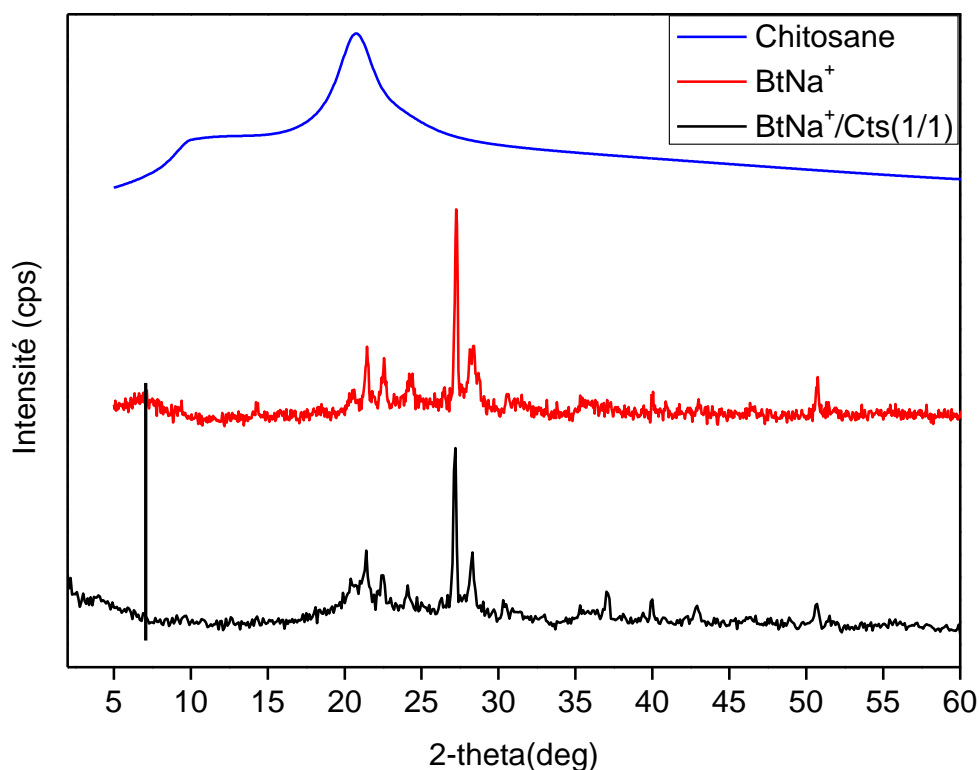
## **2- Les composites à base de chitosane:**



**Figure 24:** Diffractogramme des échantillons de BtNa<sup>+</sup>, du Chitosane et du composite BtNa<sup>+</sup>/Cts (1/0.1).



**Figure 25:** Diffractogramme des échantillons de BtNa<sup>+</sup>, du Chitosane et du composite BtNa<sup>+</sup>/Cts (1/0.5).



**Figure 26:** Diffractogramme des échantillons de  $BtNa^+$ , du Chitosane et du composite  $BtNa^+/Cts$  (1/1).

Les Figures (24, 25 et 26) représentent les diffractogrammes des échantillons du chitosane (Cts) et des différents composites ( $BtNa^+/Cts$ ). On remarque que le diffractogramme du Cts pur, affiche un seul pic cristallin intense à  $2\theta = 20.45^\circ$ . Des études antérieures ont montré que les liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires sont responsables de la structure cristalline rigide du Cts et indiquent la distance intermoléculaire moyenne des parties cristallines du Cts.<sup>4</sup>

Pour le composite  $BtNa^+/Cts$  (1/1), le diffractogramme montre la formation d'un nanocomposite intercalé caractérisé par une diminution des angles de diffraction de  $7.15^\circ$  à  $4^\circ$ . Une distance interfoliaire de  $22.06 \text{ \AA}$  traduit une intercalation de deux couches de molécules de Cts dans l'espace interfoliaire de bentonite sodique. Ce résultat est montré sur la Figure 27.

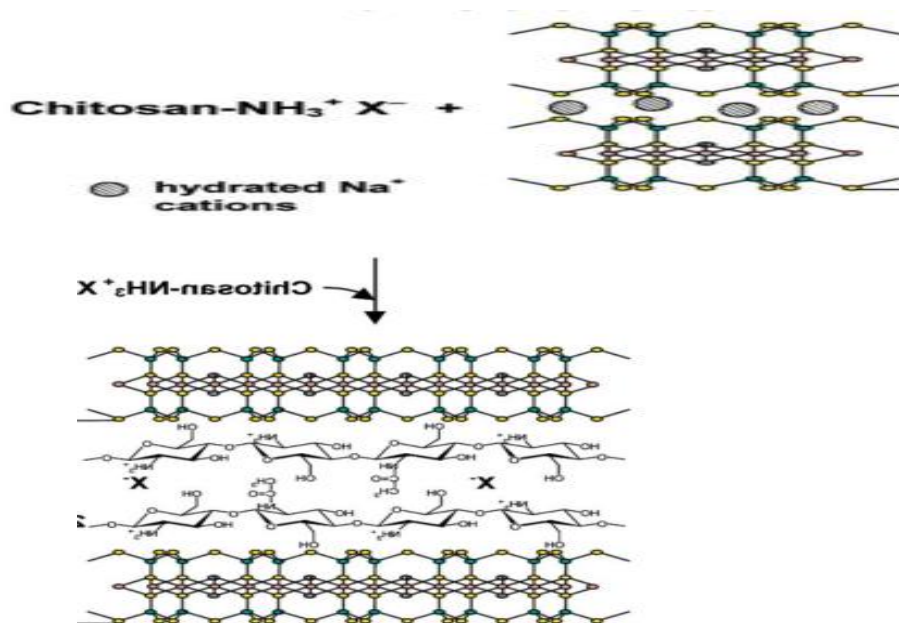
Cette distance correspond à l'adsorption de molécules de Cts sous leurs formes de sel d'acétate. Ce résultat est valable pour des quantités plus élevées en molécules de Cts.<sup>5</sup>

Pour les deux autres échantillons de composites (BtNa<sup>+</sup>/Cts(1/0.5), BtNa<sup>+</sup>/Cts(1/0.1), les diffractogrammes ne montrent pas de variation remarquable des angles de diffraction. Cela suggère que dans ces deux cas, les molécules de Cts s'adsorbent uniquement à la surface externe des feuillets de la bentonite sodique.

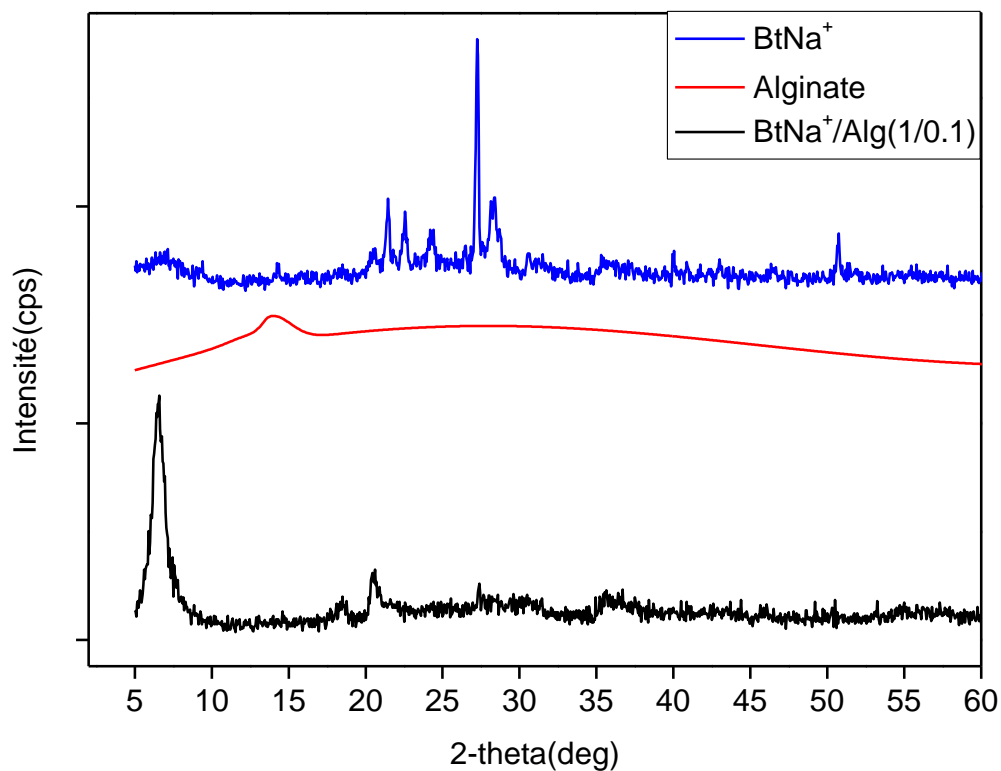
Les valeurs des distances inter lamellaires pour les différents rapports calculées par la loi de Bragg sont rassemblées dans le Tableau 10.

**Tableau 10** : Angles de diffraction et distances interlamellaires de la bentonite sodique et des différents composites de chitosane.

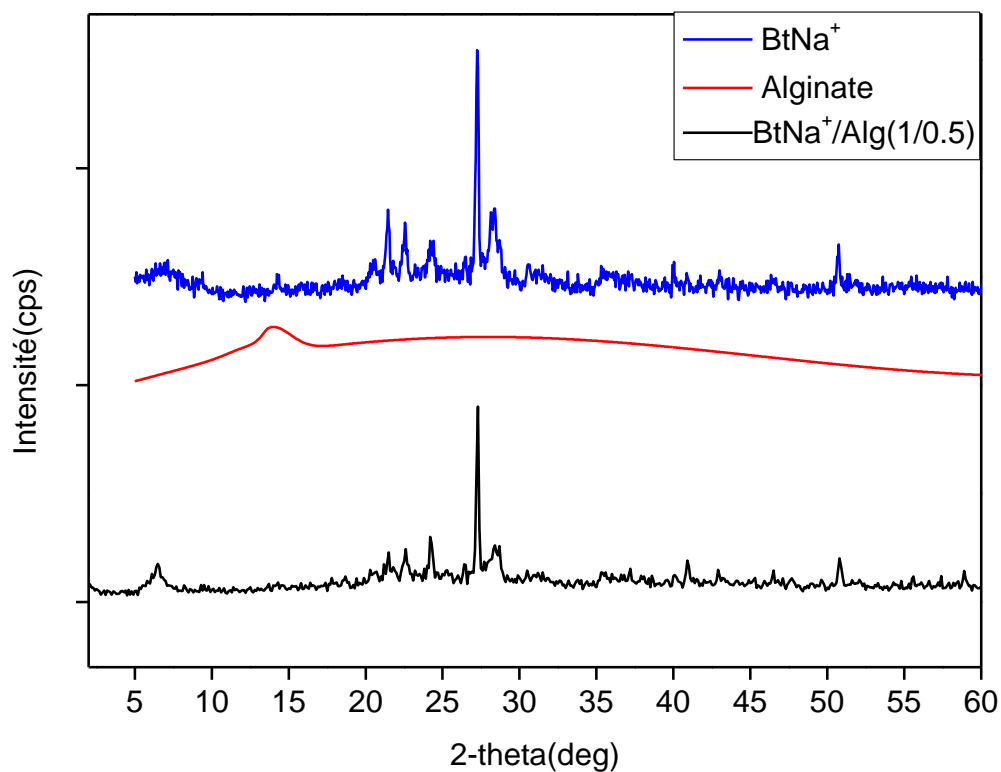
Composite	Angle de diffraction 2θ (degrés)	Distance interlamellaire (Å)
BtNa <sup>+</sup>	7.15	12.34
BtNa <sup>+</sup> /Cts (1/0.1)	7.69	11.48
BtNa <sup>+</sup> /Cts (1/0.5)	7.60	11.62
BtNa <sup>+</sup> /Cts ( 1/1)	4.0	22.06



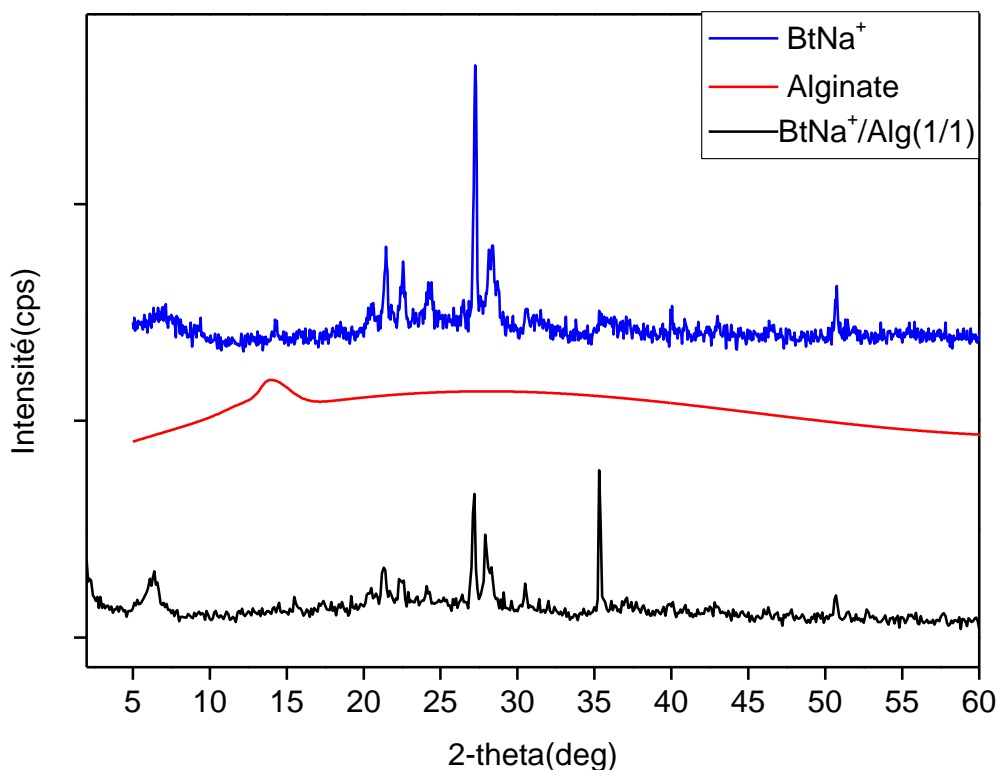
**Figure 27**: Intercalation du chitosane dans la bentonite sodique.<sup>5</sup>

**3- Les composites à base d'alginate:**

**Figure 28:** Diffractogramme des échantillons de BtNa<sup>+</sup>, d'Alginate de sodium et du composite BtNa<sup>+</sup>/Alg (1/0.1).



**Figure 29:** Diffractogramme des échantillons de BtNa<sup>+</sup>, d'Alginate et du composite BtNa<sup>+</sup>/Alg (1/0.5).



**Figure 30:** Diffractogramme des échantillons de BtNa<sup>+</sup>, d'Alginate de sodium et du composite BtNa<sup>+</sup>/Alg (1/1).

Le diffractogramme de l'alginate de sodium présenté sur la figure 30 montre un pic caractéristique à  $2\theta = 13.04^\circ$  correspondant à une distance  $d = 6,08 \text{ \AA}$  qui caractérise la partie cristalline de la structure de l'alginate de sodium. Une bande large qui s'étend de  $17.28^\circ$  à  $40.11^\circ$  montre la région amorphe du biopolymère, ce qui explique la nature semi-cristalline de l'alginate de sodium.

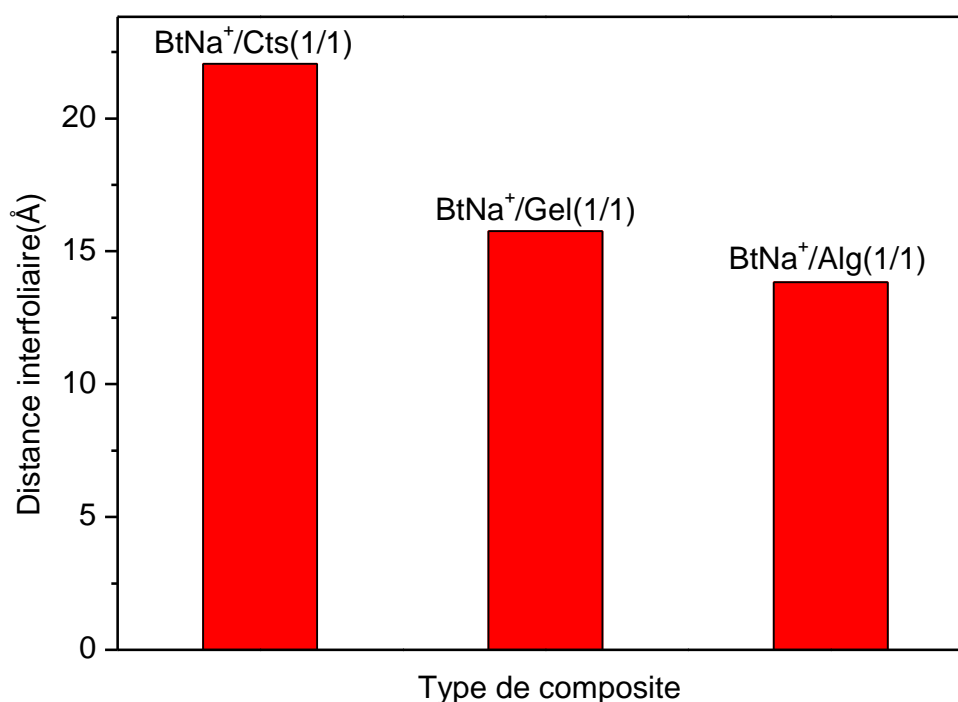
Les distances interfoliaires des échantillons de composites BtNa<sup>+</sup>/Alg (1/1), BtNa<sup>+</sup>/Alg (1/0.5) et BtNa<sup>+</sup>/Alg (1/0.1) sont de  $13.83 \text{ \AA}$ ,  $13.64 \text{ \AA}$  et de  $13.37 \text{ \AA}$  respectivement (Figures 28, 29 et 30). La variation des angles de diffraction vers les petits angles peut être attribuée à l'augmentation de l'espacement interfoliaire et à la formation de nanocomposites intercalés.<sup>6</sup>

Les valeurs des distances inter lamellaires pour les différents rapports calculées par la loi de Bragg sont rassemblées dans le Tableau 11.

**Tableau 11:** Angles de diffraction et distances interlamellaires de la bentonite sodique et des différents composites de l'Alginate.

Composite	Angle de diffraction $2\theta$ (degrés)	Distance interlamellaire (Å)
BtNa <sup>+</sup>	7.15	12.34
BtNa <sup>+</sup> /Alg(1/0,1)	6.60	13.37
BtNa <sup>+</sup> /Alg(1/0,5)	6.47	13.64
BtNa <sup>+</sup> /Alg(1/1)	6.38	13.83

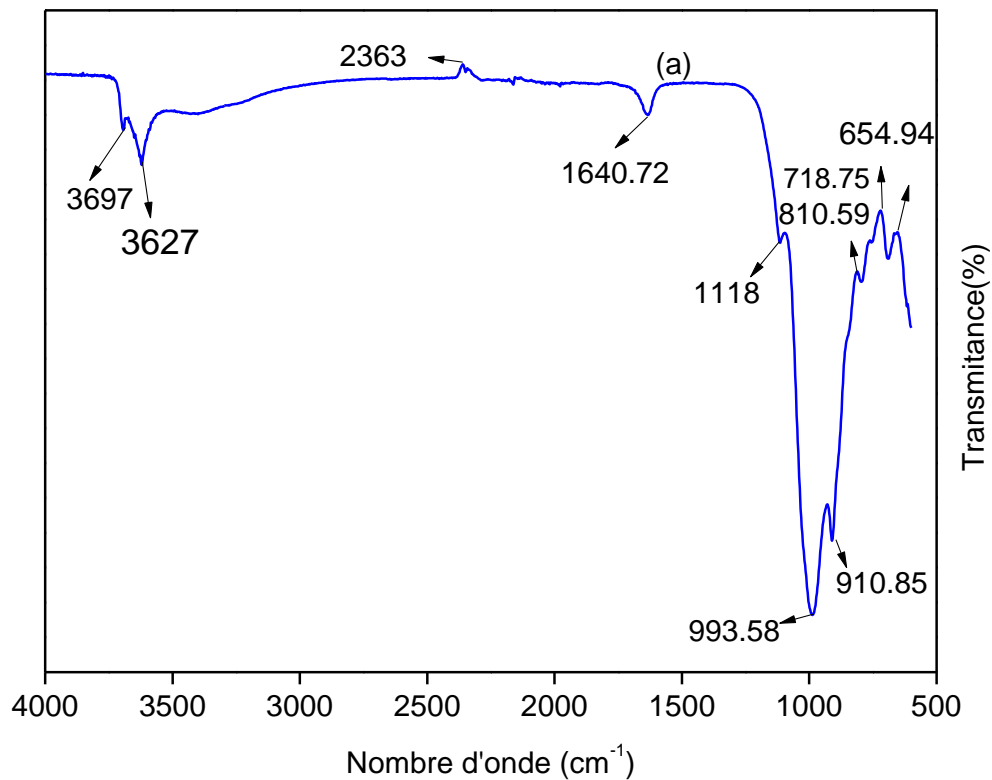
#### 4- Comparaison entre les trois types de composites:



**Figure 31:** Histogrammes représentant la variation de la distance interfoliaire en fonction du type de composite.

D'après les résultats de la Figure 31, on remarque que le chitosane présente une meilleure intercalation par rapport aux autres polymères pour le même rapport massique (polymère naturel/bentonite sodique).

## PARTIE 2: Analyse Infra-Rouge

1-Bentonite sodique:

**Figure 32:** Spectre infrarouge de la bentonite sodique BtNa<sup>+</sup> (a).

Sur le spectre infrarouge représenté sur la Figure 32, on remarque la présence des bandes d'absorption de la phase bentonite et des impuretés provenant de la phase cristalline. L'examen de ce spectre fait apparaître des bandes d'absorptions caractéristiques regroupées dans le Tableau 12.

**Tableau 12:** Principales bandes d'absorption de la bentonite sodique.

Bandes d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Attribution

3697 et 1640	$\nu\text{OH}$
1118 et 993	$\nu\text{Si-OH}$
654	$\nu\text{Si-O-Al}^{\text{VI}}$
910	$\nu\text{Al-OH}$

#### a) Bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse:

Ces bandes représentant les liaisons Si–O, Si–O–M, M–O–H où (M= Al, Fe et Mg) existantes

##### - Liaisons O–H

La bande moyenne qui est centrée à  $1640\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence (allongement) de la liaison O–H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.

La bande située dans l'intervalle  $3200\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ , avec des pics intenses à  $3627$ , et à  $3697\text{ cm}^{-1}$ , est très caractéristique des montmorillonites. Ces derniers pics correspondent aux vibrations d'allongement de la liaison des groupements O–H de la couche octaédrique coordonnés soit à un atome d'aluminium et un atome de magnésium ( $3697\text{ cm}^{-1}$ ) soit à deux atomes d'aluminium ( $3627\text{ cm}^{-1}$ ).

La bande à  $2363\text{ cm}^{-1}$ , correspond aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau.

##### - Liaisons Si–O

Le spectre enregistré de la bentonite sodique présente une bande d'absorption intense entre  $900\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande est centrée à  $993\text{ cm}^{-1}$ , elle caractérise les vibrations d'allongement de la liaison Si–O. Généralement, cette bande apparaît à  $1118\text{ cm}^{-1}$  dans les montmorillonites, Ce léger déplacement vers les basses fréquences serait du à la présence en sites tétraédriques d'ions trivalents ( $\text{Al}^{3+}$ ) substitués au silicium et aux ions ferriques en sites octaédriques.

##### - Liaisons $\text{M}^{\text{VI}}\text{--OH}$ ( $\text{M}^{\text{VI}} = \text{Al, Mg, et Fe}$ )

Dans les montmorillonites, les vibrations  $\text{Al}^{\text{VI}}\text{--OH}$  sont visibles à  $910\text{ cm}^{-1}$ . Le partage du groupement OH entre le fer et l'aluminium, en position octaédrique, peut déplacer le nombre d'onde dans un domaine allant de  $810$  à  $920\text{ cm}^{-1}$ , c'est le cas de l'échantillon analysé de la bentonite qui présente un pic à  $910\text{ cm}^{-1}$ . Cela confirme particulièrement la présence du fer dans la structure.

### b) Bandes d'absorption caractéristiques des impuretés cristallines:

Les bandes caractéristiques d'impuretés apparaissent à 810 et 650  $\text{cm}^{-1}$ . Elles sont attribuées à la présence du quartz.

La bande caractéristique de la silice libre cristallisée (quartz) se situe à 1000  $\text{cm}^{-1}$ , cette bande est difficilement mise en évidence, puisqu'elle est masquée par la bande des liaisons Si-O (vers 1000  $\text{cm}^{-1}$ ), beaucoup plus étendue pour les silicates en feuillets que pour la silice libre.

### 2- Les composites a base de gélatine:

#### a) Gélatine:

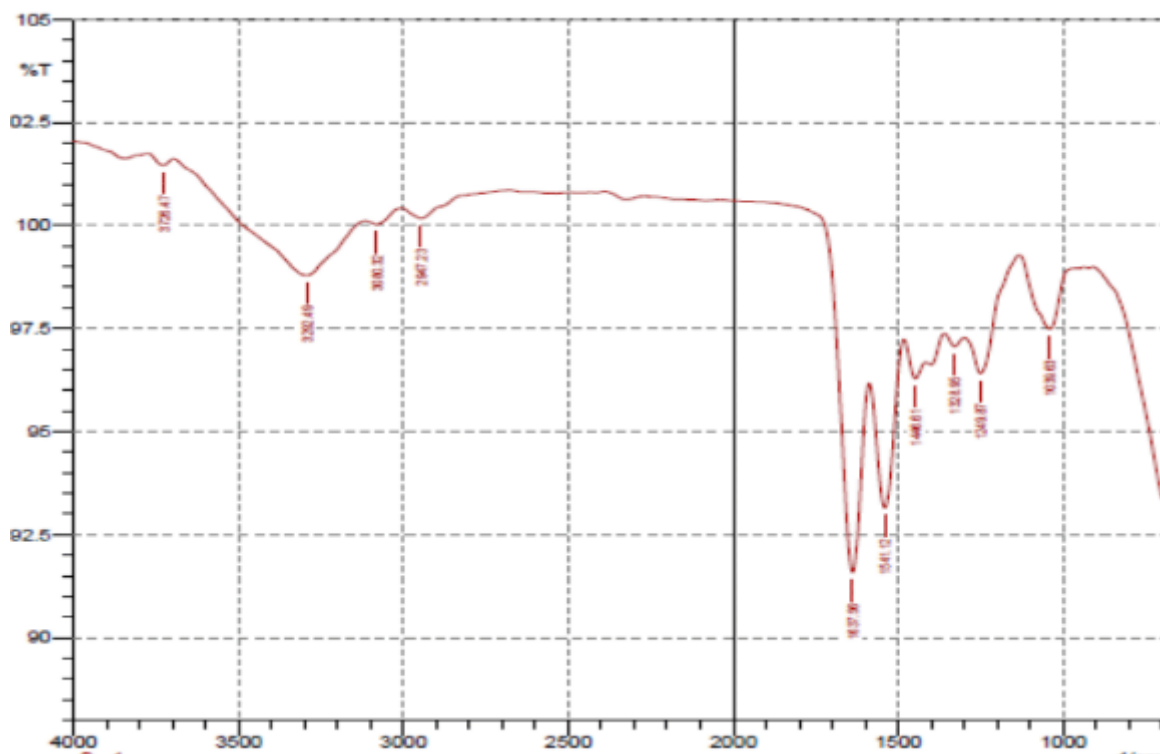


Figure 33: Spectre infrarouge de gélatine.<sup>7</sup>

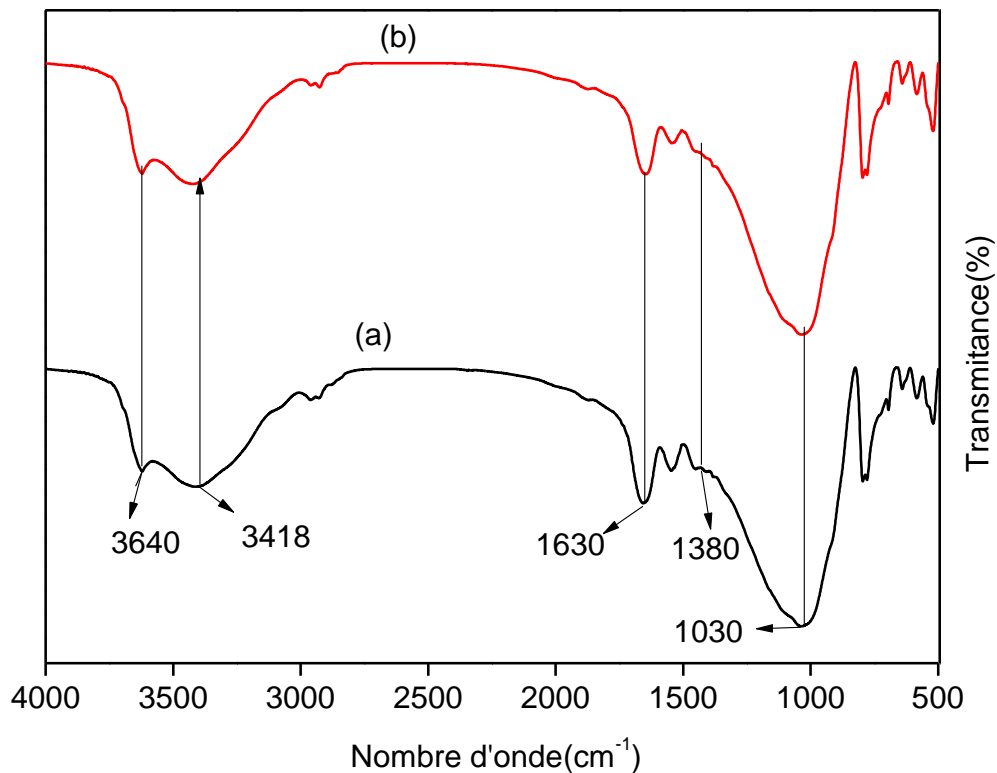
La Figure 33 représente le spectre infrarouge de la gélatine utilisée. L'attribution des principaux pics à la gélatine est présentée sur le Tableau 13.

**Tableau 13:** Principales bandes d'absorption de la gélatine

Bande d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
2947	$\nu$ C-H
1637	$\nu$ C=O (amide I)
1540	$\delta$ N-H et $\nu$ C-N (amide II)
3274	$\nu$ OH et $\nu$ NH
1235	$\nu$ CN et NH

Nous observons la présence de pics intenses relatifs aux groupements amides (I, II) qui caractérisent la structure de la gélatine. La bande de transmittance proche de 1637 cm<sup>-1</sup> est due aux vibrations de la liaison C=O (amide I). La bande de transmittance aux environs de 1540 cm<sup>-1</sup> est due aux vibrations de déformation des groupements N-H et aux vibrations d'élongation des groupements C-N (amide II). A 1235 cm<sup>-1</sup>.<sup>8</sup> La bande spectrale large située aux alentours de 3274 cm<sup>-1</sup> est attribuées à ( $\nu$  OH et  $\nu$  NH). La bande située à 2947 cm<sup>-1</sup> correspond à  $\nu$  CH. dans l'intervalle (1325-1440 cm<sup>-1</sup>) on retrouve principalement la vibration due à la chaîne d'acides aminés ( $\delta$  OH,  $\delta$  CH et  $\delta$  CH<sub>3</sub>).<sup>9</sup>

**b) Composite Gélatine/Bentonite sodique:**

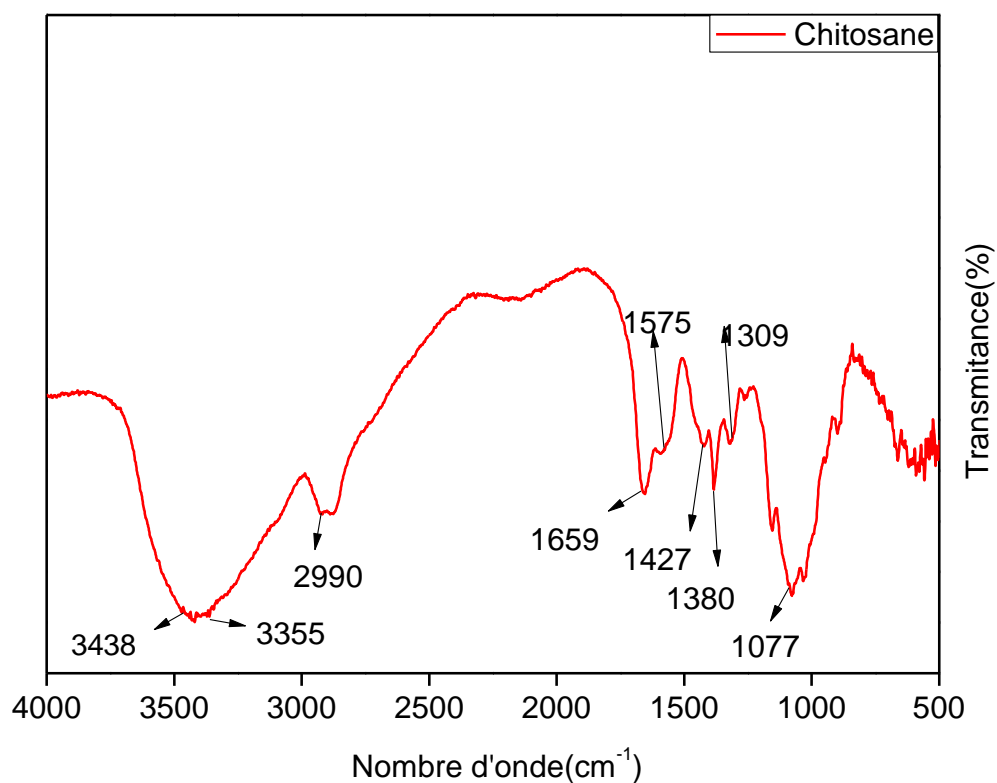


**Figure 34:** Spectre infrarouge des différents rapports de composite BtNa<sup>+</sup>/Gel(1/1) (a) et BtNa<sup>+</sup>/Gel(1/0.1) (b).

Les spectres présentés dans la Figure 34 montrent l'évidence claire de la présence simultanée de la gélatine et de bentonite sodique. La figure montre une large bande allant de (3418 à 3455 cm<sup>-1</sup>) attribuée aux groupements OH. La bande à 3640 cm<sup>-1</sup> de la bentonite sodique caractéristique des liaisons OH. On remarque la même chose pour les bandes à 1030 cm<sup>-1</sup> attribuées aux liaisons Si-O. Les bandes à 1630 cm<sup>-1</sup> et à 1380 cm<sup>-1</sup> observées sur les spectres sont attribuées aux bandes C=O (amide I) et l'acide aminé respectivement.

### **3-Les composites à base du chitosane:**

#### **a) Le Chitosane:**



**Figure 35:** Spectre infrarouge du chitosane.

La figure 35 représente le spectre infrarouge du chitosane. L'attribution des principaux pics est présentée sur le Tableau 14.

**Tableau 14:** Principales bandes d'absorption du chitosane.

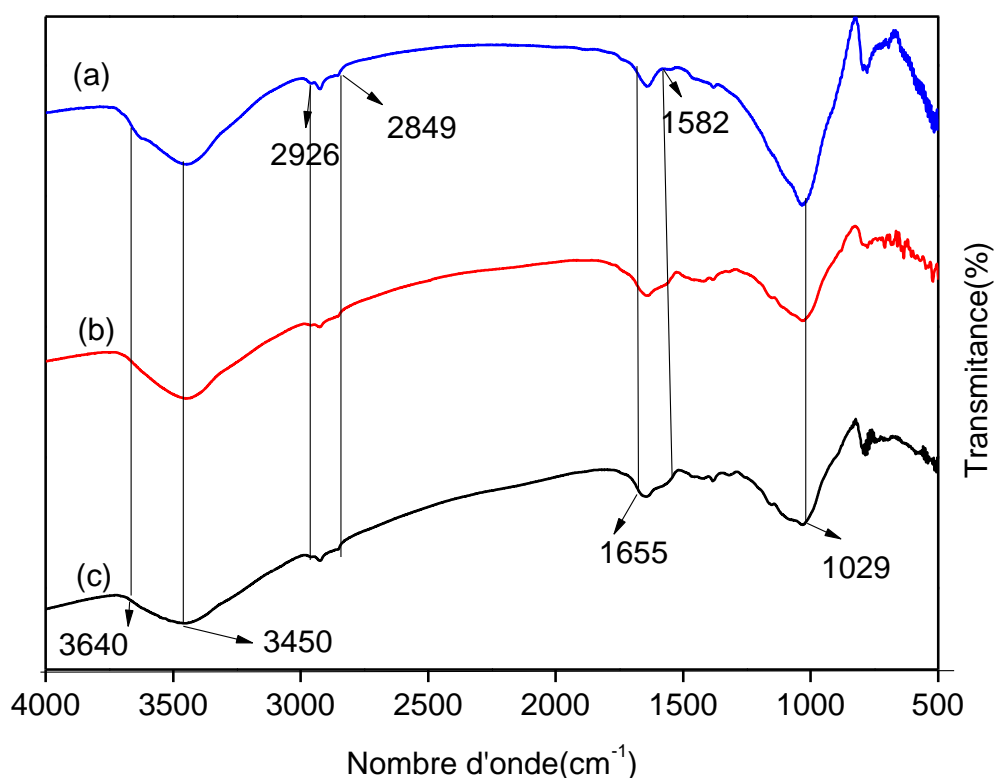
Bandes d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
3438 et 3355	$\nu$ O-H et $\nu$ N-H
1077	$\nu$ C-O-H
2990 et 1427	$\nu$ C-H
1659	Amide I $\nu$ C=O
1380	$\delta$ CH <sub>2</sub> et $\delta$ CH <sub>3</sub>
1575	Amide II et-NH
1309	C-N

$\nu$  vibration de valence et  $\delta$  vibration de déformation

D'après la littérature, les spectres concordent avec ceux de la littérature.<sup>10</sup>

### b) Composite chitosane/bentonite sodique:

D'après la Figure 36 qui représente les spectres infrarouges des composites de différents rapports chitosane/bentonite sodique, on remarque la présence de plusieurs bandes caractéristiques.



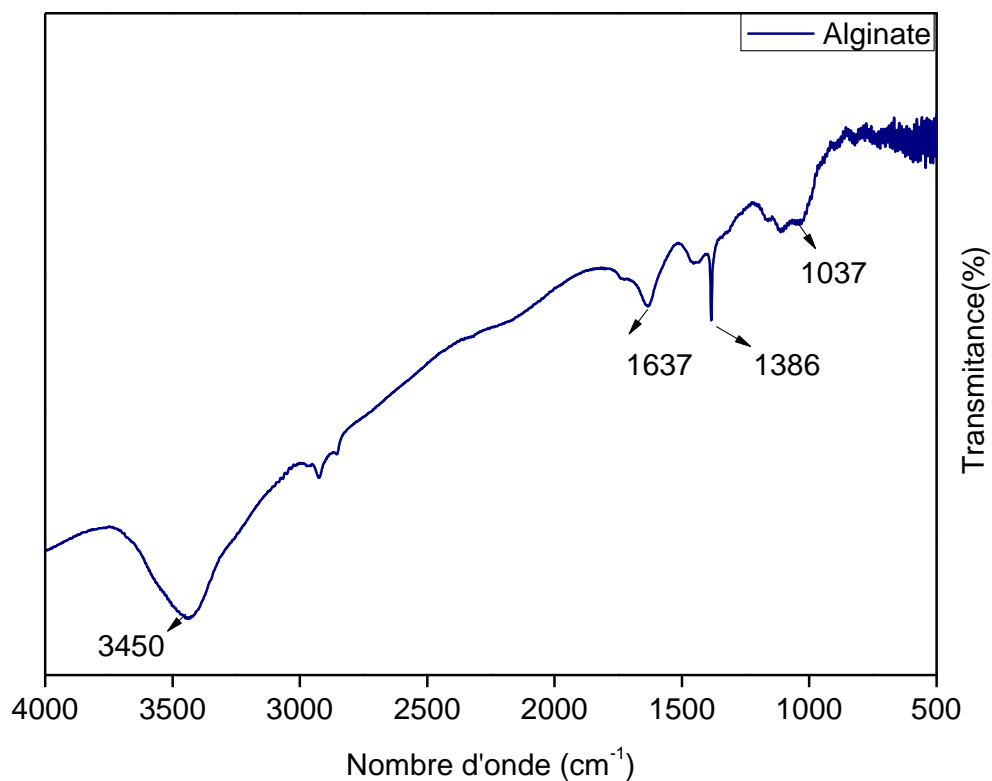
**Figure 36:** Spectre infrarouge des composites BtNa<sup>+</sup>/Cts(1/1) (a), BtNa<sup>+</sup>/Cts(1/0.5) (b) et BtNa<sup>+</sup>/Cts(1/0.1) (c).

La figure 36 présente les spectres des composites bentonite sodique/chitosane (BtNa<sup>+</sup> /Cts) de différents rapports. On note la présence des bandes caractéristiques des deux constituants du composite qui sont similaires sur les trois spectres correspondant aux différents rapports en chitosane. Les bandes de vibration de valence des liaisons Si-O apparaissent confondues avec celles des liaisons C-O-H du Cts à 1029 cm<sup>-1</sup>. La liaison C=O (amide I) qui apparaît sur le spectre à 1582 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la présence des liaisons N-H (amide II). La bande à 3640 cm<sup>-1</sup> confirme la présence de vibration de valence des fonctions

OH de la  $BtNa^+$ . La bande à  $3450\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique des vibrations de valence des fonctions O-H et des fonctions N-H du Cts. A partir de la comparaison des deux spectres respectifs de la  $BtNa^+$  et du Cts, on peut conclure que les particules du Cts se sont bien fixées sur la  $BtNa^+$ . Ceci est confirmé par la présence des bandes caractéristiques des deux constituants du composite ( $BtNa^+/Cts$ ) de différents rapports.

### 3- Composites à base d'alginate:

#### a) Alginate:



**Figure 37:** Spectre infrarouge de l'alginate de sodium.

La Figure 37 représente le spectre infrarouge de l'alginate de sodium utilisée. L'attribution des principaux pics de l'alginate est présentée sur le Tableau 15.

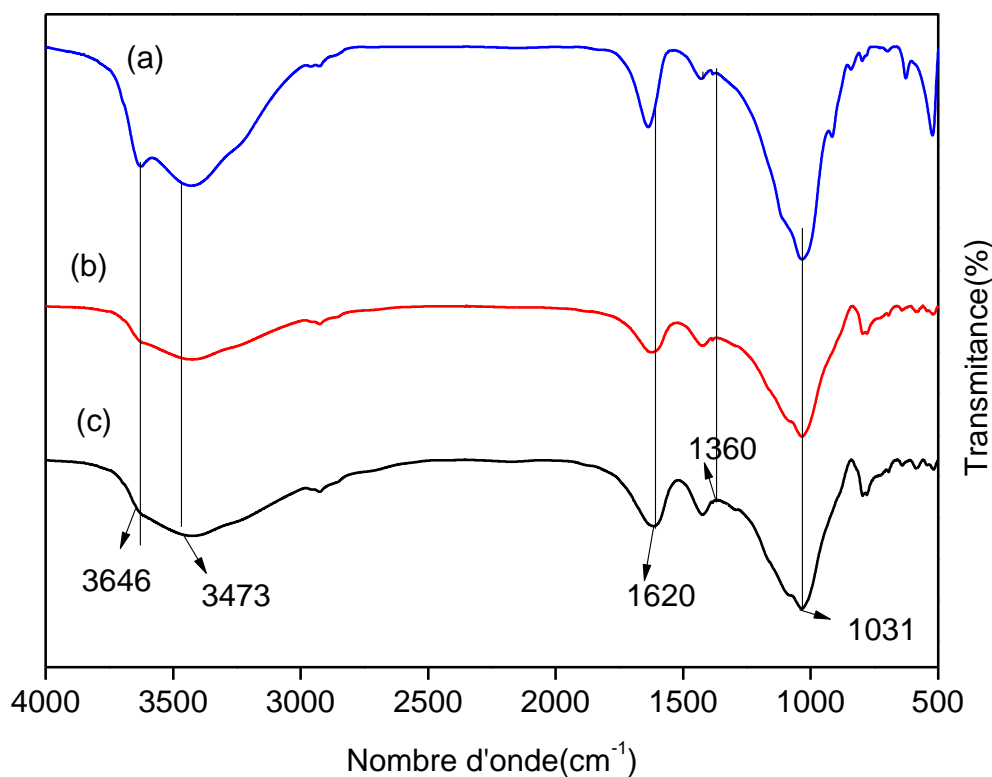
**Tableau 15:** Principales bandes d'absorption de l'alginate de sodium.

Bandes d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
3450	OH
1637	COO <sup>-</sup> asymétrique
1386	COO <sup>-</sup> symétrique
1037	C-O-C

Les bandes caractéristiques sur le spectre sont principalement la bande large à 3450 cm<sup>-1</sup> qui représente les groupements OH. Deux autres bandes à 1637 cm<sup>-1</sup> et à 1387 cm<sup>-1</sup> qui témoignent de la présence de groupements carboxylate COO<sup>-</sup> asymétriques et symétriques respectivement. Une faible bande caractéristique des liaisons C-O-C apparait aussi à 1036 cm<sup>-1</sup>.

#### b) Composite alginate/Bentonite sodique :

D'après la Figure 38 qui représente les spectres infrarouges des composites de différents rapports alginate/bentonite sodique, on remarque la présence de plusieurs bandes caractéristiques.



**Figure 38:** Spectre infrarouge des composites  $BtNa^+/Alg(1/1)$  (a),  $BtNa^+/Alg(1/0.5)$  (b) et  $BtNa^+/Alg(1/0.1)$  (c).

Les spectres présentés sur la Figure 38 montrent l'évidence claire de la présence simultanée de l'alginate et de la bentonite sodique. La Figure montre une large bande allant de 3450 à 3473  $cm^{-1}$  attribuée aux groupements OH. Cette bande augmente et varie proportionnellement avec la quantité d'alginate utilisée dans la préparation des différents composites.

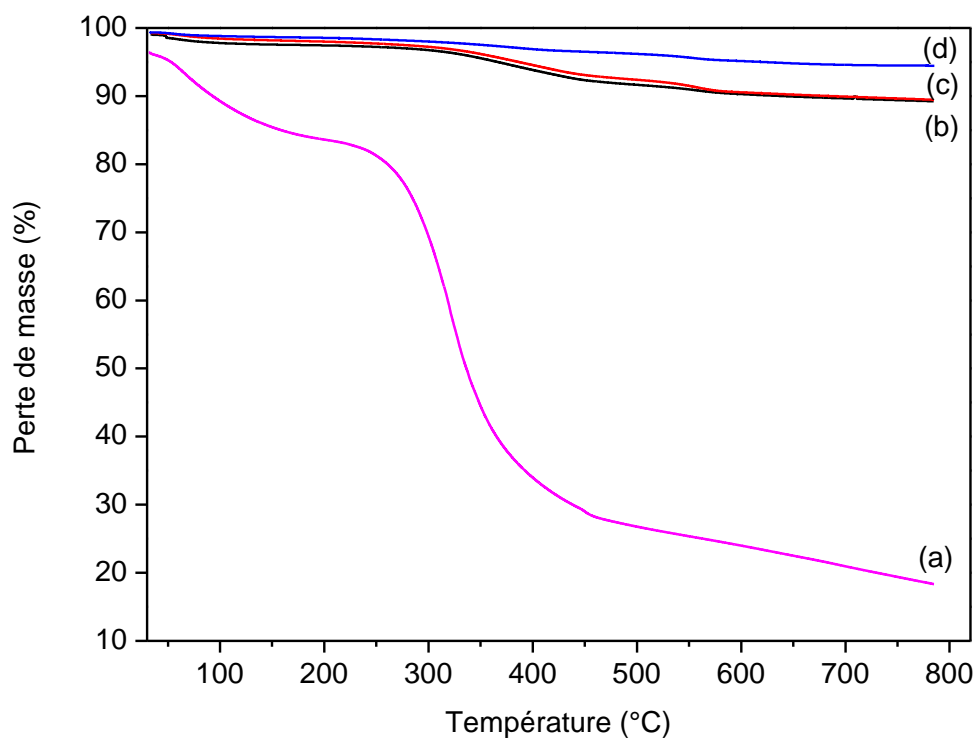
La bande à 3646  $cm^{-1}$  de la bentonite sodique est caractéristique des liaisons OH.

On remarque la même chose pour les bandes à 1031  $cm^{-1}$  attribuées aux liaisons Si-O

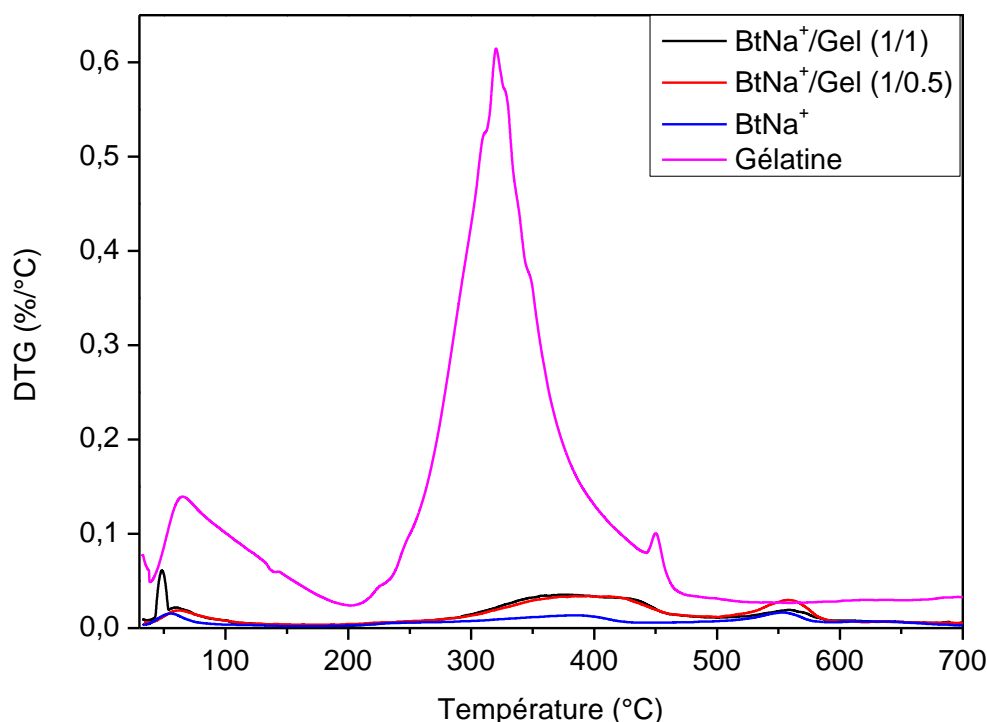
Les bandes à 1620  $cm^{-1}$  et à 1360  $cm^{-1}$  observées sur les spectres sont attribuées respectivement aux bandes des carboxylates asymétriques et symétriques de l'alginate.

A partir de la comparaison avec les deux spectres respectifs de la  $BtNa^+$  et de l'alginate de sodium, on peut conclure que les particules de l'alginate sont bien fixées sur la  $BtNa^+$ .

## PARTIE 3: Analyse Thermogravimétrique (ATG)

**1- Les composites à base de gélatine:**

**Figure 39:** Thermogrammes ATG de la Gélatine (a), BtNa<sup>+</sup>/Gel (1/1) (b), BtNa<sup>+</sup>/Gel (1/0.5) (c) et BtNa<sup>+</sup> (d).



**Figure 40:** Thermogrammes DTG de la bentonite sodique ( $BtNa^+$ ), Gél, et des composites.

Les courbes d'analyse TG et thermogravimétrie différentielle (DTG) de la bentonite sodique (Figures 39-40) présentent une perte de masse de 3.5% correspondant aux trois étapes caractéristiques. La première étape pour un domaine de température de 36 à 123 °C est liée à la désorption de l'eau adsorbée à la surface. La seconde perte est entre 250 et 455 °C est attribuée à l'élimination de tous les composés issus d'une oxydation partielle de certains composés organiques et aux réactions de déshydroxylation. Entre 456 et 600 °C, on observe la déshydroxylation des groupements OH présents entre les feuillets de la bentonite sodique.<sup>12</sup>

La courbe thermogravimétrique de la gélatine pure sur la Figure 39 montre une perte de masse de 57.83% entre 200 et 533 °C. Dans le domaine de température entre 34 et 174 °C, on observe une première perte liée à l'évaporation des molécules d'eau physisorbées. L'élimination des acides aminés de dégradation difficile, principalement la glycine est associée à une dernière perte de masse entre 490 et 800 °C.<sup>13</sup>

Les courbes (TG) et (DTG) de la dégradation des composites de différents rapports massiques bentonite sodique/ gélatine présentent des pertes de masses de 6.19% et de 6.1%

pour les deux composites (BtNa<sup>+</sup>/Gel(1/1)) et (BtNa<sup>+</sup>/Gel(1/0.5)) respectivement. Ces pourcentages correspondent à la teneur en gélatine puisque la dégradation principale pour le polymère seul se manifeste entre 200 et 533 °C. On remarque aussi que la perte en masse est beaucoup moins importante dans le cas des composites par rapport à la gélatine seule. Ceci peut s'expliquer par une meilleure stabilité thermique des composites par rapport à la gélatine seule. Ce comportement est dû à l'apport de la stabilité thermique de la bentonite sodique dans le composite.

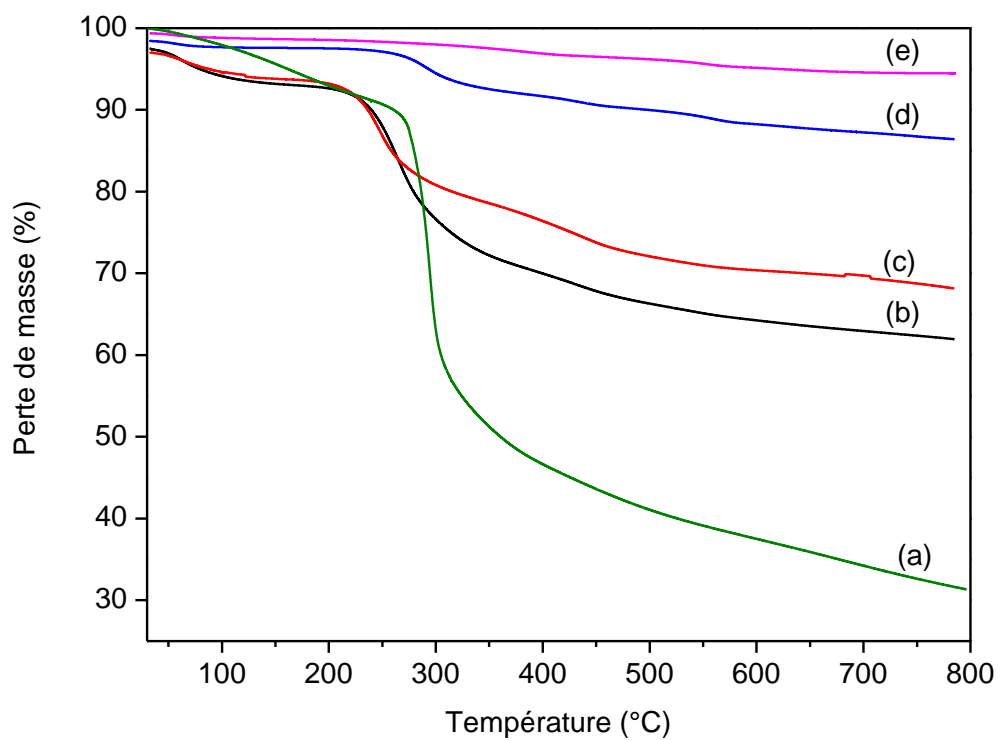
Ce résultat montre l'évidence de la modification de la gélatine par la bentonite sodique et de l'implication effective des interactions entre les molécules du biopolymère et les particules de l'argile.

L'ensemble des valeurs de pertes de masses sont rassemblées dans le Tableau 16.

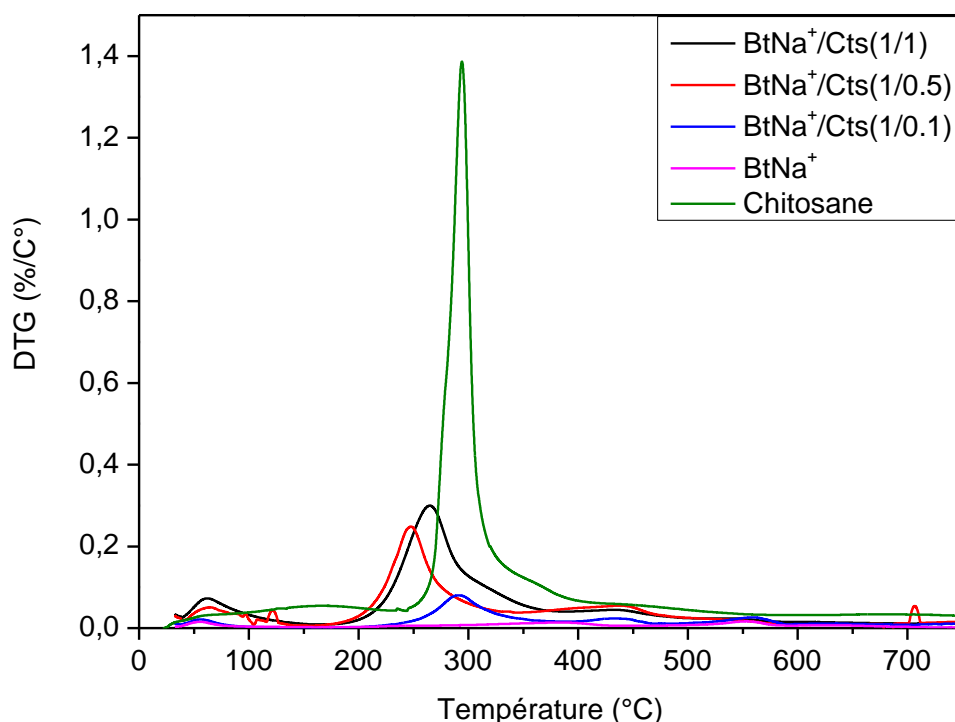
**Tableau 16:** La perte de masse principale sur la thermogramme de la Gel, BtNa<sup>+</sup> et BtNa<sup>+</sup>/Gel(1/1) , BtNa<sup>+</sup>/Gel(1/0.1).

	Perte de masse (%)			
	36 - 123 °C	250 - 455 °C	456 - 785 °C	à 800 °C
BtNa <sup>+</sup>	0.62	1.86	1.33	94.46
BtNa <sup>+</sup> /Gel(1/1)	1.45	4.98	1.94	89.24
BtNa <sup>+</sup> /Gel(1/0.5)	0.94	4.72	2.42	89.45
Gélatine	34 - 174 C°	200 - 533 C°	500 - 784 C°	à 800 C°
	11,87	57.79	7.49	18.33

## 2-Les composites à base du chitosane:



**Figure 41:** Thermogrammes du Chitosane (a), BtNa<sup>+</sup>/Cts (1/1) (b), BtNa<sup>+</sup>/Cts (1/0.5) (c), BtNa<sup>+</sup>/Cts (1/0.1) (d), et du BtNa<sup>+</sup> (e).



**Figure 42:** Thermogrammes DTG de BtNa<sup>+</sup>, Cts, et des composites.

Le Thermogramme DTG du Cts présenté sur la Figure 42 nous a permis de déterminer sa température de début de dégradation située qui est de 220°C. D'après l'allure des courbes présentée dans la Figure 41, on remarque que lors de la dégradation il y a la présence de trois pertes en poids notables. La première se situe entre 24 °C et 198 °C, elle est relative au départ de l'humidité et à la désorption des gaz. La deuxième perte se situe entre 221 °C et 500 °C est attribué à la dégradation de polymère Cts. La troisième étape qui se situe entre 600 °C et 800 °C est due à la décomposition résiduelle. Ce même comportement a été rapporté dans la littérature<sup>14</sup>. Entre 25 et 150 °C, on retrouve toujours une première perte de masse comprise entre 7 et 10% attribuée à la déshydratation du matériau vu que la présence des groupements (–OH) et des amines sur les chaînes du chitosane permettent l'adsorption de molécules d'eau.

Les courbes d'analyse (TG) et (DTG) de différents rapports présentent des pertes de masses de 28.85%, de 20.08% et de 7.46% pour les composites (BtNa<sup>+</sup>/Cts (1/1)), (BtNa<sup>+</sup>/Cts (1/0.5)) et (BtNa<sup>+</sup>/Cts (1/0.1)) respectivement. L'allure des thermogrammes montre une

stabilité thermique beaucoup plus importante dans le cas des composites par rapport au polymère seul. Ce comportement s'explique par l'apport de la stabilité thermique de la bentonite sodique.

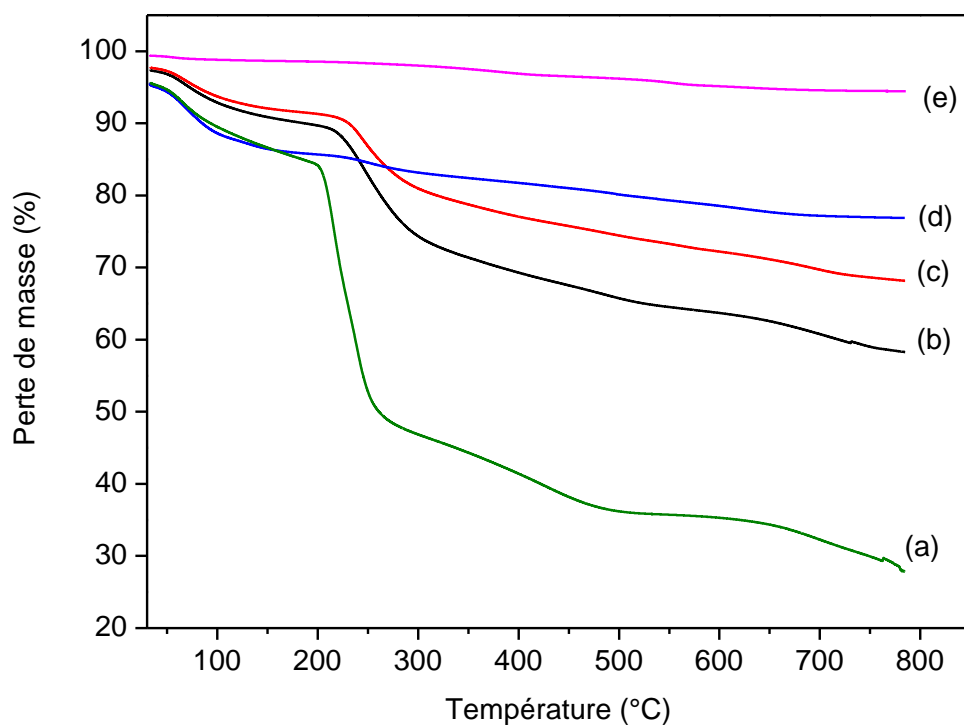
Ce résultat démontre de la bonne qualité des interactions entre les molécules du chitosane et les particules de la bentonite sodique.<sup>15</sup>

L'ensemble des valeurs de pertes de masses sont rassemblées dans le Tableau 17.

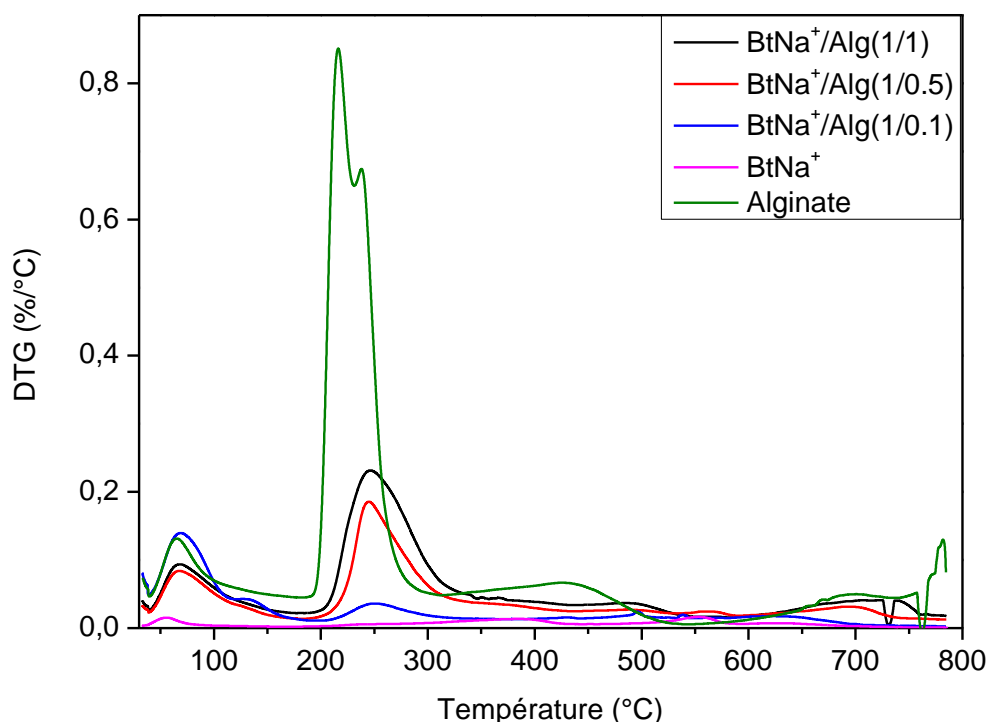
**Tableau 17:** La perte de masse principale sur la thermogramme de la Cts, BtNa<sup>+</sup> et BtNa<sup>+</sup>/Cts(1/1) , BtNa<sup>+</sup>/Cts(1/0.1) ,BtNa<sup>+</sup>/Cts(1/0.5).

	Perte de masse (%)			
	24 - 198 °C	221 - 500 °C	600 - 785 °C	à 800 °C
BtNa <sup>+</sup> /Cts(1/1)	4.58	25.59	2.3	61.94
BtNa <sup>+</sup> /Cts(1/0.5)	3.84	20.01	2.22	68.15
BtNa <sup>+</sup> /Cts(1/0.1)	0.93	7.46	1.84	86.40
Chitosane	6.94	50.93	6.17	31.33

### **3-Les composites à base d'alginate:**



**Figure 43:** Thermogrammes ATG de l'alginate sodique (a), BtNa<sup>+</sup>/Alg (1/1) (b), BtNa<sup>+</sup>/Alg (1/0.5) (c), BtNa<sup>+</sup>/Alg (1/0.1) (d) et BtNa<sup>+</sup> (e).



**Figure 44:** Thermogrammes DTG de BtNa<sup>+</sup>, Alg, et des composites.

On remarque que le thermogramme de l'alginate de sodium montre trois régions de perte de poids. La première entre 40 et 141 °C avec une perte de poids de 8 % qui correspond à la perte d'eau libre et autres composés volatils. La deuxième région entre 189 et 322 °C montre une perte en poids de 39 %. La dernière étape entre 350 à 800 °C présente une perte en poids de 19 %. Les deux dernières étapes correspondent aux pertes en poids qui sont dues essentiellement à la division de la chaîne principale du polymère et à sa décomposition finale.<sup>16</sup>

Les courbes d'analyse (TG) et (DTG) sur les Figures 43 et 44 montrent des pertes de masses de 26.94%, de 19.7% et de 7.7% pour les composites (BtNa<sup>+</sup>/Alg(1/1)), (BtNa<sup>+</sup>/Alg(1/0.5)) et (BtNa<sup>+</sup>/Alg(1/0.1)) respectivement. D'après l'allure des courbes présentées, la dégradation thermique de l'alginate pure est plus importante que celle des composites. Les particules de la bentonite sodique sont caractérisées par une stabilité thermique relativement élevée. Ces propriétés favorisent un meilleur comportement thermique des composites.

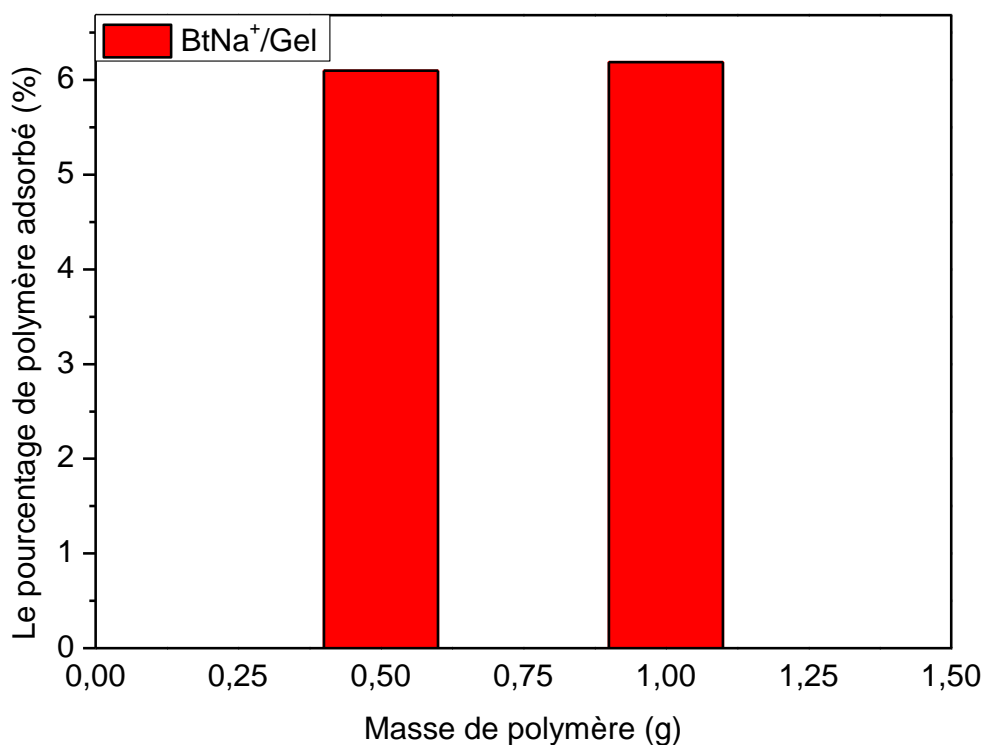
L'ensemble des valeurs de pertes de masses sont rassemblées dans le Tableau 18.

**Tableau 18:** La perte de masse principale sur la thermogramme d'Alginate, BtNa<sup>+</sup> et BtNa<sup>+</sup>/Alg(1/1), BtNa<sup>+</sup>/Alg(1/0.1), BtNa<sup>+</sup>/Alg(1/0.5).

	Perte de masse (%)			
	40 - 141 °C	158 - 642 °C	642 - 800 °C	à 800 °C
BtNa <sup>+</sup> /Alg(1/1)	6.06	27.86	4.52	58.27
BtNa <sup>+</sup> /Alg(1/0.5)	5.31	20.59	3.17	68.16
BtNa <sup>+</sup> /Alg(1/0.1)	8.12	8.43	0.95	76.87
Alginate	40 - 141 °C	189 - 322 °C	350 - 800 °C	à 800 °C
	8.18	39.03	16.49	27.83

**4-Comparaison entre les trois composites:**

a) Gélatine:



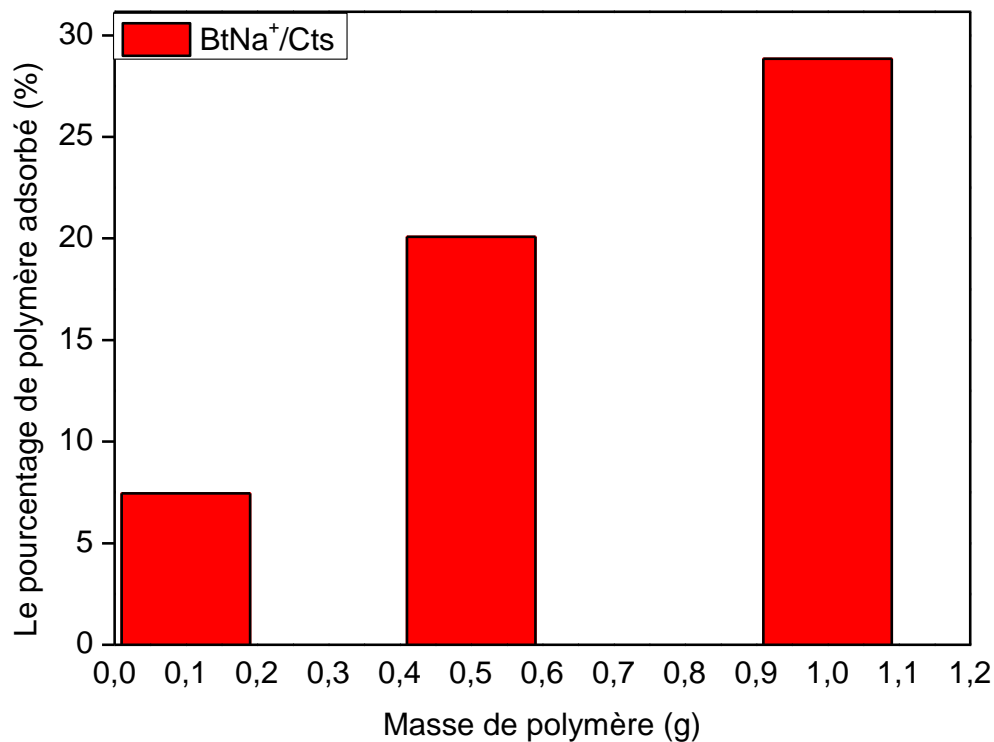
**Figure 45:** Teneur en gélatine sur les composites BtNa<sup>+</sup>/Gel de différents rapports.

**Tableau 19:** Le pourcentage de gélatine dans la composite BtNa<sup>+</sup>/Gel.

Les composites	Masse initiale de polymère (g)	Pourcentage en polymère adsorbé (%)
BtNa <sup>+</sup> /Gel (1/1)	1	6.19
BtNa <sup>+</sup> /Gel (1/0.5)	0.5	6.1
Gélatine	/	57.83

D'après les histogrammes de composite BtNa<sup>+</sup>/Gel de différents rapports, illustrés dans la Figure 45, on remarque que l'augmentation de la masse du polymère provoque une saturation de la surface de la bentonite sodique en gélatine. Une masse de polymère supérieure à 1 g ne varierait pas le taux de polymère adsorbé.

#### b) Chitosane:

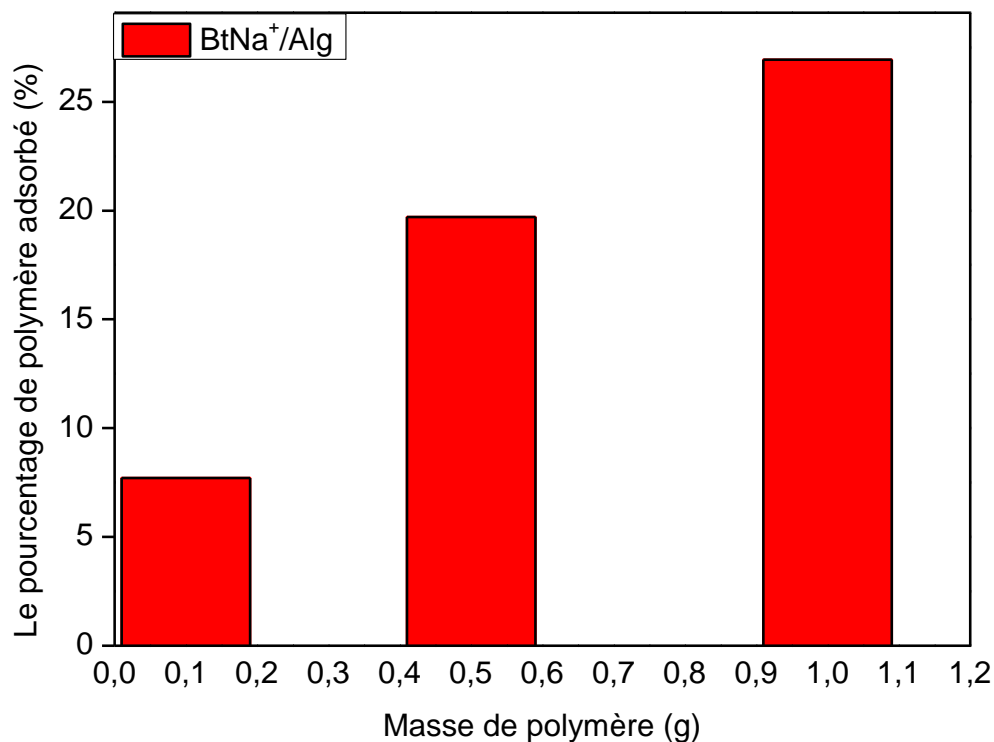
**Figure 46 :** Teneur en chitosane sur les composites BtNa<sup>+</sup>/Cts de différents rapports.

**Tableau 20:** Pourcentage du chitosane dans la composite BtNa<sup>+</sup>/Cts.

Les composites	Masse initiale de polymère (g)	Pourcentage en polymère adsorbé (%)
BtNa <sup>+</sup> /Cts(1/1)	1	28.85
BtNa <sup>+</sup> /Cts(1/0.5)	0.5	20.08
BtNa <sup>+</sup> /Cts(1/0.1)	0.1	7.46
Chitosane	/	50.96

D'après les histogrammes de composite BtNa<sup>+</sup>/Cts de différents rapports, illustrés dans la Figure 46, on remarque que l'augmentation de la masse du polymère correspond à une augmentation de la quantité adsorbée de Cts dans le composite BtNa<sup>+</sup>/Cts.

**c) Alginate:**

**Figure 47 :** Teneur en alginate sur les composites BtNa<sup>+</sup>/Alg de différents rapports.

**Tableau 21:** Pourcentage d'alginate dans la composite BtNa<sup>+</sup>/Alg.

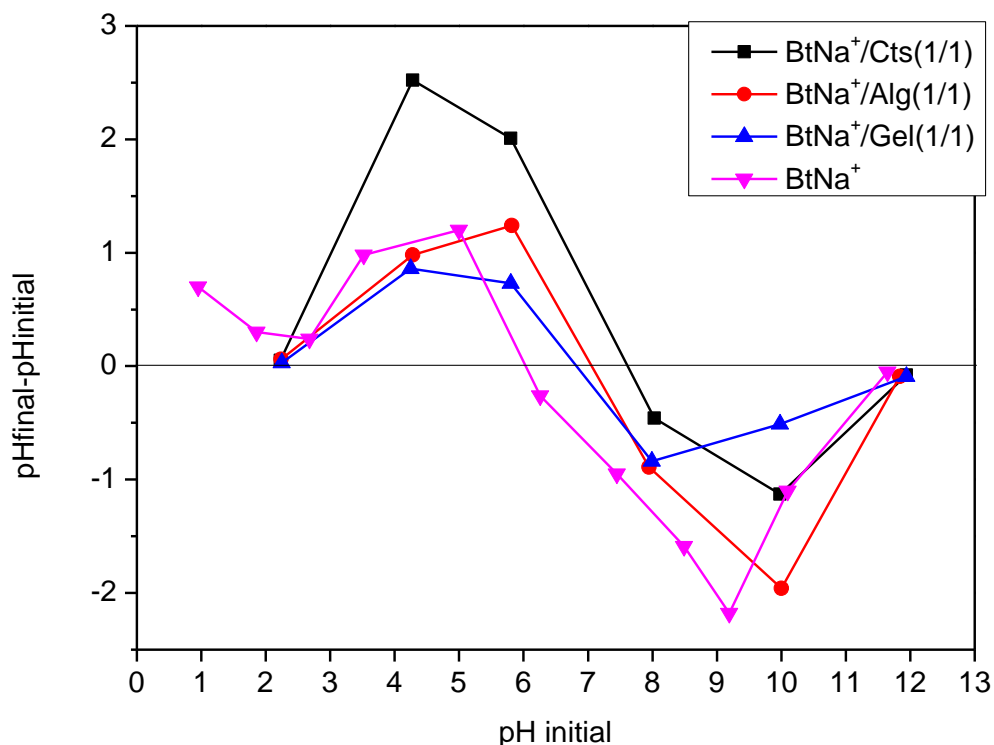
Les composites	Masse initiale de polymère (g)	Pourcentage en polymère adsorbé (%)
BtNa <sup>+</sup> /Alg(1/1)	1	26.94
BtNa <sup>+</sup> /Alg(1/0.5)	0.5	19.7
BtNa <sup>+</sup> /Alg(1/0.1)	0.1	7.7
Alginate	/	46.97

D'après les histogrammes de composite BtNa<sup>+</sup>/Alg de différents rapports, illustrés dans la Figure 47, on remarque que l'augmentation de la masse de polymère correspond à une augmentation de la quantité adsorbée d'alginate dans les composites BtNa<sup>+</sup>/Alg.

#### **PARTIE 4: Etude du pH de point de charge nulle (PZC) :**

Le point de charge nulle (PZC) est défini par le point pour lequel une charge nulle domine sur la surface des adsorbants. Ce point peut être déterminé graphiquement par l'intersection de la courbe avec l'axe passant par le zéro.<sup>17</sup>

Le point de charge nulle ou le point isoélectrique est déduit à partir du tracé par de la fonction:  $\text{pH initial} = (\text{pH final} - \text{pH initial})$ .<sup>18</sup> L'intersection des différentes courbes avec l'axe des abscisses donne les valeurs du pH de charge nulle.



**Figure 48:** Détermination de  $pH_{pcz}$  pour  $BtNa^+$ ,  $BtNa^+/Cts(1/1)$ ,  $BtNa^+/Alg(1/1)$  et  $BtNa^+/Gel(1/1)$  ( $C_{NaCl} = 0.1M$ ,  $V = 100$  ml).  $m(BtNa^+, BtNa^+/Cts, BtNa^+/Gel, BtNa^+/Alg) = 30$  mg).

**Tableau 19:** Valeurs de  $pH_{pcz}$  pour les différents composites.

Adsorbant	$pH_{pcz}$
$BtNa^+$	6.26
$BtNa^+ /Alg (1/1)$	7.99
$BtNa^+/Gel (1/1)$	7.95
$BtNa^+/Cts (1/1)$	8.03

- Si le  $pH_{final} > pH_{initial}$  alors le milieu est acide: les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons  $H^+$ , et la surface acquiert une charge positive.<sup>19</sup>

C'est le point de zéro charge (PZC), et la surface est électriquement neutre.

Si le  $pH_{final} < pH_{initial}$  alors le milieu est basique: les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions  $OH^-$  de la solution, et la surface porte la charge négative.<sup>20</sup>

La charge du point zéro ou point isoélectrique ( $pH_{zpc}$ ) du  $BtNa^+$  était de 6.26, puis déplacé à 8.03 après modification par le Cts. Cette différence de valeurs  $pH_{zpc}$  confirme que le CTS a été bien adsorbé sur les particules de la bentonite sodique.

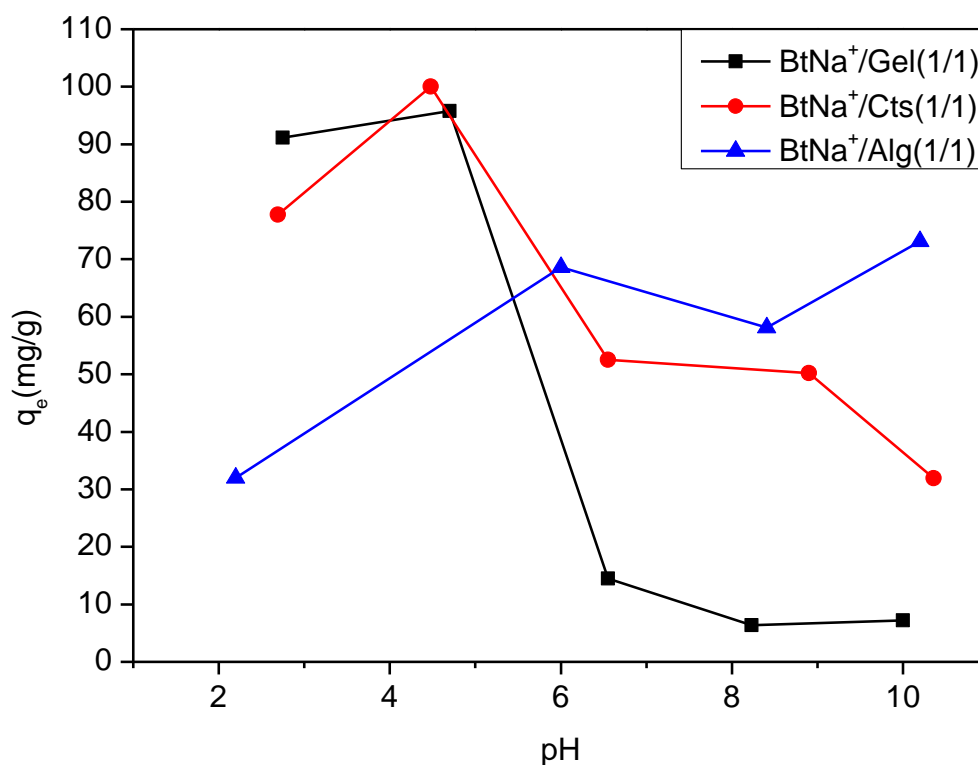
La présence de groupes amino dans les billes de composites portant des doublets libres à caractère basique favorisent le déplacement du point de charge zéro vers de plus grandes valeurs de pH.<sup>21</sup>

Le point de charge nulle de  $BtNa^+$  et de  $BtNa^+/Alg$  sont de 6.26 et 7.99 respectivement. Les résultats ont montré que la surface du composite dans ce cas est favorable pour l'adsorption des espèces chargées négativement au dessus d'un pH de 8. Par contre, pour des valeurs de pH supérieures à 8, les composites à base d'alginate ont une préférence pour l'adsorption des cations.<sup>22</sup>

Le point de charges nulles de  $BtNa^+$  et  $BtNa^+/Gel$  sont 6.26 et 7.95. Cette différence de valeurs  $pH_{zpc}$  confirme que la Gel été bien adsorbé sur les particules de la bentonite sodique.

#### **PARTIE 5: Etude de l'influence du pH sur la capacité d'adsorption:**

L'effet du pH de la solution sur les taux d'adsorption de rouge congo est donné sur la Figure 49. La valeur du pH de la solution est un facteur important pour la détermination de l'adsorption des solutés. À des valeurs de pH très acides (pH 2.0 – 4.0), la surface de l'adsorbant s'associe aux protons  $H^+$ .



**Figure 49:** Variation de la capacité d'adsorption du rouge congo en fonction du pH, ( temps = 24 H, masse adsorbant = 20 mg, [CR]= 50 mg/L, V = 40 mL).

En milieu acide les composites BtNa<sup>+</sup>/Cts(1/1) et BtNa<sup>+</sup>/Gel(1/1) montrent une bonne capacité d'adsorption. Elle plus élevée dans le cas du composite BtNa<sup>+</sup>/Gel qui atteint 91 mg/g à pH = 2.75. Les attractions électrostatiques sont favorables entre les anions portés par les molécules de colorant et les sites d'adsorption qui sont chargés positivement.<sup>23</sup>

Par contre, pour le composite BtNa<sup>+</sup>/Alg(1/1), l'adsorption est moins favorable. Ceci est probablement du aux répulsions électrostatiques entre les molécules de colorant et les sites d'adsorption qui sont chargés négativement à pH acide.

En milieu neutre la diminution de la capacité d'adsorption des composites BtNa<sup>+</sup>/Cts(1/1) et BtNa<sup>+</sup>/Gel(1/1) est due à la perte des cations H<sup>+</sup> au profit des ions OH<sup>-</sup>.

En milieu basique, le pH augmente et provoque une diminution de la capacité d'adsorption à cause des répulsions électrostatiques entre les ions OH<sup>-</sup> du milieu et les ions SO<sub>3</sub><sup>-</sup> du colorant. Pour le composite BtNa<sup>+</sup>/Alg(1/1), on a une augmentation de la capacité

d'adsorption qui atteint a 73 mg/g à pH = 10.2.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

**(Introduction générale)**

1. Zeyneb, M. Préparation des composites Bentonites/Polymères Application à la Rétention des Colorants **2018**.
2. Benguella, B.; Yacouta-Nour, A., Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. Comptes Rendus Chimie **2009**, 12 (6-7), 762-771.
3. Oussalah, A.; Boukerroui, A.; Aichour, A.; Djellouli, B., Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/natural bentonite composite beads: adsorption and reusability studies. International journal of biological macromolecules **2019**, 124, 854-862.
4. Marcelo, L. M.; Diego, I.; Nádia, R.; Fernandes, M.; Sibeles, B., Synthesis of mordenite using kaolin as Si and Al source. Appl. Clay Sci **2008**, 41, 99-104.
5. Wijesinghe, W.; Mantilaka, M.; Weerasinghe, A.; de Silva, K. N.; Gamagedara, T.; Rajapakse, R., Colloidal hydroxyapatite/poly (acrylic acid) hybrids using calcium sucate and ammonium dihydrogen orthophosphate. Journal of Applied Solution Chemistry and Modeling **2016**, 5 (1), 21-29.

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

#### (Chapitre 1 et 2)

1. Zahaf, F., Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants, **2017**.
2. Viallis-Terrisse, H., Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles. These, Université de Bourgogne, **2000**.
3. Morel, R., Les sols cultivés, 2ème éd. Tec & Doc-Lavoisier, Paris-France 389p, **1996**.
4. Derafa, G. Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée: application à l'adsorption des colorants cationiques, **2018**.
5. Ghizlane.Y, Bouhria. P, Zineb, C. J. Ezzahi, P., Rapport à propos les composites et nanocomposites, **2019**.
6. Kühnel, R., Tonminerale und tone. Struktur, eigenschaften, anwendung and einsatz in industrie und umwelt: K. Jasmund and G. Lagaly (Editors). Steinkopf Verlag, Darmstadt, 1993. xiv+ 490 pp. ISBN 3-7985-0923-9. Elsevier, **1996**.
7. Sanaa, M. B., Préparation de composites Bentonite/P4VP-Application à l'adsorption de colorants, **2018**.
8. Guillermin, D. Le rôle des matériaux hybrides à base d'argiles dans la protection des œuvres d'art Sorbonne Université, **2018**.
9. Torchi Souhila, C. O. effet de l'activation chimique de la montmorillonite sur la photocatalyse des colorants, **2020**.
10. El-Batouti, M.; Sadek, O. M.; Assaad, F. F., Kinetics and thermodynamics studies of copper exchange on Na-montmorillonite clay mineral. Journal of Colloid and Interface Science **2003**, 259 (2), 223-227.
11. Auboiroux, M. Affinité de différents cations métalliques ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ ) pour une montmorillonite calcique: expérimentation et applications. Orléans, **1998**.
12. Kozaki, T.; Sato, H.; Sato, S.; Ohashi, H., Diffusion mechanism of cesium ions in compacted montmorillonite. Engineering Geology **1999**, 54 (1-2), 223-230.
13. García-García, S.; Jonsson, M.; Wold, S., Temperature effect on the stability of bentonite colloids in water. Journal of Colloid and Interface Science **2006**, 298 (2), 694-705.
14. Bae, H. J.; Park, H. J.; Hong, S. I.; Byun, Y. J.; Darby, D. O.; Kimmel, R. M.; Whiteside, W. S., Effect of clay content, homogenization RPM, pH, and ultrasonication on

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

mechanical and barrier properties of fish gelatin/montmorillonite nanocomposite films. *LWT-Food Science and Technology* **2009**, 42 (6), 1179-1186.

15. Rocher, V. Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, **2008**.

16. Nadavala, S. K.; Swayampakula, K.; Boddu, V. M.; Abburi, K., Biosorption of phenol and o-chlorophenol from aqueous solutions on to chitosan-calcium alginate blended beads. *Journal of Hazardous materials* **2009**, 162 (1), 482-489.

17. Benbrahim, S.; Taha, S.; Cabon, J.; Dorange, G., Élimination des cations métalliques divalents: complexation par l'alginate de sodium et ultrafiltration. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* **1998**, 11 (4), 497-516.

18. Vincent, E. Les alginates et leurs applications en pharmacie et en ingénierie. Application à la construction d'un biomatériau. UHP-Université Henri Poincaré, **2010**.

19. Smidsrod, O.; Haug, A.; Larsen, B. R., The influence of pH on the rate of hydrolysis of acidic polysaccharides. *Acta Chem. Scand* **1966**, 20 (4), 1026-1034.

20. Carturan, G.; Campostrini, R.; Tognana, L.; Boninsegna, S.; Toso, R. D.; Monte, R. D., Gas-phase silicon alkoxide reactivity vs. Na-alginate droplets for conjugation of alginate and sol-gel technologies. *Journal of sol-gel science and technology* **2006**, 37 (1), 69-77.

21. Bornet, A.; Teissedre, P.-L., Applications and interest of chitin, chitosan and their derivatives in enology. *CENO One* **2005**, 39 (4), 199-207.

22. Shahidi, F.; Arachchi, J. K. V.; Jeon, Y.-J., Food applications of chitin and chitosans. *Trends in food science & technology* **1999**, 10 (2), 37-51.

23. Agulló, E.; Rodríguez, M. S.; Ramos, V.; Albertengo, L., Present and future role of chitin and chitosan in food. *Macromolecular bioscience* **2003**, 3 (10), 521-530.

24. Amal, D., préparation des matériaux composites chitosane-zeolithes application dans l'adsorption du cuivre, **2011**.

25. Croisier, F.; Jérôme, C., Chitosan-based biomaterials for tissue engineering. *European polymer journal* **2013**, 49 (4), 780-792.

26. Obeid, L. Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, **2014**.

27. Hollander, A. P.; Hatton, P. V., *Biopolymer methods in tissue engineering*. Springer: **2004**; Vol. 238.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

28. Tolaimate, A.; Desbrieres, J.; Rhazi, M.; Alagui, A.; Vincendon, M.; Vottero, P., On the influence of deacetylation process on the physicochemical characteristics of chitosan from squid chitin. *Polymer* **2000**, 41 (7), 2463-2469.
29. BENGALID, Y. L'adsorption du bleu de méthylène et vert de malachite avec film chitosane/argile biocomposite. *غرداية جامعة*, **2021**.
30. Desbrieres, J., Chitine et chitosane. *actualite chimique*, **2002**, (11/12), 39-44.
31. Chang, Z.; Karmakar, B.; Lu, H.; Lou, X.; Alkhayyat, S. S.; Mostafa-Hedeab, G.; Batiha, G. E.-S.; El-kott, A. F.; Elsaid, F. G.; Al-Kahtani, M. A., Preparation of gelatin/Ag NPs under ultrasound condition: A potent and green bio-nanocomposite for the treatment of pleomorphic hepatocellular carcinoma, morris hepatoma, and novikoff hepatoma. *Arabian Journal of Chemistry* **2022**, 15 (6), 103858.
32. Van Vlierberghe, S.; Graulus, G.-J.; Samal, S. K.; Van Nieuwenhove, I.; Dubruel, P., Porous hydrogel biomedical foam scaffolds for tissue repair. In *Biomedical foams for tissue engineering applications*, Elsevier: **2014**, pp 335-390.
33. Benbettaieb, N. Influence de traitements de réticulation sans solvant sur les propriétés de films à base de gélatine et chitosan encapsulant ou non des antioxydants naturels: caractérisations physico-chimiques et application. *Université de Bourgogne*, **2015**.
34. Hanani, Z. N.; Roos, Y. H.; Kerry, J. P., Use and application of gelatin as potential biodegradable packaging materials for food products. *International journal of biological macromolecules* **2014**, 71, 94-102.
35. Alihosseini, F., Plant-based compounds for antimicrobial textiles. In *antimicrobial textiles*, Elsevier, **2016**, pp 155-195.
36. Jaymand, M., Surface modification of montmorillonite with novel modifier and preparation of polystyrene/montmorillonite nanocomposite by in situ radical polymerization. *Journal of Polymer Research* **2011**, 18 (5), 957-963.
37. Claret, R. A. M., essai de solubilisation du polyéthylne teréphthalate en vue de fabrique un composite Pet/argile, **2016**.
38. Billingham, J.; Breen, C.; Rawson, J.; Yarwood, J.; Mann, B., Adsorption of Polycations on Clays: A Comparative in situ Study Using  $^{133}\text{Cs}$  and  $^{23}\text{Na}$  Solution Phase NMR. *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, 193 (2), 183-189.
39. Azeez, A. A.; Rhee, K. Y.; Park, S. J.; Hui, D., Epoxy clay nanocomposites—processing, properties and applications: A review. *Composites Part B: Engineering* **2013**, 45 (1), 308-320.
40. Bourbigot, S.; VanderHart, D. L.; Gilman, J. W.; Awad, W. H.; Davis, R. D.; Morgan, A. B.; Wilkie, C. A., Investigation of nanodispersion in polystyrene–montmorillonite

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

nanocomposites by solid-state NMR. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2003**, 41 (24), 3188-3213.

41. Bourgeat-Lami, E.; Sheibat-Othman, N.; Dos Santos, A. M., Polymer-Clay Nanocomposite Particles and Soap-free Latexes Stabilized by Clay Platelets: State of the Art and Recent Advances. *Polymer Nanocomposites by Emulsion and Suspension Polymerization* **2010**, 269-311.

42. Leinekugel-le-Cocq, D. Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (PSA). Université Claude Bernard-Lyon I, **2004**.

43. SEKIRIFA, M. L. Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux. Université de Annaba-Badji Mokhtar, **2013**.

44. Abidi, N. Interactions argiles naturelles-effluents teinturiers: influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants. Université de Strasbourg; Université de Carthage (Tunisie), **2015**.

45. AHMED, B., préparation des composites argile-chitosane et argile-chitosane modifié, application a la rétention des colorants textile, **2013**.

46. Zeyneb, M. Préparation des composites Bentonites/Polymères Application à la Rétention des Colorants, **2018**.

47. Abdelaali, B., Préparation et caractérisation d'argile modifiée-Application à l'adsorption de colorants, **2018**.

48. BERHOUM, D.; DJAAFRI, M.; KALLOUM, S. Optimisation des paramètres de l'élimination du rouge congo de l'eau par un biomatériau. Université Ahmed DRAIA-Adrar, **2021**.

49. Meroufel-Zenasni, B. Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles: Kaolin, racines de Calotropis procera et noyaux de dattes. Université de Lorraine, **2015**.

50. Ayoub, M. B., Préparation et caractérisation de composite (argile modifiée /biopolymères), application à l'adsorption des colorants, **2020**.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES****(Chapitre 3)**

1. Z. Baouch, K. I. B. a. B. B., Adsorption of Different Dyes from Aqueous Solutions Using Organo-clay Composites. **2020**.
2. Sayehi, M.; Hajji, S.; Boudjema, L.; Kazemian, H.; Nasri, M.; Tounsi, H., Using a zeolite produced from glass waste and aluminum scraps to develop a novel gelatin-based biodegradable composites films: Antibacterial and antioxidant properties of a potential food packaging material. *Inorganic Chemistry Communications* **2022**, 140, 109415.
3. Zheng, J. P.; Li, P.; Ma, Y. L.; Yao, K. D., Gelatin/montmorillonite hybrid nanocomposite. I. Preparation and properties. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 86 (5), 1189-1194.
4. Kausar, A.; Naeem, K.; Hussain, T.; Bhatti, H. N.; Jubeen, F.; Nazir, A.; Iqbal, M., Preparation and characterization of chitosan/clay composite for direct Rose FRN dye removal from aqueous media: comparison of linear and non-linear regression methods. *Journal of Materials Research and Technology* **2019**, 8 (1), 1161-1174.
5. Darder, M.; Colilla, M.; Ruiz-Hitzky, E., Biopolymer– clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite. *Chemistry of Materials* **2003**, 15 (20), 3774-3780.
6. B. D. KEVADIYA, H. A. P., G. V. JOSHI, S. H. R. ABDI AND H. C. BAJAJ, Montmorillonite-Alginate Composites as a Drug Delivery System: Intercalation and In vitro Release of Diclofenac sodium. **2010**.
7. Md. Rakibul Qadir, J. H., Mohammad Mainul Karim, , Preparation and Characterization of Gelatin-Hydroxyapatite Composite for Bone Tissue Engineering. **2014**.
8. Tongnuanchan, P.; Benjakul, S.; Prodpran, T., Properties and antioxidant activity of fish skin gelatin film incorporated with citrus essential oils. *Food chemistry* **2012**, 134 (3), 1571-1579.
9. Benbettaieb, N. Influence de traitements de réticulation sans solvant sur les propriétés de films à base de gélatine et chitosan encapsulant ou non des antioxydants naturels: caractérisations physico-chimiques et application. Université de Bourgogne, **2015**.
10. Nestic, A. R.; Velickovic, S. J.; Antonovic, D. G., Characterization of chitosan/montmorillonite membranes as adsorbents for Bezactiv Orange V-3R dye. *Journal of Hazardous materials* **2012**, 209, 256-263.
11. Ely, A.; Baudu, M.; Basly, J.-P.; Kankou, M. O. S. A. O., Copper and nitrophenol pollutants removal by Na-montmorillonite/alginate microcapsules. *Journal of Hazardous materials* **2009**, 171 (1-3), 405-409.
12. Abdelaali, M. B., Préparation et caractérisation d'argile modifiée-Application à l'adsorption de colorants **2018**.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

13. Figueredo, G. P. d.; Carvalho, A. F. M. d.; Medeiros, R. L. B. d. A.; Silva, F. M.; Macêdo, H. P. d.; Melo, M. A. d. F.; Melo, D. M. d. A., Synthesis of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by gelatin method: effect of temperature and time of calcination in crystalline structure. *Materials Research* **2017**, 20, 254-259.
14. Hijazi, N. Développement de composites nanostructurés à base de biopolyesters et de nanoparticules de chitosane générées par des procédés assistés par CO<sub>2</sub> supercritique. *Ecole des Mines d'Albi-Carmaux*, **2014**.
15. Y.Kasirga, A. O., C.Caner, Préparation et Caractérisation du Chitosane/Films nanocomposites Montmorillonite-K10 pour Applications d'emballage alimentaire. **2012**.
16. E. Saavedra-Labastida, M. D.-N., J. Illescas,; Mur, C., Comparaison de l'élimination d'un colorant anionique à partir de solutions aqueuses par adsorption avec organiquement Argiles modifiées et leurs composites. **2019**.
17. Arroussi, A.; Slimane, S. K.; Benosman, A.; Bensaha, S., Traitement des Eaux Usées par des Adsorbants à Base du Chitosane (Wastewater Treatment using Chitosan-based Adsorbents), **2014**.
18. Miyah, Y.; Lahrichi, A.; Idrissi, M.; Boujraf, S.; Taouda, H.; Zerrouq, F., Assessment of adsorption kinetics for removal potential of Crystal Violet dye from aqueous solutions using Moroccan pyrophyllite. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* **2017**, 23, 20-28.
19. Chiou, M.-S.; Ho, P.-Y.; Li, H.-Y., Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes and pigments* **2004**, 60 (1), 69-84.
20. Djebri, N.; Boutahala, M.; Chelali, N.-E.; Boukhalifa, N.; Zeroual, L., Enhanced removal of cationic dye by calcium alginate/organobentonite beads: modeling, kinetics, equilibriums, thermodynamic and reusability studies. *International journal of biological macromolecules* **2016**, 92, 1277-1287.
21. Jintakosol, T.; Nitayaphat, W., Adsorption of silver (I) from aqueous solution using chitosan/montmorillonite composite beads. *Materials Research* **2016**, 19, 1114-1121.
22. Aichour, A.; Zaghouane-Boudiaf, H., Synthesis and characterization of hybrid activated bentonite/alginate composite to improve its effective elimination of dyes stuff from wastewater. *Applied Water Science* **2020**, 10 (6), 1-13.
23. Li, W.; Ma, Q.; Bai, Y.; Xu, D.; Wu, M.; Ma, H., Facile fabrication of gelatin/bentonite composite beads for tunable removal of anionic and cationic dyes. *Chemical Engineering Research and Design* **2018**, 134, 336-346.

# CONCLUSION GENERALE

## CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif principal de notre travail, est la préparation et la caractérisation physico-chimique des composites différentes proportions à base minérale qui est la bentonite sodique et de biopolymères (Chitosane, Alginate et Gélatine).

Dans un premier temps, nous avons préparé les composites BtNa<sup>+</sup>/Cts, BtNa<sup>+</sup>/Alg et BtNa<sup>+</sup>/Gel de différents rapports massiques.

Les résultats obtenus par la diffraction des rayons X ont permis d'identifier leur nature cristalline.

Pour le composite BtNa<sup>+</sup>/Cts (1/1), nous avons confirmé l'intercalation du Cts entre les feuillets de la bentonite sodique sous de forme de bicouches.

Ce résultat n'est pas le même pour les deux autres apports en chitosane (BtNa<sup>+</sup>/Cts (1/0.5) et BtNa<sup>+</sup>/Cts(1/0.1)). La diffraction a montré que pour ces deux rapports, on a juste une absorption des molécules de biopolymère à la surface des particules de la bentonite sodique.

La caractérisation par la même technique des composites à base d'alginate de sodium et à base de gélatine montre que les biopolymères dans les deux cas, sont intercalés au sein des feuillets de la bentonite sodique.

Le taux d'intercalation est proportionnel à la masse de polymère utilisée initialement.

En comparant les trois types de biopolymères, on a remarqué que le Chitosane est plus cristallin par rapport à la Gélatine et à l'Alginate.

L'analyse par spectroscopie Infra-Rouge nous a permis de confirmer l'adsorption des différents biopolymères sur les particules de la bentonite sodique.

En effet, les spectres montrent la présence des bandes caractéristiques des différents groupements fonctionnels de chaque biopolymère sur les composites de différents rapports.

L'analyse ATG-ATD montre une perte de masse de polymère Cts de 50.92% à température de dégradation correspondant à l'intervalle de 221-500 °C.

Une perte de masse de Gel de 57.83 % à température de dégradation correspondant à l'intervalle de 200-533 °C.

Une perte de masse de Alg de 39 % à température de dégradation correspondant à l'intervalle de 189-322 °C.

## ***CONCLUSION GENARALE***

Les résultats montrent aussi que pour les composites à base de gélatine, l'augmentation de la masse de polymère correspond à une saturation de la surface de la BtNa<sup>+</sup> en gélatine.

Par contre, pour les composites de chitosane et d'alginate de sodium, l'augmentation de la masse de polymère correspond une augmentation de la teneur en biopolymère dans chaque type de composite.

Les résultats des différentes méthodes d'analyses convergent.

Les tests de rétention du colorant rouge congo sur les trois types de composites, ont montré que les matériaux préparés manifestent une grande capacité d'adsorption.

Les molécules du rouge congo ont une meilleure affinité pour les composites à base de chitosane et de gélatine par rapport à celui à base d'alginate de sodium.

## ملخص

الهدف الرئيسي لعملا هو التحضير والتوصيف للمركبات ذات النسب الكتلية المختلفة على أساس بنتونايت الصوديوم بنسب كتلة مختلفة. يوضح BtNa<sup>+</sup>/Gel و BtNa<sup>+</sup>/Alg و BtNa<sup>+</sup>/Cts والبوليمرات الحيوية. أولاً ، قمنا بإعداد مركبات للمركبات بناءً على ألجينات الصوديوم وعلى أساس الجيلاتين أن البوليمرات الحيوية في كلتا XRD التوصيف بواسطة الحاليتين يتم إقحامها داخل صفائح بنتونايت الصوديوم. في الواقع ، تُظهر أطيايف الأشعة تحت الحمراء وجود نطاقات مميزة لمجموعات وظيفية مختلفة لكل بوليمر حيوي على المركبات ذات النسب المختلفة. وفقاً لتقنية التحليل الحراري الوزني ، في الجيلاتين. من ناحية BtNa<sup>+</sup> أظهرت المركبات القائمة على الجيلاتين زيادة في كتلة البوليمر المقابلة لتشبع سطح أخرى ، بالنسبة لمركبات الشيتوزان وألجينات الصوديوم ، فإن الزيادة في كتلة البوليمر تقابل زيادة في محتوى البوليمر الحيوي في كل نوع من المركبات. أظهرت اختبارات الاحتفاظ بالصبغة الحمراء في الكونغو على الأنواع الثلاثة من المركبات أن المواد المحضرة تظهر قدرة امتصاص عالية. تمتلك جزيئات الكونغو الحمراء تقارباً أفضل مع المركبات القائمة على الشيتوزان والجيلاتين مقارنةً بتلك التي تعتمد على ألجينات الصوديوم.

## RESUME

L'objectif principal de notre travail, est la préparation et la caractérisation des composites de différents rapports massiques à base de la bentonite sodique et de biopolymères. Dans un premier temps, nous avons préparé les composites BtNa<sup>+</sup>/Cts, BtNa<sup>+</sup>/Alg et BtNa<sup>+</sup>/Gel de différents rapports massiques. La caractérisation par DRX des composites à base d'alginate de sodium et à base de gélatine montre que les biopolymères dans les deux cas, sont intercalés au sein des feuillettes de la bentonite sodique. En effet, les spectres infra rouge montrent la présence des bandes caractéristiques de différents groupements fonctionnels de chaque biopolymère sur les composites.

Selon la technique d'analyse thermogravimétrique les composites à base de gélatine ont montré une augmentation de la masse de polymère correspond à une saturation de la surface de la BtNa<sup>+</sup> en gélatine. Par contre, pour les composites de chitosane et d'alginate de sodium, l'augmentation de la masse de polymère correspond à une augmentation de la teneur en biopolymère dans chaque type de composite. Les tests de rétention du colorant rouge congo sur les trois types de composites, ont montré que les matériaux préparés manifestent une grande capacité d'adsorption. Les molécules du rouge congo ont une meilleure affinité pour les composites à base de chitosane et de gélatine par rapport à celui à base d'alginate de sodium.

## ABSTRACT

The main objective of our work is the preparation and characterization of composites of different mass ratios based on sodium bentonite and biopolymers. First, we prepared BtNa<sup>+</sup>/Cts, BtNa<sup>+</sup>/Alg and BtNa<sup>+</sup>/Gel composites of different mass ratios. Characterization by XRD of composites based on sodium alginate and based on gelatin shows that the biopolymers in both cases are intercalated within the sheets of sodium bentonite. Indeed, the infrared spectra show the presence of the characteristic bands of different functional groups of each biopolymer on the composites.

According to the technique of thermogravimetric analysis, the gelatin-based composites showed an increase in the mass of polymer corresponding to a saturation of the surface of the BtNa<sup>+</sup> in gelatin. On the other hand, for the composites of chitosan and sodium alginate, the increase in the mass of polymer corresponds to an increase in the content of biopolymer in each type of composite. Congo red dye retention tests on the three types of composites showed that the prepared materials exhibit a high adsorption capacity. Congo red molecules have a better affinity for composites based on chitosan and gelatin compared to that based on sodium alginate.

