UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **Master**

En Chimie

Spécialité :
Chimie des matériaux

Par :

Khaoula Nasri

Thème :

Synthèse des systèmes de composites à base de biomolécules organiques et inorganiques

Soutenue publiquement le : 24 /06/2025, Devant le jury composé de :

Mme. MIMI Nassiba	MCB	UYFM	Présidente
Mme. AOUAT Tassaadit	MCB	UYFM	Examinatrice
Mme. BOUCHERIT Nabila	MCA	UYFM	Encadreur
Mme. ARBIA Wassila	MCA	UYFM	Co-Encadreur

Année universitaire 2024/2025

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Allah, qui m'a guidée, soutenue et m'a donné la patience ainsi que le courage tout au long de ces longues années d'études.

J'exprime ma profonde gratitude à mes parents et mes sœurs Soumia, Fatima, Nada et Mariem pour leur soutien inconditionnel, leur patience, leur motivation et leurs encouragements constants. Leur confiance et leur présence à mes côtés ont été essentielles pour persévérer et atteindre cet objectif. Sans eux, rien n'aurait été possible.

Je tiens à adresser mes remerciements les plus sincères à Dr. ARBIA Wassila et à ma directrice de mémoire, Dr. BOUCHERIT Nabila, pour la confiance qu'elle m'a témoignée en acceptant de superviser ce travail. Je lui suis reconnaissante pour ses conseils avisés, ses critiques constructives, ses encouragements, ainsi que pour le temps qu'elle m'a consacré, malgré ses nombreuses responsabilités.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Mlle Bouaichaoui Amina pour son aide précieuse dans la réalisation de ce travail. Son expertise et son soutien ont été essentiels à mon succès.

Mes remerciements vont également ainsi qu'aux membres du jury : Mme AOUAT Tassaadit et Mme MIMI Nassiba, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail, pour leurs remarques enrichissantes, et pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'évaluer ce mémoire.

Je souhaite également remercier l'ensemble des enseignants et enseignantes qui ont contribué, par la qualité de leur enseignement, à ma formation tout au long de ce parcours.

Enfin, un grand merci à mes amies Ghizlane, Rabia et Fatima, pour leurs prières, leur soutien moral et leurs encouragements constants, qui m'ont permis de surmonter bien des obstacles.

Dédicaces

À mes chers parents que j'aime profondément, qui m'ont soutenue tout au long de ma scolarité, depuis ma première jusqu'à ma dernière année d'étude.

À mes sœurs adorées, pour leur affection et leur présence bienveillante.

À toutes mes amies que j'adore, qui ont toujours été là pour moi dans les bons comme dans les moments difficiles.

À toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail… chacun et chacune se reconnaîtra.

Khaoula

Résumé :

L'objectif de ce travail est la préparation de composites à base de bentonite, de chitosane, fonctionnalisés par greffage métallique au fer et à la magnétite.

Dans une première étape, le chitosane a été préparé, à partir de carapaces de crevettes avec un rendement élevé de 91,56 %.

À partir de la bentonite sodifiée et l'acidifiée, quatre composites ont été élaborés : Bentonite-Na-Fe, Bentonite-Na-magnétite, Bentonite-Na-magnétite-chitosane et la Bentonite-H-Fe, avec des rendements de préparation, de : 13,22 %, 17,68 et 23,51 et de 19,51, respectivement.

La mesure du pH au point de charge nulle (pH_{PZC}) de la bentonite acidifiée et de la Bentonite-Na-Fe a donné des valeurs 6,2 et 7,8, respectivement.

L'analyse FTIR a permis de confirmer les modifications structurales survenues au sein de la bentonite après intercalation du fer et l'élaboration du composite ponté au fer. Les résultats DRX, ont confirmé une intercalation significative du Fe dans les espaces interfoliaires. Par ailleurs, la modification des bandes d'absorption caractéristiques de la bentonite après l'incorporation du chitosane et des nanoparticules Fe_3O_4 atteste d'une interaction entre ces composants, traduisant la formation effective du composite. L'application catalytique de ces composites dans un procédé photo-Fenton a révélé une efficacité de transformation significative ainsi qu'une capacité d'adsorption importante de l'amoxicilline. Pour les adsorbants Bentonite-Na-Fe, Bentonite-H-Fe, Bentonite-Na-Fe_3O_4 et Bentonite-Na-Chitosane-Fe_3O_4 ayant des rendements de transformation 66,32%, 65,65%, 66,65% et 65,94% respectivement.

Mots clés : Adsorption, Bentonite, Caractérisation, Chitosane, Composite, Fer, Photo-Fenton.

ملخص :

يهدف هذا العمل إلى تحضير مركبات تعتمد على البنتونيت والكيتوزان، ويتم تطعيمها بالمعادن مع الحديد والمغنتيت.

وفي خطوة أولى، تم تحضير الكيتوزان من قشور الروبيان بنسبة إنتاج عالية بلغت 91.56%.

من البنتونيت المتصلب والمحمض تم تحضير أربعة مركبات: بنتونيت-صوديوم-حديد، بنتونيت-صوديوم-ماغنيتيت، بنتونيت-صوديوم-ماغنيتيت-كيتوزان، بنتونيت-هيدروجين-حديد، مع عائدات تحضيرية بلغت: 13.22%، 17.68% و23.51% و19.51% على التوالي.

أعطى قياس الرقم الهيدروجيني عند نقطة الشحنة الصفرية (pH_{PZC}) للبنتونيت الحمضي وبنتونيت Na-Fe-قيم 6.2 و 7.8 على التوالي.

وقد أكد تحليل FTIR التغيرات البنيوية التي تحدث داخل البنتونيت بعد تداخل الحديد وتطور المركب الجسري الحديدي. وقد أكدت نتائج DRX وجود تداخل كبير لـ Feفي المساحات بين الطبقات. وعلاوة على ذلك، فإن تعديل نطاقات الامتصاص المميزة للبنتونيت بعد دمج الكيتوزان وجسيمات النانو Fe_3O_4 يشهد على التفاعل بين هذه المكونات، مما يعكس التكوين الفعال للمركب. أظهر التطبيق التحفيزي لهذه المركبات في عملية فوتو فينتون كفاءة تحويل كبيرة بالإضافة إلى قدرة امتصاص كبيرة للأموكسيسيلين. للمواد الماصة Bentonite-Na-Fe و Bentonite-H-Fe و Bentonite- Na-Fe_3O_4 و Bentonite-Na-Chitosane-Fe_3O_4 ذات كفاءة تحويل تبلغ 66.32% و65.65% و66.65% و65.94% على التوالي.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، البنتونيت، التوصيف، الكيتوزان، المركب، الحديد، فوتو فينتون

Abstract:

The objective of this work is the preparation of bentonite-chitosan composites functionalized by metal grafting with iron and magnetite.

In the first step, chitosan was prepared from shrimp shells with a high yield of 91.56%.

From the sodium-acidified and acidified bentonite, four composites were developed: Bentonite-Na-Fe, Bentonite-Na-magnetite, Bentonite-Na-magnetite-chitosan, and Bentonite-H-Fe, with preparation yields of 13.22%, 17.68%, 23.51%, and 19.51%, respectively. Measurements of the pH at the point of zero charge (pH_{PZC}) of acidified bentonite and Bentonite-Na-Fe yielded values of 6.2 and 7.8, respectively.

FTIR analysis confirmed the structural changes that occurred within the bentonite after iron intercalation and the development of the iron-bridged composite. XRD results confirmed significant Fe intercalation in the interlayer spaces. Furthermore, the modification of the characteristic absorption bands of bentonite after the incorporation of chitosan and Fe_3O_4 nanoparticles attests to an interaction between these components, indicating the effective formation of the composite. The catalytic application of these composites in a photo-Fenton process revealed significant transformation efficiency as well as a significant adsorption capacity for amoxicillin. For the adsorbents Bentonite-Na-Fe, Bentonite-H-Fe, Bentonite-Na-Fe_3O_4 and Bentonite-Na-Chitosan-Fe_3O_4 with conversion efficiencies of 66.32%, 65.65%, 66.65% and 65.94% respectively.

Key words: Adsorption, Bentonite, Characterization, Chitosan, Composite, Iron, Photo-Fenton

Liste des Figures :

Figure 1 : Structure de la montmorillonite	**17**
Figure 2 : Propriétés définissant le comportement des biopolymères	**25**
Figure 3 : Différentes familles des biopolymères	**26**
Figure 4 : Structure chimique de la chitine, du chitosane et de la cellulose	**27**
Figure 5 : les différentes sources du chitosane	**28**
Figure 6 : composition des matériaux composites	**32**
Figure 7 : classification des biocomposites	**33**
Figure 8 : Représentation schématique des différentes morphologies des nanocomposites argile/polymère	**34**
Figure 9 : Illustration schématique des méthodes (a) de polymérisation in situ, (b) de traitement à l'état fondu et (c) de coulée en solution pour la préparation de nanocomposites de bentonite à base de polymères	**38**
Figure 10 : Protocole expérimental d'obtention du chitosane	**46**
Figure 11 : Activation acide de la bentonite brute	**47**
Figure 12 : Différentes étapes de préparation de composite « Bent-H+Fe »	**48**
Figure 13 : Les Différentes étapes après la Co-précipitation chimique de la bentonite-Na à oxyde de fer	**50**
Figure 14 : Principales étapes de préparation de la magnétite	**51**
Figure 15 : Principales étapes de préparation du composite bentonite-Na-magnétite	**52**
Figure 16 : Principales étapes de préparation du composite chitosane-bentonite Na-magnétite	**54**
Figure 17 : Montage utilisée dans la réalisation des essais Photo-Fenton	**57**

Figure 18 : Détermination de pH_{pzc} de la bentonite acidifiée	**63**
Figure 19 : Détermination de pH_{pzc} de la bentonite sodifiée pontée au fer	**64**
Figure 20 : Spectres FTIR de la bentonite brute et activée	**68**
Figure 21 : Spectre FTIR de Fe_3O_4, bentonite-Na et de Bentonite-Na-Fe_3O_4	**70**
Figure 22 : Spectre FTIR de la bentonite acidiée et de la bentonite acidifiée pontée au fer	**71**
Figure 23 : Spectre FTIR de la bentonite sodifiée et de la bentonite sodifiée pontée au fer	**72**
Figure 24 : Spectres FTIR du chitosane, de la bentonite sodifiée et de composite chit-bent-Fe_3O_4	**73**
Figure 25 : Diagramme DRX de la bentonite acidifiée et pontée au fer	**74**
Figure 26 : Diagramme DRX de la bentonite acidifiée et pontée au fer	**75**
Figure 27 : Diagramme DRX de la magnétite, de la bentonite sodifiée et pontée au magnétite	**76**
Figure 28 : la courbe cinétique Qt =f (t)	**78**
Figure 29 : Représentation graphique des valeurs réelles de qe par rapport aux valeurs prédites	**80**
Figure 30 : Performances d'adsorption des matériaux préparés, quantité adsorbée : (a) et rendement (b)	**82**
Figure 31 : Performance catalytique de : Bent-Na-Fe, de Bent-Na-Fe_3O_4 et de Chittosane-Bent-Na-Fe_3O_4	**82**

Liste des tableaux :

Tableau 1 : Les principales sources de chitine	**28**
Tableau 2 : Principales propriétés du chitosane	**30**
Tableau 3 : Matériel utilisés	**43**
Tableau 4 : Caractéristiques des réactifs chimiques utilisés	**43**
Tableau 5 : Essais de plan d'expérience réalisés pour l'adsorption du principe actif sur la bentonite H-Fe.	**56**
Tableau 6 : Essais de plan d'expérience réalisés pour la photo-Fenton du principe actif par la bentonite Na-Fe3O4	**58**
Tableau 7 : Les rendements des trois étapes de préparation du chitosane	**64**
Tableau 8 : Rendement d'extraction du chitosane	**65**
Tableau 9 : Rendement d'activation acide de la bentonite brute	**65**
Tableau 10 : Le rendement de préparation des différents catalyseurs et composites	**66**
Tableau 11 : Principales bandes d'absorption de la bentonite brute et activée	**68**
Tableau 12 : Analyse de la variance (ANOVA)	**77**
Tableau 13 : Résultats d'optimisation de la quantité adsorbée d'amoxicilline sur la bentonite-H-Fe	**79**
Tableau 14 : Analyse de la variance (ANOVA)	**79**

Liste des abréviations :

Bent-H : Bentonite acidifiée.

Bent-Na : Bentonite sodifiée.

Chit : chitosane.

DO : Absorbance ou densité optique.

ED : l'eau distillée.

IFTR : La spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier.

m : Masse (g).

PA : Principe actif.

$\mathbf{pH_{PZC}}$: pH de point à charge nulle.

λ : Longueur d'onde d'absorption dans l'uv-visible (nm).

Sommaire :

Introduction générale 11

Étude bibliographique : Matériaux composites

I. Introduction 15

II. Bentonite 15

II.1. Argile 15

II.2. Définition et origine 16

II.3. Structure chimique 16

II.4. Types 17

II.5. Méthodes de modification 18

II.6. Propriétés physico-chimiques 21

II.7. Domaines d'utilisation 22

II.8. Nanocomposites magnétiques à base de bentonite 23

III. Biopolymère 25

III.1. Définition, propriétés et classification 25

III.2. Chitosane……26

A. Introduction 26

B. Définition et structure chimique 27

C. Source 27

D. Propriétés physico-chimiques 29

E. Applications 31

IV. Biocomposite 32

IV.1. Généralités 32

IV.2. Types de composites argile/polymère……..34

IV.3. Propriétés des composites à base d'argile-biopolymère……..35

IV.4. Applications des nanocomposites polymère/argile……..36

IV.5. Préparation des nanocomposites : polymère biodégradable /Bentonite……..37

IV.6. Propriétés des biocomposites……..38

IV.7. Applications des biocomposites……..40

Étude expérimentale :

I. Matériel et Méthodes 42

I.1. Introduction 42

I.2. Matériel et Réactifs chimiques 42

I.3. Matière première : Bentonites utilisés 44

I.4. Méthodes expérimentales 44

I.5. Caractérisation des différents matériaux préparés 54

A. Détermination du pH à charge zéro…….54

B. Détermination des rendements des synthèses chimiques ……..55

C. Utilisation des matériaux composites, catalyseurs dans l'adsorption et les réactions de photo-Fenton…….55

I.6. Techniques de caractérisation…….58

a. Spectroscopie FTIR……...59

b. La spectroscopie UV-Visible……59

c. Diffractométrie des rayons X…….. 61

Résultats et discussions :

1. Introduction 63

2. Caractérisation des différents matériaux préparés 63

A. Détermination du pH à charge zéro (pHpzc) 63

B. Détermination des rendements des synthèses chimiques 64

C. Par FTIR 67

D. Par DRX 74

E. Utilisation des composites dans l'adsorption et les réactions de photo-Fenton 76

Conclusion générale 83

Références bibliographiques

ANNEXES

Introduction générale

Face à la pollution croissante des eaux industrielles par divers contaminants organiques et inorganiques, le développement de techniques de traitement efficaces, économiques et respectueuses de l'environnement est devenu une priorité. Parmi ces techniques, l'adsorption s'impose comme l'une des plus performantes pour l'élimination des polluants en raison de sa simplicité de mise en œuvre, de son coût modéré et de son efficacité même à faibles concentrations.

L'adsorption repose sur le transfert de substances dissoutes (adsorbats) depuis la phase liquide vers la surface d'un solide (adsorbant). L'efficacité du procédé dépend fortement de la nature chimique et texturale de l'adsorbant utilisé [1]. Dans cette optique, les matériaux composites associant des composants naturels tels que la bentonite et le chitosane suscitent un intérêt croissant. La bentonite, une argile naturelle riche en smectites, présente une grande surface spécifique, une bonne capacité d'échange cationique et une forte affinité pour les ions métalliques [2]. Le chitosane, un biopolymère dérivé de la chitine, offre des propriétés adsorbantes remarquables grâce à ses groupes fonctionnels amine et hydroxyle qui peuvent complexer divers polluants [3].

Au cours des dernières décennies, les procédés d'oxydation avancés (AOP) ont fait l'objet d'une grande attention en raison de leur capacité à oxyder les contaminants rapidement et de manière non sélective. Ces procédés émergents et respectueux de l'environnement sont basés sur la génération de radicaux $HO^{\cdot}$ qui sont les deuxièmes oxydants les plus puissants connus, après le fluor, avec un potentiel redox standard élevé ($E° = 2,80$ V/SHE) ce qui permet la minéralisation complète de la plupart des composés organiques en CO_2, eau et ions inorganiques, dans des conditions de température et de pression douces [4]. L'une des AOP les plus utilisées est le procédé Fenton, il est basé sur la décomposition catalytique de peroxyde d'hydrogène par des sels ferreux ou ferriques dans une plage de pH faible (2-3) [5]. Il a été constaté que le procédé Fenton présente certains inconvénients inhérents qui limitent son utilisation. Parmi les facteurs qui affectent l'efficacité de l'oxydation, la plage de pH stricte, la consommation importante de peroxyde d'hydrogène, l'accumulation de boues ferriques [6]. Afin de surmonter ces inconvénients, diverses méthodes ont été essayées en combinaison avec le processus de Fenton. L'irradiation UV du système Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) dans le processus photo-Fenton améliore la régénération du Fe^{2+} par la photo-réduction du Fe^{3+}. De plus, la

production de radicaux $HO^{\cdot}$ par la photo-réduction du Fe^{3+} et la réaction de Fenton augmente l'efficacité du procédé [7].

D'autre part, l'amélioration des performances des AOP, y compris le procédé photo-Fenton, nécessite l'utilisation de bons catalyseurs. À cet égard, l'utilisation des bentonites pillées en tant que catalyseurs hétérogènes verts dans les AOP est de plus en plus populaire dans le traitement des eaux usées [8]. Les propriétés physiques et chimiques particulières des bentonites, les rendent idéales pour la préparation de catalyseurs efficaces.

Dans ce contexte, notre travail s'oriente vers la modification de la bentonite sous deux formes (acidifiée et sodifiée) afin d'améliorer ses propriétés adsorbantes et de développer des composites ainsi que des catalyseurs possédant des propriétés magnétiques, en appliquant le pontage du fer. Pour cette fin, différentes voies de modification ont été explorées. Ainsi, le présent travail est dédié à la préparation et à la caractérisation de composite à base de chitosane. Puis à évaluer leurs performances d'adsorption et/ou catalytique des matériaux préparés dans l'élimination d'un polluant pharmaceutique : l'amoxicilline trihydraté.

Sur ce, notre travail s'articule autour de deux principales parties :

- La première : concerne une étude bibliographique tracée essentiellement sur les caractéristiques des bentonites et de chitosane et les notions générales sur les biocomposites.
- La deuxième : détaille la partie expérimentale qui décrit d'une part, tout le matériel et les méthodes utilisés pour la réalisation des différentes expériences et d'autre part, la présentation des résultats obtenus et les interprétations correspondantes.

En fin le manuscrit se termine par une conclusion générale regroupant les principaux résultats expérimentaux et les perspectives pouvant être envisagées à venir.

Étude bibliographique : Matériaux composites

I. Introduction :

Le concept consistant à combiner deux composants naturels dissemblables afin de créer de nouveaux matériaux aux propriétés améliorées n'est pas nouveau. Par ailleurs, la demande croissante en matériaux toujours plus performants a poussé l'humanité à rechercher continuellement des combinaisons intéressantes de constituants aux propriétés complémentaires, capables, une fois associés, de générer des caractéristiques essentielles et recherchées. Ces matériaux, appelés composites, comptent aujourd'hui parmi les plus prisés, tant dans les applications industrielles que dans les domaines de la recherche scientifique et universitaire. [9]

Actuellement, la conception de matériaux entièrement issus de ressources renouvelables suscite un intérêt croissant, tant chez les chercheurs que chez les entrepreneurs [10]. Grâce à leur aptitude remarquable à réunir plusieurs caractéristiques, leur légèreté relative, leur faible coût et leur facilité de mise en œuvre, les matériaux polymères connaissent une large utilisation. Cependant, pour améliorer certaines propriétés spécifiques comme la stabilité thermique et mécanique, divers additifs ont été incorporés à la matrice polymère afin de produire des composites hybrides (organiques/inorganiques). [11]

L'usage des biopolymères est très répandu dans divers secteurs industriels tels que le domaine médical, l'emballage, l'automobile, l'électronique ou encore la construction. Parmi ces polymères d'origine naturelle renouvelable, l'amidon et le chitosane se distinguent par leurs propriétés intéressantes qui leur valent une grande considération de la part des industriels. Et Parmi les matériaux de renforcement utilisés dans les polymères, les argiles se révèlent particulièrement appropriées en raison de leur abondance naturelle et de leurs propriétés structurales. Elles sont souvent intégrées pour améliorer les caractéristiques des matériaux polymères**.** [12] [13]

II. Bentonite :

1. Argile :

L'argile est une matière première naturelle qui suscite un intérêt croissant en raison de ses remarquables propriétés physico-chimiques et de sa richesse minéralogique. Son étude, intensifiée ces dernières années à l'échelle mondiale, s'explique par son abondance dans la nature, son faible coût, la grande surface spécifique de ses particules, la présence de charges

électriques à leur surface, ainsi que la capacité des cations interfoliaires à s'échanger [14] avec la matière organique. Ces caractéristiques favorisent une organisation structurale propice à la circulation de l'eau et de l'air. Par ailleurs, certaines argiles, dites gonflantes, présentent la particularité d'absorber de l'eau entre leurs feuillets. L'ensemble de ces propriétés confère à l'argile une qualité exceptionnelle en tant que matériau. [15]

Parmi les différentes catégories d'argiles, la bentonite occupe une place particulière. Elle est principalement composée de montmorillonite, un minéral argileux du groupe des smectites. [16]

2. Définition et Origine :

La bentonite est une roche argileuse, généralement tendre, friable et au toucher onctueux. Sa coloration, variant du blanc au gris ou au jaune pâle, dépend principalement de la nature des minéraux accessoires et des impuretés qu'elle renferme. [17]

Il est possible de définir la bentonite comme une poudre minérale, constituée essentiellement de montmorillonite (famille des smectites) avec une présence d'illite et de kaolinite. Elle résulte de l'altération des cendres volcaniques. Les impuretés de la bentonite sont le quartz, les feldspaths, la calcite et d'autres minéraux argileux. [18]

3. Structure chimique :

La montmorillonite **(Figure 1)** est le constituant principal de la bentonite. Il s'agit d'un phyllosilicate de type 2:1 appartenant à la famille des smectites. Sa structure cristalline se compose de deux feuillets tétraédriques encadrant un feuillet octaédrique, générant une charge négative nette au sein des couches. Cette charge est compensée par la présence de cations échangeables (tels que Ca^{2+}, Mg^{2+}, H^{+}, K^{+}, NH_4^{+} et Na^{+}), localisés principalement dans les espaces interfoliaires. Ces cations, qui ne font pas partie intégrante du réseau cristallin, conservent une certaine mobilité, conférant à la montmorillonite ses propriétés d'échange ionique. [17]

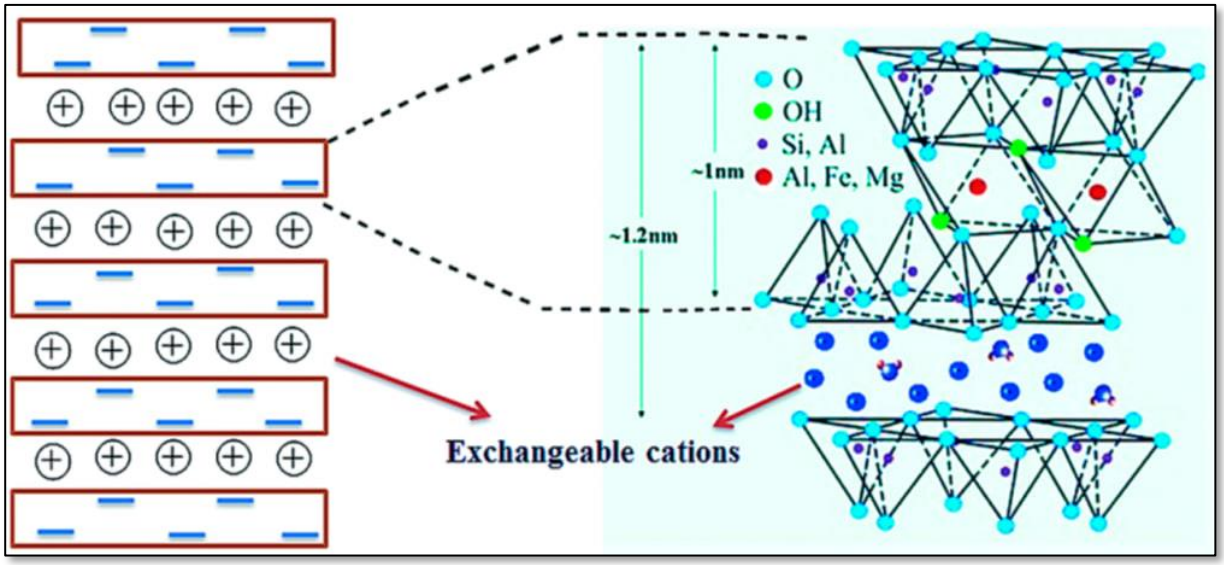


Figure 1 : Structure de la montmorillonite. [19]

4. Types :

Les bentonites peuvent être classées en trois types en fonction de leur capacité à retenir les molécules organiques :

- Bentonite sodique naturelle.
- Bentonite calcique naturelle.
- Bentonite activée. [20]

➢ ***Bentonites naturelles :***

Selon le type de cation échangeable majoritairement présent, on distingue deux formes naturelles de bentonite :

- **Bentonite sodique** : caractérisée par la prédominance du sodium comme cation échangeable. Elle présente un fort pouvoir de gonflement et une grande capacité d'adsorption.
- **Bentonite calcique** : où le calcium est le principal cation échangeable. Elle possède un pouvoir de gonflement et une capacité d'adsorption moindres comparativement à la bentonite sodique. Ces deux types de bentonites, après un éventuel séchage à une

température de 80 à 90 °C, subissent généralement un simple broyage avant leur mise sur le marché. [20]

- ***Bentonites activées :***

Pour répondre aux exigences de certaines applications techniques, les bentonites naturelles doivent souvent être soumises à un traitement spécifique appelé activation.

L'activation vise à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile à travers un traitement thermique et/ou chimique. Elle est généralement réalisée à l'aide de carbonate de sodium ou d'acides forts tels que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique. L'activation acide de la montmorillonite a d'ailleurs fait l'objet de nombreuses études. [20]

Au cours de ce traitement :

- Les cations présents dans les espaces interfoliaires sont remplacés par des ions H^+.
- Il se produit une dissolution partielle de l'aluminium des couches octaédriques et du silicium des couches tétraédriques, ainsi qu'une désintégration périphérique des cations structuraux.
- La surface spécifique de l'argile augmente, ce qui confère au produit final une capacité d'adsorption nettement améliorée.

Par ailleurs, de nombreuses recherches scientifiques ont exploré d'autres méthodes d'activation, telles que le pontage et l'intercalation avec divers composés organiques et inorganiques, en ciblant particulièrement la bentonite. [20]

5. Méthodes de modification :

La modification de la bentonite repose généralement sur l'utilisation de méthodes physiques, chimiques, mécaniques, ou autres, visant à traiter sa surface et à modifier délibérément ses propriétés physiques et chimiques, selon les exigences spécifiques de son application. [21]

a. Modification par le sodium :

La montmorillonite présente une affinité d'adsorption plus élevée pour les ions Ca^{2+} que pour les ions Na^+. Ainsi, la bentonite naturelle se présente généralement sous forme calcique. Toutefois, dans les applications pratiques, la capacité d'échange cationique du Ca^{2+} est

nettement inférieure à celle du Na^+. Pour cette raison, les bentonites calciques sont souvent converties en bentonites sodiques avant leur commercialisation. [21]

b. Modification par le lithium :

La bentonite de lithium possède d'excellentes propriétés de gonflement, d'épaississement et de suspension dans l'eau, les alcools légers et les cétones légères. Elle est donc largement utilisée dans les revêtements architecturaux, les peintures au latex, les couches de coulée, et autres produits, en remplacement des agents de suspension organiques à base de cellulose. Étant donné la rareté des gisements naturels de bentonite de lithium, la lithiation artificielle constitue l'une des principales méthodes de préparation. [21]

c. Modification par lixiviation acide :

Cette méthode consiste à imprégner la bentonite avec des acides de types et de concentrations variés. D'une part, la solution acide dissout les cations métalliques situés entre les couches et les remplace par des ions H^+, de plus petit volume et de moindre valence, ce qui réduit les forces de Van der Waals interfoliaires et augmente l'espacement interlamellaire. D'autre part, les impuretés présentes dans les canaux sont éliminées, ce qui augmente la surface spécifique. [21]

d. Modification par activation thermique (torréfaction) :

La modification par grillage consiste à calciner la bentonite à différentes températures. Ce traitement thermique entraîne la perte successive de l'eau de surface, de l'eau liée à la structure cristalline et des substances organiques présentes dans les pores, ce qui augmente la porosité de la bentonite et complexifie sa structure. [21]

e. Modification organique :

Cette méthode repose sur le principe de l'organofilisation de la bentonite, en remplaçant les cations ou l'eau structurale interfoliaire par des groupes fonctionnels organiques ou des composés organiques. Il en résulte un composite organo-argileux, stabilisé par des liaisons covalentes, ioniques, de couplage ou par des interactions de Van der Waals. [21]

f. Modification par piliers inorganiques :

La modification inorganique vise à élargir l'espacement interfoliaire en introduisant des structures en piliers inorganiques entre les couches de bentonite. Cela permet d'augmenter la surface spécifique et de créer une structure de réseau poreux bidimensionnel, tout en empêchant l'effondrement structural de la bentonite à haute température et en améliorant sa stabilité thermique. [21]

g. Modification composite inorganique/organique :

Cette technique exploite à la fois les grands espaces interfoliaires et l'aptitude à l'échange cationique de la bentonite. Elle implique l'utilisation de polymères inorganiques pour ouvrir les espaces interlamellaires, suivie de l'application d'agents activateurs modifiant les propriétés de surface, combinant ainsi les effets des modifications inorganiques et organiques. [21]

h. Modification par micro-ondes :

Cette méthode repose sur l'utilisation de micro-ondes dans une plage de fréquences allant de 300 Hz à 300 GHz pour activer la bentonite. Le traitement par micro-ondes présente l'avantage d'une pénétration élevée, d'un chauffage uniforme, d'une simplicité d'utilisation, d'une faible consommation énergétique et d'un rendement élevé. Les résultats sont encore améliorés lorsqu'il est couplé aux méthodes traditionnelles telles que l'acidification ou la calcination. [21]

i. Modification par ultrasons :

Le traitement par ultrasons améliore les propriétés d'adsorption de la bentonite. Une courte exposition ultrasonique augmente l'espacement interlamellaire et relâche la structure, facilitant l'infiltration des ions métalliques. Une exposition prolongée peut altérer les liaisons Si–O–Si à la surface des feuillets cristallins, ce qui permet l'introduction de nouveaux ions métalliques dans la structure de la bentonite. [21]

j. Modification par sels inorganiques :

Cette méthode consiste à immerger la bentonite dans une solution saline (NaCl, $MgCl_2$, $AlCl_3$, $CaCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, etc…) La bentonite ainsi modifiée présente une capacité d'adsorption supérieure à celle de la bentonite brute. [21]

k. Modification par dopage aux métaux des terres rares :

Les modificateurs utilisés sont principalement les sels et oxydes de lanthane. Le dopage de la bentonite avec des métaux des terres rares entraîne l'introduction d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques à la surface ou entre les couches de l'argile, réduisant ainsi l'énergie de liaison interlamellaire de la montmorillonite. [21]

l. Modification par chargement métallique :

Cette approche consiste à utiliser la bentonite comme support pour disperser fortement des composés métalliques actifs, en appliquant des techniques telles que le procédé sol-gel, la précipitation directe ou l'imprégnation. Grâce à la structure poreuse de la bentonite, les composants actifs présentent une meilleure performance dans les réactions catalytiques. [21]

6. Propriétés physico-chimiques :

a. Capacité d'échange cationique (CEC) :

La capacité d'échange cationique d'une argile représente la quantité totale de cations échangeables qu'elle peut retenir, exprimée conventionnellement en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile sèche (meq/100g). Elle prend en compte les cations présents dans l'espace interfoliaire, ainsi que ceux situés en surface et en bordure des feuillets. La contribution des cations interfoliaires peut théoriquement être estimée à partir de l'analyse chimique, en supposant qu'ils sont tous échangeables. Cependant, cette hypothèse n'est pas toujours vérifiée, notamment dans les micas où certains cations (sodium, potassium, calcium) peuvent être inéchangeables, ou en raison de modes d'empilement des feuillets rendant certains cations inaccessibles. [22]

b. Surface spécifique :

Les argiles possèdent une surface spécifique composée de la surface externe entre les particules et de la surface interne correspondant aux espaces interfoliaires. Une augmentation de cette surface se traduit par un pouvoir et un potentiel de gonflement plus élevés. [22]

c. Gonflement – Interactions montmorillonite-eau :

La montmorillonite présente une forte affinité pour l'eau, se traduisant par sa capacité à en retenir une grande quantité et par l'intensité des forces de rétention. Ce comportement, lié à la granulométrie fine et à la présence de charges superficielles sur les feuillets, favorise des interactions marquées entre la montmorillonite et l'eau. À l'échelle des particules, les feuillets sont séparés par un nombre variable de couches d'eau (de 0 à 4) et par des pores lenticulaires de l'ordre de 30 à 50 Å. L'épaisseur des particules dépend du cation compensateur et des propriétés physico-chimiques de la bentonite. [22]

- Deux types de gonflement peuvent être observés dans les matériaux argileux :

c.1. Le gonflement interfoliaire : Où les liaisons interfeuillets sont faibles, permettant l'insertion de molécules d'eau entre les feuillets. L'eau s'organise alors en couches monomoléculaires.

c.2. Le gonflement interparticulaire : plus modéré mais présent dans toutes les argiles, il résulte de l'espacement entre les particules elles-mêmes. [22]

7. Domaines d'utilisation :

Du fait de son exploitation peu coûteuse et de ses propriétés physico-chimiques intéressantes, la bentonite est utilisée dans beaucoup domaines d'industries :

a. Forage :

La bentonite est utilisée conventionnelle comme constituant de boue pour le forage puits d'eau de pétrole. Ses rôles sont principalement de sceller les murs de forage.

b. Fonderie :

La bentonite est employée comme matériel de liaison dans la préparation du sable de bâti pour la production du bâti de fer, en acier et non ferreux.

c. Pelletisation :

La bentonite est employée comme lieur dans la production des granules de minerai de fer. Par ce processus, des fines de minerai de fer sont converties en granules sphériques, appropriés comme matériel d'alimentation dans des fourneaux pour la production de fonte.

d. Construction et génie civil :

Dans des applications de génie civil, La bentonite, est employée traditionnellement comme agent thixotropique, de soutien et de lubrifiant dans des murs, dans le perçage d'un tunnel.

e. Marchés environnementaux :

Les propriétés d''adsorption/absorption de la bentonite sont très utiles pour la purification d'eau usée.

f. Décoloration des huiles alimentaires :

La bentonite est utilisée dans le déplacement des impuretés en huiles où ses propriétés adsorptions sont cruciales dans le traitement d'huiles de table et de graisses.

g. Agriculture :

La bentonite est employée comme un supplément d'alimentation des animaux, en tant qu'aide de pelletisation dans la production des granules d'alimentation des animaux. Comme elle est employée comme échangeur ionique pour l'amélioration et le traitement du sol.

h. Pharmaceutiques, cosmétique et médecine :

La capacité d'adsorption élevée de la bentonite contribue à augmenter le piégeage et la libération prolongée des médicaments. En outre, la bentonite améliore la vitesse de dissolution et la biodisponibilité des médicaments hydrophobes. Comme a été utilisée pour former des composites avec d'autres systèmes d'administration à base de polymères. Ainsi, la bentonite pourrait être utilisée pour formuler divers systèmes d'administration de médicaments afin de

contrôler et/ou d'améliorer les propriétés pharmaceutiques des médicaments, y compris la solubilité, la vitesse de dissolution et l'absorption. [23] [22]

8. Nanocomposites magnétiques à base de bentonite :

Les nanocomposites sont des matériaux hybrides de haute performance composés de plusieurs phases, dont l'une au moins est à l'échelle nanométrique. Grâce à la finesse extrême de leurs particules et à leur large surface spécifique, ils présentent des propriétés physico-chimiques nettement supérieures à celles des composites conventionnels, notamment en ce qui concerne la conductivité électrique, la stabilité thermique et la réactivité électrochimique.

Parmi ces matériaux, les nanocomposites constitués d'argile associée à des oxydes métalliques magnétiques apparaissent comme une solution écologique, efficace et économiquement viable pour le traitement des eaux contaminées. Leur facilité de récupération ainsi que leurs performances techniques en font des matériaux particulièrement adaptés aux technologies de traitement durable de l'eau**.** [24]

En fonction de la nature de leur matrice et de leur organisation structurale, les nanocomposites à base d'argile naturelle se répartissent en trois grandes catégories :

1. Nanocomposites à base métallique.

2. Nanocomposites à base de polymères.

3. Nanocomposites à base de carbone.

Parmi ces types, les nanocomposites argile-métal, et en particulier ceux intégrant des oxydes de fer magnétiques tels que la magnétite (Fe_3O_4) et la maghémite (γ-Fe_2O_3), se distinguent par leur efficacité dans la dépollution des eaux. Ils se caractérisent par un forte capacité d'adsorption, des propriétés magnétiques remarquables (comme le superparamagnétisme et une récupération aisée sous l'effet d'un champ magnétique), une bonne réutilisabilité, un coût réduit, ainsi qu'une grande stabilité thermique et chimique.

Ces caractéristiques permettent leur utilisation dans la photocatalyse, l'adsorption, et l'élimination de polluants spécifiques des eaux usées**.** [24]

III. Biopolymère :

1. Définition, propriétés et classification :

Les biopolymères sont des polymères provenant exclusivement d'organismes vivants ou bien synthétisés à partir de ressources renouvelables. Selon la définition reprise par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME) en France, le terme « biopolymère » désigne des polymères appartenant à la catégorie des bioproduits. Le préfixe « bio- » fait ici référence à l'utilisation de ressources biologiques renouvelables. [22]

De par leur structure chimique et leur comportement en solution, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques. La figure 2 illustre les principaux biopolymères sous leurs principales propriétés.

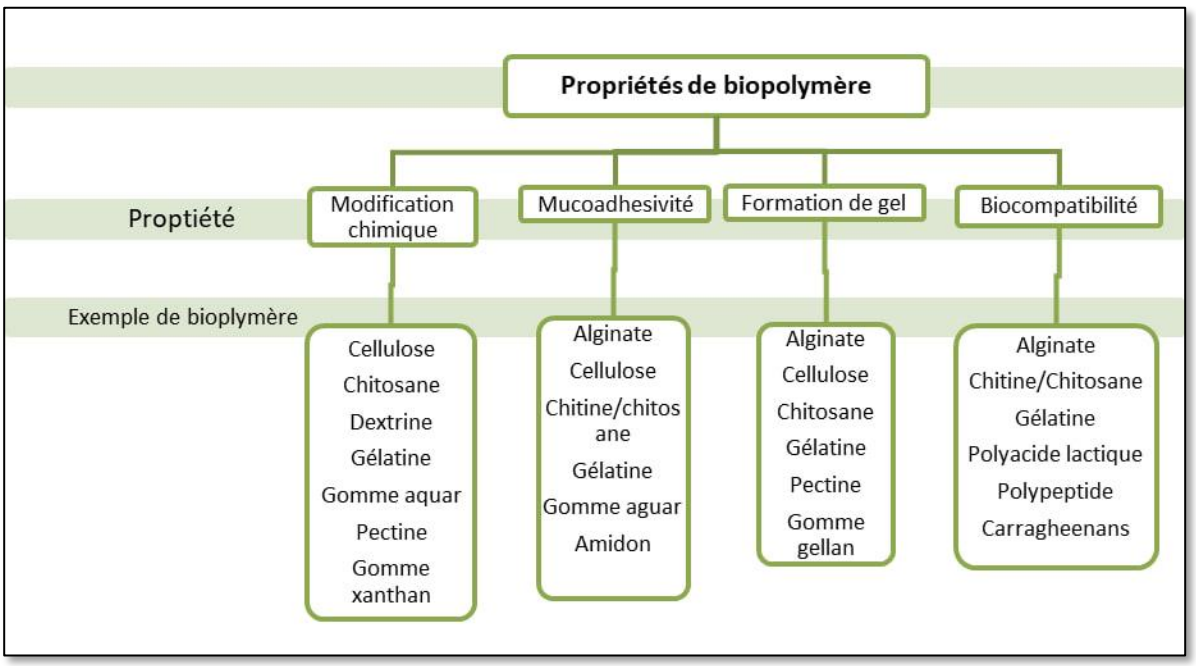


Figure 2 : Propriétés deffinissant le comportement des biopolymères. [25]

Les biopolymères peuvent être catégorisés selon plusieurs modes. Ils peuvent être classifiés selon l'origine des ressources (naturelle, synthétique ou microbienne), leurs compositions chimiques, leurs méthodes de synthèse, leurs procédés de fabrication, la gestion en fin de vie (biodégradable ou non biodégradable), et leurs applications.

Le terme biopolymères, est un terme générique qui regroupe trois grandes catégories sur la base des matières premières d'origine et des caractéristiques de dégradation biologique. On distingue de ce fait :

- ✓ Les biopolymères provenant de matières premières renouvelables et biodégradables.
- ✓ Les biopolymères provenant de matières premières renouvelables non biodégradables.
- ✓ Les biopolymères provenant de matières premières fossiles et biodégradables.

Chacune de ces catégories se divise elle-même en plusieurs classes, **Figure 3**.

En 2018, J. Gutierrez a inclut une autre classification des biopolymères comestibles, cette classification concerne les glucides, les protéines et les lipides, où il a les considérés commedes macronutriments. **[22]**

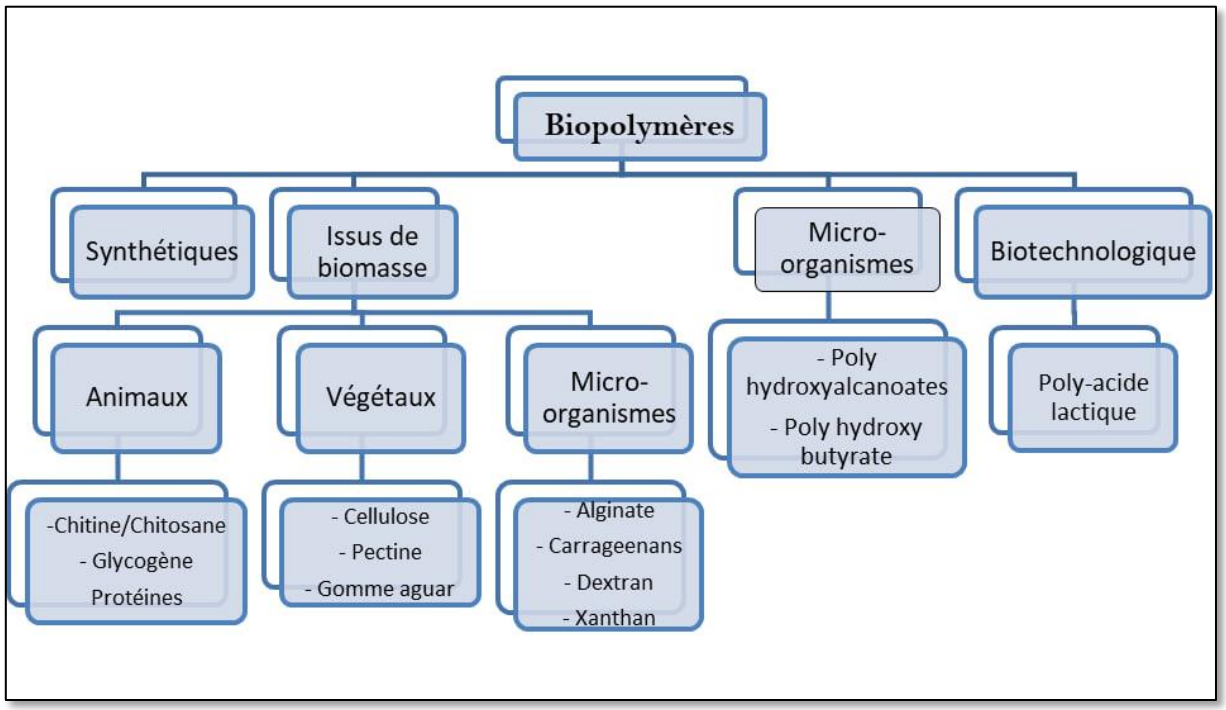


Figure 3 : Différentes familles des biopolymères**.** [26] [22] [27]

2. Chitosane :

A. Introduction :

Ces dernières années, l'utilisation des adsorbants naturels biodégradables et biocompatibles suscite un intérêt croissant en raison de leur capacité à purifier les eaux usées. Parmi eux, le chitosane et ses composites se démarquent comme des bioadsorbants prometteurs, grâce à leur faible coût, leur disponibilité abondante et la présence de groupes hydroxyle et amine, qui leur confèrent une grande efficacité dans l'élimination des polluants. Le chitosane suscite l'intérêt

de la communauté scientifique en raison de ses nombreuses propriétés fonctionnelles. Issu de la chitine, il présente un ensemble unique de caractéristiques, telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité, l'absence de toxicité, et le faible pouvoir allergène... Mais avant d'utiliser ce polymère il faut faire connaître son origine, sa structure et ses principales propriétés**.** [28]

B. Définition et structure chimique :

Le chitosane, ou chitine désacétylée, est un polysaccharide linéaire obtenu par désacétylation partielle de la chitine [29]. Sa structure chimique, proche de celle de la cellulose [30], est constituée d'unités aléatoires de D-glucosamine et de N-acétyl-D-glucosamine liées par des liaisons β-(1-4). Doté d'un groupement amine et de deux groupements hydroxyles en positions C2, C3 et C6, le chitosane possède une charge cationique unique en milieu acide en raison de ses fonctions amines libres. Cette propriété le rend soluble en dessous de son pKa (≈ 6,3) et lui permet de former des complexes électrostatiques avec des polymères chargés négativement [29]**.** [31] La structure chimique du chitosane est présent par la figure 4.

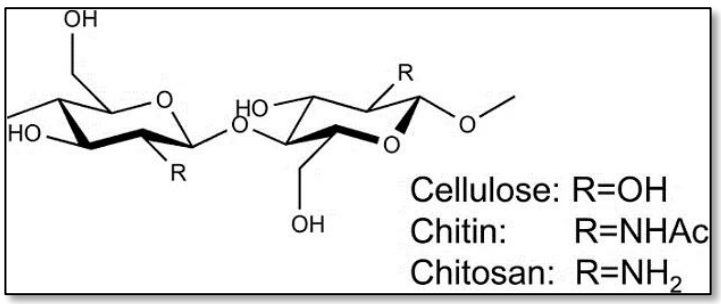


Figure 4 : Structure chimique de la chitine, du chitosane et de la cellulose**.** [32]

C. Source :

Le chitosane est rarement présent à l'état naturel. On le trouve principalement dans la paroi cellulaire de certains champignons, notamment les Zygomycètes, ainsi que chez quelques insectes, comme dans la paroi abdominale des reines termites. En raison de cette rareté, il n'existe pas de sources primaires de chitosane exploitables à grande échelle. La principale source industrielle de chitosane provient de la désacétylation de la chitine, elle-même extraite des carapaces de crustacés (crabes, langoustes, crevettes et écrevisses), qui constituent la source naturelle la plus abondante (Figure 5, Tableau 1). Cependant, la chitine, et par conséquent le chitosane, a également été identifiée dans d'autres règnes biologiques, notamment dans les parois cellulaires de certains champignons et algues chlorophycées, dans l'endosquelette des céphalopodes, ainsi que dans les parois de certaines levures et bactéries. [31]

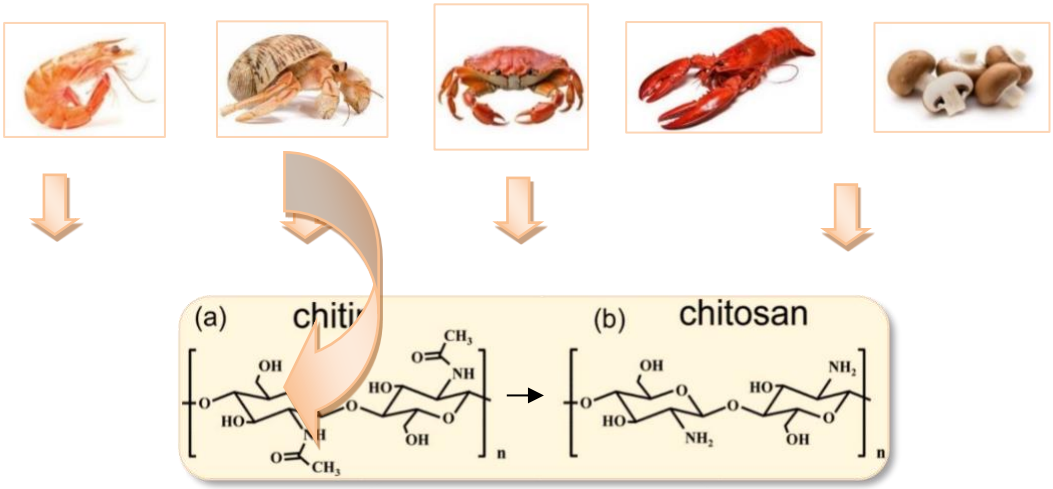


Figure 5 : les différentes sources du chitosane**.** [33]

Tableau 1 : Les principales sources de chitine. [34]

Sources	**Cite de présence**	**Teneur en chitine (%)**
CHAMPIGNONS Ascomycètes Basidiomycètes Phycomycètes	Paroi Cellulaire Mycélium Tige Spore	2,9 - 20,1(*) (*) par rapport à la masse sèche de la paroi cellulaire
ALGUES Chlorophycées Diatomées marines	Paroi cellulaire	Faible
CNIDAIRES Anthozoaires Hydrozoaires	Capsule d'œufs Membranes internes et médianes	3-30
BRACHIOPODES Articulés Inarticulés	Cuticules Cuticules et coquilles	4-29
ANNELIDES Polychètes	Soies	0,2-38
MOLLUSQUES Polyplacophores Gastéropodes Céphalopodes Lamellibranches	Coquille et dents Coquille, dents et plaque stomacale Coquille, plume et dents Coquille	6-40
ARTHROPODES Crustacés Insectes Arachnides	Exosquelette, membrane entre les segments, cuticule	2-72 (#) (#) par rapport à la masse organique sèche de cuticule
POGONOPHORES	Tubes	33

D. Propriétés physicochimiques :

Le chitosane est un biopolymère linéaire de nature polycationique. Il peut atteindre une masse moléculaire élevée, allant jusqu'à 1 à 3 MDa lorsqu'il est extrait selon des conditions

contrôlées d'extraction et de désacétylation. Cependant, de manière générale, sa masse moléculaire (MM) se situe plutôt entre 100 et 1500 kDa. Grâce à la protonation de ses groupements amines en solution, le chitosane possède une charge positive partielle, ce qui lui confère des propriétés intéressantes d'adsorption des composés organiques. [35]

a. Degré de désacétylation (DD) ou degré d'acétylation (DA) :

Bien que la chitine et le chitosane aient des désignations chimiques distinctes, ils appartiennent à la même famille de polymères. Ils diffèrent essentiellement par leur teneur en groupes acétyle, définie par le degré d'acétylation (DA). Le degré de désacétylation (DD), paramètre inverse du DA, représente la proportion de groupes amines libres par rapport aux groupes acétylés. [35]

Ce DD est une caractéristique majeure du chitosane car il influence ses propriétés physicochimiques, sa biodégradabilité ainsi que son activité immunologique. Plusieurs méthodes permettent de déterminer ce degré, telles que : l'analyse élémentaire, les titrages potentiométrique et conductimétrique, la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV, la RMN (liquide ou solide) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), cette dernière étant la plus simple et la plus couramment utilisée. [35]

b. Solubilité :

En solution acide, le chitosane agit comme un polyélectrolyte cationique à forte densité de charge. Sa solubilité dépend fortement du pH il est soluble et cationique à un pH inférieur à 6,3 (pKa des amines), mais précipite au-delà de ce seuil, car les groupements amines ne sont plus ionisés. Aux alentours de pH 6, la concentration en fonctions amines libres suffit à provoquer l'association des chaînes et la précipitation du polymère. [35]

c. Viscosité :

La viscosité du chitosane dépend directement de son degré de désacétylation : plus ce dernier est élevé, plus il y a de groupements amines libres, ce qui augmente la solubilité et, par conséquent, la viscosité. D'autres facteurs influencent aussi cette propriété : la concentration du polymère (la viscosité augmente avec celle-ci), la température (la viscosité diminue à haute température), le poids moléculaire (elle augmente avec celui-ci), ainsi que le pH (plus il est faible, plus la viscosité est élevée). [35]

d. Cristallinité :

La cristallinité du chitosane est généralement déterminée par diffraction des rayons X, mais peut aussi être mesurée par spectroscopie infrarouge ou RMN à l'état solide. Le chitosane, adopte une structure semi-cristalline, cristallisant dans un système orthorhombique avec les paramètres de maille suivants : a = 8,9 Å ; b = 10,25 Å ; c = 17 Å. [35]

e. Autres propriétés du chitosane : Elles se sont résumées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Principales propriétés du chitosane. [35]

Propriétés physiques et chimiques	• Structure D-glucosamine rigide et cristalline. • Amino-polysaccharide linéaire et hydrophile. • **%** d'azote élevé. • Capacité à former des liaisons hydrogènes (pouvoir viscosifiant). • Réactivité des groupements amino et hydroxyle. • Base faible (pKa=6. 3) (caractère nucléophile de la fonction amine). • Insoluble dans l'eau et les solvants organiques. • Soluble dans les solutions acides diluées. • De nombreux groupements réactifs (activation chimique). • Conductivité ionique.
Propriétés polyélectrolytes En milieu acide	• Polyamine cationique (interactions avec les molécules anioniques). • Forte densité de charges. • Excellent floculant. •Propriétés chélatantes et complexantes. • Propriétés d'encapsulation. • Matériaux pour l'isolation des biomolécules.
Propriétés biologiques	• Non-toxique. • Biodégradable. • Biocompatible (hémobiocompatible, absorbable, non fermentable). • Bio-adhésif (muco-adhésivité, formation des films biologiques). • Bioactif (activité antimicrobienne et antifongique, agent antiacide, antiulcère et antitumoral, propriétés anticoagulantes et anti-cholestérol).
Autres	• Propriétés de rétention d'eau. • Propriétés d'adhésion à des surfaces chargées négativement. • Propriétés filmogènes.

E. Applications :

Le chitosane se distingue par ses propriétés physico-chimiques et biologiques remarquables, telles que la biocompatibilité, la biodégradabilité, la non-toxicité, l'inertie physiologique et sa forte affinité pour les protéines [36]**.** Ces caractéristiques en font un matériau de choix pour de

nombreuses applications industrielles, notamment dans les secteurs biomédical, pharmaceutique, cosmétique, agroalimentaire et agricole. [35]

a. Applications dans le domaine de l'environnement :

Dans le traitement de l'eau, l'utilisation du chitosane comme floculant permet de réduire de 70 à 98 % les matières en suspension (MES), responsables de la turbidité, et de 55 à 80 % la demande chimique en oxygène (DCO) dans les eaux usées. Grâce à leur forte densité de charge, les dérivés de la chitine interagissent efficacement avec les MES, les microorganismes et les ions métalliques, permettant de piéger, éliminer ou quantifier des composés dangereux ont notamment analysé l'effet de l'environnement (lumière, gaz) sur la capacité d'adsorption des dérivés du chitosane vis-à-vis des ions uranyle.

Le chitosane est aussi employé pour le traitement des effluents de l'industrie textile, notamment en retenant les pigments, Les colloïdes, métaux lourds, colorants, et composés aromatiques et phénoliques. [35]

b. Domaine biomédical :

Dans le domaine médical, le chitosane est largement utilisé en raison de ses propriétés cicatrisantes, hypocholestérolémiantes, antimicrobiennes et immunostimulantes. [35]

c. ***Domaine cosmétique :***

Dans l'industrie cosmétique, le chitosane est très prisé pour sa structure chimique unique. Il entre dans la composition de divers produits tels que les crèmes pour le corps et les mains, les shampoings, et les crèmes hydratantes, en interagissant favorablement avec les protéines de la peau, les tensioactifs, les détergents, et les graisses capillaires [37]**.** [35]

d. Domaine agroalimentaire :

Le chitosane possède deux principales applications dans l'agroalimentaire :

- ✓ D'une part, grâce à ses propriétés floculantes, il permet de séparer les particules colloïdales des résidus issus des industries de transformation [38]**.**
- ✓ D'autre part, il sert de matrice pour l'immobilisation d'enzymes [39] ou de cellules microbiennes animales et végétales**.** [35]

IV. Biocomposite :

1. Généralités :

a. Matériau composite et matériau biocomposite :

Un matériau composite résulte de l'assemblage de deux matériaux de nature différente, qui se complètent afin de former un matériau présentant des performances globales meilleures que celles des constituants pris individuellement.

Ces matériaux sont composés d'une ou plusieurs phases discontinues réparties au sein d'une phase continue. La phase continue est appelée **matrice**, tandis que la phase discontinue, généralement dotée de propriétés mécaniques (telles que la rigidité et la résistance) supérieures à celles de la matrice, est appelée **renfort** (voir Figure 6). [40]

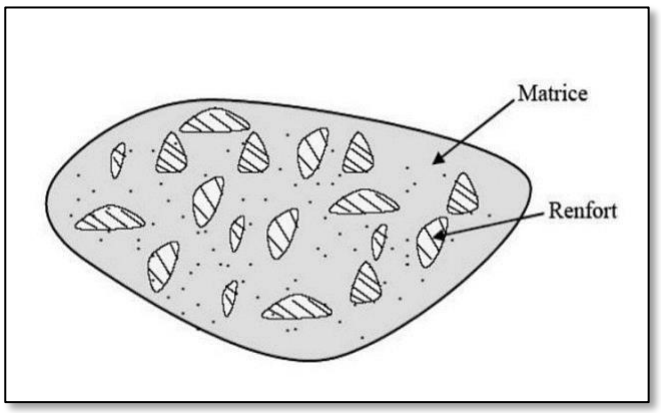


Figure 6 : composition des matériaux composites**.** [41]

Les biocomposites, ou composites biodégradables, représentent une catégorie spécifique de matériaux composites. Un matériau est qualifié de « biocomposite » dès lors qu'il intègre au moins un composant biodégradable, qu'il s'agisse de la matrice ou du renfort. On distingue ainsi les biocomposites totalement biodégradables, composés d'une matrice et d'un renfort tous deux biodégradables, des biocomposites partiellement biodégradables, dont un seul des deux éléments (matrice ou renfort) présente cette caractéristique.

- Trois grandes catégories de biocomposites peuvent être définies :

- Biocomposites à matrice synthétique et renfort naturel.

- Biocomposites à matrice naturelle et renfort synthétique.
- Biocomposites à matrice et renfort d'origine naturelle. [13]

➢ La classification des biocomposites est présentée sur la figure 8 suivante **:**

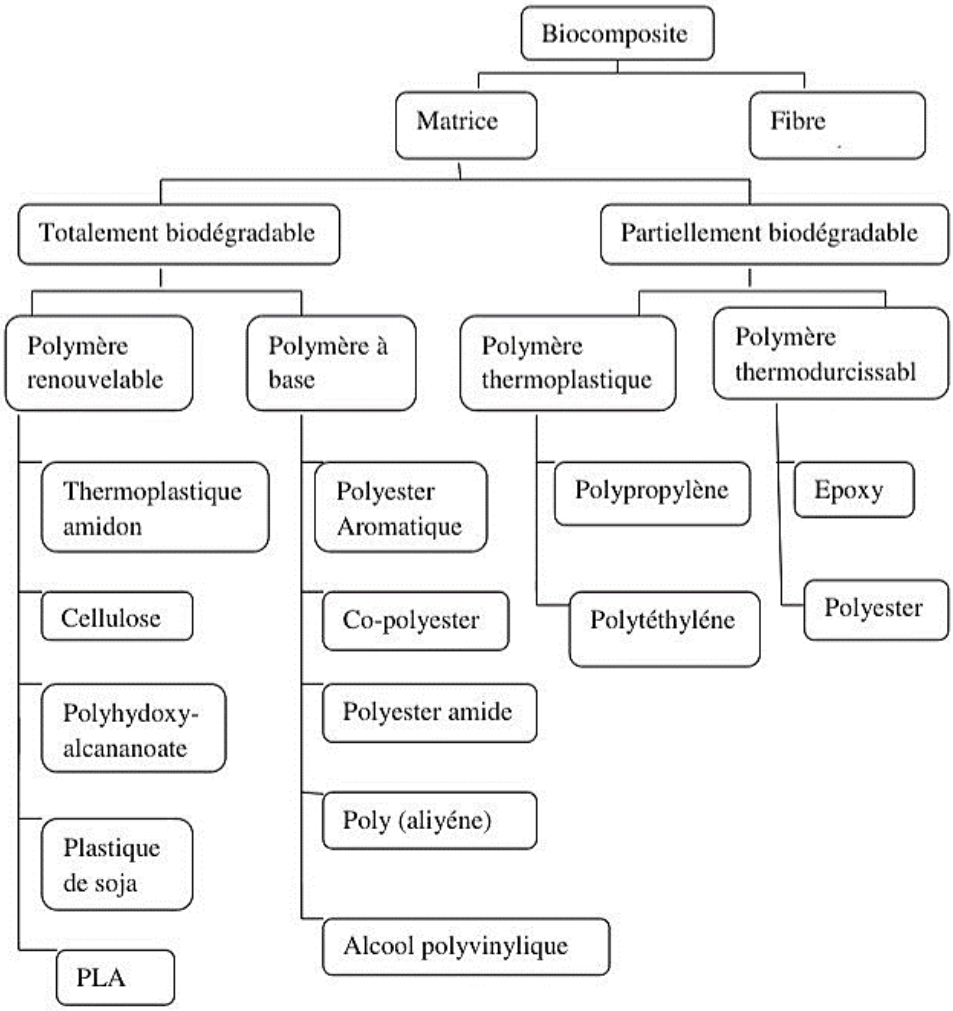


Figure 7 : classification des biocomposites. [13]

2. Types de composites argile/polymère :

Trois types de composites peuvent être formés à partir d'argiles incorporées dans une matrice polymère, en fonction de la nature des constituants utilisés **(figure 8)** :

- **Microcomposite :**

Dans ce type de composite, le polymère ne s'insère pas entre les couches d'argile. Les phases sont distinctes et non miscibles, ce qui conduit généralement à des propriétés caractéristiques des microcomposites classiques**.** [13]

- **Nanocomposite intercalé :**

Une ou plusieurs chaînes de polymère sont insérées entre les feuillets d'argile. Il en résulte une structure lamellaire inorganique relativement ordonnée et élargie. [13]

- **Nanocomposite exfolié :**

Ce type de structure est caractérisé par une délamination complète des couches d'argile, qui sont alors uniformément dispersées dans la matrice polymère. Cette exfoliation permet de maximiser les interactions entre le polymère et l'argile, augmentant ainsi considérablement la surface de contact et conférant aux nanocomposites des propriétés spécifiques remarquables. [13] [42]

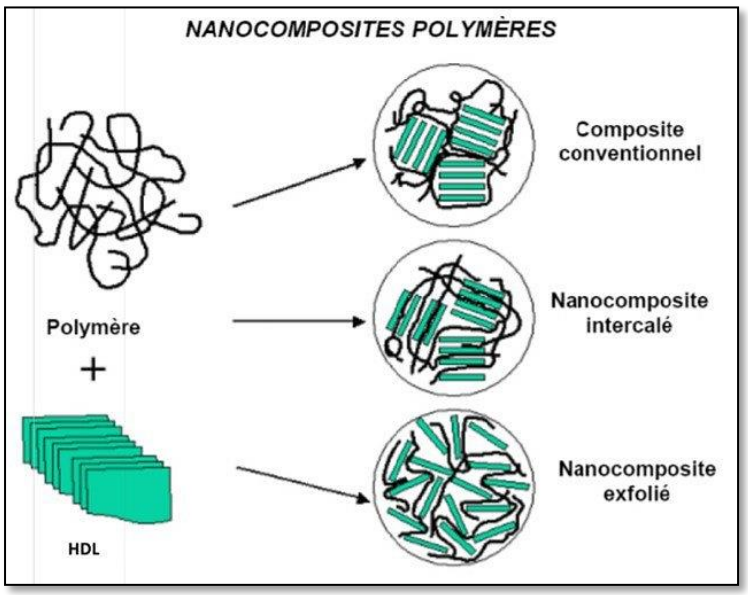


Figure 8 : Représentation schématique des différentes morphologies des nanocomposites argile/polymère**.** [42]

3. **Propriétés des composites à base d'argile-biopolymère :**

Les meilleures propriétés des nanocomposites polymère/bentonite par rapport au polymère pur sont utilisées pour des applications multifonctionnelles telles que le traitement de l'eau et l'emballage alimentaire. Les propriétés améliorées des nanocomposites polymère/bentonite sont obtenues lorsqu'une dispersion adéquate des nanocharges dans la matrice polymère est établie. Les argiles organiques telles que la bentonite peuvent améliorer considérablement diverses propriétés des polymères auxquels elles sont ajoutées. La bentonite peut conférer aux polymères biodégradables une résistance à la traction et un module élevé, une résistance à la chaleur, une diminution de la perméabilité aux gaz et de l'inflammabilité, ainsi qu'une biodégradabilité accrue [43]**.** Les meilleures propriétés sont obtenues grâce à la forte interaction interfaciale entre les nanocharges et le polymère.

De plus, les composites constituent un moyen économique de développement d'un nouveau matériau pour répondre à des applications parfois bien spécifiques**.** [13]

- ✓ **Propriétés mécaniques :**

Les charges minérales, sont souvent utilisées pour renforcer les propriétés mécaniques, les capacités barrières ainsi que les performances thermiques des nanocomposites. De nombreuses recherches sur le comportement mécanique des nanocomposites ont mis en évidence l'intérêt de l'introduction d'argiles dans une matrice polymère. Deux propriétés peuvent être améliorées dans le renforcement des polymères, à savoir la rigidité et la résistance à la rupture. [13]

- ✓ **Propriétés thermiques :**

En général, l'ajout de nanocharges inorganiques améliore la stabilité thermique des polymères biodégradables. Plusieurs études indiquent que les couches de silicate agissent comme une barrière pour les gaz entrants et les sous-produits gazeux formés lors de la dégradation, améliorant ainsi la stabilité thermique des matériaux polymériques. Le degré de cette augmentation dépend généralement du degré d'exfoliation des argiles organiques. [13]

4. Applications des nanocomposites polymère/argile :

Les composites à matrice polymère rencontrent un succès croissant, avec un impact économique important dans divers secteurs. Leur légèreté, leurs performances mécaniques et thermiques ainsi que des procédés de fabrication maîtrisés et peu coûteux en font des matériaux de choix pour un grand nombre d'applications, notamment dans les domaines de l'automobile, de l'emballage, des équipements domestiques, des revêtements, ainsi que de plus en plus dans les secteurs aéronautique et spatial. Ils sont également très utilisés dans le domaine de l'électricité et de l'électronique, notamment pour les composants et circuits imprimés. Parmi les applications d'intérêt technologique, l'environnement et le domaine médicale **:**

- ✓ **Traitement des eaux usée :**

En général, l'utilisation réelle des matériaux argileux en tant qu'adsorbants est limitée en raison de nombreux facteurs tels que la faible surface spécifique, la faible attraction électronique entre la surface de l'adsorbant et les molécules d'adsorbat, et le problème de la récupération de l'adsorbant. Pour résoudre ces problèmes, les chercheurs ont développé des matériaux composites à base d'argile combinant les propriétés bénéfiques des minéraux argileux naturels

et d'autres matériaux composites. Actuellement, des matériaux adsorbants composite se caractérisent par une efficacité d'adsorption élevée, une grande stabilité thermique, une surface spécifique élevée et une efficacité de régénération supérieure à celle des composants individuels sont de jours à jours développés [44]**.** [45]

- ✓ **Utilisation dans le domaine biomédical :**

Le secteur biomédical et biotechnologique connaît un intérêt croissant pour les nanoparticules, les nanocomposites et les nanotechnologies. Ces derniers sont utilisés notamment pour la fabrication d'échafaudages en nanofibres, l'électrofilage, ou encore les poches de sang. Les nanocomposites représentent des systèmes très prometteurs pour de nouvelles applications technologiques dans des domaines variés tels que l'aérospatial, l'automobile, la biotechnologie, l'électronique, l'énergie, la médecine ou encore l'industrie optique.
Le développement de ces matériaux vise à améliorer diverses propriétés — mécaniques, thermiques, électriques ou électrochimiques — parmi lesquelles le renforcement des propriétés mécaniques des polymères constitue l'un des progrès technologiques les plus significatifs. [45]

5. Préparation des nanocomposites : polymère biodégradable /Bentonite :

En général, trois méthodes principales sont utilisées pour préparer les nanocomposites d'argile à base de biopolymères : le traitement par voie fondue, la coulée en solution et la préparation in situ **(figure 9).** Parmi ces méthodes, le mélange en solution et le mélange par voie fondue peuvent entraîner une intercalation moins efficace du polymère et/ou une exfoliation des couches d'organo-argile dans la matrice polymère en raison de la Co-intercalation du solvant. [13]

- ✓ **Polymérisation in situ :**

La polymérisation in situ est un processus dans lequel la formation de polymères ait lieu directement à l'endroit où ils seront utilisés, sans qu'il soit nécessaire de les produire au préalable et de les traiter ultérieurement. Dans ce processus, les monomères sont introduits sur le site d'application, puis les réactions chimiques de polymérisation sont déclenchées, ce qui conduit à la formation du polymère solide. En général, cette polymérisation est catalysée par des agents initiateurs ou d'autres agents réactifs tels que la chaleur, la lumière ou des réactifs chimiques**.** [13]

- ✓ **Traitement par voie fondue ou en solution :**

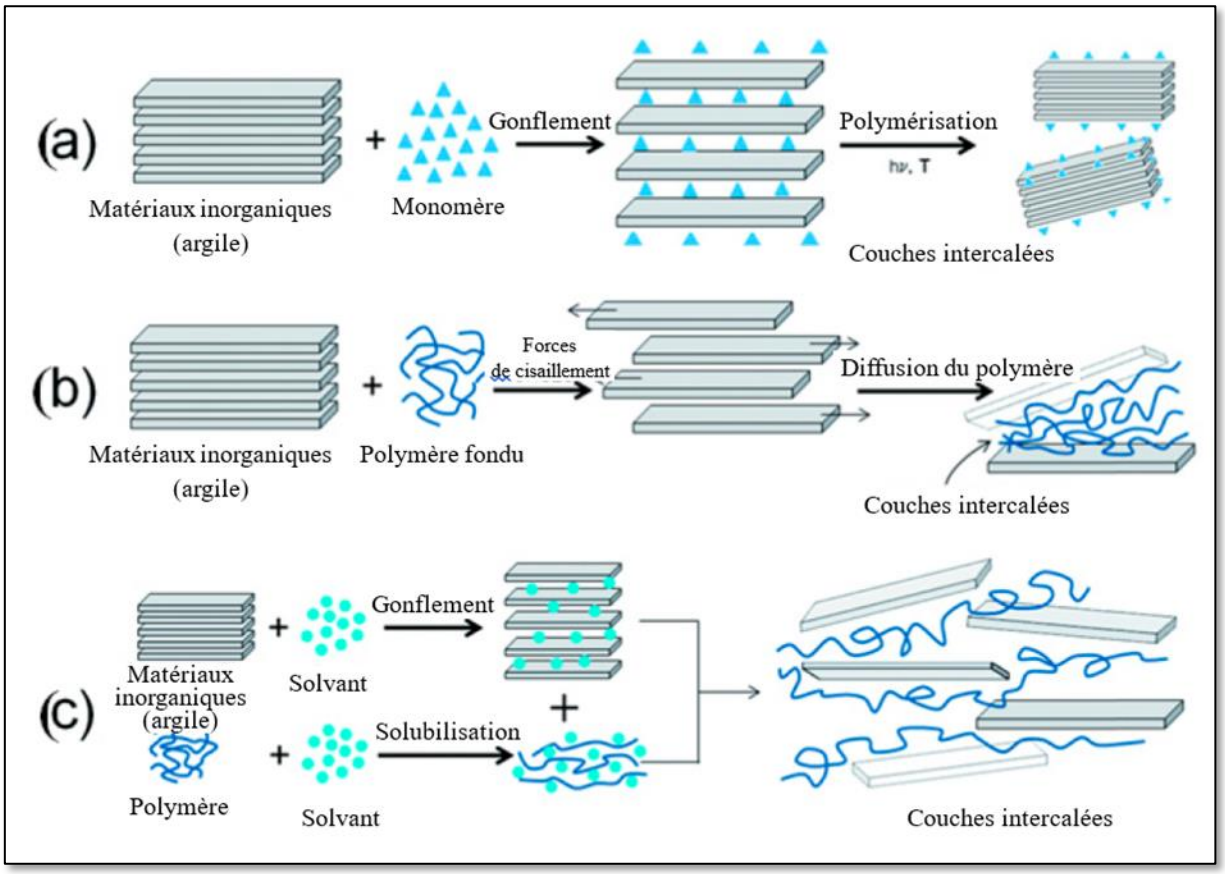
Ce traitement a été largement utilisé pour produire des nanocomposites en raison de ses nombreux avantages, dû à sa souplesse de conception. Ce procédé consiste à mélanger des particules avec le polymère, puis à chauffer le mélange à une température supérieure au point de fusion du polymère. Le traitement par fusion ne nécessite pas de solvants organiques et peut donc être considérée comme un processus respectueux de l'environnement. Le traitement par fusion est compatible avec plusieurs méthodes industrielles (par exemple, l'extrusion), ce qui facilite la mise à l'échelle**.** [13]

- ✓ **Préparation en solution :**

Elle est largement utilisée dans la fabrication de composites multifonctionnels, tels que les matériaux biomédicaux et les adsorbants. Cette technique est généralement réalisée en dissolvant un polymère dans un solvant approprié. Parallèlement, d'autres matériaux sont dispersés dans le même solvant ou dans un solvant différent avant que les dispersions ne soient mélangées pour obtenir un mélange homogène. L'exfoliation efficace des couches d'argile empilées à l'aide d'un solvant approprié a été considérée comme un avantage intéressant pour ce domaine. L'ajout successif d'une solution de polymère à la dispersion de nanoparticules

complètement délaminées entraîne une forte interaction entre les macromolécules de polymère et les couches d'argile individuelles. [13]

Figure 9 : Illustration schématique des méthodes (a) de polymérisation in situ, (b) de traitement à l'état fondu et (c) de coulée en solution pour la préparation de nanocomposites de bentonite à base de polymères [46]



6. Propriétés des biocomposites :

De nombreuses recherches ont pour objectif le développement de biocomposites présentant de hautes performances mécaniques. Toutefois, l'immaturité des biopolymères, la variabilité des caractéristiques des fibres, ainsi que les difficultés rencontrées lors de leur mise en œuvre, limitent encore leurs performances, les empêchant ainsi de rivaliser pleinement avec les composites synthétiques traditionnels. Malgré ces limitations, les avantages écologiques indiscutables des biocomposites ont encouragé de nouvelles initiatives visant à concevoir de nouveaux matériaux et à améliorer les propriétés de ceux déjà existants. Grâce à ces avancées

continues, le domaine des biocomposites semble promis à un avenir durable, respectueux de l'environnement et économiquement stable. [13]

Parmi les propriétés des biocomposites, on retrouve [13]:

- ✓ **Propriétés mécaniques :**
  - Performance mécanique
  - Rigidité moyenne-élevée et excellente résistance aux chocs
  - Propriétés de déformation
  - Stabilité dimensionnelle.
- ✓ **Isolation acoustique**.
- ✓ **Légèreté :**
  - Réduction de l'épaisseur et du poids.
- ✓ **Respect de l'environnement :**
  - Utilisation de ressources naturelles et locales
  - Réduction de l'empreinte carbone
  - Réduction de la toxicité des matériaux
  - Fin de vie (biodégradabilité / recyclabilité).
- ✓ **Fabrication :**
  - Excellente thermoformabilité
  - Réduction des coûts énergétiques de production
  - Réduction des coûts.
- ✓ **Esthétique.** [13]

7. Applications des biocomposites :

Généralement, les biocomposites ont de bonnes propriétés mécaniques et thermiques qui dépendent fortement des constituants utilisés. Les bioplastiques peuvent être utilisés dans différentes applications, nous citons quelques-unes :

- **Le secteur des emballages :**

Sous forme d'emballage alimentaire, sacs-poubelles, sacs de caisse, sacs fruits et légumes, couverts, gobelets, boîtes etc. • Produits d'hygiène et cosmétiques : des bioplastiques peuvent être incorporés dans des produits variés : cotons-tiges, couches et produits d'hygiène.

- **Applications agricoles :**

Utilisés comme de films de paillage biodégradables, pots de culture, agrafes pour les plantes et comme sacs à compost.

- **Secteur automobile :**

Les bioplastiques peuvent aussi servir de composant pour des pneumatiques de véhicules ou entrer dans la fabrication de pièces automobiles.

- **Applications diverses :**

Des applications à durées de vie variables, sont également disponibles, comme des liens de parachutes, des manches de couteaux suisses, des coques de téléphone. [13,47]

Étude expérimentale

I. Matériel et méthodes :

I.1. Introduction :

Le présent travail a été mené au sein du laboratoire pédagogique de l'Université de Médéa – Nouveau Pôle de Ouzera –, afin d'atteindre les objectifs suivants **:**

1. Formulation des matériaux composites et des catalyseurs à base des matériaux naturels, en l'occurrence la bentonite, le fer et le chitosane **;**
2. Application des matériaux élaborés en l'élimination d'un polluant pharmaceutique**.**

• Ceci a été assuré en réalisant les opérations expérimentales suivantes :

- Préparation du chitosane à partir des carapaces de crevette ;
- Activation de la bentonite brute par voie chimique en utilisant l'acide chlorhydrique ;
- Préparation et caractérisation des matériaux à base de bentonite et de fer sous forme de cations ferrique et ferreux ;
- Initiation à l'élimination de l'amoxicilline par application de deux méthodes : adsorption et photo-fenton.

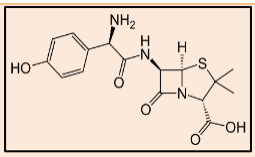
I.2. Matériel et Réactifs chimiques :

Les différents réactifs chimiques et appareillages utilisés lors de la réalisation de notre travail sont présentés dans les tableaux 3 et 4 respectivement.

Tableau 3 : Matériel utilisés.

Matériel	**Marque**
Balance électrique	KERN ALS 220-4N (d = 0.1 mg)
Agitateur magnétique	Ika-Werk
Agitateur magnétique avec plaque chauffante	Ika, laboratechnik, modèle D79219
Agitateur multipostes	WiseStar, modèle MS-MP8
PH-mètre	OHAUS instrument (type : pH 211)
Centrifugeuse	Hettich UNIVERSAL 2 S
Balance de précision	Sartorius, modèle BP211D
Étuve	Haier HRDP-modèle 150AB
Verrerie de laboratoire	Fioles jaugées, entonnoirs, béchers, pipettes, tubes à essai, verres frités, éprouvettes, flacons, Mortier, Buchner …
Tamiseuse	Retsch

Tableau 4 : Caractéristiques des réactifs chimiques utilisés.

Réactif chimiquqe	**Formule**	**Masse molaire (mg/L)**	**Fournisseur**
Acide chlorhydrique	HCl	36,46	Sigma Aldrich
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	Riedel-de Haen
Chlorure de sodium	NaCl	58,44	Scharlau
Acide acétique glacial	CH_3COOH	60,052	Sigma Aldrich
Sulfate de Fer (II) Heptahydraté	$FeSO_4$, $7H_2O$	278.01	Reidel-de Haën
Chlorure de Fer (III) héxahydraté	$FeCl_3$,$6H_2O$	270.30	Biochem
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2 (3%)	34.01	PARA PHLAB
Ethanol absolu	C_2H_6O	46.07	SPECILAB
Amoxicilline		365,404	L'usine GSK de Mayenne

I.3. Matières premières :

Les carapaces de crevettes et deux types de bentonites ont été utilisées, à savoir : la forme sodifiée et brute. Ces deux bentonites ont été assurées du gisement de Hammam Boughara situé à Maghnia.

I.4. Méthodes expérimentales :

a) Préparation du chitosane :

- **Principe :**

Diverses méthodes ont été mises au point pour extraire la chitine à partir des carapaces de crustacés, puis pour synthétiser le chitosane à partir de cette chitine. Parmi ces approches, les

Méthodes chimiques sont les plus couramment employées. Ces méthodes consistent en :

- ✓ Une déminéralisation : élimination des éléments minéraux,
- ✓ Une déprotéinisation : élimination des protéines,
- ✓ Une désacétylation conversion des acétyles amides en amines.

- **Mode opératoire :**

La matière première est constituée de carapaces de crevettes. Les carapaces sont lavées et séchées dans une étuve à 50ºC pendant 24h jusqu'à l'élimination de l'humidité.

1) Procédé d'extraction de la chitine :

- ✓ **Déminéralisation :**

Les matières minérales, particulièrement les carbonate de calcium, sont éliminées via un traitement acide à l'aide de 2880ml d'acide chlorhydrique (1.5 M) à la température ambiante avec une masse de 144g de la carapace est mélangé avec.

-La décalcification des carapaces se produit selon la réaction (1) **:**

$$CaCO_3 + 2\ HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O \qquad \textbf{(1)}$$

Le mélange est ensuite mis à l'étuve à 50 °C pendant 3h. Ensuite on a ajouté quelques gouttes de NaOH (2N), par la suite, Le résidu est collecté par filtration à l'aide d'un papier filtre, et lavé avec l'eau de robinet jusqu'à la neutralité (pH=7) puis séché à l'étuve à 50°C pendant 24h.

- ✓ **Déprotéinisation :**

Les protéines, associées à la chitine, sont extraits par des solutions alcalines diluées à chaud. Cette procédure consiste à faire bouillir les copeaux de carapaces dans une solution alcaline de NaOH à 2N sous agitation pendant 30min (traitement basique). Il est ensuite séché à l'étuve à 90 °C pendant 48h. En suite en ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Le résidu est collecté par filtration et lavé avec l'eau de robinet jusqu'à la neutralité (pH 7) et ensuite séché à l'étuve à 50°C pendant 24h. Dans cette étape, le produit obtenu est la chitine.

2) Préparation du chitosane :

- ✓ **Désacétylation :**

La désacétylation consiste en l'hydrolyse des groupements acétyles de la chitine. Une masse du produit obtenu est introduite dans un bécher, afin qu'elle subît un traitement par d'une solution de NaOH à 50 % et chauffé à 110°C pendant 12h. Ce mélange est filtré par la suite, à l'aide d'un papier filtre, lavé jusqu'à un pH =7 puis séché.

-La réaction de désacétylation est donnée par la réaction (2) :

$$R\text{-}NH\text{-}CO\text{-}CH_3 + NaOH \rightarrow R\text{-}NH_2 + CH_3COONa \qquad \textbf{(2)}$$

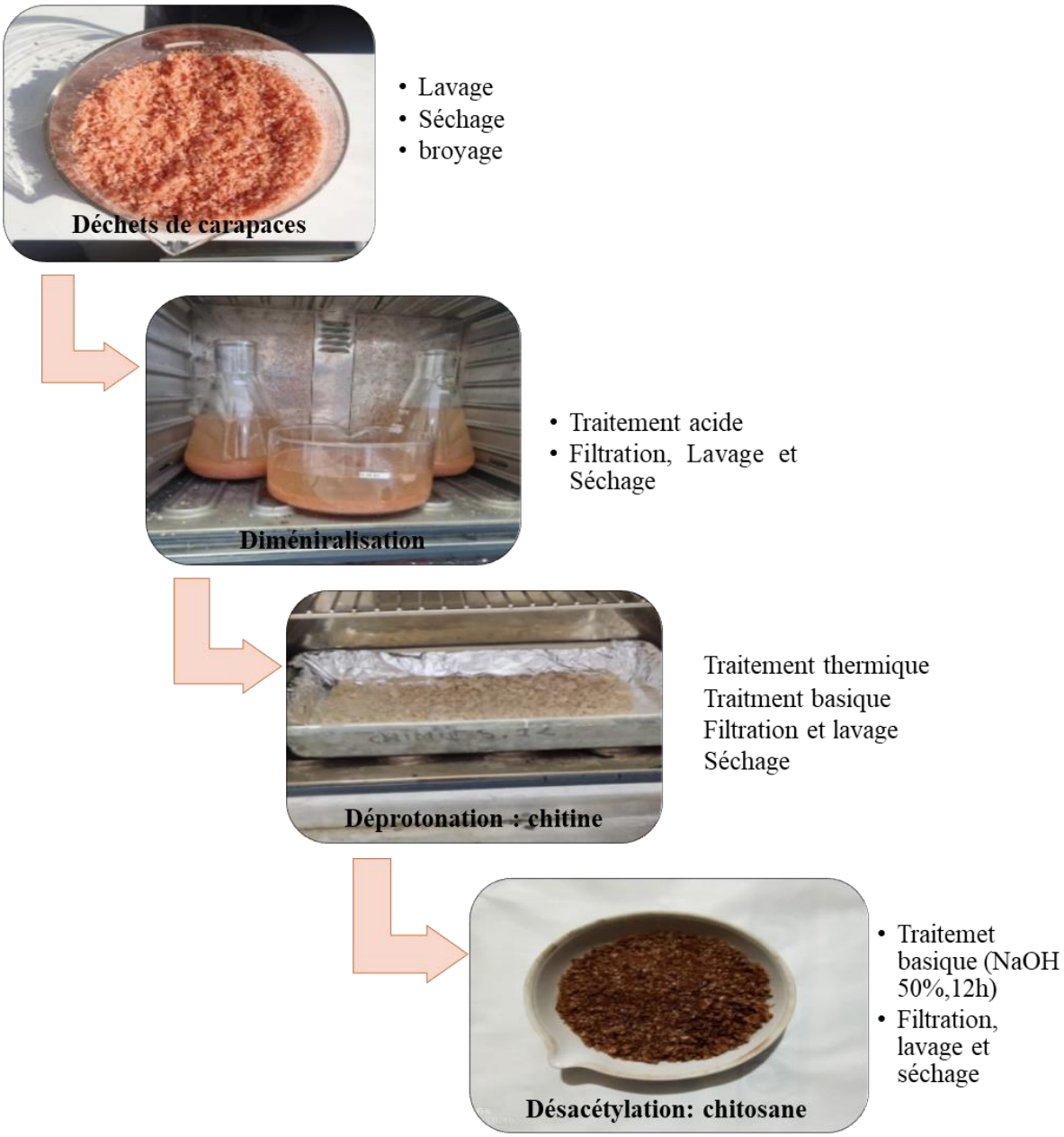


Figure 10 : Protocole expérimental d'obtention du chitosane.

b) Préparation de la bentonite activée :

L'objectif de cette étude est donc d'améliorer le pouvoir adsorbant de la bentonite par activation chimique avec des acides forts comme L'acide sulfurique, chlorhydrique ou nitriques, par l'élimination des impuretés et les différents cations échangeables.

Le mode opératoire consiste à mettre dans un ballon bi-col équipé d'un réfrigérant, 40 g de bentonite brute en poudre dans 800 ml d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl, 1 M). Le mélange a été porté à 80 °C et maintenu sous agitation constante pendant 4 heures. Après refroidissement à température ambiante**,** l'agitation a été poursuivie pendant 24 heures supplémentaires afin de favoriser l'échange ionique. La suspension obtenue a ensuite été soumise à plusieurs cycles de lavage à l'eau distillée**,** suivis de centrifugations successives après chaque lavage**,** jusqu'à neutralisation du filtrat (pH neutre), indiquant l'élimination complète des ions chlorure résiduels. Le solide récupéré a été séché à 80 °C pendant 24 heures, puis calciné à 250 °C sous atmosphère d'air pendant 2 heures dans un four, afin d'obtenir la bentonite acidifiée finale (Bent-H**).**

-Après chaque opération de lavage, un test de Mohr au nitrate d'argent a été réalisé sur le surnageant afin de tester la présence des ions de chlorure (Cl^-).

- Le montage de l'activation acide de bentonite brute est illustré sur la figure 11.

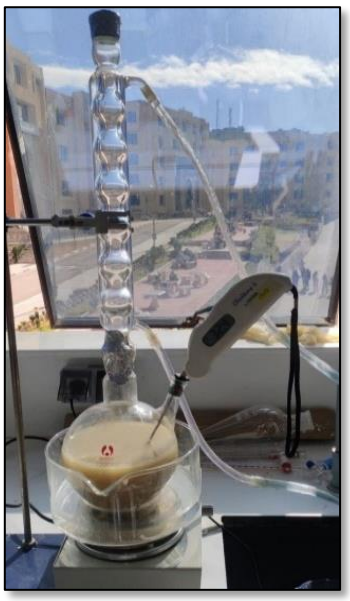


Figure 11 : Activation acide de la bentonite brute.

c. Préparation des composites :

1. Catalyseur à base de bentonite acidifiée ponté au fer :

Le mode opératoire appliqué consiste à préparer une suspension constituée de 4g de Bentonite acidifiée (Bent-H) dans 600 ml d'ED est mise sous forte agitation pendant une nuit

(12h). Ensuite, une solution de 40 ml de ($FeCl_3.6H_2O$) contenant 40 mmol de fer a été ajoutée goutte à goutte à l'aide d'une seringue à la suspension argileuse mise sous agitation magnétique.

Les fractions solides sont séparées par centrifugation (6000 tr/min pendant 10min) puis laver plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à l'élimination des ions chlorures. Puis, sont séchées à l'étuve à 80 °C pendent 24 h, puis calcinés à 300 °C pendant 3h (avec un débit thermique de 2 °C/min). La figure 12 résume les différentes étapes de préparation de Bent-H-Fer.

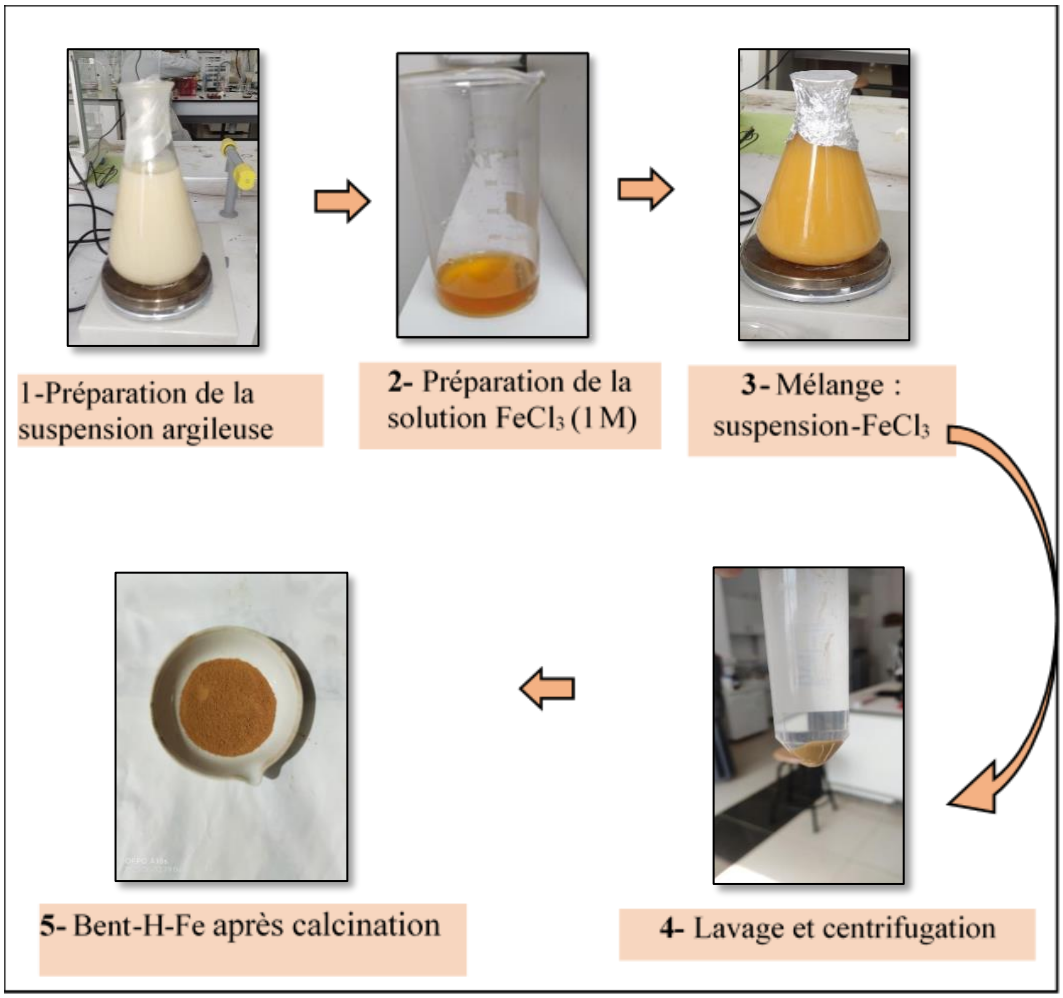


Figure 12 : Différentes étapes de préparation de composite « Bent-H+Fe »

2. Composite à base de bentonite sodifiée ponté au fer :

La méthode de Co-précipitation chimique a été utilisée pour produire un composite d'argile magnétique. Cette méthode se résume comme suit **:**

- **Étape1 :**

Mélange une masse de chlorure de Fer hexa-hydraté ($FeCl_3.6H_2O$) avec de l'eau distillée sous agitation rapide, pour préparer une solution 0.4 M dans le but d'homogénéiser la solution a piliers à la température ambiante. Laisser vieillir cette dernière durant 1 nuit. La préparation et le stockage doivent être à l'abri de la lumière et en environnement exempte d'oxygène (air).

- **Étape 2 :**

Une solution de NaOH ayant un volume de 50ml et une concentration 0,8M a été préparée.

- **Étape 3 :**

Une solution modificatrice a été préparée en ajoutant goutte à goutte une solution de FeCl3 0,4 M (50 ml), préalablement préparée à une solution de NaOH 0,8 M (50 ml). Un vieillissement à l'obscurité doit être appliqué pendant huit jours (sous agitation à l'abri de la lumière) pour former des polycations de fer. Une fois le vieillissement terminé, l'intercalation des polycations de Fe dans la couche intermédiaire de bentonite se fait en ajoutant progressivement la solution modificatrice à une suspension aqueuse colloïdale de Bent-Na (préalablement agitée pendant 4h et en agitant vigoureusement à température ambiante pendant 8 heures (une nuit).

-Étape 4 :

Les solides ont été séparés immédiatement après agitation par centrifugation et lavés plusieurs fois avec de l'eau désionisée par centrifugation. Les solides obtenus ont été séchés à 105 °C pendant 24 h, suivi d'un broyage et d'un tamisage pour produire dont la taille des particules soit comprise entre 105µm et 300µm. Puis calcinés à 300 °C pendant 3h.

-La figure 13 résume les principales étapes de préparation de la bentonite sodifiée ponté au fer :

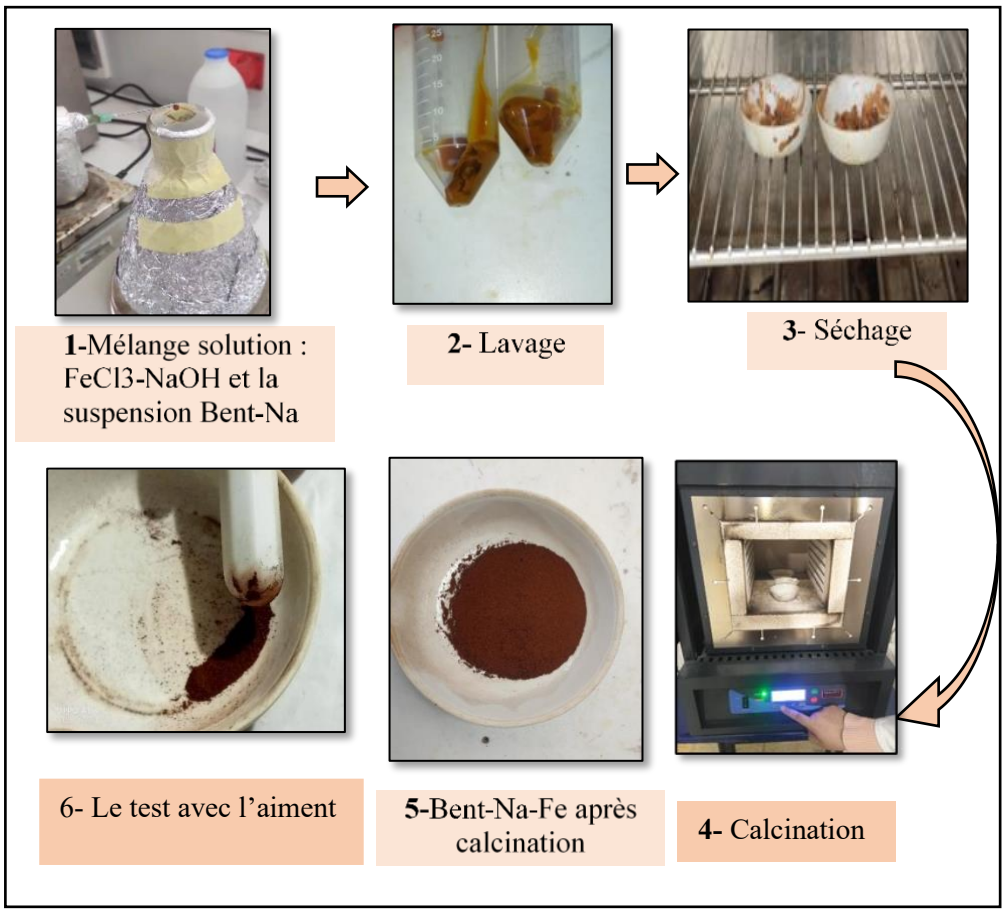


Figure 13 : Les Différentes étapes après la Co-précipitation chimique de la bentonite-Na à oxyde de fer.

3. Nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4) :

-La méthode de co-précipitation a été appliquée afin de synthétiser les nanoparticules de Fe_3O_4.

- Les différentes étapes réalisées à cette fin se résument en**, (Figure 14) :**

1. Préparation de deux solutions de 25ml de sulfate de fer heptahydraté ($FeSO_4.7H_2O$, 1M) et de chlorure de fer hexahydraté ($FeCl_3.6H_2O$, 0.5 M).

- Les deux solutions sont mises séparément sous agitation uniforme jusqu'à la dissolution complète des sels ferreux et ferriques, puis mélangées jusqu'à homogénéisation.

- Préparation d'une solution de 100 ml composé de 4g d'hydroxyde de sodium (NaOH) et 1g de nitrate de sodium ($NaNO_3$) dans d'eau distillée. Ce mélange est mis dans une seringue.

- Addition de la solution basique goutte à goutte à la solution des ions de fer, tout en maintenant l'agitation. C'est l'étape de coprécipitation.

- A ce moment, la solution commence à noircir, ce qui signifie la formation des magnétites : Fe_3O_4.

- Séparation des nanoparticules de la magnétite du reste du mélange par centrifugation une à une vitesse de 6000 tr/min pendant 15 min.

- Lavage de ces nanoparticules de magnétite à l'aide de l'eau distillée et de l'éthanol afin d'enlever les traces de la base.

-Séchage des nanoparticules à l'étuve à 30°C pendant 48 heures.

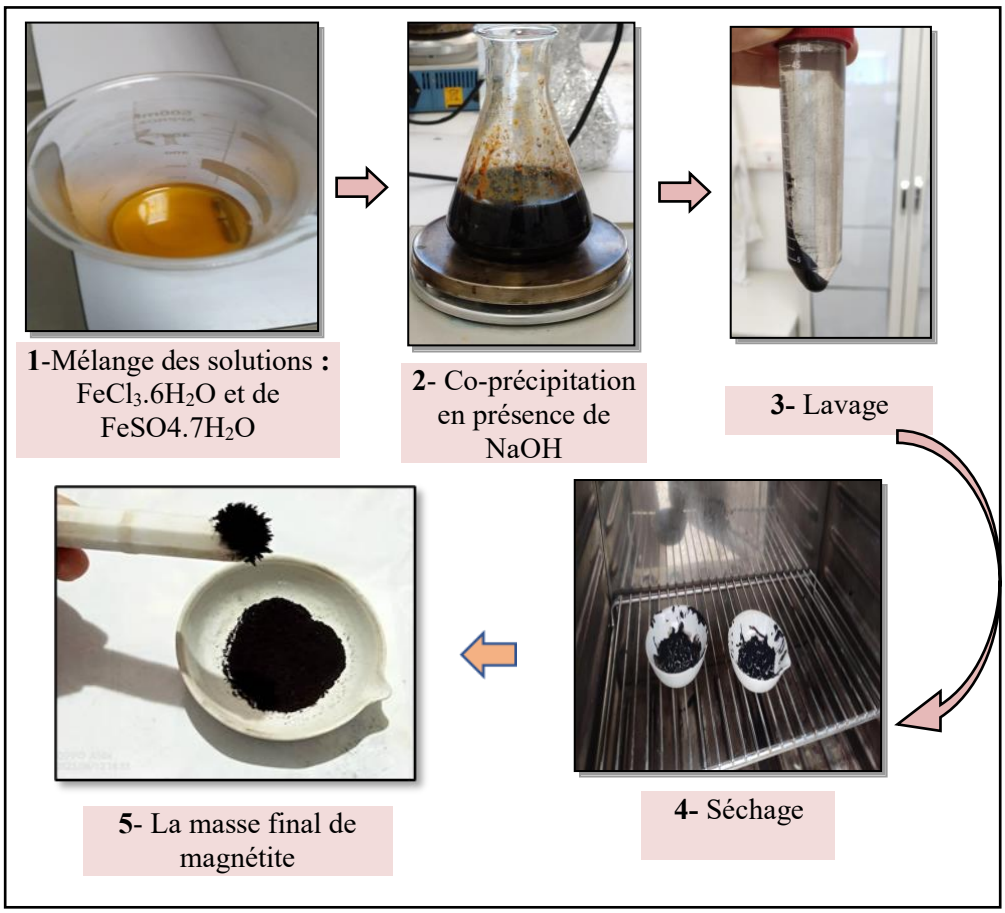


Figure 14 : Principales étapes de préparation de la magnétite.

4. Composite à base de bentonite sodifiée-Fe_3O_4 :

- Les étapes décrivant la préparation du nanocomposite à base de bentonite-sodifié-magnétite, **(Figure 15)** :

- Préparation d'une solution ayant un volume de 400 ml constituée de $FeCl_3$ (28 mmol) et $FeSO_4$ (14 mmol).

- Addition d'une masse de 3,3 g de bentonite Na tout en agitant à une vitesse de 200 tr/min.

- Chauffage du mélange à une température d'environ 70 °C pendant 15 min, en suite on n'ajoute goutte à goutte une solution de NaOH ayant un volume de 100 ml, et à une concentration de 5 mol/L pour précipiter les oxydes de fer.
- Lavage des matières solides obtenues avec l'eau distillée et on les sèche dans un four à 100° C pendant 2 h. A la fin de la préparation, un simple test avec un aimant a été réalisé montrant que toute la matière est complètement attirée par l'aimant.

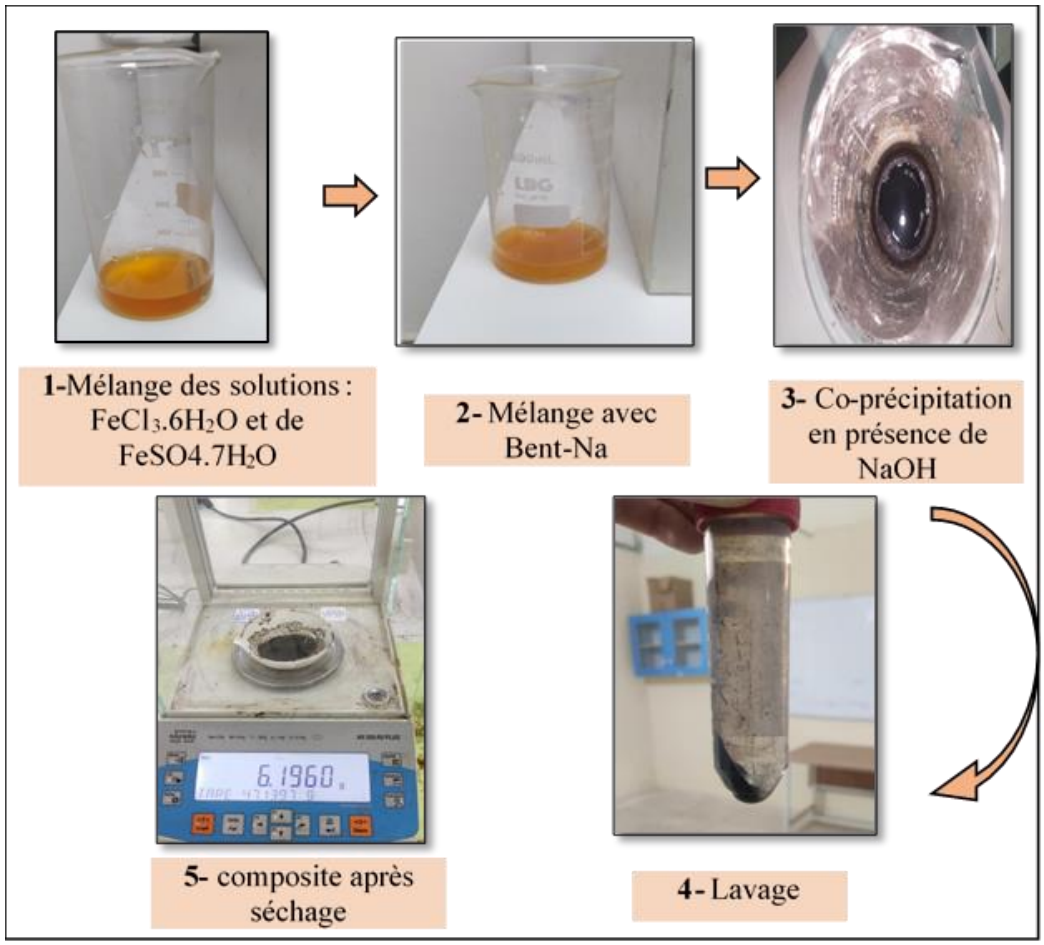


Figure 15 : Principales étapes de préparation du composite bentonite-Na-magnétite.

5. Composite à base de chitosane-bentonite Na-Fe_3O_4 :

La technique de co-précipitation chimique a également été utilisée pour produire des composites magnétiques à base dexhitosane-bentonite-Fe_3O_4. Pour ce faire nous avons procédé comme suit **(Figure 16) :**

-<u>Étape 1</u> :

Préparation de la solution de chitosane à (2% m/v) où 2 g ont d'abord été ajoutés à 100 ml d'une solution d'acide acétique 1M et agité pendant 2 heures jusqu'à ce que le chitosane soit complètement dissous.

-<u>Étape 2</u> :

Préparation d'une solution aqueuse ayant un volume de 20ml, contenant le $FeCl_3.6H_2O$ et $FeSO_4.7H_2O$, et une masse de bentonite Na. Ce mélange a été porté sous agitation à une vitesse de 200 tr/min et chauffée à 70 °C pendant 15 min.

-<u>Étape 3</u> :

Addition goutte à goutte du mélange préparé en étape 2 à l'aide d'une seringue, à la solution su chitosane préparé en étape 1 et porté sous agitation et chauffage à 65 °C pendant 20 minutes pour permettre à l'argile et aux ions de fer de se dissoudre complètement.

-<u>Étape 4</u> :

Addition goutte à goutte de 50 ml de solution d'hydroxyde de sodium à la solution obtenue en étape 3.

-<u>Étape 5</u> :

Le précipité noir produit contenant du chitosane, de la bentonite et des nanoparticules de fer magnétiques est séparé et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée pour être complètement neutralisé (pH 6-7).

-<u>Étape 6</u> :

Le composite fabriqué est séché au four à 70 °C pendant 24 heures.

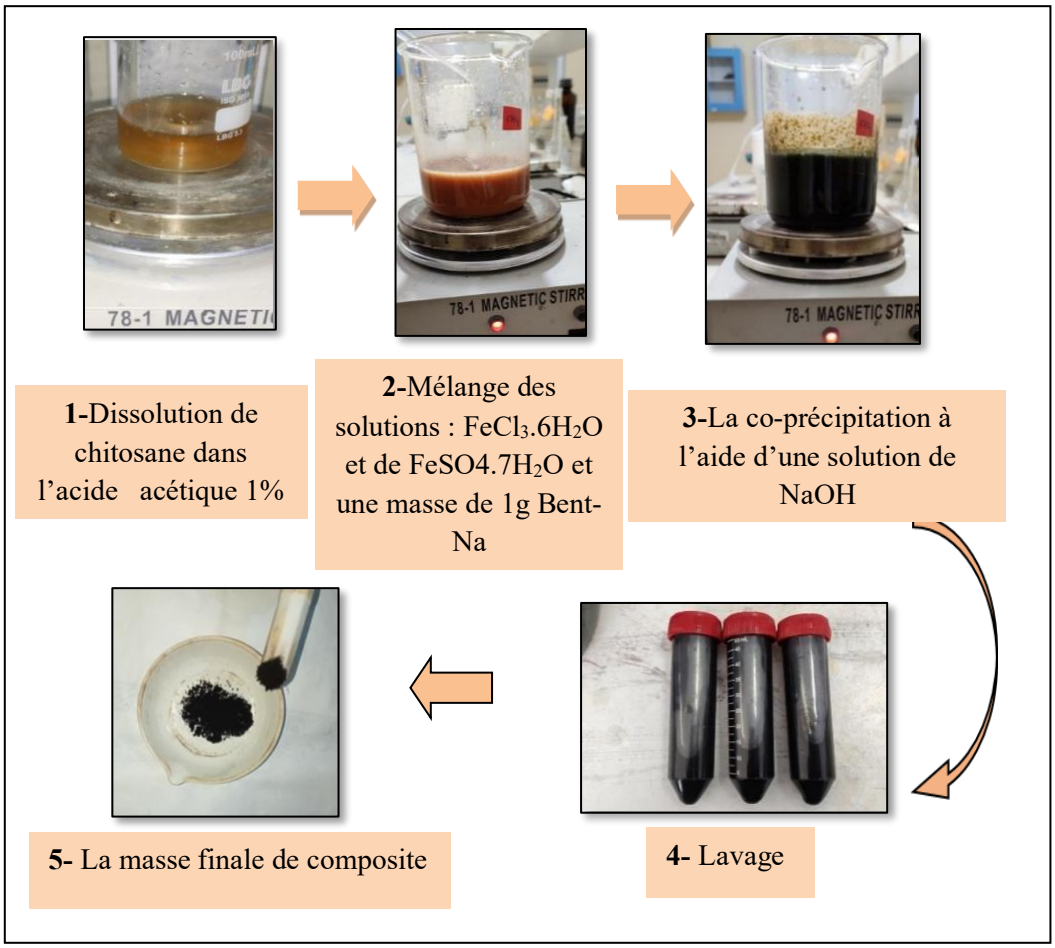


Figure 16 : Principales étapes de préparation du composite chitosane-bentonite Na-magnétite.

I.5. Caractérisation des différents matériaux préparés :

A. Détermination du pH à charge zéro :

- **Principe :**

Par définition, le pH_{pzc} correspond au pH de la solution pour lequel la charge de surface nette du solide immergé dans cette dernière est nulle. [48]

- **Mode opératoire :**

Cette détermination a concerné la bentonite acidifiée et le composite à base de bentonite Na-Fe_3O_4. Le mode opératoire a passé par les étapes suivantes :

- Préparation d`une série de cinq solutions de NaCl (0.01 M) ayant un volume de 25 ml.

- Ajustement de pH des solutions de NaCl aux pH : 2, 4, 7, 9 et 11 à l`aide d`une solution de NaOH et de HCl 0.1N.
- Introduction d'une masse de 50 mg de matériau préparé, sous agitation magnétique.
- Mesure des pH (notés pH_f) Après 48 heures d`agitation.
- Représentation graphique : $\Delta pH = pH_i - pH_f = f(pH_i)$

Le pH qui correspond au point d`intersection du graphique et celle de la bissectrice correspond au pH pzc.

B. Détermination des rendements des synthèses chimiques :

Le rendement **R (%)** de chaque préparation chimique a été calculé après séchage et/ou calcination en appliquant la formule suivante **:**

$$R\ (\%) = \frac{Masse\ du\ composite\ séché}{Masse\ des\ réactifs}\ .100 \qquad \textbf{(3)}$$

C. Utilisation des matériaux composites, catalyseurs dans l'adsorption et les réactions de photo-Fenton :

C.1. Adsorption :

Cette partie a été réalisée en utilisant la planification d'expérience réaliser avec la Bent-H-Fe. Le protocole expérimental se résume comme suit :

Étape 1 : préparation de la solution de principe actif à partir de la solution stock (1 g/L) ayant un volume de 50 ml et à une concentration déterminée (tableau 5), en ajustant le pH à l'aide d'une solution de NaOH (1M) ou HCl (1M).

Étape 2 : Addition d'une masse de bentonite Na-Fe et laisser le mélange sous agitation à 350 tr/min à température ambiante pendant le temps déterminé**.**

Étape 3 : Prélèvements de 5 ml aux intervalles de temps : 5 min, 15, 30 et 60, et 120 min, centrifuger, à 6000 tr/min pendant 10 min puis filtrer à l'aide des filtres seringues ensuite lire la DO à λmax du principe actif.

Étape 4 : Détermination du rendement et d'efficacité d'adsorption, en utilisant les relations suivantes :

$$Qt = \frac{(C0-Ct)V}{m} \quad \textbf{(4)}$$

$$Qe = \frac{(C0-Ce)V}{m} \quad \textbf{(5)}$$

$$Rdt\ (\%) = \frac{C0-Ce}{C0} \times 100 \quad \textbf{(6)}$$

Avec :

C_0: Concentration initiale de principe actif (mg/L)

C_t : Concentration du principe actif au temps (t), (mg/L)

Q_t: Efficacité d`adsorption au temps (t), (mg/g)

C_e : Concentrations du principe actif à l`équilibre, (mg/L)

Q_e: Efficacité d`adsorption à l`équilibre, (mg/g)

V : volume du mélange réactionnel, (L)

m : Masse de l`adsorbant, (g).

Tableau 5 : Essais de plan d'expérience réalisés pour l'adsorption du principe actif sur la bentonite H-Fe.

Essai N°	pH	Concentration du principe actif (mg/L)	Masse adsorbant (mg)
1	3	200	61,5
2	10	110	33
3	3	20	61,5
4	3	110	90
5	6,5	20	33
6	10	200	61,5
7	6,5	200	33
8	6,5	20	90
9	6,5	110	61,5
10	6,5	110	61,5
11	10	20	61,5
12	6,5	200	90
13	10	110	90
14	6,5	110	61,5
15	3	110	33

C.2. Photo-Fenton :

Cette procédure a été réalisée sur le catalyseur à base de bentonite Na-Fe_3O_4, dont le protocole expérimental est décrit comme suit :

C.2.1. Détermination du temps d'équilibre :

- Préparation d'une solution de 25 mg/L de principe actif ayant un volume de 50 ml.
- Addition d'une masse de 33 mg de Bentonite Na-Fe_3O_4, recouvrir et laisser sous agitation à 350 tr/min.
- Réalisation des prélèvements de 5 ml à chaque temps.
- Centrifuger, filtrer dans les filtres seringue, puis lire à λmax.

En fin on trace la courbe cinétique : **Qt =f (t)**. Afin de déterminer le temps d'équilibre.

C.2.2. Réalisation des essais de photo-Fenton :

- Préparation d'une solution aqueuse de principe actif ayant un volume de 50 ml et une concentration bien déterminée.
- Addition d'une masse m (mg) de catalyseur, mettre à l'obscurité, et laisser le mélange sous agitation à température ambiante pendant le temps d'équilibre déjà identifié en **C.2.1.**
- Addition d'un volume d'eau oxygénée et éclaircir immédiatement ce mélange avec les radiations d'une lampe UV.
- Centrifugation à 6000 tr/min pendant 10, puis filtration à l'aide des filtres seringues puis lire la DO à λmax.
- Déterminer le rendement d'élimination.

Le tableau 6, détaille les différentes combinaisons réalisées pour la réalisation du procédé photo-Fenton.

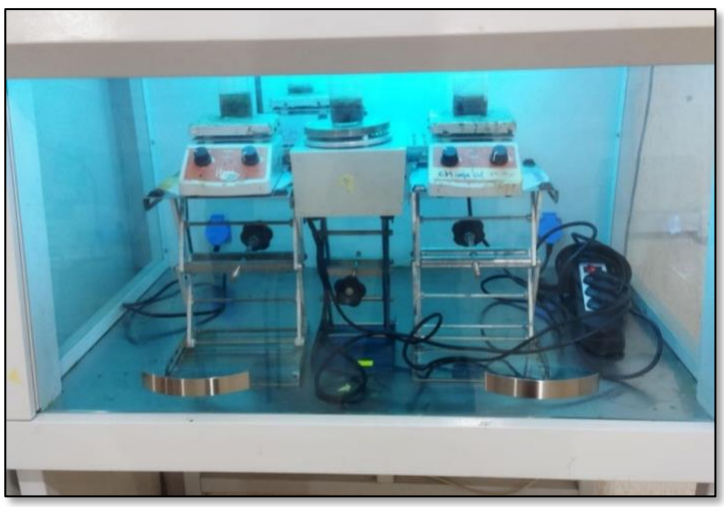


Figure 17 : Montage utilisée dans la réalisation des essais Photo-Fenton.

Tableau 6 : Essais de plan d'expérience réalisés pour la photo-Fenton du principe actif par la bentonite Na-Fe_3O_4

Essai N°	Concentration du PA (mg/L)	Volume H_2O_2 (µL)	Masse de catalyseur (mg)
1	20	0	50
2	20	133,33	250
3	20	266,66	133,33
4	20	400	66,66
5	80	0	250
6	80	133,33	133,33
7	80	266,66	66,66
8	80	400	50
9	140	0	133,33
10	140	133,33	66,66
11	140	266,66	50
12	140	400	250
13	200	0	66,66
14	200	133,33	50
15	200	266,66	250
16	200	400	133,33

C.3. Essais d'adsorption et de photo-Fenton :

Des essais d'adsorption et de photo-Fenton ont été réalisés sur les différents matériaux préparés afin de tester l'efficacité de chaqu'un d'eux vis-à-vis chaque procédé appliqué.

Dans ces essais, les surnageants et les précipités ont été caractérisés par spectrophotométrie UV-visible et par FTIR.

I.6. Techniques de caractérisation :

Notre étude ne peut être complète que si elle fait appel aux techniques d'analyse et aux moyens de caractérisation que nous avons utilisé. Dans notre travail, les techniques utilisées pour caractériser nos échantillons sont : la Spectroscopie Infrarouge a transformé de Fourier (IRTF), la spectroscopie UV-Visible et la diffractométrie des rayons X.

a. *S*pectroscopie FTIR *:*

- **Principe :**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique analytique avancée qui repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge par les molécules. Cette absorption est spécifique aux fréquences correspondant aux modes de vibration des liaisons chimiques au sein des molécules. Lorsque la fréquence du rayonnement infrarouge est proche de la fréquence de vibration d'une liaison chimique, cette dernière absorbe l'énergie, entraînant une diminution de l'intensité de la lumière transmise ou réfléchie. Les radiations infrarouges, dont les fréquences varient généralement entre 4000 et 400 cm^{-1}, sont absorbées par les molécules en raison de leurs vibrations internes. Cette absorption permet d'obtenir des informations détaillées sur les groupes fonctionnels présents dans une molécule, facilitant ainsi son identification et son analyse structurelle. La FTIR est largement utilisée pour caractériser des matériaux, identifier des substances inconnues, et analyser des échantillons dans divers états (solides, liquides, gaz). Elle offre une méthode rapide, non destructive et précise pour l'analyse chimique et structurale des échantillons. [49]

- **Mode opératoire :**

Elle consiste à broyer l'échantillon (matériaux préparés et bentonites) en une fine poudre. Puis à préparer un mélange avec du bromure de potassium (KBr) dans un rapport de 1% (masse/masse). En suite former une pastille transparente en IR. Après, on place l'échantillon préparé dans le compartiment porte échantillon du spectromètre FTIR.

Le balayage a été réalisé sur une plage spectrale de 4000 à 400 cm^{-1} et avec une résolution de 4 cm^{-1} (valeur standard) et un nombre de scans généralement entre 16 et 32 pour un bon compromis entre qualité et temps d'analyse.

Les données brutes, appelées interférogrammes, sont collectées à l'aide d'un interféromètre de Michelson. Les interférogrammes sont traités par une transformation de Fourier pour obtenir le spectre d'absorption final, définit par l'absorbance ou la transmittance. [50]

b. La spectroscopie UV-Visible :

- **Principe :**

La spectroscopie UV-visible est une technique analytique qui permet d'étudier l'absorption de la lumière par les molécules dans les domaines de l'ultraviolet (190–400 nm) et du visible

(400–800 nm). Elle repose sur le principe que les électrons de valence dans une molécule peuvent être excités à des niveaux d'énergie plus élevés lorsqu'ils absorbent des photons d'énergie appropriée.

Lorsqu'une molécule est exposée à un rayonnement électromagnétique dans la gamme UV-visible, les électrons de la couche de valence peuvent être excités d'un état fondamental vers un état excité. Cette excitation dépend de la différence d'énergie entre les niveaux électroniques de la molécule, qui est spécifique à chaque substance**.** [51]

La spectroscopie UV-visible est fréquemment utilisée pour déterminer la concentration d'une espèce chimique en solution grâce à la loi de Beer-Lambert :

$$\boldsymbol{A_\lambda = -log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon . l . C} \qquad \textbf{(7)}$$

Où :

- A_λ : est l'absorbance à une longueur d'onde λ.
- I et I_0 : sont respectivement l'intensité de la lumière incidente et transmise.
- E : est le coefficient d'extinction molaire à λ, caractéristique de la substance.
- l : est la longueur du trajet optique (épaisseur de la cuvette).
- C : est la concentration de la solution**.** [51]

➢ **Mode opératoire :**

a) Préparation de l'échantillon :

- Choisir la cuve appropriée : Utilisez une cuve en quartz pour les mesures dans le domaine UV (190–400 nm) et en verre ou en plastique pour le visible (400–800 nm).
- Préparer la solution : Dissolvez l'analyte dans un solvant transparent dans la gamme de longueurs d'onde étudiées.
- Rincer la cuve : Lavez la cuve avec le solvant et remplissez-la aux trois quarts, en évitant les bulles d'air et les empreintes digitales.

b) Réalisation du blanc :

- Mesurer le blanc : Placez la cuve contenant uniquement le solvant dans le spectrophotomètre pour établir une référence.

- Aligner correctement la cuve : Assurez-vous que la face lisse de la cuve est orientée dans le faisceau lumineux.

c) Mesure de l'absorbance :

- Sélectionner la longueur d'onde : Réglez le spectrophotomètre sur la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption (λ max) de l'analyte.
- Analyser l'échantillon : Placez la cuve contenant la solution à analyser et mesurez l'absorbance.

d) Interprétation des résultats :

- Tracer le spectre : Représentez l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour obtenir le spectre d'absorption.
- Appliquer la loi de Beer-Lambert**.** [52]

c. Diffractométrie des rayons X :

La diffraction des rayons X est une technique utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (minéraux, argiles…) du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques. Le principe de cette méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) orientée favorablement sous un angle par rapport au faisceau incident [53]**,** ce qui se traduit dans le diffractogramme, représentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction, par l'observation de raies à partir des quelles peuvent être déterminées les distances réticulaires dhkl, caractéristiques d'un composé cristallin donné, à l'aide de la loi de Bragg:

$$2d_{hkl}\,sin\,\theta = n\,.\,\lambda \qquad (8)$$

Avec :

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

$\mathbf{d_{hkl}}$ **:** Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l (A ou nm).

θ : angle de diffraction.

n : Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction. [54]

Résultats et discussions

I. Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons discuter des principaux résultats obtenus dans le cadre de cette étude, Après avoir présenté une synthèse de ces résultats, nous les interpréterons à la lumière de la littérature existante et discuterons de leurs implications théoriques et pratiques. Nous aborderons également les limites de notre recherche et proposerons des pistes pour des futures études dans ce domaine.

II. Caractérisation des différents matériaux préparés :

A. Détermination du pH à charge zéro (pH_{pzc}) :

D'après les résultats indiqués sur les figures 18 et 19, la valeur du pH_{pzc} de la bentonite acidifiée est de 6,2 et de la bentonite sodifiée pontée au fer est de 7,8 dans ce cas, pour des pH supérieurs à cette valeur de pH_{pzc}, la surface des matériaux préparés est chargée négativement, alors que pour des pH inférieurs la surface est chargée positivement.

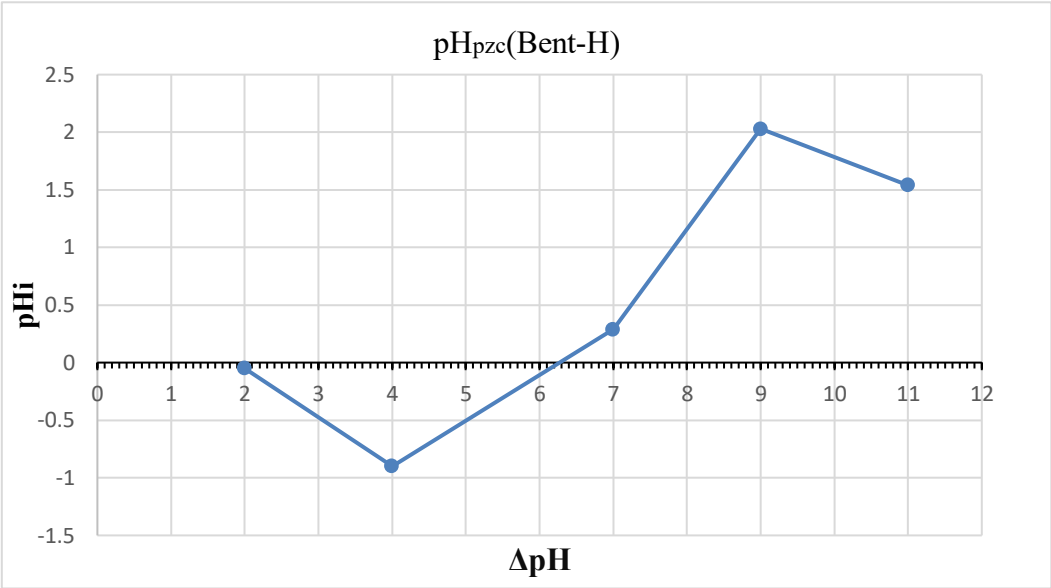


Figure 18 : Détermination de pH_{pzc} de la bentonite acidifiée**.**

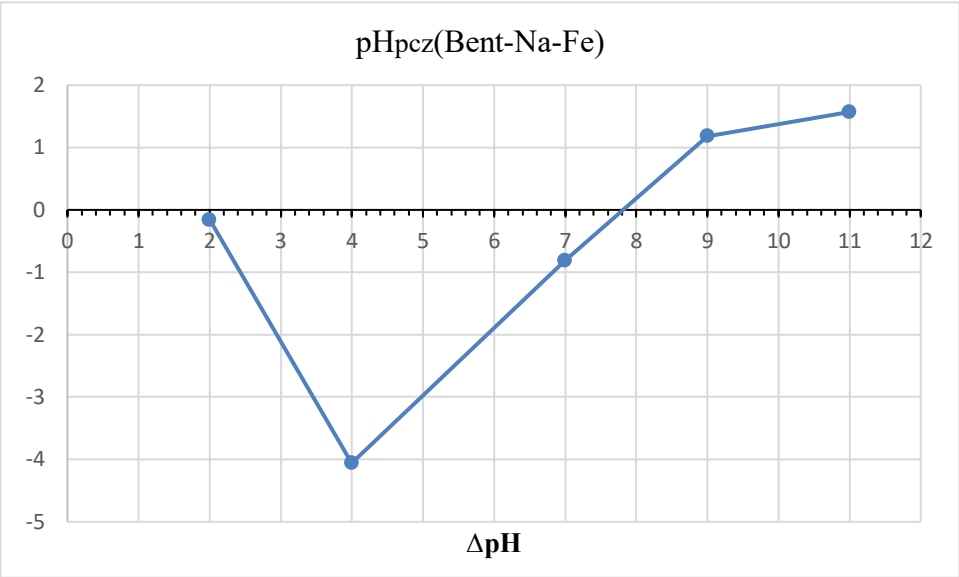


Figure 19 : Détermination de pH_{pzc} de la bentonite sodifiée pontée au fer.

B. Détermination des rendements des synthèses chimiques :

1) Préparation du chitosane :

L'obtention du chitosane a été réalisée en trois étapes, à savoir : la déminéralisation, la Déprotéinisation et la désacétylation.

Tableau 7 : Les rendements des trois étapes de préparation du chitosane.

Étape	$m_{initiale}$(g)	$V_{HCl\,/\,NaOH}$ (ml)	m_{finale} (g)	Rendement (%)
Déminéralisation	144	357,91	49,19	65,84
Déprotéinisation	49,19	983,8	28,29	42,48
Désacétylation	28,29	26,94	12,14	57,08

D'après le tableau 7, la déminéralisation a entraîné une perte considérable de la masse des poudres traitées. Cette perte est probablement due à l'élimination des minéraux présents dans le squelette des crevettes, estimés en moyenne à 65,84 %. Elle peut également être attribuée aux lavages répétés destinés à neutraliser l'acide utilisé lors de cette étape.

La déprotéinisation a, elle aussi, engendré une diminution importante de la masse des poudres, vraisemblablement en raison de l'élimination des protéines contenues dans le squelette

déminéralisé des crevettes, dont la teneur moyenne est estimée à 42,48 %. L'écart observé dans les pertes de masse de l'échantillon M1 pourrait être expliqué par les lavages alcalins répétés effectués pour neutraliser la base utilisée.

Enfin, la désacétylation a provoqué une réduction de la masse de la chitine, probablement en lien avec la perte des groupements acétyles, dont la teneur moyenne dans la chitine est estimée à 57,08 %. Les écarts enregistrés dans les pertes de masse des échantillons peuvent également résulter des lavages répétés effectués pour neutraliser le chitosane formé.

- A l'issu des étapes de préparation du chitosane des carapaces de crevettes, le rendement de cette préparation était de 91,56 %, (tableau 8).

Tableau 8 : Rendement d'extraction du chitosane.

M_0 (g)	**M_f (g)**	**Rendement %**
144	12,14	91,56

2) Activation de la bentonite :

Cette partie a consisté de préparer de la bentonite activée chimiquement à l'aide de l'acide chlorhydrique. Le rendement de cette activation a atteint 64,37% après séchage**,** et 63,82% après calcination. **(**Tableau 9).

L'activation acide de la bentonite brute a causé une perte de la masse de la bentonite brute, ceci est dû à l'élimination des impuretés dont contient la bentonite brute (comme le quartz) et à la dissolution des carbonates les oxydes et les hydroxydes qui relient les cristaux argileux entre eux.

Tableau 9 : Rendement d'activation acide de la bentonite brute.

$m_{initiale}$ (g)	**$m_{après\ séchage}$ (g)**	**$m_{après\ calcination}$ (g)**	R(%) après séchage	R(%) après calcination
40	25,75	25,53	64,37	63,82

3) Les différents matériaux préparées :

Tableau 10 : Le rendement de préparation des différents catalyseurs et composites.

Matériau préparée	m initiale (g)	m après séchage (g)	m après calcination (g)	R(%) après séchage	R(%) après calcination
Catalyseur Bent-H-Fe	14,81	2,98	2,89	20,12	19,51
Composite Bent-Na-Fe	9	1,24	1,19	13,77	13,22
Composite Bent-Na-Fe_3O_4	35	6,19	-------	17,68	-------
Nanoparticules de Fe_3O_4	12,52	1,66	-------	13,52	-------
Composite chitosane-Bent-Na-Fe_3O_4	13,61	3,2	-------	23,51	-------

La préparation des trois premiers composites — Bent-Na-Fe, Bent-H-Fe et Bent-Na-Fe_3O_4 a conduit à un rendement final relativement faible, ce qui est couramment observé lors de la synthèse de catalyseurs à base d'argile modifiée. Ce rendement limité peut être attribué à plusieurs facteurs, notamment :

- Des pertes importantes lors des étapes de lavage, où une partie du fer ou d'autres constituants actifs peut être éliminée si le lavage post-modification est trop prolongé ou intensif ;
- La nature des traitements appliqués, tels que le greffage métallique, le séchage, la calcination et les lavages successifs, pouvant entraîner la perte d'eau adsorbée ou intercalée dans la structure des composites.

L'analyse des résultats indique que les composites Bent-H-Fe et Bent-Na-Fe présentent un faible écart entre les rendements mesurés après séchage et après calcination, ce qui suggère une bonne stabilité thermique des matériaux obtenus. Malgré un rendement global modeste, ces résultats confirment la réussite des étapes de synthèse et la formation de catalyseurs potentiellement efficaces pour des applications en adsorption ou en catalyse hétérogène.

Par ailleurs, les données relatives aux nanoparticules de magnétite seules révèlent un taux de rétention plus faible. Cette perte peut être due à la présence de substances volatiles, de solvants ou d'agents stabilisants utilisés lors de la synthèse, qui sont éliminés au cours du séchage. De plus, l'opération répétée de lavage, visant à éliminer les ions chlorure (Cl^-), pourrait également contribuer à cette diminution de masse.

En revanche, le composite Bent-Na-Chitosane-Fe_3O_4 affiche un taux de rétention plus élevé comparativement aux nanoparticules de magnétite seules. Cette différence peut s'expliquer par l'effet stabilisant du chitosane, ainsi que par les interactions synergiques entre les différents composants du composite, qui favorisent une meilleure intégrité structurale après les étapes de lavage et de séchage.

C. Par FTIR :

C.1. Bentonites brute et acidifiée :

L'activation acide de la bentonite brute, est une méthode utile pour améliorer le comportement catalytique des minéraux argileux et les caractéristiques d'adsorption [20]. L'acide chlorhydrique est le plus souvent utilisé pour étudier la modification de la structure de la bentonite. Cependant, l'objectif de cette modification de la structure minérale de l'argile consiste à séparer les cations échangeables par les protons. Suivie par l'élimination de l'Aluminium, le magnésium et le Fer des feuillets octaédriques et tétraédriques, ceci dépend fortement de la concentration d'acide utilisé. Ainsi, une augmentation de la surface spécifique et du volume des pores représente des changements physiques importants pour contrôler les propriétés structurelles, a été reporté par plusieurs auteurs,[53].

Les spectres de la figure 20 (bentonite brute et activée) et les nombres d'onde correspondants aux principales bande caractéristiques du tableau 8, montrent des changements en terme d'intensité et de position, ainsi,[53] :

- La bande intense apparaissant à 1010 cm^{-1} dans les spectres de la bentonite brute et à 1033 cm^{-1}, a été attribué à vibration d'élongation du Si – O de la couche tétraédrique. Celle-ci n'a pas été affectée par le traitement acide.
- L'intensité et la forme de la bande l'absorption à 524.66 cm^{-1} liée à la vibration d'élongation des cations octaédriques (Al – O – Si) reflète une conservation, de la phase montmorillonite dans l'échantillon de bentonite. Cette bande de vibration représente la bande la plus sensible et

constitue un indicateur de l'Aluminium restant dans les feuilles octaédriques, vue que la concentration d'acide utilisé est relativement faible pour atteindre une élimination complète de l'aluminium des couches octaédrique.

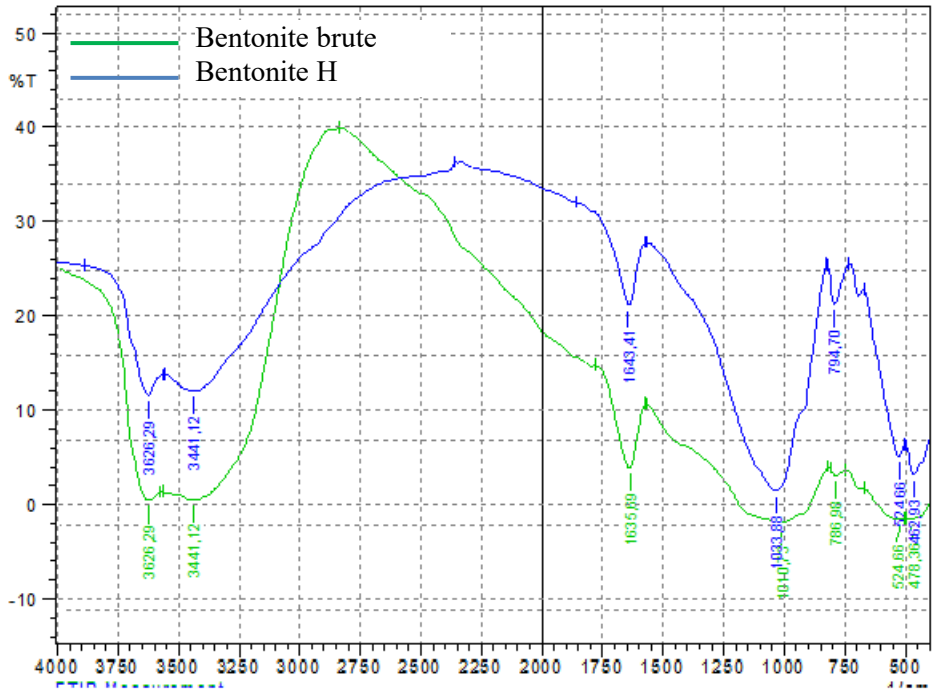


Figure 20 : Spectres FTIR de la bentonite brute et activée.

Tableau 11 : Principales bandes d'absorption de la bentonite brute et activée.

Liaison	**Bentonite brute**	**Bentonite activée**
υ(O-H) intercalaire	3626.29	3626.29
υ (H-O-H)	3441.12	3441.12
δ(O-H)	1635.69	1643.31
υ (Si-O-Si) tétrahydrique et (S-O) monosubstitué	1010.73 : large	1033.88 : large
υ(Al-Mg-OH)	786.9	794.7
δ (Si-O-R)	-----	694.4
υ (Si-O-Al) octaédrique	524.66	524.66
υ (Si-O) monosilicone	478.36	462.93

C.2 Bentonite sodifiée pontée au magnétite (Fe_3O_4) :

Sur le spectre infrarouge Figure 21, de la bentonite -Na, on remarque la présence des bandes d'absorption de la phase bentoniteuse et des impuretés provenant de la phase cristalline. L'examen de ce spectre fait apparaitre des bandes d'absorptions caractéristiques regroupées dans le tableau 11.

Les nanoparticules de Fe_3O_4 ont montré des pics d'absorption dominants associés aux vibrations Fe-O aux alentours de 794 à 563 cm-^{1} (figure 21). Le pic d'absorption Fe-O dans le spectre IR indique que la phase Fe_3O_4 a été formée dans l'échantillon synthétisé. Chaque groupe fonctionnel possède une bande d'absorption infrarouge qui présente les caractéristiques d'une liaison à un certain nombre d'ondes. La vibration de chaque liaison donne une image d'un pic distinctif qui peut être utilisé pour identifier un groupe fonctionnel de composés.

Des modifications dans les groupements fonctionnels fournissent une indication sur changements survenus pendant la formation du nanocomposite dans la matrice de la bentonite, comme le montre le spectre correspondant de la figure 21. La vibration de déformation combinée Al-O et Si-O a été observée à environ 686,4 cm^{-1}. Les bandes à 540, 794, et 918 cm^{-1} correspondent à l'élongation du Fe-O par rapport au Fe_3O_4. [53]

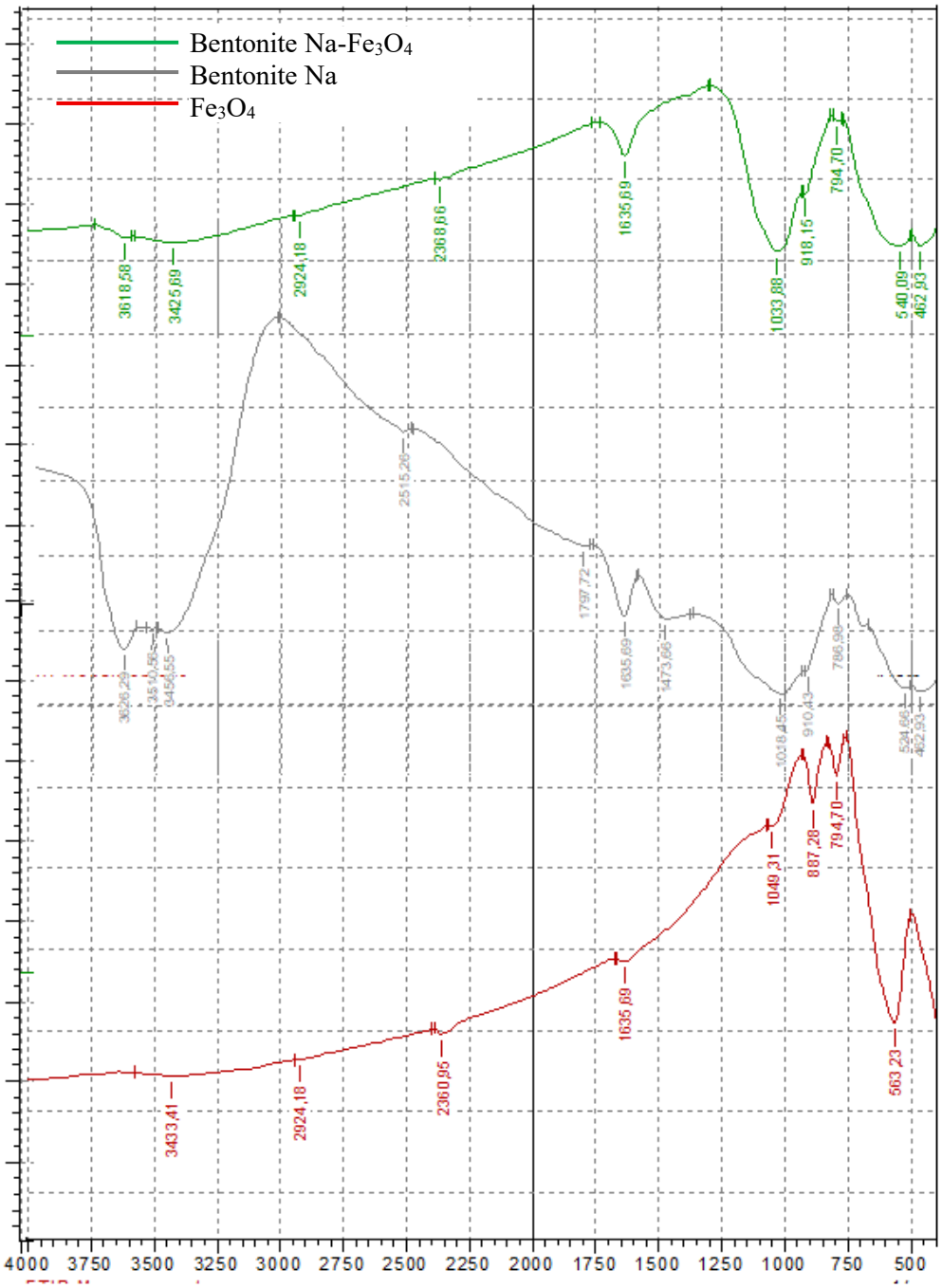


Figure 21 : Spectre FTIR de Fe_3O_4, bentonite-Na et de Bentonite-Na-Fe_3O_4.

C.3 Bentonite acidifiée pontée au fer :

Le spectre FTIR de la bentonite acidifiée pontée au fer, est présenté sur la figure 22. Le pic à 1635 cm^{-1} montre l'élongation des liaisons Si-O-Si. Le pic situé entre 3448 cm^{-1} et 3626 cm^{-1} est dû à la vibration d'élongation des molécules d'eau qui peuvent être présentes à la surface de

l'argile ou sous la forme d'Al-OH. Le spectre FTIR montre également que certains pics ont été déplacés et que de nouveaux pics sont apparus à la surface du matériau imprégné. Un nouveau pic caractéristique est apparu à 659 cm^{-1} qui correspond à l'étirement Fe-O de Fe_3O_4 indiquant la présence de Fe_3O_4 dans l'argile imprégnée [55]. Les bandes de O-H passent de 1043 à 1035 cm^{-1} en raison de l'interaction du Fe_3O_4.

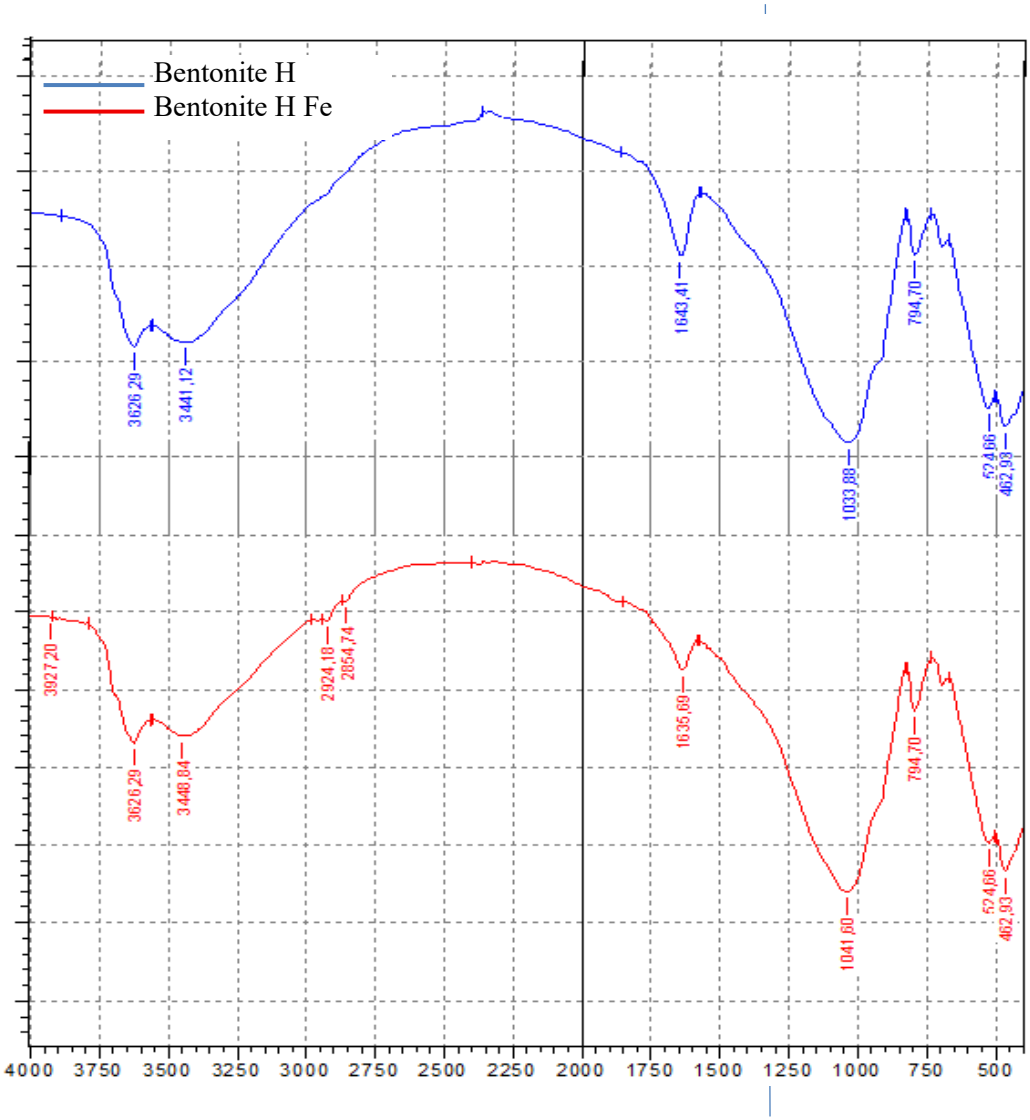


Figure 22 : Spectre FTIR de la bentonite acidiée et de la bentonite acidifiée pontée au fer

C.4 Bentonite sodifiée pontée au fer :

Les spectres de la figure 23, représente les spectres de la bentonite sodifiée et la bentonite pontée au fer.

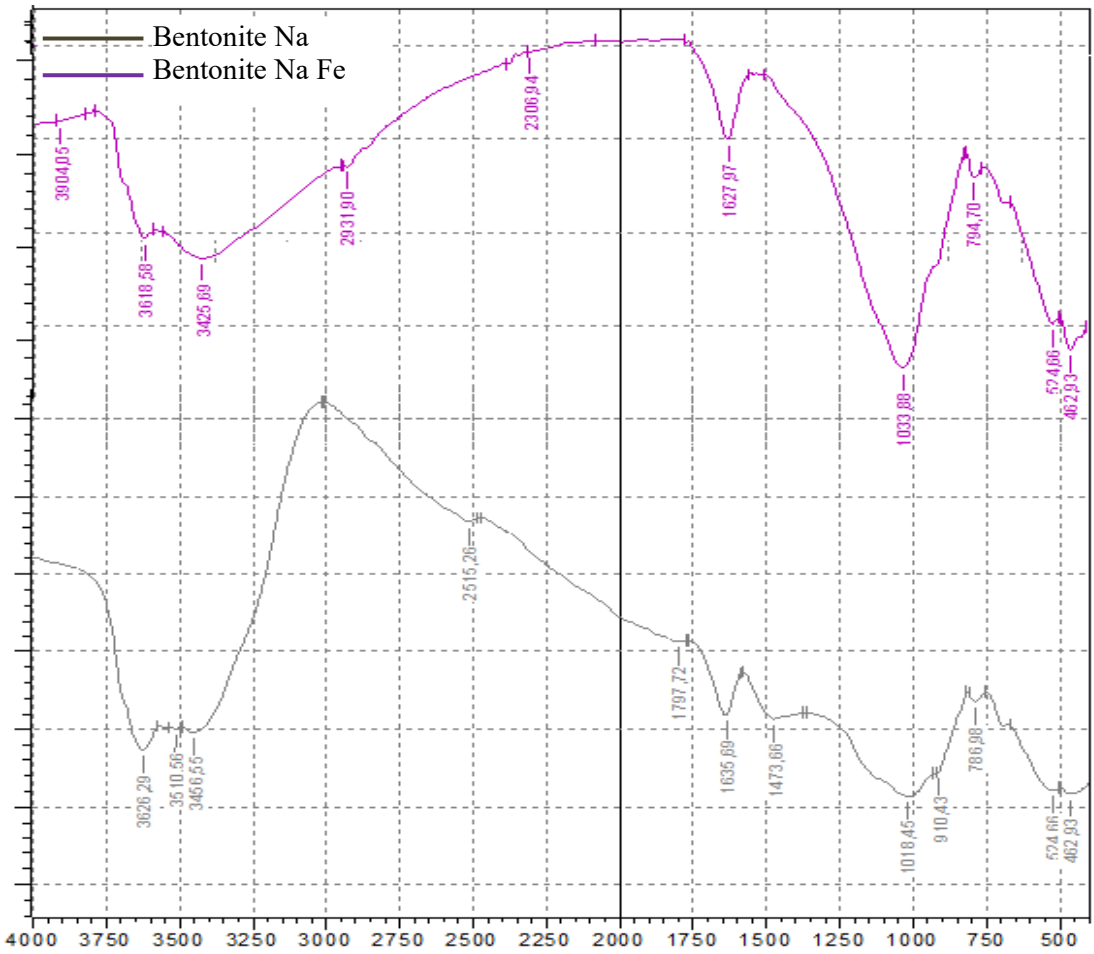


Figure 23 : Spectre FTIR de la bentonite sodifiée et de la bentonite sodifiée pontée au fer

Il est à noter que les bandes de vibration du Fe se superposent généralement aux bandes caractéristiques de la montmorillonite ; ainsi, la présence de Fe dans la bentonite n'est pas toujours résolue dans les spectres FTIR, en particulier pour les spectres [55]. Cependant, pour les deux spectres, de faibles intensités sont observées dans la bande de vibration de flexion -OH des groupes hydroxyle structurels dans les feuilles octaédriques à 3626 cm^{-1} et dans la bande de vibration de flexion Si-O des feuilles tétraédriques à 462 cm^{-1}. Ces observations peuvent refléter la diminution de la quantité de groupes hydroxyles libres dans la structure de la montmorillonite, et elles confirment l'analyse XRD selon laquelle une forte concentration de Fe a été intercalée dans les espaces intercalaires de la montmorillonite.

C.5 Composite à base de chitosane-bentonite Na-Fe_3O_4 :

Les résultats de l'analyse FTIR de la bentonite sodifiée, du chitosane, et composite à base de chitosane/bentonite/Fe_3O_4 sont présentés dans la Figure 29. Un pic d'absorption (de 3410 à 3429 cm^{-1}) dans la structure des adsorbants mentionnés est dû à la vibration du groupe -OH. Dans la

structure de la bentonite, une série de pics d'absorption faibles et forts ont été observés à 500-800 cm^{-1}, 874 cm^{-1}, 1028 cm^{-1} et 1432 cm^{-1}. Ces pics peuvent être dus à la présence de Si-O-Si, Si- O-Al, et Si-O-Mg ainsi qu'aux vibrations de déformation de Si-O. Après la formation de Chit/bent/Fe_3O_4, la gamme des pics d'absorption dans la structure de la bentonite a été modifiée. Ces changements peuvent refléter l'interaction entre les molécules de chitosane et les nanoparticules magnétiques Fe_3O_4 avec les groupes fonctionnels de la bentonite.

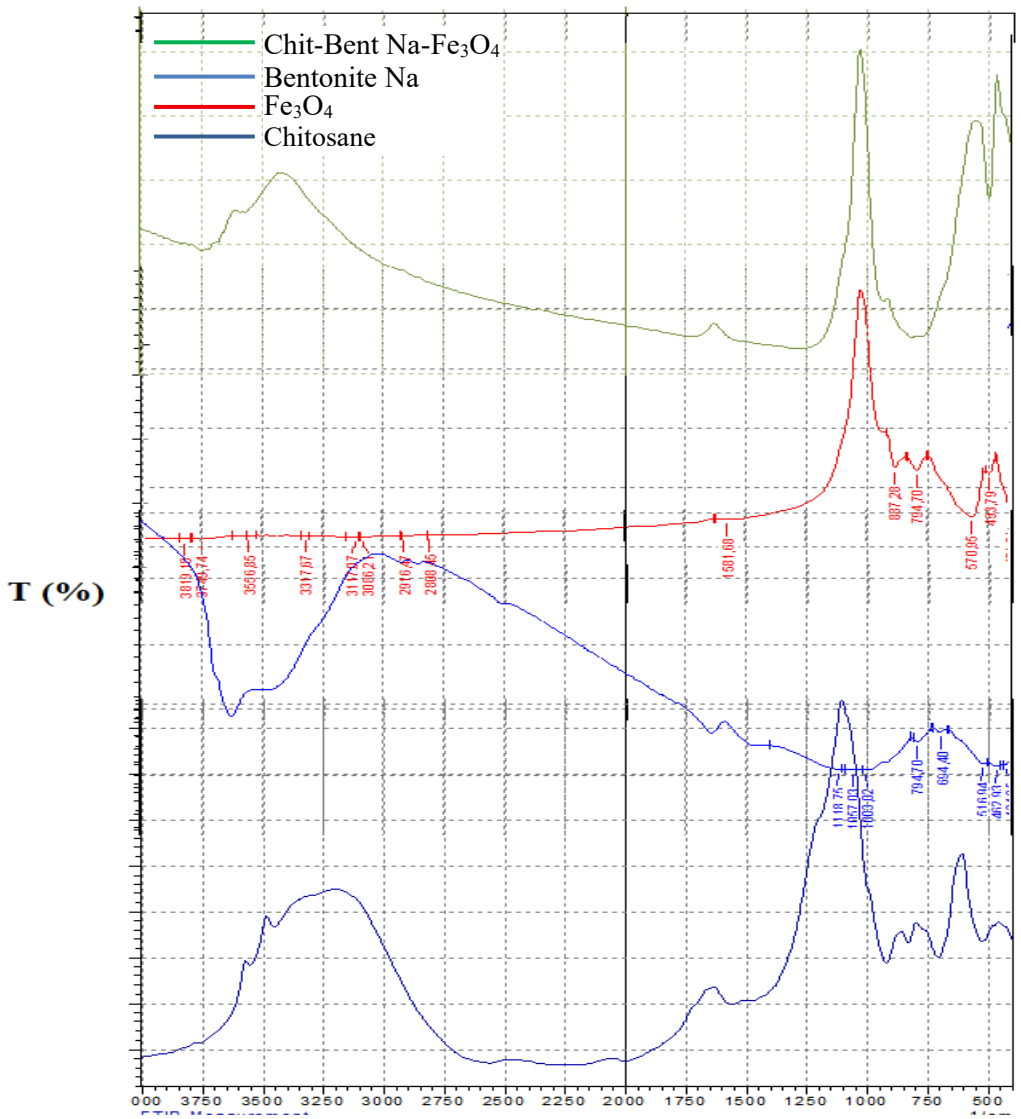


Figure 24 : Spectres FTIR du chitosane, de la bentonite sodifiée et de composite chit-bent-Fe_3O_4.

D. Par DRX :

D.1. L'analyse des différents matériaux préparées :

La figure 25 illustre les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X des matériaux à base de bentonite acidifiée et de pontée au fer. Le pic caractéristique d_{001} de la montmorillonite apparaît à 2θ égale à 5,56° correspond à un espace intercallaire de 15.876 A. La bentonite pontée au fer, montre un changement significatif dans la composition minérale de la bentonite purifiée, traduit par une diminution de l'angle (2θ), qui s'est déplacé vers l'angle 2,35° qui correspond à une distance d_{001} de 28.077 A. Cela indique que la structure ordonnée et stratifiée de l'argile survit avec un élargissement de l'espace basal (l'espace basale a augmenté de 2.6011 A), cela confirme l'intercalation du fer entre les couches de la montmorillonite.

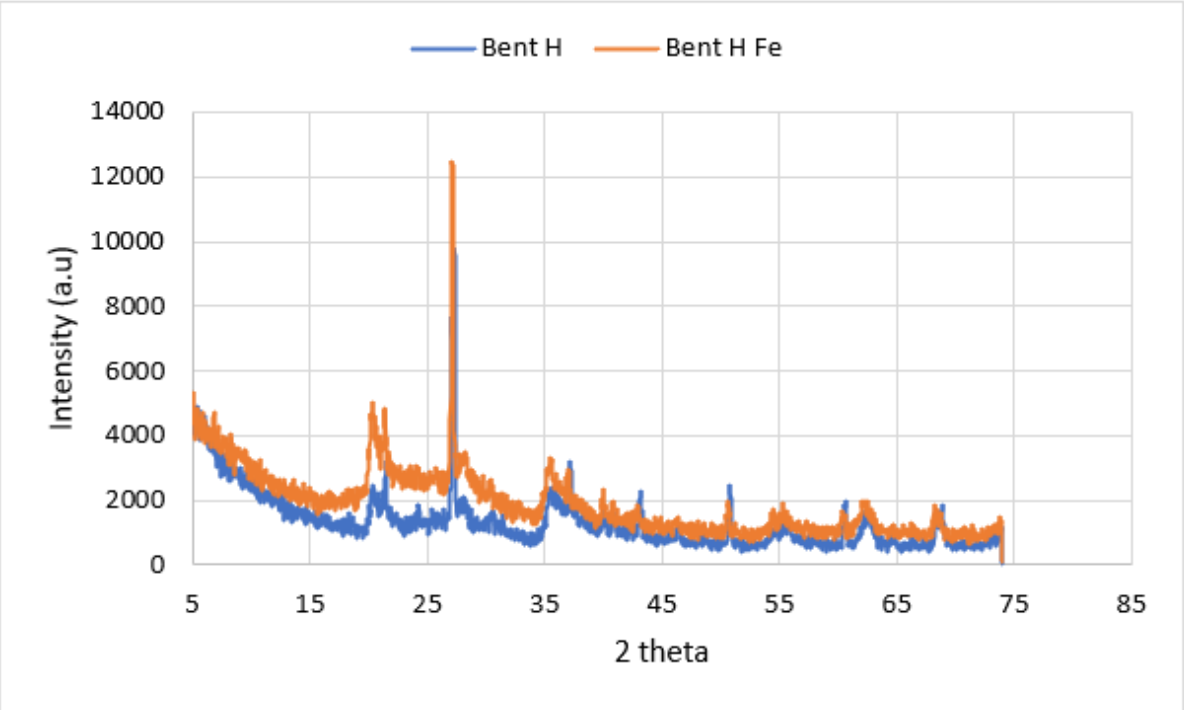


Figure 25 : Diagramme DRX de la bentonite acidifiée et pontée au fer.

Les diagrammes XRD de la bentonite sodifiée et pontée au fer sont illustrées sur la Figure 26 Les deux échantillons montrent les pics caractéristiques de la montmorillonite, notamment aux plans d001, d020/110 et d130, localisés respectivement à 2θ = 5,817°, 20,303° et 36,163°. La présence de phases non argileuses telles que le quartz et la dolomite est également confirmée par des pics situés à 2θ = 20,303°, 26,664° et 20,86°.

Après intercalation des polycations de fer, une légère translation du pic d001 vers un angle plus faible (correspondant à un espacement basal élargi à 17,33 Å contre 15,175 Å pour la bentonite

sodifiée) est observée, accompagnée d'un élargissement du pic. Cette modification en position et en forme du pic d001 indique une intercalation effective, bien qu'hétérogène, des espèces ferriques dans les intercouches. L'élargissement du pic traduit la distribution non uniforme des polycations de fer et une hétérogénéité dans les distances interfoliaires, caractéristiques d'une structure cristalline modifiée et partiellement désordonnée.

Ces changements confirment la perturbation de l'empilement régulier des feuillets d'argile, typique d'une structure pillée ou partiellement délaminée, résultant d'une intercalation incomplète ou non homogène des espèces ferriques dans la matrice argileuse [56].

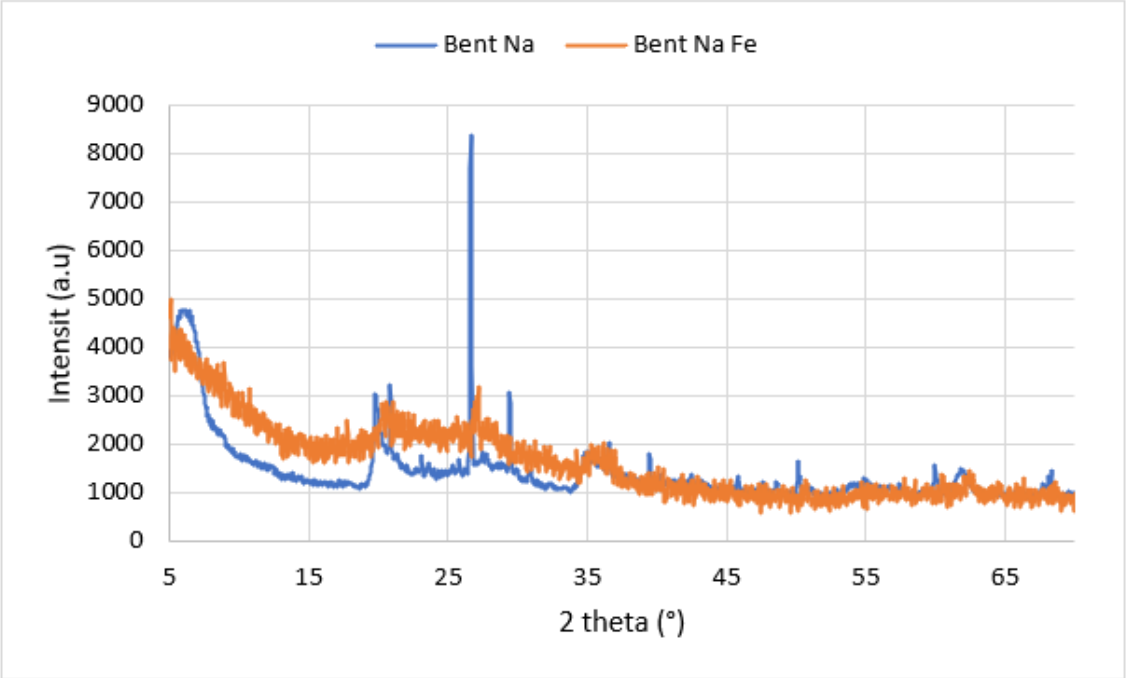


Figure 26 : Diagramme DRX de la bentonite sodifiée et pontée au fer.

Les diagrammes DRX de la magnétite, de la bentonite sodifiée et de la bentonite sodifiée pontée au Fe_3O_4 sont illustrés dans la figure 27. Les pics observés dans le diagramme XRD des nanoparticules de Fe_3O_4 pures ont des angles de diffraction de 2θ (°) de 29.094, 35,189, 57,769 et 63,541 confirment la structure cristalline de, (220), (311), (400), (442), (511) et (440), respectivement. Les résultats ont également montré que les nanoparticules magnétiques de Fe_3O_4 ont une structure cubique [21, 44]. Une série de pics a été observée dans la structure du composite après la formation d'argile/Fe_3O_4, ce qui correspond aux surfaces cristallines de

(220), (311), (400), (442), (511) et (440) [57]. Cela indique que les nanoparticules de Fe_3O_4 ont été composées efficacement dans la structure de l'adsorbant produit.

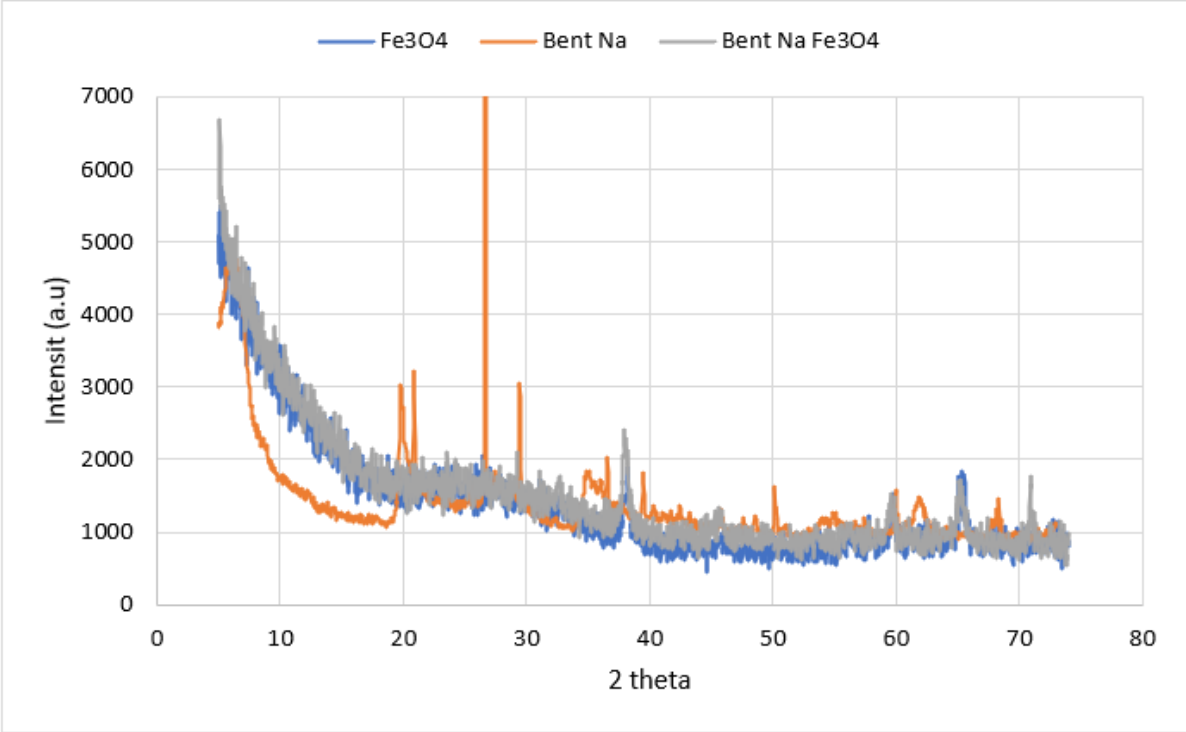


Figure 27 : Diagramme DRX de la magnétite, de la bentonite sodifiée et pontée aux magnétites.

E. Utilisation des composites dans l'adsorption et les réactions de photo-Fenton :

a. Adsorption :

Le modèle expérimental a été utilisé dans le but de mettre en évidence les conditions expérimentales optimales pour l'adsorption de l'amoxicilline en présence du composite Bent-H-Fe. Le modèle expérimental tend à estimer l'effet des principaux paramètres influents ainsi que les interactions entre les différents facteurs.

L'Expert-Design est un logiciel utilisé pour analyser les effets des paramètres indépendants et de leurs interactions sur l'efficacité d'adsorption. L'analyse de la variance (Tableau 12), montre que le modèle proposé est significatif avec une valeur de P inférieure à 0.0001. Il convient de noter que les valeurs « Prob > F » inférieures à 0,05 indiquent que les termes du modèle sont significatifs. Dans ce cas, les facteurs principaux, c'est-à-dire A (pH), B (C d'amoxicilline) et C

(masse d'adsorbant), ainsi que les interactions AC, BC, et B^2, sont des termes significatifs du modèle.

Le modèle proposé a un coefficient de détermination suffisamment élevé (R^2 = 0,9869). Cela signifie que plus de 98% de la variabilité des réponses peut être expliquée par ce modèle. De plus, le R^2 prédit de 0,8682 correspond raisonnablement à un R^2 ajusté de 0,9738, ce qui suggère une bonne prédictibilité du modèle. Une précision adéquate mesure le rapport signal-bruit. Un rapport supérieur à 4 est souhaitable. Le signal est considéré comme adéquat pour une valeur du rapport égale à 28.65. Ces résultats impliquent que le modèle établi dans cette étude est acceptable et valide. L'analyse des données a permis d'obtenir une expression semi-empirique en termes de valeurs codées des facteurs (Equation 9) :

$$\sqrt{qe} = 8.82859 + 0.239062 * A + 4.35857 * B + -1.61902 * C - 0.808911 * AC - 1.03097 * BC - 0.691215 * B^2 + 0.76169 * C^2 \quad \textbf{(9)}$$

Tableau 12 : Analyse de la variance (ANOVA)

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	Conclusion
Model	184.50	7	26.36	75.44	< 0.0001	Significant
A-pH	0.4572	1	0.4572	1.31	0.2903	No.significant
B-C_PA	151.98	1	151.98	434.96	< 0.0001	Significant
C-mass	20.97	1	20.97	60.02	0.0001	Significant
AC	2.62	1	2.62	7.49	0.0290	Significant
BC	4.25	1	4.25	12.17	0.0102	Significant
B²	1.77	1	1.77	5.08	0.0589	Significant
C²	2.15	1	2.15	6.17	0.0420	Significant
Résiduel	2.45	7	0.3494	-----	-----	-----
Lack of Fit	2.44	5	0.4887	424.27	0.0024	Significant
Pure Error	0.0023	2	0.0012	-----	-----	-----
Cor Total	186.95	14	-----	-----	-----	-----

Ce modèle explique parfaitement la plage expérimentale étudiée, comme le montre la comparaison de la représentation graphique des valeurs réelles par rapport aux valeurs prédites, comme le montre la Figure 28.

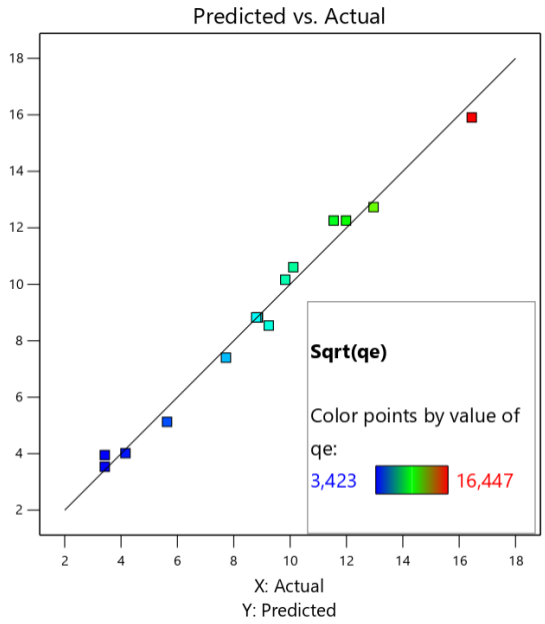


Figure 28 : Représentation graphique des valeurs réelles de qe par rapport aux valeurs prédites.

Selon l'équation 9, la concentration d'amoxicilline a un effet significatif sur son adsorption sur la Bent-Fe, cet effet est négatif (4.3585). Cela signifie que l'efficacité de d'adsorption d'amoxicilline est directement affectée par la concentration initiale en amoxicilline. Cette tendance suggère que la bentonite-H-Fe dispose initialement de nombreux sites actifs disponibles pour l'adsorption des molécules d'amoxicilline. Cependant, à mesure que la concentration augmente, ces sites commencent à se saturer, ce qui se traduit par une augmentation continue de la qe. De même, la valeur du pH a un effet significatif sur l'efficacité d'adsorption, son effet est positif (+ 0.239), mais cet effet n'est pas aussi important du fait que la valeur de probabilité p est > 0.05. Cependant, la masse d'adsorbant a un effet significatif sur l'adsorption cet effet est négatif (-1.61902). Cela signifie que l'efficacité d'adsorption de l'amoxicilline est inversement affectée par la masse de la Bent-H-Fe. Cette diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la dose d'adsorbant peut être attribuée à l'agrégation ou au chevauchement des sites d'adsorption, ce qui réduit la surface effective en bloquant les sites actifs [58]. En fait, l'interaction la plus importante à mentionner est celle qui Se produit entre la concentration de C et la masse de l'adsorbant, elle est négative (- 4,72). La deuxième interaction la plus importante est celle entre le pH et la masse d'adsorbant ; elle est aussi négative (-0.8089).

L'optimisation du modèle établi permet de maximiser la qe, les résultats, sont présentés sur le tableau 13. Une quantité adsorbée maximale ayant une valeur de 272.381 mg/g a été atteinte pour un pH de 8.893, une concentration d'amoxicilline de 199.81 mg/L et une masse d'adsorbant de 33.741 mg, cela a conduit à un rendement de 76.382 %.

Tableau 13 : Résultats d'optimisation de la quantité adsorbée d'amoxicilline sur la bentonite-H-Fe.

b. Essais de photo-Fenton :

Les résultats obtenus ont conduit à un modèle linéaire non-significatif (Tableau 19),

Nombre	pH	C_{PA}	Masse	Qe	Rdt	Désirabilité
1	8,893	199,810	33,741	272,381	76,382	1,000

Cependant :

- La valeur F du modèle de 1.24 implique que le modèle n'est pas significatif par rapport au bruit. Il y a 33,87 % de chances qu'une valeur F aussi élevée soit due au bruit.

- Les valeurs P inférieures à 0,0500 indiquent que les termes du modèle sont significatifs. Dans ce cas, il n'y a pas de termes significatifs dans le modèle. Les valeurs supérieures à 0,1000 indiquent que les termes du modèle ne sont pas significatifs. S'il existe de nombreux termes de modèle non significatifs (sans compter ceux qui sont nécessaires pour soutenir la hiérarchie), la réduction du modèle peut améliorer votre modèle.

Tableau 14 : Analyse de la variance (ANOVA)

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	Conclusion
Model	372,66	3	124,22	1,24	0,3387	Not significant
A-PA	99,02	1	99,02	0,9875	0,3400	Not significant
B-Volume H2O2	261,78	1	261,78	2,61	0,1321	Not significant
C-Masse de cat	11,85	1	11,85	0,1182	0,7369	Not significant

-Détermination du temps d'équilibre :

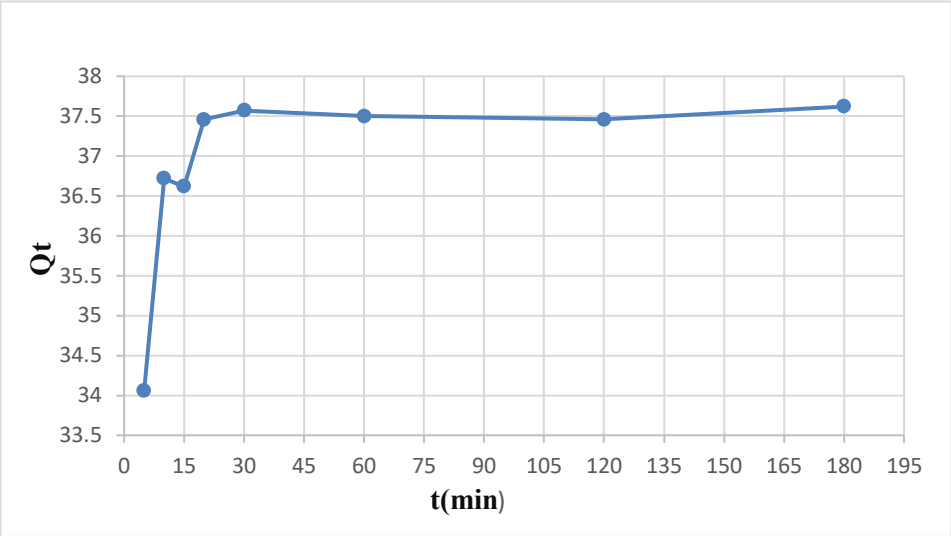


Figure 29 : la courbe cinétique Qt =f (t)

- D'après la courbe cinétique **Qt = f(t)** :

-Phase initiale rapide (0–15 min) :

Une augmentation rapide de la quantité adsorbée est observée durant les 15 premières minutes, ce qui traduit une adsorption très rapide au début du processus. Cela s'explique par la disponibilité maximale des sites actifs présents à la surface de l'adsorbant.

-Phase de transition (15–30 min) :

Entre 15 et 30 minutes, la courbe montre un ralentissement progressif de la cinétique d'adsorption. La variation devient de plus en plus faible, ce qui indique que les sites actifs commencent à se saturer.

-Phase d'équilibre (30–180 min) :

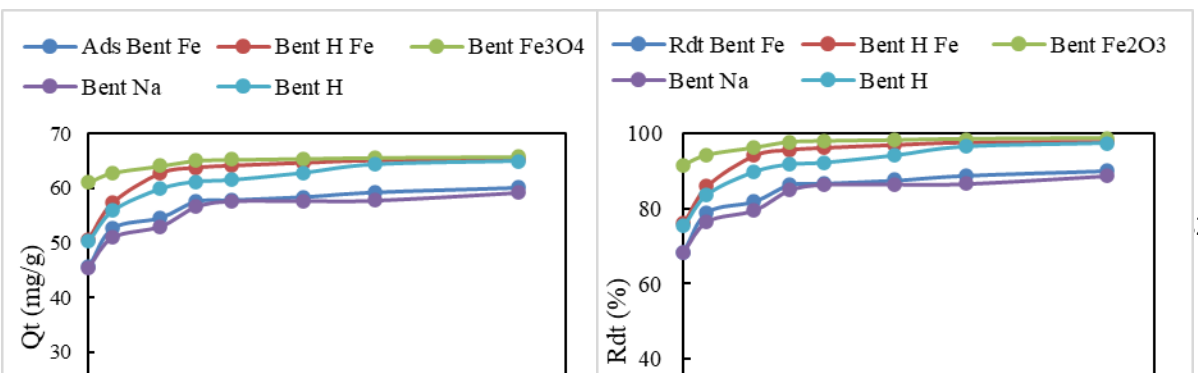
À partir de 30 minutes, la quantité adsorbée se stabilise et reste pratiquement constante jusqu'à 180 minutes, traduisant l'atteinte de l'équilibre d'adsorption. Donc, Le temps d'équilibre est estimé à 30 minutes, moment à partir duquel la quantité adsorbée n'évolue quasiment plus. Cela suggère que tous les sites actifs accessibles sont occupés ou que l'équilibre dynamique entre adsorption et désorption est atteint.

c. Essais d'adsorption et de photo-Fenton

Les performances d'adsorption et catalytiques des adsorbants et/ou catalyseurs préparés ont été examinées après l'élimination d'amoxicilline. La comparaison entre les efficacités d'élimination de l'amoxicilline en utilisant différents, où les performances d'adsorption en termes de rendement et de quantité adsorbée de : Bent-Na, Bent-H, de Bent-H-Fe, de Bent-Na-Fe, de Bent-Na-Fe_3O_4 et de Chittosane-Bent-Na-Fe_3O_4 (Figures 34.a et b respectivement) et catalytique des : Bent-Na-Fe, de Bent-Na-Fe_3O_4 et de Chitosane-Bent-Na- Fe_3O_4 (Figure 30).

A partir des résultats des graphes décrivant la quantité adsorbée de l'amoxicilline, il est à noter que tous les matériaux testés ont des pouvoirs d'adsorption acceptable (allant de 59 pour la bentonite Na à 65 mg/g pour la bent-Na-Fe_3O_4), mais avec des cinétiques et des efficacités différentes. Cependant, en comparant les allures des matériaux adsorbants, la bentonite-Na-Fe_3O_4 présente la meilleure d'adsorption en termes de temps d'équilibre et en quantité adsorbée.

Ainsi, pour les réactions photo-Fenton, tous les catalyseurs présentent des résultats confirmant la transformation chimique via les radicaux hydroxyles de la molécule d'amoxicilline. Bien que les quatre matériaux puissent servir de catalyseur hétérogène, il faut noter que dans une solution aqueuse, ces matériaux préparés tous à la base de la bentonite, montre également qu'après 60 minutes de réaction de photo-Fenton, 96 % d'amoxicilline a été dégradée sur la Bent-Na-Fe, la Bent-H-Fe et le Chitosane-Bent-Na-Fe, alors que le rendement de la transformation de l'amoxicilline a augmenté légèrement dans le cas de la Bent-Na-Fe_3O_4 (98%). Cela pourrait s'expliquer par la plus grande quantité de radicaux hydroxyles formés à la suite de la combinaison du processus Fenton et du processus photocatalytique, [59].



2

*

Figure 30 : Performances d'adsorption des matériaux préparés, quantité adsorbée : (a) et rendement (b).

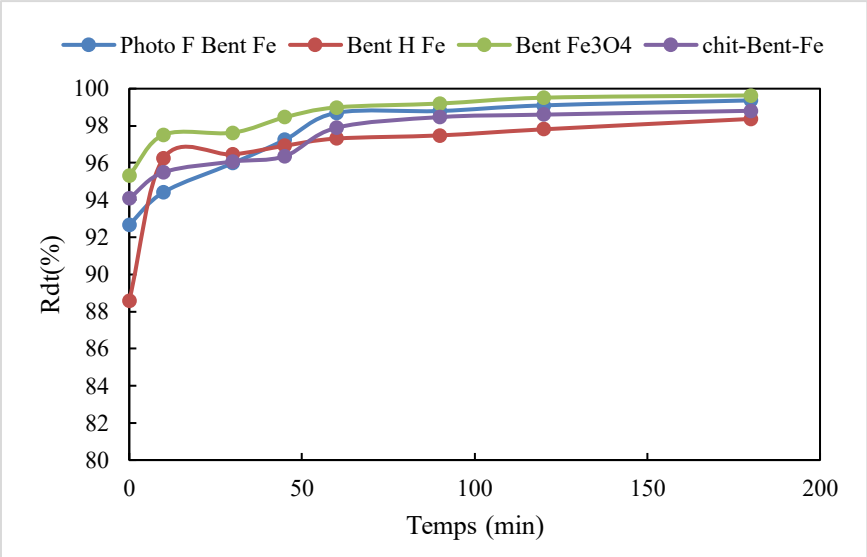


Figure 31 : Performance catalytique de : Bent-Na-Fe, de Bent-Na- Fe_3O_4 et de Chittosane-Bent-Na-Fe_3O_4.

Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail, des composites à base de bentonite et de chitosane ont été élaborés et fonctionnalisés par greffage de fer et de magnétite dans le but d'évaluer leur efficacité en tant que matériaux adsorbants, et comme catalyseur utilisé dans procédé de photo-Fenton. L'approche adoptée repose sur une valorisation de matières premières naturelles abondantes et peu coûteuses, tout en tirant profit des propriétés physico-chimiques améliorées par des modifications structurales ciblées.

La première phase du travail a consisté en la préparation et la caractérisation de la bentonite purifiée (voire acidifiée) et du chitosane extrait à partir de déchets de carapaces de crevettes, avec des rendements de préparation de 63,82 % et 91,56 % respectivement. Par la suite, quatre composites ont été synthétisés, notamment à partir de bentonite sodifiée et acidifiée, incluant des phases métalliques telles que le fer et la magnétite, seules ou en combinaison avec le chitosane.

Les analyses FTIR et DRX ont mis en évidence des modifications significatives de la structure des matériaux après intercalation du fer et incorporation des nanoparticules de magnétite. La spectroscopie infrarouge a confirmé la diminution des groupes hydroxyles libres, tandis que la diffraction des rayons X a révélé un élargissement de l'espace interfoliaire (d_{001}) caractéristique de la montmorillonite de la bentonite, témoignant de l'insertion des polycations métalliques au sein de la structure lamellaire de la montmorillonite. Par ailleurs, les pics caractéristiques de la magnétite dans les composites ont attesté de leur bonne cristallinité et de leur intégration réussie dans la matrice argileuse.

Les mesures de pH au point de charge nulle ont montré que les matériaux obtenus présentent des surfaces modulables selon le pH du milieu, renforçant leur potentiel d'adsorption selon la nature de la charge des polluants. Enfin, l'application des différents matériaux préparés engagés d'une part en tant qu'adsorbant conduisant aux quantités adsorbées allant de 65,94 mg/g pour Bentonite-Na-Chitosane-Magnétite jusqu'à 60,17 mg/g pour Bentonite-Na-Fe, affirmant les fortes capacités d'adsorption des matériaux préparés vis-à-vis l'amoxicilline.

D'autre part, l'application la bentonite sodifiée pontée au fer dans un système photo-Fenton a démontré une efficacité remarquable, atteignant un taux d'adsorption de 99,99 % aux : solution de [PA]= 140mg/L, avec une masse de catalyseur égale à 133,33mg et sans H_2O_2.

En conclusion, ce travail ouvre des perspectives intéressantes pour le développement de systèmes d'adsorption innovants, durables et à faible coût. Des études complémentaires portant sur la réutilisation des adsorbants, leur stabilité à long terme, ainsi que leur efficacité sur divers types de polluants sont recommandées pour une valorisation à l'échelle industrielle.

Références Bibliographique

[1] ADSORPTION : Définition de ADSORPTION n.d. https://www.cnrtl.fr/definition/adsorption (accessed June 20, 2025).
[2] Perelomov L, Gertsen M, Burachevskaya M, Hemalatha S, Vijayalakshmi A, Perelomova I, et al. Organoclays Based on Bentonite and Various Types of Surfactants as Heavy Metal Remediants. Sustainability 2024;16:4804. https://doi.org/10.3390/su16114804.
[3] Desbrières J, Guibal É. Chapitre IX. Le traitement des eaux et le chitosane. In: Morin-Crini N, Crini G, editors. Eaux industrielles contaminées : Réglementation, paramètres chimiques et biologiques & procédés d'épuration innovants, Besançon: Presses universitaires de Franche-Comté; 2017, p. 275–306. https://doi.org/10.4000/books.pufc.11102.
[4] Saravanan R, Gracia F, Stephen A. Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis. In: Khan MM, Pradhan D, Sohn Y, editors. Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis, Cham: Springer International Publishing; 2017, p. 19–40. https://doi.org/10.1007/978-3-319-62446-4_2.
[5] Xu L, Wang J. A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-chloro-3-methyl phenol. J Hazard Mater 2011;186:256–64. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.116.
[6] Xu M, Wu C, Zhou Y, Xu M, Wu C, Zhou Y. Advancements in the Fenton Process for Wastewater Treatment. Advanced Oxidation Processes - Applications, Trends, and Prospects, IntechOpen; 2020. https://doi.org/10.5772/intechopen.90256.
[7] O'Dowd K, Pillai SC. Photo-Fenton disinfection at near neutral pH: Process, parameter optimization and recent advances. Journal of Environmental Chemical Engineering 2020;8:104063. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104063.
[8] Baloyi J, Ntho T, Moma J. Synthesis and application of pillared clay heterogeneous catalysts for wastewater treatment: a review. RSC Adv 2018;8:5197–211. https://doi.org/10.1039/C7RA12924F.
[9] Dahmani K, Bah FZ. Synthèse et caractérisation d'un matériau composite : argile-amidon. Thesis. université ibn khaldoun-tiaret, 2018.
[10] Starch Grafted Water Resistant Polyvinyl Acetate-Based Wood Adhesive: A Review n.d. https://www.scirp.org/journal/paperinformation?paperid=117301 (accessed June 13, 2025).
[11] Etude de La Biodégradation Des Mélanges PBATPLA Et de Leurs Nano Composites Ternaires PBATPLAArgiles | PDF | Plastique | Biodégradation n.d. https://fr.scribd.com/document/677911541/Etude-de-La-Biodegradation-Des-Melanges-PBATPLA-Et-de-Leurs-Nano-Composites-Ternaires-PBATPLAArgiles (accessed June 13, 2025).
[12] Bendoumia I, Ziane M. Préparation des microsphères à base d'amidon-chitosane. Thesis. Université Blida 1, 2018.
[13] mémoire biocomposite .pdf n.d.
[14] Bouras O. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. These de doctorat. Limoges, 2003.
[15] MM540-003.pdf n.d.
[16] BENTONITE. Ataman Kimya n.d. https://www.atamanchemicals.com/bentonite_u25169/?lang=FR (accessed May 25, 2025).
[17] master_chikhi_khalid.pdf n.d.
[18] BENAICHA Souha+ BENCHEIKH Oussama.pdf n.d.
[19] Massardier-nageotte V. Plastiques biosourcés et/ou biodégradables en fin de vie - Conditions et conséquences sur leur valorisation dans lesfilières actuelles de valorisation des déchets. HAL (Le Centre Pour La Communication Scientifique Directe) 2022.

[20] BELLIR Karima Thèse -Doctorat-2.pdf n.d.
[21] 12 méthodes de modification de la bentonite – ALPA Powder Technology n.d. https://www.alpapowder.com/fr/131280/ (accessed June 13, 2025).
[22] B_RM.pdf n.d.
[23] Manning BA, Goldberg S. Modeling Arsenate Competitive Adsorption on Kaolinite, Montmorillonite and Illite. Clays and Clay Minerals 1996;44:609–23. https://doi.org/10.1346/CCMN.1996.0440504.
[24] Ayalew AA. A critical review on clay-based nanocomposite particles for application of wastewater treatment. Water Science and Technology 2022;85:3002–22. https://doi.org/10.2166/wst.2022.150.
[25] Stevanović M, Filipović N. A Review of Recent Developments in Biopolymer Nano-Based Drug Delivery Systems with Antioxidative Properties: Insights into the Last Five Years. Pharmaceutics 2024;16:670. https://doi.org/10.3390/pharmaceutics16050670.
[26] Massardier-nageotte V. Plastiques biosourcés et/ou biodégradables en fin de vie - Conditions et conséquences sur leur valorisation dans lesfilières actuelles de valorisation des déchets. HAL (Le Centre Pour La Communication Scientifique Directe) 2022.
[27] Biopolymers From Crop Plants | Request PDF n.d. https://www.researchgate.net/publication/335371397_Biopolymers_From_Crop_Plants (accessed June 13, 2025).
[28] Other Applications of Chitosan | 13 | Chitin and Chitosan | Omaima Aid n.d. https://www.taylorfrancis.com/chapters/edit/10.1201/9781003589778-13/applications-chitosan-omaima-aidat-asma-ben-amor?context=ubx (accessed May 17, 2025).
[29] Cheung MW-L. metaSEM: an R package for meta-analysis using structural equation modeling. Front Psychol 2015;5. https://doi.org/10.3389/fpsyg.2014.01521.
[30] Characterization and Properties of Chitosan | IntechOpen n.d. https://www.intechopen.com/chapters/16199 (accessed June 13, 2025).
[31] Chapitre 2 : Le chitosane n.d.
[32] Chitin- and cellulose-based sustainable barrier materials: a review | Emergent Materials n.d. https://link.springer.com/article/10.1007/s42247-020-00147-5 (accessed June 13, 2025).
[33] Dépolluer une eau avec des carapaces de crevettes, bac général 2021 n.d. https://www.chimix.com/an20/bac/pc4.html (accessed June 13, 2025).
[34] 2002-nov-dec-258-259-NT9-Desbrieres.pdf n.d.
[35] KESRI.Hichem_OUDJER.Ahlem.pdf n.d.
[36] Extraction and characterization of chitin and chitosan from local sources - ScienceDirect n.d. https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852407001411 (accessed June 13, 2025).
[37] Rinaudo, M. (2006) Chitin and Chitosan Properties and Applications. Progress in Polymer Science, 31, 603-632. - References - Scientific Research Publishing n.d. https://www.scirp.org/reference/referencespapers?referenceid=1410769 (accessed June 13, 2025).
[38] Chitosan Enhances Control of Enzymatic Browning in Apple and Pear Juice by Filtration n.d. https://www.researchgate.net/publication/230109347_Chitosan_Enhances_Control_of_Enzymatic_Browning_in_Apple_and_Pear_Juice_by_Filtration (accessed June 13, 2025).
[39] Enzyme immobilization by adsorption: a review | Adsorption n.d. https://link.springer.com/article/10.1007/S10450-014-9623-Y (accessed June 13, 2025).
[40] chapitre1 -MC.pdf n.d.
[41] Memoire Online - Etude du comportement mécanique des matériaux composites destinés à l'aéronautique - Asma BESSAAD. Memoire Online n.d.

https://www.memoireonline.com/11/22/13391/m_Etude-du-comportement-mecanique-des-materiaux-composites-destines--laeronautique6.html (accessed May 22, 2025).
[42] Illaik A. Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères / hydroxydes doubles lamellaires (HDL) n.d.
[43] Improved creep performance of melt-extruded polycaprolactone/organo-bentonite nanocomposites | Request PDF n.d. https://www.researchgate.net/publication/351499678_Improved_creep_performance_of_melt-extruded_polycaprolactoneorgano-bentonite_nanocomposites (accessed June 13, 2025).
[44] (PDF) A critical review on clay-based nanocomposite particles for application of wastewater treatment n.d. https://www.researchgate.net/publication/360413204_A_critical_review_on_clay-based_nanocomposite_particles_for_application_of_wastewater_treatment (accessed June 13, 2025).
[45] Djebloun A, Harizi I. Elaboration et caractérisation de matériaux composites polymère/argile. Thesis. 2015.
[46] Nanocomposite films and coatings using inorganic nanobuilding blocks (NBB): current applications and future opportunities in the food packaging sector - RSC Advances (RSC Publishing) n.d. https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/ra/c4ra01778a (accessed June 13, 2025).
[47] Maghchiche A. Characterisation of Esparto Grass Fibers Reinforced Biodegradable Polymer Composites – Biosciences Biotechnology Research Asia n.d. https://doi.org/10.13005/bbra/1179.
[48] These-Guendouz-Safia.pdf n.d.
[49] doc_num.pdf n.d.
[50] FTIR spectroscopy work flow for imaging and diagnosis. The three major... | Download Scientific Diagram n.d. https://www.researchgate.net/figure/FTIR-spectroscopy-work-flow-for-imaging-and-diagnosis-The-three-major-steps-are-sample_fig2_263711547 (accessed June 14, 2025).
[51] Principes. Techniques de l'Ingénieur n.d. https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/spectrometrie-atomique-et-spectrometrie-moleculaire-42707210/spectrophotometrie-d-absorption-dans-l-ultraviolet-et-le-visible-p2795/principes-p2795v2niv10001.html (accessed June 14, 2025).
[52] reserved M-TII all rights. Spectrophotométrie UV Vis n.d. https://www.mt.com/be/fr/home/applications/Application_Browse_Laboratory_Analytics/uv-vis-spectroscopy/uvvis-spectroscopy-explained.html (accessed June 14, 2025).
[53] Elnagar RS, Hewehy MA, Mohamed SF. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ACTIVATED BENTONITE / Fe3O4 COMPOSITE FOR DECONTAMINATING HEAVY METALS FROM WASTEWATER. Journal of Environmental Science 2020. https://doi.org/10.21608/jes.2020.163861.
[54] Diffractomètre à Rayons X DRX, Laghouat. بحث n.d. https://bahth.dgrsdt.dz/diffractometre-a-rayons-x-drx-254 (accessed June 14, 2025).
[55] Jolivet J-P, Tronc E, Chanéac C. Iron oxides: From molecular clusters to solid. A nice example of chemical versatility. Comptes Rendus Geoscience 2006;338:488–97. https://doi.org/10.1016/j.crte.2006.04.014.
[56] Pradisty NA, Sihombing R, Howe RF, Krisnandi YK. Fe(III) Oxide-modified Indonesian Bentonite for Catalytic Photodegradation of Phenol in Water. Makara J Sci 2017;21:25–33. https://doi.org/10.7454/mss.v21i1.7534.
[57] Hernandez-Martinez AR, Molina GA, Esparza R, Luis Rodríguez Á, Cruz-Soto M, Rodríguez-de León E, et al. Novel Biocompatible and Biodegradable PCL-PLA/ Iron

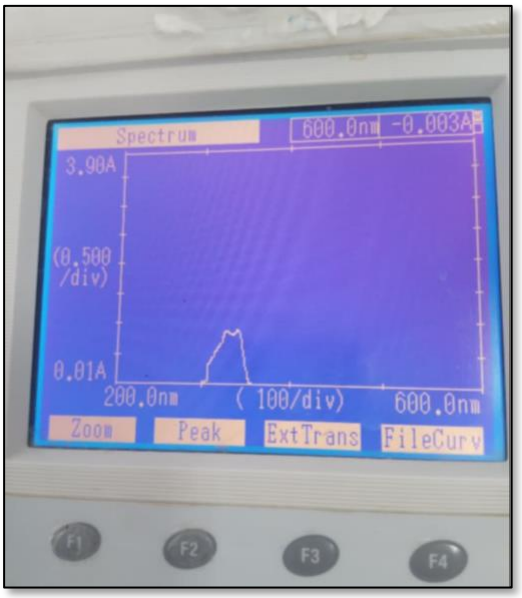
Oxide NPs Marker Clip Composite for Breast Cancer Biopsy. Polymers 2018;10:1307. https://doi.org/10.3390/polym10121307.
[58] Gg H, C M, J M, Jl S, I A, E A. Antibiotic adsorption by natural and modified clay minerals as designer adsorbents for wastewater treatment: A comprehensive review. Journal of Environmental Management 2022;317. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115397.
[59] (PDF) Effect of the Catalyst Support on Dye Degradation Using Advanced Oxidation Processes Treatment: Application of the Fractional Factorial Design. ResearchGate n.d. https://doi.org/10.1007/s11270-023-06293-w.

ANNEXES

- **Annexe 01 :**

-Détermination de la longueur d'onde (λmax) de l'amoxicilline :

Avant d'entamer l'étude des équilibres d'adsorption du polluant, on a d'abord déterminé(λmax) du PA pour laquelle l'absorbance est maximale pour une concentration de 20 mg/L (préparées par dilution à partir d'une solution mère à 100 mg/L).
La longueur d'onde d'absorption maximale (λmax) a été obtenue par un balayage des longueurs d'onde entre 200-600nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible ; on a trouvé λmax = 341nm.

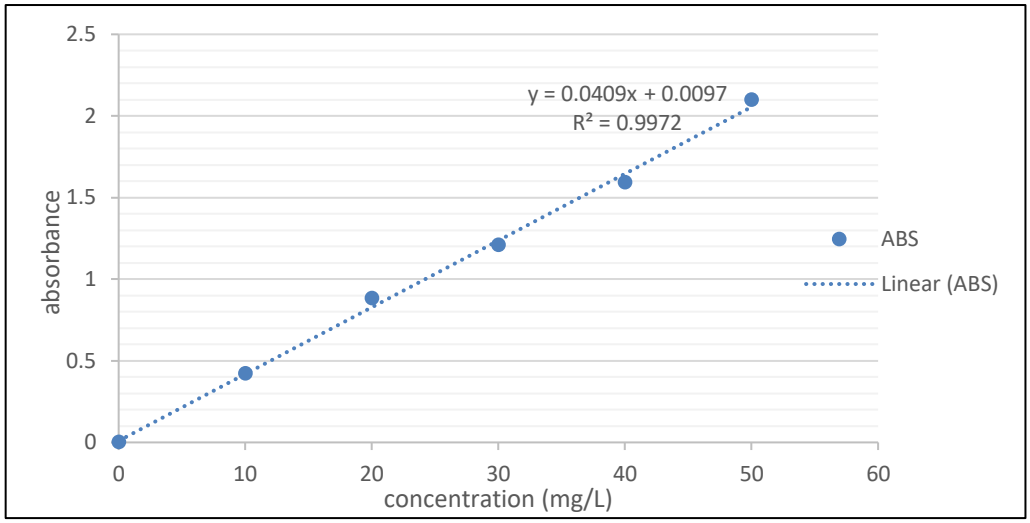


Courbe de balayage de l'amoxicilline

-Courbe d'étalonnage de l'amoxicilline :

Pour établir la courbe d'étalonnage du l'amoxicilline, une solution mère du PA est préparée à une concentration de 100 mg/L en tenant compte de leurs solubilités par dissolution respective de leur poudre dans l'eau distillée. A partir de cette solution, des dilutions successives se fait, afin de préparer une série de solutions de concentrations bien déterminées (10, 20, 30, 40, 50 mg/L) sont réalisées. Ensuite, on mesure l'absorbance de chaque solution à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible.
Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant la densité optique (ou absorbance) relative au maximum d'absorption en fonction de la concentration des solutions aqueuses du

PA obéissant ainsi à la loi de Beer- Lambert et serviront à déterminer les concentrations inconnues des solutions après chaque expérience d'adsorption.



Courbe d'étalonnage de l'Amoxicilline

L'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction des concentrations étalonnés du L'amoxicilline est **A = 0,0409 + 0,0097 C** avec un coefficient de régression **R^2=0.9972**.
Ce résultat est considéré comme un bon ajustement linéaire, cette équation est utilisée pour calculer la concentration résiduelle d'une solution donnée de PA (C en mg/L).

Annexe 02:

-Photo-Fenton:

N° essai	DO°	Teq	DO_{180}	R(DO°- DO_{180})	R(Teq-T_{180})
1	1,318	0,043	0,012	99,08	72,09
2		0,052	0,011	99,16	78,84
3		0,037	0,015	98,86	59,45
4		0,039	0,013	99,01	66,66
5	2,414	0,222	0,059	97,55	73,42
6		0,214	0,035	98,55	83,64
7		0,107	0,029	98,79	72,89
8		0,363	0,041	98,3	88,7
9	2,840	0,294	0,009	99,68	96,93
10		0,440	0,062	97,81	85,9
11		1,580	0,109	96,16	93,1
12		0,159	0,021	99,26	86,79
13	2,949	0,867	0,133	95,48	84,65
14		0,948	0,141	95,21	85,12
15		0,215	0,019	99,35	91,16
16		0,627	0,075	97,45	88,03