REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES



Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **Master**

En **Chimie**

Spécialité : Chimie des Matériaux

Par :

MAHMOUD Selma

Thème :

Étude de l'élimination des contaminants organiques par des adsorbants naturels organiques et inorganiques

Soutenue publiquement le : 21/06 /2025 Devant le jury composé de :

Mme. Kirdi Rachida	MCB	UYFM	Présidente
Mme. Madani Leila	MCA	UYFM	Examinatrice
Mr. Kouider Ammar Mohamed	Docteur	Saidal	Invité
Mme. Boucherit Nabila	MCA	UYFM	Encadreur
Mme. Arbia Wassila	MCA	UYFM	Co-Encadreur

Année universitaire 2024/2025


بسم الله الرحمن الرحيم
Bismillahirrahmanirrahim

Remerciements

Derrière chaque réalisation sincère, il y a des mains qui soutiennent, des cœurs qui croient et des âmes qui inspirent.

Ce travail n'aurait jamais pu aboutir sans le soutien de celles et ceux à qui j'adresse ici toute ma reconnaissance et ma profonde gratitude.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Madame ***Boucherit Nabila*** *et Madame* ***Arbia Wassila****, pour leur encadrement rigoureux, leur suivi attentif et leurs conseils éclairés qui ont grandement contribué à la réussite de ce mémoire.*

À ceux qui ont été mon premier appui à chaque étape :

À mes chers parents ***Rachid*** *et* ***Nezha****, à mon oncle* ***Yakoub*** *et son épouse* ***Zohra****, merci pour votre amour inconditionnel, votre soutien sans faille et vos innombrables sacrifices. Votre présence a toujours été ma force la plus solide.*

À mes frères et sœurs bien-aimés : ***Hayet****,* ***Nesrine****,* ***Aya****,* ***Hichem****,* ***Abdelfatah****,* ***Abdallah****,* ***Mohamed Oussama****, merci pour votre chaleur, votre patience et votre soutien constant. Vous avez toujours été mon refuge et mon pilier.*

À mon oncle et modèle, ***Bekhouche Kamal****, que Dieu ait son âme en paix. Bien que son corps ait disparu, son esprit continue de m'accompagner, m'inspirant patience et persévérance. À lui, mes prières et ma fidélité éternelle.*

J'adresse également mes vifs remerciements aux membres du jury de soutenance, pour le temps qu'ils ont consacré à l'évaluation de ce travail, ainsi que pour leurs remarques pertinentes et leurs suggestions enrichissantes.

J'adresse également mes vifs remerciements aux membres du jury de soutenance, pour le temps qu'ils ont consacré à l'évaluation de ce travail, ainsi que pour leurs remarques pertinentes et leurs suggestions enrichissantes.

À tous ceux qui ont laissé une empreinte sur mon chemin, je dédie humblement le fruit de ce travail.

Dédicace

À ceux qui m'ont donné la force sans que je la demande,

À ceux dont les prières furent le secret de la réussite, et dont l'amour fut le carburant de ma volonté…

À mes oncles bien-aimés de la famille Bekhouche : ***Meftah, Kamal, Massoud, Mohamed, Noureddine, Toufik, Abdelfatah El-Hachmi***

Et à mon oncle ***Abdelhafid,***

À vous l'amour indescriptible, et une reconnaissance infinie,

Vous avez toujours été le soutien, l'exemple sincère dont je suis fier.

À ma précieuse enseignante ***Amina Rabhi,*** *première empreinte sur mon parcours, qui a semé en moi l'engagement et le don de soi.*

À mes respectées professeures ***Amel Euldji*** *et* ***Selma Benlmostefaoui,*** *exemples d'un encadrement noble et d'un accompagnement sincère.*

Et à M. ***Nadhir Ben Drici,*** *toute ma considération pour son savoir et ses valeurs pédagogiques nobles.*

Aux ingénieurs dévoués des laboratoires de ***chimie*** *et de* ***biologie,***

Merci pour votre savoir, votre patience, et votre soutien scientifique si précieux.

Au groupe ***SAIDAL****, où mon expérience scientifique a été unique, pour la supervision et l'accompagnement reçus durant mon parcours.*

Au club ***Tamkin****, qui m'a simplement tendu la main, à vous mes sincères remerciements.*

À mes compagnons de route, écho de cette belle fatigue :

Khaoula, Ikram, Fatima Zahra, Anfal, Nawal, Faïza, Meriem…

Et à mes collègues : ***Khalil, Abderahmane,***

Merci pour chaque instant de sincérité et chaque élan moral qui fut une bouée de sauvetage.

Et à celles qui n'ont jamais hésité à m'aider ou me conseiller : ***Meriem Megateli*** *et* ***Aissaoui Meriem*** *et* ***Benkouider Rima,***

Merci du fond du cœur.

Cette dédicace est un message de fidélité et de gratitude à tous ceux qui ont partagé ce voyage,

Et à tous ceux qui ont laissé dans mon âme une noble empreinte…

Ce travail vous est dédié, ainsi que tout mon respect.

Résumé

Ce travail vise à préparer des composites bio-naturels à base de chitosane et d'argile (bentonite), et à étudier leur efficacité dans l'élimination d'un polluant organique pharmaceutique (la nystatine) du milieu aqueux.

Dans une première étape, le chitosane a été extrait à partir des carapaces de crevettes avec un rendement estimé à 84.48 %. En deuxième étape, à partir du chitosane extrait, deux types d'adsorbants ont été préparés : des billes sphériques de chitosane d'un diamètre moyen de 125 µm, et un composite obtenu par mélange physique avec de la bentonite sodifiée.

Le chitosane utilisé a été extrait à partir de carapaces de crevettes par un procédé en trois étapes : déminéralisation à l'acide chlorhydrique, déprotéinisation à la soude, et désacétylation à la soude concentrée chaude. Les résultats de la spectroscopie infrarouge ont montré que le chitosane a été fixé entre les couches silicatées et alumineuses de la bentonite, indiquant une intercalation structurale entre les deux matériaux.

L'évaluation des performances d'adsorption a révélé que le composite est plus efficace que le chitosane, tant en termes de quantité de nystatine adsorbée qu'en termes d'efficacité d'élimination. L'équilibre d'adsorption a été atteint en un temps relativement court (citer le temps dans les deux cas d'adsorbant).

L'étude cinétique a montré que l'adsorption suit un modèle d'ordre pseudo-second, tandis que L'étude des isothermes d'adsorption, qui décrivent la répartition du soluté entre la phase liquide et la surface solide à l'équilibre, a montré que les données expérimentales s'ajustent mieux au modèle de Temkin, indiquant une interaction entre les molécules adsorbées et une diminution progressive de l'énergie d'adsorption avec la couverture de surface, ce qui reflète un certain degré d'hétérogénéité du site adsorbant.

Mots clés

Adsorption, Bentonite, Biocomposite, Caractérisation, Chitosane, Modélisation, Nystatine, Planification d'expérience.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى تحضير مركبات طبيعية حيوية مكونة من الكيتوزان والطين (البنتونيت)، ودراسة كفاءتها في إزالة ملوث عضوي دوائي (النيستاتين) من الوسط المائي.

في المرحلة الأولى، استخلاص الكيتوزان من قشور الروبيان بنسبة مردود تقدّر بـ 84.48 في المرحلة الثانية، انطلاقًا من الكيتوزان المستخلص، تم تحضير نوعين من الممتزات: كريات كروية من الكيتوزان بقطر متوسط يبلغ 125 ميكرومتر، ومركب تم الحصول عليه عن طريق المزج الفيزيائي مع بنتونيت مصنّعة صوديوميًا.

تم استخراج الكيتوزان المستخدم انطلاقًا من قشور الروبيان بواسطة طريقة من ثلاث مراحل: إزالة المعادن بحمض الهيدروكلوريك، إزالة البروتين باستخدام الصودا، ونزع الأسيتيل باستعمال صودا مركّزة ساخنة. أظهرت نتائج التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء أن الكيتوزان قد تم تثبيته بين الطبقات السيليكاتية و الألومينية للبنتونيت، مما يدل على حدوث تداخل بنيوي بين المادتين.

عند تقييم أداء الامتزاز، أظهر المركب فعالية أعلى مقارنة بالكيتوزان الخام، سواء من حيث كمية النيستاتين الممتصة أو من حيث كفاءة الإزالة. كما تم الوصول إلى حالة توازن الامتزاز في فترة زمنية قصيرة نسبيًا.

في حين أن دراسة إيزوثرمات (متساويات الحرارة) الامتزاز، التي تصف توزيع المذاب بين الطور السائل وسطح المادة الصلبة عند التوازن، بينت أن البيانات التجريبية تتوافق بشكل أفضل مع نموذج تِمْكِن ، مما يدل على وجود تفاعل بين الجزيئات الممتزة وتدرج في طاقة الامتزاز مع التغطية السطحية، وهو ما يعكس درجة معينة من عدم تجانس السطح.

الكلمات المفتاحية

الامتزاز، الكيتوزان، البنتونيت، المركّب الحيوي، النيستاتين، الحركية، متساويات الامتزا، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء،فروندليش، لانغمويز.

Abstract

This work aims to prepare bio-based natural composites made from chitosan and clay (bentonite), and to evaluate their efficiency in removing a pharmaceutical organic pollutant (nystatin) from aqueous media.

In the first step, chitosan was extracted from shrimp shells with a yield estimated at 84.48%. In the second step, based on the extracted chitosan, two types of adsorbents were prepared: spherical chitosan beads with an average diameter of 125 µm, and a composite obtained by physical mixing with sodium-activated bentonite.

The chitosan used was extracted from shrimp shells through a three-step process: demineralization using hydrochloric acid, deproteinization with sodium hydroxide, and deacetylation with hot concentrated sodium hydroxide. The results of infrared spectroscopy (FTIR) showed that the chitosan was fixed between the silicate and aluminate layers of the bentonite, indicating a structural intercalation between the two materials.

The evaluation of adsorption performance revealed that the composite was more effective than chitosan, both in terms of the amount of nystatin adsorbed and the removal efficiency. The adsorption equilibrium was reached in a relatively short time (the adsorption time for both cases should be specified).

The kinetic study showed that the adsorption followed a pseudo-second-order model, while the study of adsorption isotherms — which describe the distribution of the solute between the liquid phase and the solid surface at equilibrium — indicated that the experimental data fit better with the Temkin model, suggesting an interaction between the adsorbed molecules and a progressive decrease in adsorption energy as surface coverage increases, reflecting a certain degree of heterogeneity of the adsorption sites.

Keywords

Adsorption, Bentonite, Biocomposite, Characterization, Chitosan, Modeling, Nystatin, Experimental Design.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE **1**
CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'ADSORPTION ET LES ADSORBANTS **4**
I.1 Introduction 4
I.2 Adsorption 4
I.2.1 Définition et description de d'adsorption 4
I.2.2 Types d'adsorption (physique et chimique) 5
I.2.2.1 Adsorption physique (physisorption) 5
I.2.2.2 Adsorption chimique (ou chimisorption) 5
I.2.3 Facteurs influençant l'adsorption 6
I.2.3 .1 Température 6
I.2.3 .2 pH 6
I.2.3.3 Nature de l'adsorbant 7
I.2.3.4 Nature de l'adsorbat 7
I.2.3.5 Concentration initiale de l'adsorbat 7
I.2.3.6Vitesse d'agitation 7
I.2.3.7 Temps de contact 7
I.2.4 Modèles d'isothermes d'adsorption 8
I.2.4.1 Isotherme de Langmuir 8
I.2.4.2 Isothermes de Freundlich 9
I.2.4.3 Isothermes de Temkin 10
I.2.5 Cinétiques d'adsorption 10
I.2.5.1 Pseudo-premier ordre 10
I.2.5.2 Pseudo-second ordre 11
I.3 Adsorbants naturels et synthétiques 11
I.3.1 Classification des adsorbants 11
I.3.2 Caractéristiques des adsorbants naturels 12
CHAPITRE II: PRESENTATION DES ADSORBANTS ETUDIES (CHITOSANE, BENTONITE, COMPOSITE ET PRINCIPE ACTIF) **15**
II.1 Introduction 15
II.2 Chitosane 16
II.2.1 Définition, Structure chimique et classification 16
II.2.2 Mécanisme d'adsorption 17
II.2.3 Propriétés physique-chimique 17
II.2.3.1 Propriétés physique 17
II.2.3.2 Propriétés Chimique 19
II.2.4 Voies de modification du chitosane et leurs effets 19
II2.5 Applications de l'adsorption 20

II.3 La bentonite comme adsorbant inorganique 21
II.3.1 Définition et Structure cristalline 21
II.3.2 Caractéristiques 22
II.3.3 Composition chimique 24
II.3.4 Propriétés d'adsorption 24
II.3.5 Applications dans l' adsorption 25
II.3.5.1 Élimination des polluants organiques de l'eau 25
II.3.5.2 Élimination des polluants inorganiques de l'eau et du sol 25
II.3.5.3 Applications environnementales des argiles 25
II.3.5.4 Applications médicales et pharmaceutiques des argiles 25
II.3.5.5 Applications cosmétiques et pharmaceutiques 25
II.4 Composites (Chitosane – Bentonite) 26
II.4.1 Définition et intérêt 26
II.4.2 Méthodes de préparation 26
II.4.3 Principaux travaux des composites à base d'argile et de chitosane 27
II.5 Nystatine 27
II.5.1 Définition 27
II.5.2 Structure chimique 27
II.5.3 Propriétés 28
II.5.3.1 Propriétés physico-chimiques et pharmacocinétiques 28
II.5.4 Mécanisme d'action 29
II.5.5 Formes galéniques 30
II.5.6 Impact environnemental de la nystatine 31
CHAPITRE III: MATERIEL ET METHODES 33
III.1 Introduction 33
III.2 Matériel et Réactifs chimiques 33
III.3 Méthodes expérimentales 34
III.3.1 Préparation du chitosane 34
III.3.1.1 Principe 34
III.3.1.2 Mode opératoire 35
III.4 Préparation des adsorbants 38
III.4.1 A base de chitosane (gélification) 38
III.4.2 Préparation du composite par voie physique 41
III.5 Caractérisations de l'adsorbat et des adsorbants 43
III.6 Étude de l'adsorption de nystatine sur les matériaux préparés 47
CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS 55
IV.1 Introduction 55
IV.2 Préparation du chitosane 55
IV.2.1 Déminéralisation 55

IV.2.2 Déproténisation 55
IV.2.3 Désacétylation 56
IV.3 Caractérisation des composites 56
IV.3.1 Aspect des matériaux préparés 56
IV.4 Caractérisation spectrale de la principe actif 57
IV.4.1 spectrophotométrie UV-Visible 57
IV.4.2 FTIR 58
IV.5 Caractérisation des matériaux préparés 59
IV.5.1 Détermination du pH $_{PZC}$ 59
IV.5.2 Étude préliminaire relative au pH 60
IV.6 Caractérisation spectrale par FTIR 61
IV.7 Etude d'adsorption de la nystatine par le composite et chitosane 62
IV.7.1 Etude paramétrique de l'adsorption de la nystatine 62
IV.7.2 Modélisation de l'étude de l'adsorption de la principe actif 67
IV.7.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption 72
IV.7.3.1 Modèle de réaction de surface 72
IV.7.3.2 Isothermes d'adsorption 73
CONCLUSION GENERALE 85
REFRECE BILIOGRAPHIQUE 87

LISTE DE FIGURES

N⁰	TITRE	PAGE
01	Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption	07
02	Représentation graphique de la théorie du double couche	09
03	Facteurs influençant d'adsorption.	10
04	d'adsorption en monocouche	16
05	d'adsorption en multicouche selon Freundlich	20
06	Structure chimique du chitosane	22
07	(A) Voies de préparation de la chitine hydrosoluble, (B) Traitement alcalin de la chitine en chitosane	27
08	Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1	28
09	Les étapes de synthèse du composite CsB.	30
10	Structure de la nystatine	35
11	Mécanisme d'action détaillé des polyènes.	36
12	Etapes de déminéralisation.	37
13	Etapes de préparation de la chitine.	39
14	Préparation du chitosane : Désacétylation.	41
15	Etapes de préparation des billes de chitosane.	42
16	Etapes de préparation du Composite.	43
17	Spectrophotomètre UV-visible.	44
18	Détermination de λ_{max} du principe actif.	45
19	Spectrophotomètre infrarouge (IR).	46
20	Préparation des échantillons pour analyse par spectroscopie infrarouge (IR).	48
21	Détermination expérimentale du pH à charge zéro (pH_{PZC}) par la méthode de déviation du pH.	57
22	Effet du pH sur l'adsorption de la nystatine sur : Composite et Chitosane.	58
23	Aspect morphologique des particules du composite.	58
24	*Spectre d'absorption UV-Visible de la solution de principe actif.*	59
25	Courbe d'étalonnage de la principe actif.	60
26	Spectre FTIR de la principe actif.	61
27	Spectre FTIR du composite.	63
28	Effet du pH sur l'adsorption de la nystatine par le composite.	64
29	pH isoélectrique du composite.	66
30	Corrélation entre les valeurs prédites et valeurs mesurées de la quantité adsorbée sur le composite.	67
31	Effets des facteurs sur les réponses (qe), cas du Composite.	69
32	Effet du temps de contact sur l'adsorption du principe actif sur le composite.	69

LISTE DES TABLEAUX

N⁰	TITRE	PAGE
01	La différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	**06**
02	Classification des adsorbants.	**13**
03	Résumé les principales caractéristiques des adsorbants naturels ainsi que.	**21**
04	Principale applications du chitosane.	**24**
05	Éléments chimiques de la montmorillonite et leur rôle dans l'adsorption.	**25**
06	Propriétés clés de la bentonite en lien avec l'adsorption.	**29**
07	Propriétés physico-chimiques.	**31**
08	Spécialités pharmaceutiques contenant la Nystatine A1.	**33**
09	Réactifs chimiques.	**33**
10	Matériel utilisé.	**50**
11	Plan factoriel à 30 essais.	**50**
12	Rendement de déminéralisation de la chitine.	**55**
13	Rendement de déproténisation de la chitine.	**55**
14	Rendement de désacétylation de la chitosane.	**56**
15	Rendement d'extraction du chitosane.	**56**
16	Principales bandes d'absorption de la principe actif.	**59**
17	Principales bandes d'absorption FTIR du composite.	**65**
18	Résultats expérimentaux et prédits des quantités adsorbées du principe actif sur le composite.	**66**
19	Résultats statistiques du modèle d'efficacité d'adsorption sur le composite.	**76**
20	Résultats statistiques des coefficients scalaires du modèle du composite.	**77**
21	Paramètres des modèles cinétiques utilisés pour l'élimination du principe actif par le composite.	**79**
22	Présente les résultats d'ajustement aux différents modèles isothermes.	**81**

LISTE DES ABREVIATIONS

Abs: Absorbance.

Bnt-Na: Bentonite Sodifée.

C: Concentration massique du composé dosé (g/l)

C_0: Concentrations initiale du PA (mg/L)

Ce: Concentrations du PA à l'équilibre (mg/L)

Ct: Concentrations du PA au temps (t) (mg/L) DO: Absorbance ou densité optique

R: Rendement (%).

HCl: Acide de chlorhydrique.

I: Intensité du faisceau de lumière transmis

I_0: Intensité du faisceau de lumière incident

IRTF: Infrarouge à Transformé de Fourier

K: Constante de Langmuir (l/g).

K_1: Constante de vitesse du premier ordre (min).

K_2: Constante de vitesse de second ordre (mg/g.min)

K_F: Constante de Freundlich.

K_T: Constante de Temkin (L. mg-1).

l: Épaisseur de la cuve ou trajet optique (cm)

m: Masse d'adsorbant (g)

n: Coefficient de Freundlich.

NaOH: Hydroxyde de sodium.

pH_{PZC}: pH de point à charge nulle

Qe: Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

Q_{exp}: Quantité expérimentale adsorbée à l'équilibre (mg/g).

Qmax: Capacité calculée maximale d'adsorption (mg/g).

Q_t: Quantité de soluté adsorbé à l'instant t (mg/g).

Q: Efficacité d'adsorption au temps (t) (mg/g)

Q_{theo}: Quantité adsorbée à l'équilibre théorique (mg/g).

R_2: Coefficient de détermination.

T-O: Couche d'octaèdres plus une couche de tétraèdres.

T-O-T: Couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques.

T-O-T-O: alternance entre une couche d'octaèdre et une couche tétraédrique.

V: Volume du mélange (ml)

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

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

L'eau constitue l'une des ressources vitales les plus essentielles à la vie, utilisée dans divers domaines tels que l'agriculture, l'industrie et la consommation humaine. Cependant, la croissance démographique et l'industrialisation rapide exercent une pression croissante sur cette ressource, entraînant sa contamination par les rejets domestiques, industriels et agricoles. Les polluants organiques figurent parmi les plus préoccupants en raison de leur toxicité et de leur faible biodégradabilité, représentant une menace sérieuse pour l'environnement et la santé publique. Il devient donc indispensable de développer des méthodes efficaces pour les éliminer des milieux aqueux [1].

Bien que plusieurs techniques telles que l'électrochimiques, la coagulation/floculation, le traitement biologique et l'ozonation aient été rapportées pour le traitement des polluants pharmaceutiques, la plupart de ces techniques sont soit économiquement défavorables, soit techniquement compliquées, ce qui les empêche d'être appliquées dans la pratique. La floculation et la coagulation génèrent une grande quantité de boues, l'électrochimie et l'ozonation nécessitent des coûts d'investissement élevés, et le processus biologique nécessite un long temps de contact [2]. À l'inverse, la technique d'adsorption présente plusieurs avantages, notamment son faible coût, sa conception simple et sa facilité d'utilisation [3]. En outre, elle permet d'éliminer les polluants organiques solubles et insolubles sans produire de sous-produits dangereux [4].

En outre, les argiles naturelles, ont gagné en popularité en tant qu'adsorbants peu coûteux en raison de leur grande disponibilité et de leur flexibilité à être modifiées pour améliorer la surface et la capacité d'adsorption [5]. Parmi les argiles naturelles, la bentonite est considérée comme un adsorbant prometteur pour l'élimination des colorants en raison de sa grande surface spécifique, de sa capacité d'échange d'ions élevée, de sa structure très poreuse et de sa capacité d'adsorption supérieure [6]. Cependant, la capacité d'adsorption de la bentonite sur les molécules anioniques est limitée. Par conséquent, les modifications de la bentonite s'avèrent nécessaires pour augmenter sa performance d'adsorption contre tous les contaminants, qu'ils soient chargés positivement ou négativement [7].

Dans ce contexte, la chitine désacétylée, ou chitosane, apparaît comme un matériau naturel, prometteur et peu coûteux. Elle a été largement étudiée pour son efficacité en tant qu'adsorbant dans l'élimination de divers polluants, notamment les métaux lourds [8]. Afin d'améliorer ses propriétés mécaniques et sa stabilité en milieu acide, de nombreuses recherches ont porté sur l'élaboration de composites associant le chitosane à d'autres matériaux.

Parmi les approches prometteuses figure l'association du chitosane à la bentonite sodifiée, une argile naturelle abondante en Algérie. La structure polycationique du chitosane et les groupements

chargés négativement de la bentonite favorisent des interactions électrostatiques, améliorant ainsi la stabilité structurelle et l'efficacité du matériau composite dans les processus d'adsorption [9,10].

Dans ce travail, le chitosane a été préparé seul, puis un composite chitosane–bentonite sodifiée a été élaboré par voie physique, sans modification chimique. Ces deux matériaux ont ensuite été appliqués à l'étude de l'adsorption de la nystatine, un agent antifongique, à partir d'un milieu aqueux [11].

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres principaux :

- Le premier chapitre présente les notions théoriques générales sur l'adsorption et les types de matériaux adsorbants.
- Le deuxième chapitre est consacré aux adsorbants étudiés : chitosane, bentonite sodifiée et les composites à base de ces deux matériaux.
- Le troisième chapitre décrit les protocoles expérimentaux, incluant le matériel utilisé ainsi que les méthodes de préparation et de caractérisation
- Le quatrième chapitre expose et analyse les résultats expérimentaux obtenus.

Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus et propose des perspectives pour des travaux futurs.

Chapitre I:
Généralités sur l'adsorption et les adsorbants

CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'ADSORPTION ET LES ADSORBANTS

I.1 Introduction

L'adsorption reste l'une des méthodes les plus efficaces pour l'élimination des substances toxiques, notamment les métaux lourds, grâce à sa simplicité, son efficacité et son adaptabilité aux applications industrielles et environnementales [12]. Ce processus repose sur la fixation des polluants sur un support solide, réduisant ainsi leur mobilité et leur biodisponibilité. Face à la variabilité de la qualité des eaux contaminées et à la présence d'ions métalliques issus de la pollution, l'adsorption sur du charbon actif commercial et de l'argile sodée constitue une solution efficace. Ces deux adsorbants se distinguent par leurs surfaces spécifiques élevées et leurs origines variées : la bentonite, un assemblage de minéraux argileux avec des impuretés cristallines, et le chitosane, un biopolymère dérivé de la chitine reconnu pour sa forte capacité d'adsorption des polluants organiques et métalliques [13].

I.2 Adsorption

I.2.1 Définition et description de d'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui se produit à l'interface entre une surface solide et un fluide (gaz ou liquide), figure I.1. Lors de l'adsorption, les molécules du fluide se fixent à la surface du solide, entraînant une modification de leur concentration à l'interface. Ce phénomène est dû aux forces d'attraction entre les molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

L'adsorption peut être considérée comme le résultat de force superficielle, telles que les forces de Van der Waals et les forces électrostatiques, qui agissent entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ces forces sont responsables de la fixation des molécules du fluide sur la surface du solide. En fonction de la nature des interactions, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption, qui est rapide, réversible et ne modifie pas les molécules adsorbées, et la chimisorption, qui est plus lente, irréversible et implique la formation de liaisons covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant [14].

L'adsorption est un phénomène de surface où les molécules d'une substance (adsorbat) sont retenues ou piégées à la surface d'un matériau solide ou liquide (adsorbant), sans pénétrer dans sa structure interne [15].

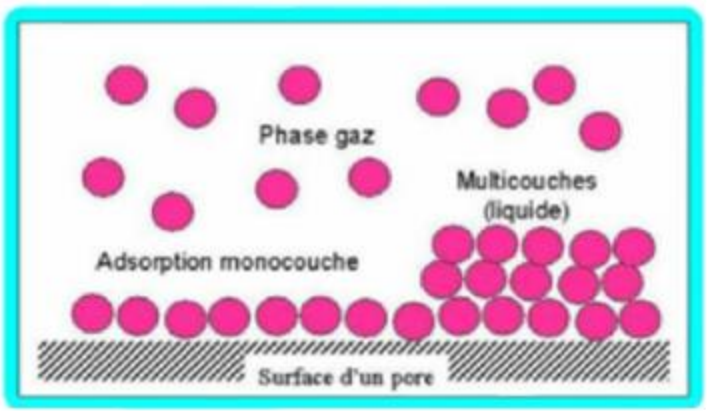


Figure I.1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [16].

I.2.2 Types d'adsorption (physique et chimique)

En fonction des énergies de liaison mises en jeu, on distingue deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

I.2.2.1 Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules peuvent s'adsorber en plusieurs couches successives (multicouches) figure I.2, avec des chaleurs adsorption qui sont généralement inférieures à 20 kcal/mol [17]. Les interactions entre les molécules du polluant (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques telles que les interactions dipôle-dipôle, les liaisons hydrogène et les forces de Van der Waals. La physisorption est un processus rapide, réversible et n'entraîne aucune modification des molécules adsorbées [2].

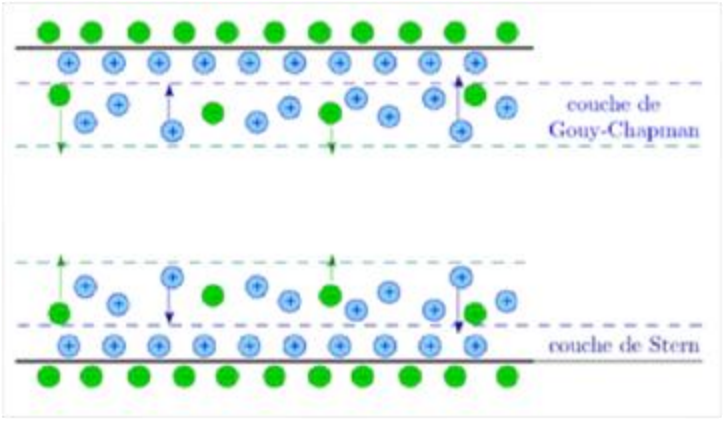


Figure I.2: Représentation graphique de la théorie du double couche [18].

I.2.2.2 Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une

monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide.

Il existe des cas où des groupements réactifs greffés peuvent former des longues chaînes (cas des silices modifiées) [4].

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions faibles rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions fortes.

L'adsorption physique est exothermique avec une enthalpie < 20 kJ/mol, tandis que l'adsorption chimique présente une enthalpie > 100 kJ/mol Tableau I.1 [19,20].

Tableau I.1: La différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van der Waals	Liaison chimiques
Enthalpies d'adsorption	Exothermique < 20 KJ/mol	Exothermique > 100 KJ/mol
Distance d'équilibre	4 à 6 A^0	< 3 A^0
Nombre de couches adsorbées	>1	1
Spécificité	Non-spécifique	Spécifique
Dépendance à la température	Haute prés du point d'ébullition	Dépond de l'énergie d'activation
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente

I.2.3 Facteurs influençant l'adsorption

Le phénomène d'adsorption est influencé par plusieurs paramètres, notamment le pH, la température, le temps de contact, ainsi que la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat, la vitesse d'agitation et la concentration de l'adsorbat (figure I.3).

I.2.3 .1 Température

Le phénomène d'adsorption peut être endothermique ou exothermique en fonction des propriétés de l'adsorbant et de la nature des molécules adsorbées [21].

I.2.3 .2 pH

Le pH joue un rôle crucial dans toute étude d'adsorption, car il peut affecter simultanément la structure de l'adsorbant et celle de l'adsorbat, ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce paramètre varie en fonction de l'origine des eaux à traiter et des procédés appliqués pour leur

purification, tels que la coagulation, la floculation ou l'oxydation. Il est donc essentiel d'évaluer l'efficacité de l'adsorption à différents niveaux de PH [22].

I.2.3.3 Nature de l'adsorbant

Les caractéristiques des adsorbants influençant le processus d'adsorption incluent [23]:

- Surface spécifique, liée à la granulométrie et à la porosité.
- Distribution des tailles de pores, impactant la cinétique d'adsorption.
- Réactivité de surface, influençant les interactions avec l'adsorbat.
- Polarité, déterminant l'affinité pour les composés polaires ou apolaires (ex. : gel de silice et alumine pour les composés polaires, charbon actif pour les composés apolaires).

I.2.3.4 Nature de l'adsorbat

La polarité, la structure moléculaire, la solubilité, le point d'ébullition et la taille des ions ou des molécules influencent le processus d'adsorption [24].

I.2.3.5 Concentration initiale de l'adsorbat

Pour des concentrations faibles de l'adsorbat dissous, il est généralement observé que le taux d'adsorption en fonction de la concentration suit la loi de Freundlich [25].

I.2.3.6 Vitesse d'agitation

L'adsorption physique en phase liquide est beaucoup plus lente. La viscosité de la solution agit comme un facteur influençant la vitesse d'adsorption, et il est probable qu'en réduisant la viscosité par chauffage, la vitesse d'adsorption augmente. C'est l'une des raisons pour lesquelles la décoloration des solutions par des adsorbants solides est réalisée à température élevée [26].

I.2.3.7 Temps de contact

Le temps pendant lequel l'adsorbant reste en contact avec la solution d'adsorbat peut affecter la quantité d'adsorption obtenue, surtout dans le cadre de l'adsorption cinétique [27].

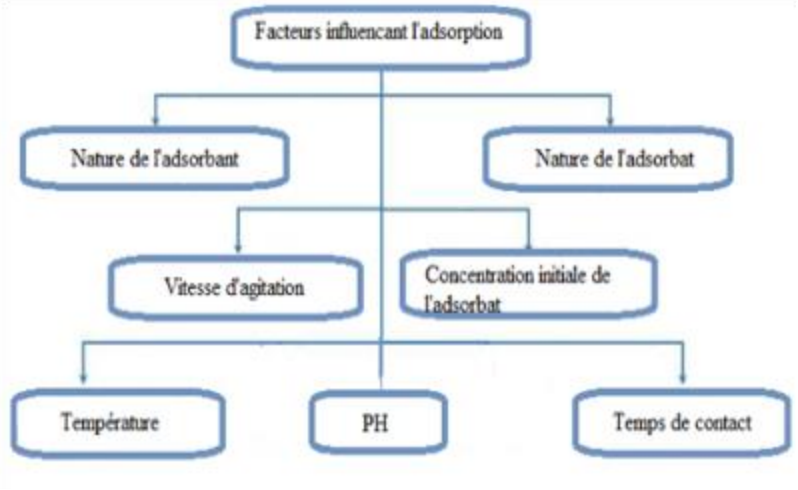


Figure I.3: Facteurs influençant d'adsorption.

I.2.4 Modèles d'isothermes d'adsorption

I.2.4.1 Isotherme de Langmuir

Les hypothèses suivantes sont à la base de l'isotherme de Langmuir [28] :

- Différents sites d'adsorption existent à la surface du solide, chacun ayant des niveaux d'énergie distincts.
- Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, entraînant ainsi la formation d'une monocouche.
- Tous les sites ont une affinité similaire pour un même soluté, ce qui signifie que la surface d'adsorption est énergétiquement homogène.
- Les molécules adsorbées ne présentent aucune interaction entre elles.

Ainsi, l'isotherme de Langmuir prévoit un maximum pour la quantité de soluté adsorbé par gramme de solide lorsque la concentration en solution devient infinie. Ce principe est représenté schématiquement dans la figure I.4, où l'on voit une surface solide portant plusieurs sites d'adsorption occupés par des molécules.

De plus, comme l'adsorption et la désorption sont en équilibre, on peut écrire que la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de desorption :

$$Q_e = qQ_m \frac{K_L\ C_e}{K_L C_e + 1} \qquad \textbf{(I.1)}$$

Avec :

Q_e: Quantité du soluté adsorbé (mg/g) ;

Q_m: Quantité de soluté pour former la monocouche (mg/g) ;

C_e: Concentration à l'équilibre en soluté de la solution (mg/l) ;

K_L: Coefficient d'adsorption de Langmuir (l/mg).

Cette équation peut être linéarisée sous la forme suivante [29] :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{kl.qm} \qquad \textbf{(I.2}$$

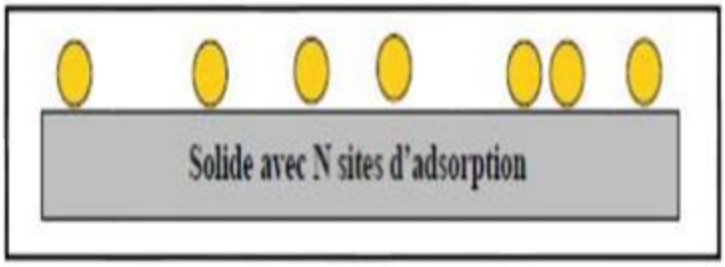


Figure I.4: d'adsorption en monocouche [30].

I.2.4.2 Isothermes de Freundlich

L'isotherme de Freundlich, formulée en 1909 [31,32], repose sur plusieurs hypothèses suivante :

Les sites d'adsorption possèdent des énergies variées.

- Un même site peut retenir plusieurs molécules simultanément.
- Le nombre total de sites disponibles n'est pas fixe.

Ce comportement, qui reflète une surface hétérogène, est représenté schématiquement dans la figure I.5, où l'on observe l'empilement des molécules d'adsorbât en plusieurs couches sur la surface du solide.

Il est décrit par l'équation suivante :

$$\frac{x}{m} = KC^n \qquad \textbf{(I.3)}$$

Avec :

q_e: Quantité du soluté adsorbé (mg/g) ;

$\frac{x}{m}$: La quantité du soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g) ;

C : la concentration du solute (mg /l) [33] ;

K , n : constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide ;

k et n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque adsorbant à température T. L'équation linéaire de Freundlich est la suivante:

$$ln\, q_e = ln\, K + n\, ln\, C_e \qquad \textbf{(I.4)}$$

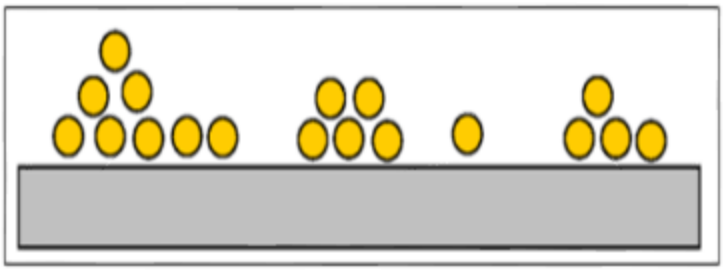


Figure I.5 : d'adsorption en multicouche selon Freundlich [21].

I.2.4.3 Isothermes de Temkin

L'isotherme de Temkin prend en compte l'effet des interactions entre les molécules adsorbées sur le processus d'adsorption. Elle suggère que, en raison de ces interactions, la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec l'augmentation du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant, conformément à l'équation suivante [34] :

$$Q_e = Bln(A.C_e) \qquad \textbf{(I.5)}$$

Linéarisée sous la forme :

$$Q_e = B\ ln\ A + B\ ln\ C_e \qquad \textbf{(I.6)}$$

B : constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption (J/mol) ;

A : constante de l'isotherme de Temkin (l/g) ;

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L).

I.2.5 Cinétiques d'adsorption

Pour étudier la cinétique d'adsorption, la quantité adsorbée (q) est mesurée en fonction du temps. L'équilibre d'adsorption est généralement atteint après une certaine durée de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat [35].

I.2.5.1 Pseudo-premier ordre

L'équation de Lagergren, fondée sur la quantité adsorbée, est la première expression cinétique établie pour décrire la sorption dans un système liquide-solide [21]. Ce modèle de pseudo-premier ordre est exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_{ads}(q_e - q) \qquad \textbf{(I.7)}$$

L'intégration de l'équation (7) pour les conditions aux limites :

q =0 à t =0 et q =q_e à t =t équilibre

$$ln\frac{(q_e - q)}{q_e} = -K_{ads} \qquad \textbf{(I.8)}$$

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

q : Quantité adsorbée au temps t (mg/g) ;

t : Temps du processus d'adsorption, pour notre cas, il est de 0 à 10 minutes ;

K_{ads} : constante de vitesse de sorption de pseudo premier ordre (min^{-1}).

$$ln(q_e - q) = -K_{ads} * t + ln\, q_e \qquad \textbf{(I.9)}$$

I.2.5.2 Pseudo-second ordre

Le modèle de Blanchard est utilisé pour décrire la cinétique du pseudo-second ordre dans le processus de sorption [21].

$$\frac{d_q}{dt} = K_{ads}(q_e - q)^2 \qquad \textbf{(I.10)}$$

q_e: Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

q : Quantité adsorbée au temps t (mg/g) ;

t: Temps du processus d'adsorption, pour notre cas, il est de 0 à 16 minutes ;

K_{ads}: Constante de vitesse de sorption de pseudo second ordre (min^{-1}).

I.3 Adsorbants naturels et synthétiques

I.3.1 Classification des adsorbants

Afin de comparer de manière plus efficace les adsorbants utilisés dans le traitement des polluants organiques, il est pertinent de les classer selon plusieurs critères tels que l'origine, la nature chimique, la structure poreuse et la spécificité d'adsorption. Le (tableau I.2) ci-dessous présente une synthèse des principales catégories d'adsorbants, accompagnées d'exemples représentatifs et de leurs caractéristiques essentielles.

Tableau I.2: Classification des adsorbants.

Critère de classification	Catégorie	Exemples	Caractéristiques principales
Origine	Naturels	Bentonite [36], chitosane [37,38], zéolites naturelles	Abondants, écologiques, peu couteux.
	Synthétiques	Résines échangeuses d'ions, zéolites synthétiques	Propriétés ajustables, cout élevé.
Nature chimique	Inorganique	Bentonite [25], silice, alumine	Stables thermiquement, microporeux à mésoporeux.
	Organiques	Chitosane [39], cellulose, polymers organiques	Biodégradables, réactifs avec certaines molecules.
Structure poreuse	Microporeux (< 2 nm)	Charbon actif, zéolites	Grande surface spécifiques, petites molécules.
	Mésoporeux (2-50 nm)	Silice mésoporeuse, chitosane	Bonne accessibilité des pores.
	Macroporeux (> 50 nm)	Certaines argiles, polymèrs poreux	Convient aux grosses molecules ou biomolécules.
Spécificité d'adsorption	Non spécifiques	Charbon actif	Adsorption large gamme de pollutants.
	Spécifiques	Résines échangeuses d'ions, chélateurs	Ciblent des ions ou molécules spécifiques.

I.3.2 Caractéristiques des adsorbants naturels

Les adsorbants naturels, tels que les zéolithes, les argiles, les noyaux (olive, datte…), ou les cendres volcaniques, sont abondants dans la nature, ils sont des adsorbants biodégradables et moins coûteux que les matériaux synthétiques. Ces propriétés les rendent particulièrement intéressants pour l'adsorption des polluants dans le traitement des eaux et des effluents industriels [40], Le tableau I.3 récapitule les principales caractéristiques des matériaux adsorbants naturels.

Tableau I.3: Résumé les principales caractéristiques des adsorbants naturels ainsi que [40].

Type d'adsorbant	Caractéristique	Applications
Argiles	Abondantes, biodégradables, capacité d'adsorption et d'échange d'ions	Purification des eaux polluées
Zéolithes	Abondantes dans la nature, biodégradables, peu coûteuses	Traitement des eaux et effluents industriels
Noyaux (oliv, date, ect …)	Abondants dans la nature, biodégradables, peu coûteux	Traitement des eaux et effluents industriels
Cendres volcaniques	Abondants dans la nature, biodégradables, peu coûteuses	Traitement des eaux et des effluents industriels
Alginate	Polymère naturel extrait des algues brunes, biodégradable	Élimination des métaux toxiques et effluents industriels

Chapitre II: Présentation des adsorbants étudiés (Chitosane, Bentonite, Composite et Principe actif)

CHAPITRE II: PRESENTATION DES ADSORBANTS ETUDIES (CHITOSANE, BENTONITE, COMPOSITE ET PRINCIPE ACTIF)

II.1 Introduction

La chitine a été découverte au 18e siècle par le professeur français H. Braconnot, spécialisé en histoire naturelle. En 1935, Ricardo A. a obtenu les premiers brevets sous le titre « Chitine ». Ce n'est qu'à partir des années 1970 que la chitine et le chitosane ont commencé à susciter un véritable intérêt, notamment quand les gouvernements américain et japonais ont lancé des programmes de recherche pour valoriser ces déchets naturels. Aujourd'hui, il est bien reconnu que la chitine et le chitosane, appelés aussi substances chitineuses, sont des biopolymères naturels qu'on retrouve abondamment dans la nature. Produits par certains animaux, ils sont biodégradables et biorésorbables, deux propriétés devenues essentielles dans un contexte de plus en plus centré sur la protection de l'environnement [41].

La bentonite est le nom commercial désignant une famille de matériaux argileux constitués majoritairement de montmorillonite (de l'ordre de 80% ou plus) accompagnée de minéraux accessoires comme le quartz, les feldspaths, la calcite ou le gypse. La montmorillonite est un phyllosilicate 2:1 constitué d'une couche octaédrique $C\text{-}O_4OH_2$ entourée de deux couches tétraédriques SiO_4. Les cations échangeables viennent compenser des déficits de charge positive liés à des substitutions atomiques (Al_3^+ par Mg_2^+ par exemple) au sein des octaèdres et tétraèdres [42].

Ces trois composés naturels — la chitine/chitosane, la bentonite et la nystatine — présentent un intérêt croissant dans les domaines de la dépollution et de la santé, notamment dans le traitement des contaminants organiques et microbiens.

La nystatine est un antifongique polyénique produit par Streptomyces noursei, largement utilisé pour traiter les infections fongiques superficielles, en particulier celles causées par le genre Candida. Cependant, après son utilisation topique ou orale, une partie de la molécule est rejetée dans les eaux usées sous forme inchangée. Sa faible biodégradabilité et sa persistance dans les milieux aquatiques en font un polluant pharmaceutique émergent préoccupant. Ainsi, des approches alternatives comme l'adsorption sur des composites à base de chitosane et d'argile sont de plus en plus étudiées pour faciliter son élimination [43]. Elle joue également un rôle préventif chez les nouveau-nés et les patients immunodéprimés, avec un faible risque d'interactions médicamenteuses et un coût abordable [44].

II.2 Chitosane

II.2.1 Définition, Structure chimique et classification

Le chitosane est un polymère de glucosamine obtenu à partir de matières premières alimentaires, par désacétylation de la chitine. Il s'agit d'un polymère glucidique résistant à l'hydrolyse par les enzymes du système digestif humain. En outre, il est biocompatible et dépourvu de toxicité pour les organes animaux, ce qui permet de le considérer comme une nouvelle source de fibres alimentaires [45].

La chitine et le chitosane sont identiques du point de vue chimique et sont des copolymères linéaires possédant un enchaînement de motifs 2-acétamido-2-désoxy-β-D-glucopyranose (N-acétyl-D-glucosamine, ou unité acétylée notée A) et 2-amino-2-désoxy-β-D-glucopyranose (D-glucosamine, ou unité désacétylée notée D), reliées entre elles par des liaisons glucosidiques β-(1→4)figure II.1 [46].

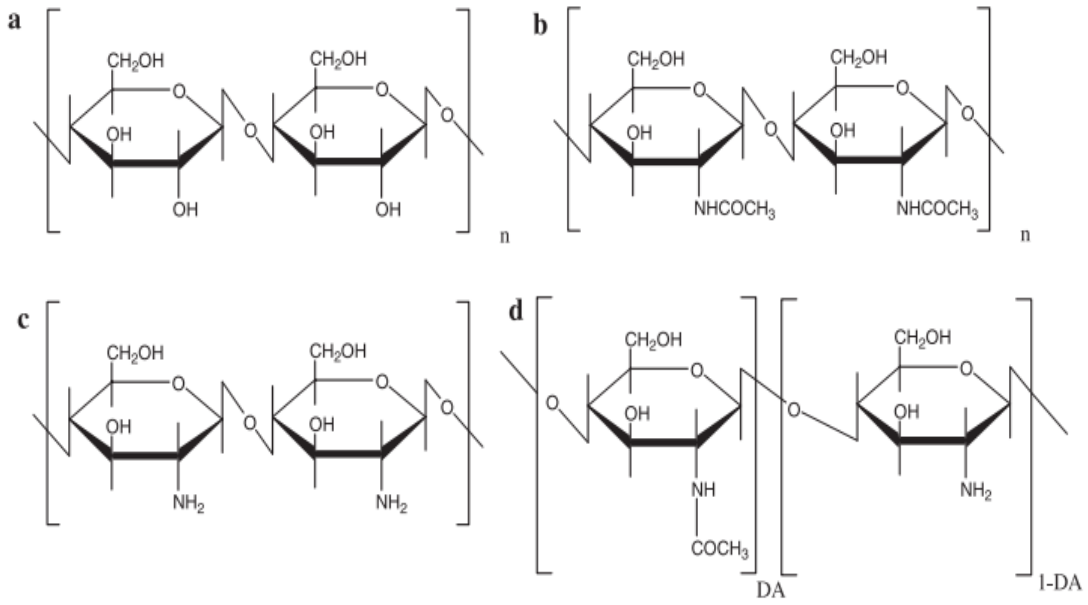


Figure II.1: Structure chimique du chitosane [47].

Les groupes amine (-NH_2) du chitosane sont les principales fonctions responsables du processus d'adsorption. Ils interagissent avec les ions par des liaisons électrostatiques et la formation de complexes. Les propriétés physiques telles que la petite taille des particules (inférieure à 710 µm), la grande surface spécifique et la structure poreuse favorisent également

l'adsorption. De plus, le pH joue un rôle essentiel, car il influence la charge de surface de l'adsorbant ainsi que la forme des ions en solution [48].

II.2.2 Mécanisme d'adsorption

Le chitosane est une macromolécule caractérisée par une teneur élevée en azote, principalement sous forme de groupes amines ($–NH_2$), responsables de la fixation des ions métalliques par chélation. Ces groupes, ainsi que les groupes hydroxyles (–OH), notamment en position C (3), participent à l'adsorption. La chélation peut se faire selon plusieurs configurations : (1) le métal se lie à deux groupes NH_2 de chaînes différentes, (2) à un groupe NH_2 et un atome d'oxygène en C (6), ou (3) à deux atomes d'oxygène en C (3). Les paires d'électrons libres présentes sur les groupes NH_2 et OH permettent la formation de complexes stables avec les cations métalliques, conférant ainsi au chitosane une forte capacité d'adsorption [49].

II.2.3 Propriétés physique-chimique

II.2.3.1 Propriétés physique

a) Degré de désacétylation (DDA)

Le chitosane, obtenu par désacétylation de la chitine, est riche en groupements amine réactifs. Le degré de désacétylation (DDA) est un paramètre structural essentiel qui influence ses propriétés physico-chimiques (masse moléculaire, solubilité, viscosité, charge, réactivité), mécaniques (résistance à la traction, élasticité) et biologiques, déterminant ainsi ses applications. Le DDA varie généralement entre 56 % et 99 %, avec une moyenne d'environ 80 %, selon l'espèce de crustacé et la méthode d'extraction [50]. Il est défini comme la fraction d'unités D-glucosamine par rapport au total des unités glycosidiques.
Le DDA peut être déterminé par différentes méthodes analytiques, parmi lesquelles [51] :

- La titration volumétrique
- La spectroscopie infrarouge (IR)
- La spectroscopie ultraviolet (UV)
- La spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN) :

  RMN du ^{1}H

  RMN du ^{13}C

- La chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)
- L'hydrolyse acide
- L'analyse élémentaire
- La spectrophotométrie
- Le titrage colloïdal.

b) Viscosité

La caractérisation du comportement viscosimétrique d'une solution de polymère se fait par différentes méthodes, la plus utilisée étant la détermination de la viscosité intrinsèque à l'aide des paramètres K et a de la relation de Mark-Houwink–Sakurada. Lors de la mesure de la viscosité du chitosane, certains problèmes peuvent survenir tels que la formation de micro-gels ou d'agrégats dus aux liaisons hydrogène et hydrophobes, au vieillissement des solutions et aux effets électrostatiques provoqués par les groupes amines protonés. Selon Kurita, la viscosité du chitosane dépend de plusieurs facteurs :

Le degré d'acétylation : une désacétylation plus élevée augmente la solubilité et la viscosité en raison d'un plus grand nombre de groupements amines libres.

- La concentration : la viscosité augmente avec la concentration.
- La température.
- Le PH : une valeur plus basse du pH augmente la viscosité. Les masses moléculaires de la chitine et du chitosane dépassent plusieurs millions de Daltons (entre $1{,}03\times10^{6}$ et $2{,}5\times10^{6}$ Da). La désacétylation réduit cette masse pour le chitosane, la ramenant entre 1×10^{5} et 6×10^{5} Da [52].

c) Masse molaire

Les chitosanes obtenus industriellement possèdent une masse molaire d'environ 200 000 $g\cdot mol^{-1}$, avec un degré d'acétylation (DA) compris entre 2 % et 25 %. La masse molaire ainsi que la répartition des unités N-acétylées le long de la chaîne dépendent de la méthode de désacétylation employee [53].

d) Solubilité

Le chitosane sous forme d'amine libre est insoluble dans l'eau, les acides concentrés, les bases fortes et les solvants organiques. En revanche, il est soluble dans les acides dilués, notamment dans des mélanges eau-alcool. Sa solubilité dépend principalement du degré de désacétylation et de la méthode utilisée pour le désacétyler [32].

II.2.3.2 Propriétés Chimique

a) Caractère acido-basique

Le chitosane est soluble dans les acides dilués grâce à la protonation de ses groupes amines fonctionnels. La solubilité du chitosane dans différentes solutions dépend de sa forme acido-basique. Voici les caractéristiques de solubilité du chitosane :
Sous forme d'amine libre ($R\text{-}NH_2$) : soluble dans les solutions acides, insoluble à pH > 6,5, solubilité limitée dans H_3PO_4, insoluble dans H_2SO_4 et les solvants organiques.
Sous forme d'amine cationique ($R\text{-}NH_3^+$) : soluble à pH < 6,5 avec une consistance visqueuse, les solutions forment des gels avec des polyanions, soluble dans des mélanges eau-alcool. La constante d'acidité (pKa) de la forme amine cationique ($R\text{-}\ NH_3^+$) dépend du degré de désacétylation et du degré de neutralisation du groupe [54].

b) Formation de complexe (agent de chelation)

Le chitosane possède une propriété complexante, il peut se complexer avec des ions métalliques. En effet, le chitosane est reconnu pour ses bonnes propriétés chélatantes ; les groupes amines $-NH_2$ présents sur les chaînes saccharidiques interagissent fortement avec les ions métalliques. La présence de groupes amine libre et de groupes hydroxyle, porteurs de doublets d'électrons libres, permet à la molécule de chitosane de former des complexes de coordination avec la majorité des cations métalliques (Pb_2^+, Ni_2^+, Fe_3^+, Co_2^+, etc.), où il agit comme collecteur [55].

c) Echangeur d'ions

Dans un milieu acide dilué, la forme cationique $R\text{-}NH_3^+$ permet au chitosane d'agir comme un échangeur d'ions.

II.2.4 Voies de modification du chitosane et leurs effets

La modification du chitosane se fait par des méthodes physiques, chimiques ou combinées, dans le but d'améliorer ses propriétés fonctionnelles. Les modifications physiques, comme le mélange avec des matériaux tels que le charbon actif, le graphène, les oxydes de fer ou les

argiles, permettent d'augmenter la surface d'adsorption, de réduire la cristallinité et d'améliorer la stabilité thermique et mécanique du polymère. Les modifications chimiques, telles que le réticulation ou le greffage, sont utilisées pour introduire de nouveaux groupements fonctionnels et adapter le chitosane à des applications spécifiques. La (Figure II.2) présente les principales voies de modification du chitosane selon le type de traitement appliqué [56].

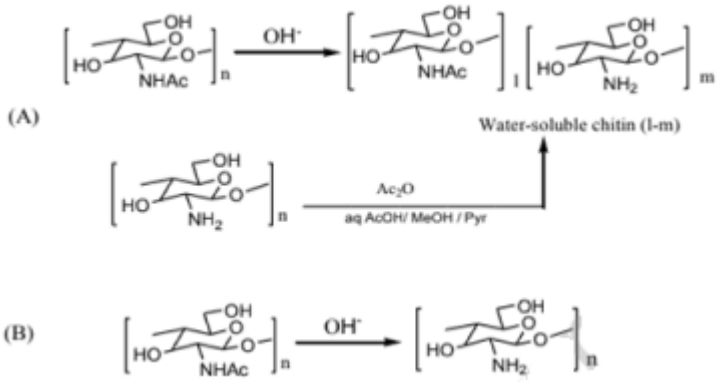


Figure II.2 : (A) Voies de préparation de la chitine hydrosoluble, (B) Traitement alcalin de la chitine en chitosane [56].

II.2.5 Applications de l'adsorption

Le chitosane présente des propriétés physico-chimiques et biologiques intéressantes qui lui confèrent un large potentiel d'applications. Comparé à la chitine, il suscite un intérêt croissant en raison de sa meilleure réactivité. Ses premières utilisations ont été développées principalement en pharmacologie, en cosmétologie et en médecine. Le tableau ci-dessous illustre les principales applications du chitosane dans divers domaines [57 ,58].

Tableau II.1: Principale applications du chitosane [57,58].

Domaine d'application	Propriétés	Des exemples
Cosmétique	Bipolymère cationique capable d'apporter de la viscosité aux produits cosmétique.	-Crèmes de traitement de l'acné. -Produits hydratants. -Formulation de dentifrices. -Formulation de shampoings.
Industrie alimentaire	Antimicrobien – Antifongique – Inhibiteur de la métabolisation des graisses – Antioxydant.	-Agent de conservation -Stabilisateur. -Enrobage protecteur (fruits).
Traitement des eaux	-Propriétés chèlatantes, par fixation des métaux de transition et des radionucléides.	-Diminution de la turbidité -Diminution des odeurs -Bactéricides
Médecine	-Antithrombogènique – Homéostatique - Agent de cicatrisation	- Peau artificielle – Pansements cornées, fil de suture. -Médecine régénérative des os. - Transport et relargage lent de principes actifs - Régulateur du taux de cholestérol

II.3 La bentonite comme adsorbant inorganique

II.3.1 Définition et Structure cristalline

La bentonite est une argile riche en silicates, friable, tendre et douce au toucher. Sa couleur varie selon les impuretés qu'elle contient [59]. Elle présente une forte capacité d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement [60]. La bentonite utilisée dans ce travail est celle de Maghnia, naturellement riche en silice et en alumine [61].

Les minéraux argileux, appartenant à la famille des phyllosilicates, se présentent sous forme de particules très fines. Leur structure est constituée de deux types de couches : une

couche tétraédrique riche en ions Si^{4+}, et une couche octaédrique contenant principalement des cations comme Al^{3+}, Mg^{2+} ou $Fe^{2+/3+}$. L'agencement de ces couches détermine le type de structure : dioctaédrique si deux sites octaédriques sur trois sont occupés, ou trioctaédrique si tous les sites sont remplis (figure II.3).

La structure des phyllosilicates repose sur un réseau d'anions O^{2-} et OH^- formant les sommets des unités tétraédriques et octaédriques. Des substitutions isomorphiques (par exemple $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$ ou $Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$) peuvent survenir, générant un déficit de charge compensé par des cations interfoliaires. Cette organisation influence directement la capacité d'adsorption des minéraux argileux, en particulier la bentonite [62].

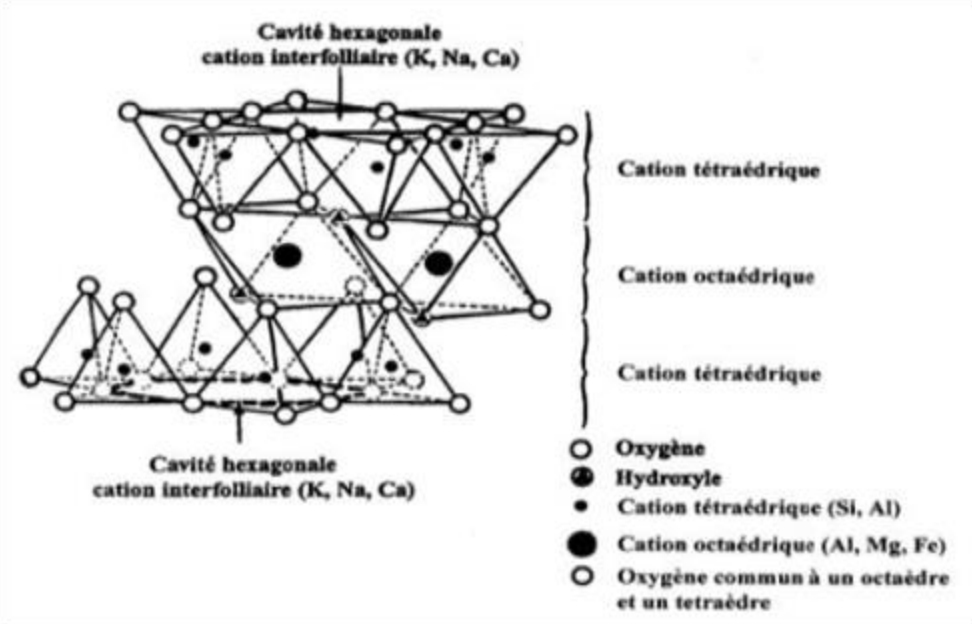


Figure II.3: Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1

II.3.2 Caractéristiques

a) Origine

La bentonite résulte de l'altération des tufs volcaniques riches en verre, formant principalement des smectites, notamment la montmorillonite (≈75 %), identifiée en 1847 à Montmorillon (France). Elle se distingue par sa forte capacité d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement [63].

En Algérie, les principaux gisements sont à Maghnia (1 million de tonnes) et Mostaganem (2 millions de tonnes) [64].

b) Types

C'est une roche argileuse douce, blanchâtre à grisâtre, constituée de montmorillonite à structure en feuillets. Deux types existent [37] :

- **Bentonite sodique :** fortement gonflante, utilisée dans les forages.
- **Bentonite calcique :** utilisée en pharmacie.

c) Domaines d'utilisation

Les principales applications de la bentonite sont [65] :

- Traitement eaux.
- Décoloration des huiles.
- Industrie papetière.
- savons et détergents.
- Industrie pétrolière.

d) Préparation pour l'adsorption

Les bentonites sont principalement composées de montmorillonite, une argile possédant une structure dioctaédrique chargée négativement. Ces charges sont compensées par des cations échangeables tels que Ca^{2+}, Na^{+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} et K^{+}, présents entre les feuillets ou à la surface des particules. Pour améliorer leur capacité d'adsorption, les bentonites peuvent être activées par échange ionique en utilisant du carbonate de sodium (Na_2CO_3). Ce traitement permet de transformer la bentonite calcique ou magnésienne en bentonite sodique, plus gonflante et plus efficace pour l'adsorption. La réaction s'écrit comme suit [66] :

$$\begin{array}{ccc} Bentonite-Ca & & Na-bentonite-Na \\ + & \rightarrow\rightarrow\rightarrow\rightarrow & + \\ Na_2CO_3 & & CaCO_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} Bentonite-Mg & & Na-bentonite-Na \\ + & \rightarrow\rightarrow\rightarrow\rightarrow & + \\ Na_2CO_3 & & MgCO_3 \end{array}$$

II.3.3 Composition chimique

La montmorillonite, constituant principal de la bentonite, est un phyllosilicate dont la formule chimique est $4SiO_2, Al_2O_3, 2H_2O$, caractérisé par une teneur élevée en silice. Ce minéral se distingue par sa forte capacité d'adsorption de l'eau et de fixation des cations [67].

En tant que smectite dioctaédrique, la montmorillonite présente des phénomènes de substitution isomorphe, où les charges négatives résultant du remplacement partiel de l'Al^{3+} (en position octaédrique) par Mg^{2+} ou Fe^{2+}, ou du Si^{4+} (en position tétraédrique) par Al^{3+}, sont compensées par des cations interfoliaires, notamment Na^+. Ces substitutions influencent directement sa capacité à fixer les cations et facilitent l'adsorption de diverses substances.

Sur le plan cristallin, les groupes Si–O s'organisent en structures tétraédriques, tandis que les groupes Al–O forment des feuillets octaédriques. L'association de ces deux types de feuillets, reliés par des liaisons Si–O–Al, aboutit à la formation de couches complexes. Cette structure confère à la montmorillonite une propriété gonflante, lui permettant d'adsorber de grandes quantités d'eau, contrairement aux argiles non gonflables [68].

Tableau II.2: Éléments chimiques de la montmorillonite et leur rôle dans l'adsorption.

Élément / Ion	Position structurale	Rôle
Si^{4+}	Tétraédrique (Si _O)	Forme les feuillets tétraédriques (structure de base).
Al^{3+}	Octaédrique (Al _ O) ou Tétraédrique (en substition)	Former les feuilles octaédriques ou compense partiellement le Si^{4+}.
Mg^{2+} /Fe^{2+}	Substitution de Al^{3+} (Octaédrique)	Provoquent une charge négative pratielle compenser.
Na^+	Espace interfoliaire	Cation compensateur des charges négatives ; facilité d'échange cationique.
H_2O	Espace interfoliaire	Permet l'hydratation et le gonflement ; augmente la capacité d'adsorption.

II.3.4 Propriétés d'adsorption

Les bentonites, principalement composées de smectites, possèdent des propriétés physico-chimiques distinctes telles que la capacité d'adsorption élevée, la grande porosité et la capacité d'échange cationique Tableau II.3. Ces propriétés varient en fonction de la structure poreuse, qui peut être modifiée par activation acide, et sont essentielles pour leurs diverses applications industrielles [69].

Tableau II.3 : Propriétés clés de la bentonite en lien avec l'adsorption.

Propriété	Description
Capacité d'adsorption élevée	Riche en smectites. Capacité d'adsorption élevée grâce dû à la présence des micro- et mésopores.
Grande porosité (mesopores)	Les mésopores naturels, principale source de porosité. Les micropores et les macropores jouent un rôle secondaire.
Capacité d'échange cationique (CEC)	Elle influent la capacité à absorber les cations grâce à la structure de ses smectites.

II.3.5 Applications dans l' adsorption

Les argiles, notamment la bentonite, sont utilisées dans diverses industries grâce à leurs propriétés d'adsorption, notamment pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques de l'eau, ainsi que dans les secteurs environnemental, pharmaceutique et cosmétique.

II.3.5.1 Élimination des polluants organiques de l'eau

Les smectites sont utilisées pour filtrer les vins, bières, clarifier les eaux souillées et dégraisser les textiles en piégeant les impuretés [70].

II.3.5.2 Élimination des polluants inorganiques de l'eau et du sol

Les argiles interviennent dans le transport des métaux et des isotopes radioactifs dans les sols, comme le ^{137}Cs, retenu après l'accident de Tchernobyl [71].

II.3.5.3 Applications environnementales des argiles

Les argiles jouent un rôle important dans la gestion des problèmes environnementaux. Elles sont notamment utilisées dans la conception de barrières d'étanchéité pour les centres d'enfouissement technique [48].

II.3.5.4 Applications médicales et pharmaceutiques des argiles

Grâce à leurs propriétés absorbantes, les argiles servent de base à la fabrication de pansements gastro-intestinaux et de médicaments à libération prolongée [72, 73, 74].

II.3.5.5 Applications cosmétiques et pharmaceutiques

Les smectites sont utilisées dans la fabrication de divers produits cosmétiques et pharmaceutiques. Elles sont présentes dans des savons, shampoings, pommades et crèmes

dentifrices, où elles remplacent les matières grasses grâce à leurs propriétés absorbantes [49, 50, 51].

II.4 Composites (Chitosane – Bentonite)

II.4.1 Définition et intérêt

Le composite est constitué de l'association du chitosane (biopolymère :organique) et de la bentonite (inorganique). Cette combinaison permet d'améliorer les propriétés de chaque matériau, notamment en augmentant la surface spécifique de la bentonite et en améliorant la stabilité chimique des deux matériaux. Ce composite est utilisé dans le traitement des eaux usées colorées et les polluants organiques et inorganiques. La bentonite, en raison de sa grande surface spécifique, possède une forte capacité d'adsorption, mais elle doit être modifiée avec des agents cationiques pour améliorer son efficacité dans l'adsorption des polluants organiques. Le chitosane, grâce à ses propriétés fonctionnelles, est également utilisé pour la synthèse de composites avec d'autres polymères. En combinant ces deux matériaux, on obtient un composite efficace dans l'adsorption des colorants, remplaçant ainsi les méthodes traditionnelles de traitement des eaux usées [75].

II.4.2 Méthodes de préparation

1. **Voie physique**

Une solution homogène de chitosane (1 % dans l'acide acétique) contenant une proportion donnée de bentonite est ajoutée goutte à goutte dans une solution de NaOH (1 M). Ce procédé entraîne une gélification ionique immédiate par neutralisation des groupements amines protonés ($–NH_3^+$), formant des billes sphériques semi-solides (Figure II.4) [76].

2. **Voie chimique**

Dans la voie chimique les billes formées sont ensuite immergées dans une solution contenant 2 % (v/v) d'épichlorhydrine ou du glutaraldehyde ou un autre agent réticulant. Le mélange est agité à chaud (environ 70°C) , favorisant la formation de liaisons covalentes entre les chaînes de chitosane, ce qui confère au composite une stabilité mécanique et chimique accrue [76].

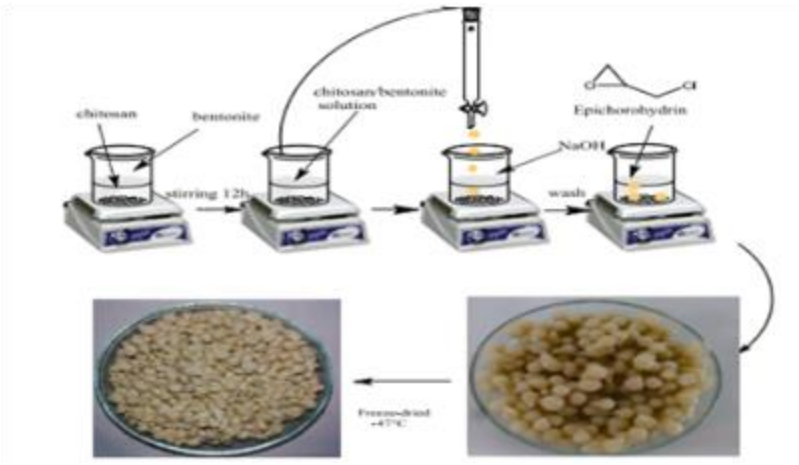


Figure II.4: Les étapes de synthèse du composite CsB.

II.4.3 Principaux travaux des composites à base d'argile et de chitosane

Au cours des vingt dernières années, de nombreux travaux ont été consacrés au développement de composites à base de chitosane et d'argile pour le traitement des eaux usées. Ces recherches ont mis en évidence l'efficacité de ces matériaux dans l'adsorption de divers polluants tels que les colorants organiques, les métaux lourds et certains résidus pharmaceutiques. L'association du chitosane, riche en groupes fonctionnels $–NH_2$ et –OH, avec des argiles comme la bentonite, la montmorillonite ou la kaolinite, améliore sensiblement la capacité d'adsorption et la stabilité mécanique des composites. D'autres études ont porté sur l'effet de la réticulation du chitosane, l'emploi d'argiles modifiées ainsi que sur la forme physique des composites (billes, films, membranes), montrant une bonne efficacité même à faible concentration de polluants, dans des conditions proches du pH neutre [77].

II.5 Nystatine

II.5.1 Définition

La nystatine est un antifongique polyénique produit par Streptomyces noursei. Elle agit contre un large éventail de champignons pathogènes, notamment les espèces de Candida, Aspergillus, Histoplasma et Coccidioides. Toutefois, en raison de son absorption digestive nulle et de sa toxicité par voie intraveineuse, son usage est limité aux infections superficielles. Appliquée localement, elle est bien tolérée, sans risque majeur d'hépatotoxicité ni interactions médicamenteuses connues. Découverte en 1951, elle est encore largement utilisée pour traiter les candidoses orales, gastro-intestinales et œsophagiennes, en particulier chez les nouveau-nés grâce à des formulations adaptées [78].

II.5.2 Structure chimique

La nystatine est un antifongique naturel produit par fermentation de plusieurs espèces du genre Streptomyces, principalement S. noursei. Ce micro-organisme génère également un complexe de composés biologiquement actifs apparentés à la nystatine, appelés fongicides, comprenant trois macrolides polyènes : la nystatine A1, A2 et A3, dont la nystatine A1 est le principal constituant. La structure stéréochimique complète de la nystatine A1, élucidée en 1986, présente un cycle macrolactone de 38 atomes, avec deux séries de doubles liaisons conjuguées (deux et quatre doubles liaisons) séparées par une liaison saturée comme illustré dans la figure II.5. Bien que comportant deux ensembles de doubles liaisons conjuguées, la nystatine est classée comme un tétraène, parfois désignée comme un heptène dégénéré. La molécule comprend également une fraction mycosamine liée au cycle macrolactone par une liaison β-glycosidique, ainsi qu'un groupe carboxy-exocyclique, éléments essentiels à son activité biologique et à sa toxicité [78].

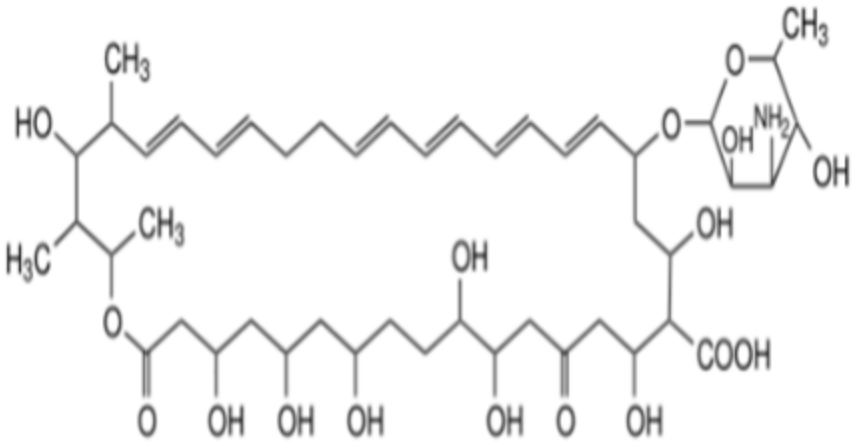


Figure II.5: Structure de la nystatine [79].

II.5.3 Propriétés

II.5.3.1 Propriétés physico-chimiques et pharmacocinétiques

La nystatine est un polyène macrolide caractérisé par une structure cyclique longue associée à des groupes carboxylique et amine. Cette configuration chimique lui confère une faible perméabilité, limitant son absorption intestinale par voie orale. Elle est peu soluble dans l'eau, mais présente une solubilité légèrement supérieure dans les alcools aliphatiques à chaîne courte. Sa structure contient un diène conjugué et un tétraène conjugué, ce qui la rend instable et facilement inactivée, bien qu'elle puisse être conservée à température adéquate.

Sur le plan pharmacocinétique, la nystatine liposomale forme des complexes avec les lipoprotéines plasmatiques, réduisant ainsi la néphrotoxicité en diminuant son interaction avec la fraction LDL. Chez les patients VIH positifs, elle présente une clairance rapide et une large distribution sanguine, avec des concentrations tissulaires élevées à forte dose. Chez le lapin, les concentrations plasmatiques atteintes sont supérieures aux concentrations inhibitrices minimales, suggérant une pharmacocinétique non linéaire et dépendante de la dose. Son efficacité dans le traitement des infections urinaires fongiques reste à confirmer par des études cliniques supplémentaires, comme résumé dans le tableau II.4 [80].

Tableau II.4: Propriétés physico-chimiques [81].

Propriété	Description
Forme chimique	$C_{47}H_{75}No_{17}$
Masse molaire (g/mol)	926,13
Aspect	La nystatine se présente sous forme de poudre jaune pâle, hygroscopique, caractérisée par une odeur spécifique.
Solubilité	Insoluble dans l'eau Peu soluble dans le méthanol et l'éthanol (96 %) Soluble dans le diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde
pka	3.62 : fonction acide 9.11 : fonction basique
Point de fusion	160

II.5.4 Mécanisme d'action

La nystatine est un antifongique polyénique à activité fongistatique et fongicide à large spectre, ciblant principalement Candida spp. et Aspergillus spp. Similaire à l'amphotéricine B sur le plan structurel et mécanistique, elle est toutefois limitée à un usage topique en raison de sa toxicité systémique. Elle agit par liaison à l'ergostérol membranaire, formant des pores qui déstabilisent la membrane, entraînant des pertes ioniques et hydriques létales pour la cellule fongique [82]. Le mécanisme comprend trois étapes :

(1) liaison du monomère à la membrane,

(2) formation d'un oligomère,

(3) insertion dans la bicouche lipidique, créant un canal passif (voir Figure 12).

Sa faible affinité pour le cholestérol explique sa toxicité en administration parentérale, pouvant causer hémolyse, nécrose et abcès au point d'injection [83].

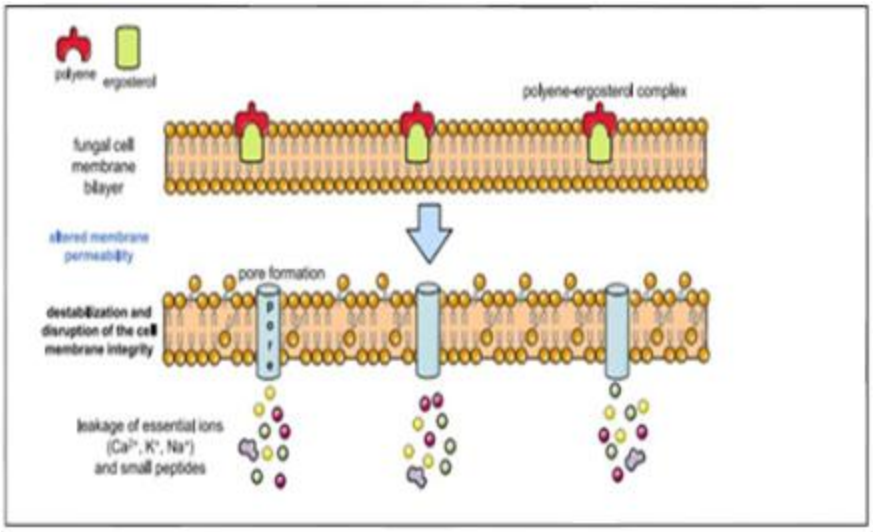


Figure II.6: Mécanisme d'action détaillé des polyènes.

II.5.5 Formes galéniques

Certaines formes galéniques de la nystatine, couramment utilisées en thérapeutique, peuvent représenter une source potentielle de contamination des milieux aqueux. Le tableau II.5 résume les spécialités les plus pertinentes destinées à la formulation de la nystatine.

Tableau II.5: Spécialités pharmaceutiques contenant la Nystatine A1 [84].

Spécialité	Principe actif	Forme galénique	Dosage
MYCOSTATINE®	Nystatine	Suspension buvable	100 000 UI/dose
MYCOMNES®	Nystatine + Nifuratel	Pommade	4 x 10^6 UI/100 g
TERGYNAN®	Nystatine+ Ternidazoie+ Néomycine+ Prednisolone	Comprimé vaginal	100 000 UI
MYCOSTATINE®	Nystatine	Comprimé	500 000 UI
MYCOLOG®	Nystatine + acétonide de triamcinolone + nécomycine	Pommade	107 UI/100 g
POLYGYNAX®	Nystatine + néomycine + polymyxine B	Capsule vaginale	1000 UI

II.5.6 Impact environnemental de la nystatine

Bien que la nystatine soit largement utilisée comme agent antifongique, elle est aujourd'hui considérée comme un polluant pharmaceutique émergent préoccupant. En raison de sa stabilité chimique et de sa faible biodégradabilité, une proportion significative de cette molécule est rejetée inchangée dans les eaux usées après usage topique ou oral.

Sa persistance dans les milieux aquatiques résulte souvent en une élimination inefficace par les procédés classiques de traitement des eaux. Cette situation peut perturber les écosystèmes aquatiques en affectant des microorganismes non ciblés et en contribuant au développement de résistances antifongiques dans l'environnement naturel.

Face à cette problématique, l'adsorption sur des matériaux naturels modifiés, comme les composites à base de chitosane et de bentonite, s'impose comme une alternative prometteuse pour réduire l'impact écologique de ce type de polluants [85].

Chapitre III:
Matériel et méthodes

CHAPITRE III: MATERIEL ET METHODES

III.1 Introduction

Le présent travail a été réalisé au niveau du laboratoire pédagogique de l'Université de Médéa – Nouveau Pôle de Ouzera. Ce chapitre présente le matériel utilisé ainsi que les différentes méthodes expérimentales appliquées. L'ensemble du matériel a été fourni par le laboratoire de la Faculté des Sciences. Le but principal de notre travail expérimental se concentre sur :

1. Préparation du chitosane à partir des carapaces de creuvettes.
2. Formulation des composites à base de matériaux naturels, à savoir la bentonite et le chitosane.
3. Application des matériaux préparés: chitosane et composite, à l'élimination d'un polluant pharmaceutique.

III.2 Matériel et Réactifs chimiques

L'ensemble des réactifs chimiques utilisés au cours de cette étude est répertorié dans le tableau III.1.

Tableau III.1: Réactifs chimiques.

Réactifs	Formule	Masse molaire (g /mol)
• Acide chlorhydrique	• HCl	• 36.46
• Acide acétique glacial	• CH_3COOH	• 60.05
• Chlorure de sodium	• NaCl	• 58.44
• Hydroxyde de sodium	• NaOH	• 40
• Méthanol	• CH_4O	• 32.04
• Prancipe actif		
• Eau distillée		

L'ensemble du matériel utilisé au cours de ce travail est répertorié dans le tableau III.2.

Tableau III.2: Matériel utilisé.

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	• Infitek (type: pH 100B)
• Spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)–8400	• SHIMADZU
• Diffraction des Rayons X (DRX)	• XPERT-PRO MPD of Panalytical
• Balance de précision	• Sartorius, modèle BP211D
• Étuve	• memmert
• Spectrophotomètre UV-visible	• SHIMADZU (UV mini1240)
• Thermomètre	• TP300
• Centrifugeuse	• Hettich
• Papier filtres	
• Boite pétrie	
• Accessoires (Cuves en quartz, Seringue…)	
• Chronomètre	
• Verrerie de laboratoire (fioles jaugées, entonnoirs, béchers, pipettes, cristallisoir, tubes à essai, verres frités, éprouvettes, flacons, Mortier, Buchner, barreau magnétique…)	
• Dessiccateur	

III.3 Méthodes expérimentales

III.3.1 Préparation du chitosane

III.3.1.1 Principe

La chitine est transformée à l'aide d'hydroxyde de sodium, ce qui permet d'obtenir du chitosane de formule chimique poly(β-(1→4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose), présentée dans la (figure II.1) Le degré de désacétylation (DDA) détermine alors la proportion de groupements amine par rapport aux groupements acétyle constituant les chaînes du chitosane.

Pour obtenir du chitosane à partir de la chitine extraite des carapaces de crevettes, un traitement en trois étapes successives est mis en œuvre :

1. Une déminéralisation : élimination des éléments minéraux,
2. Une déportation : élimination des protéines,
3. Une désacétylation conversion des acétyles amides en amines.

III.3.1.2 Mode opératoire

a. Préparation de chitine

La matière première utilisée est constituée de carapaces de crevettes. Celles-ci sont d'abord lavées, puis séchées dans une étuve à température modérée jusqu'à élimination complète de l'humidité. Ensuite, elles sont broyées de manière à obtenir des particules de taille millimétrique. Plus les carapaces sont finement broyées, plus les réactions ultérieures seront efficaces et complètes.

a.1 Déminéralisation

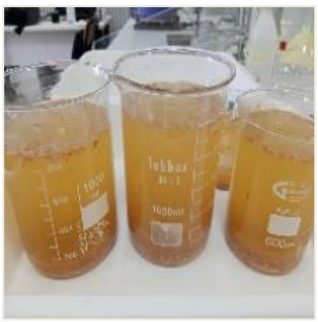
La déminéralisation est réalisée par traitement acide à l'aide d'un volume déterminé d'acide chlorhydrique dilué à température ambiante, en mélangeant avec une quantité donnée de poudre de carapace. Cette étape permet l'élimination des substances minérales, notamment le carbonate de calcium, selon la réaction suivante :

$$CaCO_3 + 2\ HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O \qquad (III.1)$$

Le mélange est ensuite agité, puis séché dans un four à température modérée pendant un certain temps. Après cela, il est filtré et rincé à l'eau du robinet jusqu'à neutralité, puis séché à température ambiante.



1.Déchet de Carapace





2.Ajout des déchets de crevettes

3.Traitement acide



6.Séchage



5.Neutralisation



4.Filtration et lavage



7.Masse de Carapace

Figure III.1: Etapes de déminéralisation.

a.2 Déprotéinisation

Les protéines liées à la chitine sont extraites à l'aide de solutions alcalines diluées et chaudes.

Dans cette étape, les carapaces sont mélangées avec une volume déterminé de NaOH dilué, puis le mélange est séché dans un four à température élevée pendant une durée prolongée. Ensuite, il est filtré et rincé à l'eau du robinet jusqu'à atteindre la neutralité, puis séché à température ambiante.

À l'issue de cette étape, on obtient la chitine (Figure III.2).

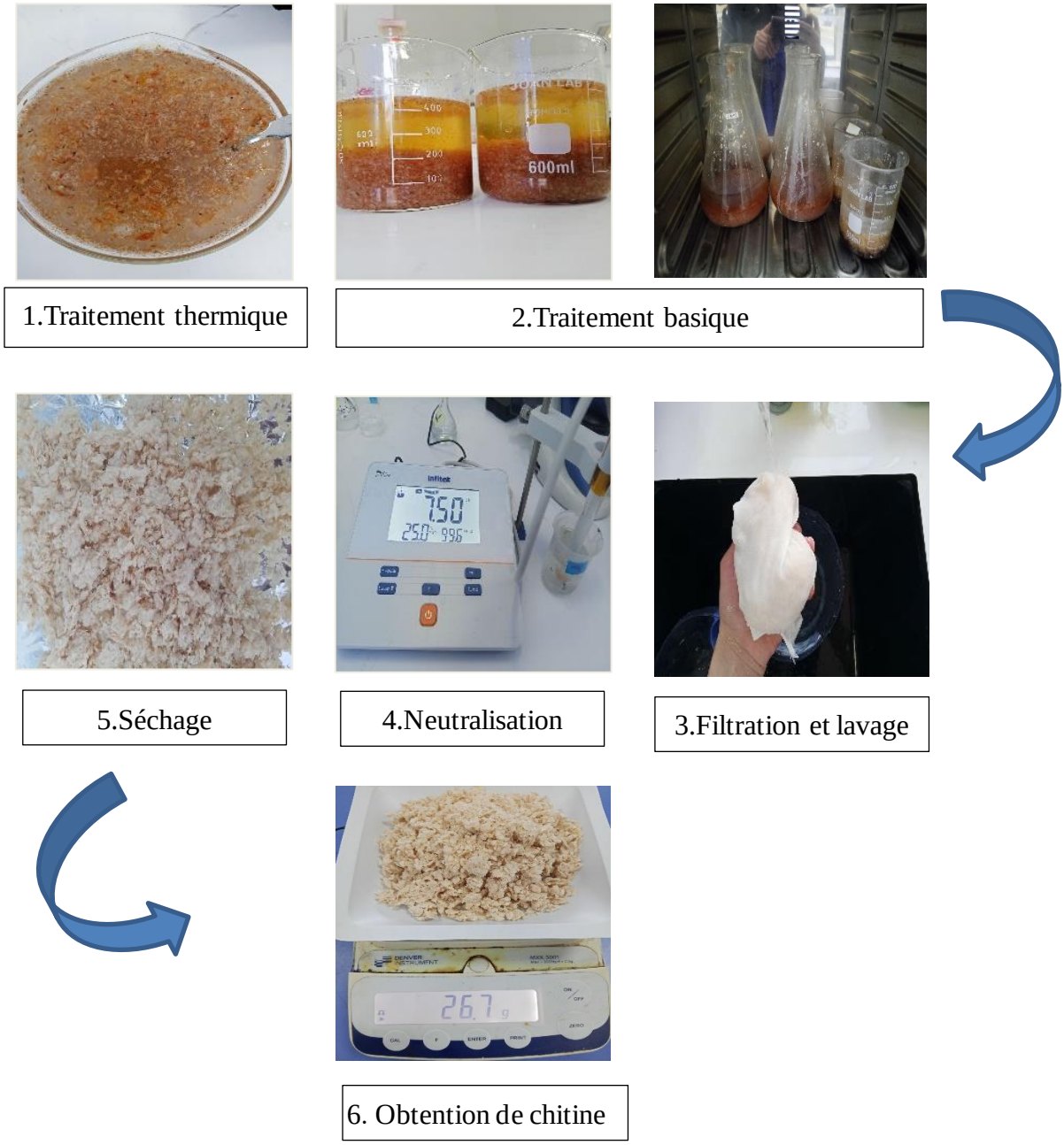


Figure III.2: Etapes de préparation de la chitine.

b. Préparation du chitosane: Désacétylation

Le processus de désacétylation consiste en l'hydrolyse des groupes acétyles liés à la chitine. Une quantité déterminée du produit obtenu est introduite dans un bécher, puis traitée avec un volume donné d'une solution d'hydroxyde de sodium. Le mélange est chauffé à haute température pendant une durée prolongée.

Après traitement, le mélange est filtré à l'aide de papier filtre, puis rincé abondamment rincé à l'eau jusqu'à atteindre un pH neutre. avant d'être séché à température ambiante.

La réaction de désacétylation est représentée comme suit :

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

La figure III.3 illustre l'ensemble des étapes nécessaires à la préparation du chitosane.

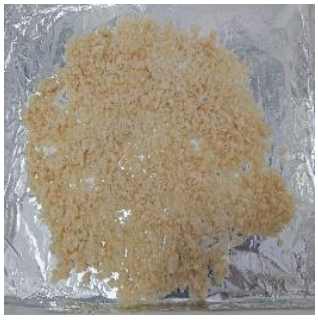


1.Chitine





2.Traitement thermique



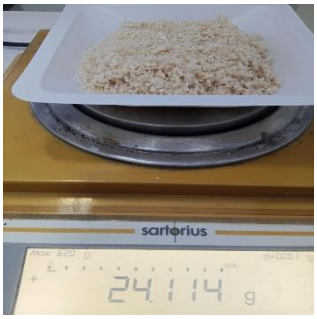
5.Séchage



4.Neutralisation



3.Filtration et lavage



6.Masse de chitosane

Figure III.3: Préparation du chitosane : Désacétylation.

III.4 Préparation des adsorbants

III.4.1 A base de chitosane (gélification)

Dans la première étape, les particules ont été préparées en utilisant une même masse de chitosane préalablement préparé, destinée à la fabrication des billes simples (Figure III.4).

- Une masse déterminée de chitosane est progressivement dissoute dans un volume donné d'une solution d'acide acétique diluée.

- Le mélange est agité à une vitesse constante pendant un certain temps, puis laissé au repos.
- Ensuite, une solution d'hydroxyde de sodium est préparée.
- Cette solution basique est placée dans un bain-marie glacé sous agitation magnétique continue.
- La solution acide de chitosane est ajoutée goutte à goutte dans la solution basique à l'aide d'une seringue à embout coupé.
- Les billes formées sont laissées dans la solution de soude pendant une durée définie.
- Elles sont ensuite filtrées et soigneusement lavées à l'eau distillée jusqu'à obtention d'un pH neutre.
- Enfin, elles sont séchées dans un four à température modérée pendant une période déterminée, puis broyées à l'aide d'un mortier, et tamisées afin d'obtenir une poudre de diamètre inférieur à une valeur spécifique.



1.Pesée une masse de chitosane



2. Dissolution dans l'acide acétique



3.Aspiration de la solution



4.Gélification dans la soude



5.Agitation dans NaOH



6.Filtration et lavage



7.Masse de billes de chitosane(avant séchage à l'étuve)



8.Masse de billes de chitosane(après séchage à l'étuve)



9.Broyage



10.Tamisage

Figure III.4: Etapes de préparation des billes de chitosane.

III.4.2 Préparation du composite par voie physique

Cette expérience consiste en la préparation d'un seul composite, selon la méthode de planification expérimentale de Taguchi, visant à optimiser les propriétés du matériau obtenu à partir d'une masse unique de chitosane préparé et de bentonite sodique. Le protocole expérimental repose sur l'utilisation de la bentonite sodique, préalablement séchée à une température élevée une durée déterminée, puis placée dans un dessiccateur avant utilisation, en suivant les étapes suivantes (Figure III.5):

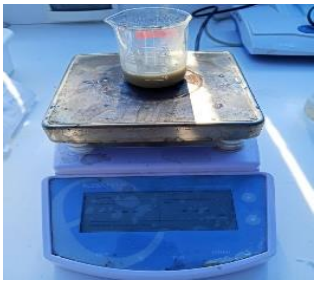
- Une quantité de chitosane est dissoute dans un volume déterminé d'acide acétique dilué, sous agitation pendant une durée appropriée.
- Une masse définie de bentonite est ajoutée pendant un certain temps, et le pH du mélange est mesuré.
- Le mélange est maintenu sous agitation à vitesse constante pendant toute la nuit.
- Il est ensuite ajouté goutte à goutte dans une solution de NaOH, sous agitation durant une période déterminée.
- Les billes composites formées sont filtrées, puis lavées à l'eau distillée jusqu'à obtention d'un Ph neutre.
- Le composite obtenu est séché à l'étuve à température modérée, puis broyé à l'aide d'un mortier et tamisé afin d'obtenir une poudre de granulométrie inférieure à une valeur spécifique.



1.Pesée une masse de chitosane



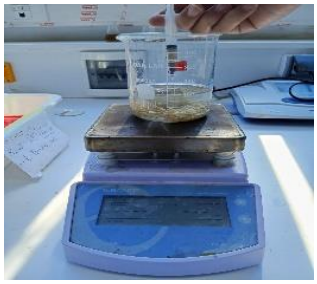
2.Pesée une masse de Bentonite



3.Dissolution dans l'acide acétique



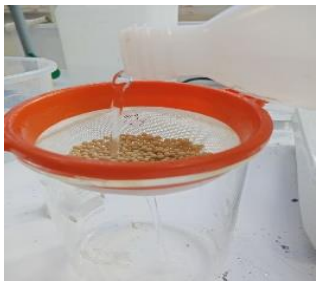
4.Aspiration de la solution



5.Gélification dans la soude



6.Agitation dans NaOH



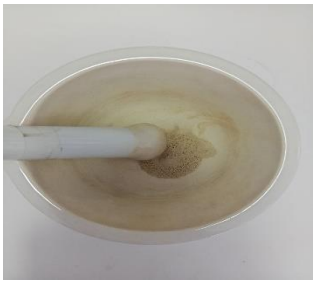
7.Filtration et lavage



8.Masse de billes de chitosane(avant séchage à l'étuve)



9.Masse de billes de chitosane(après séchage à l'étuve)



10.Brovage



11.Tamisage

Figure III.5: Etapes de préparation du Composite.

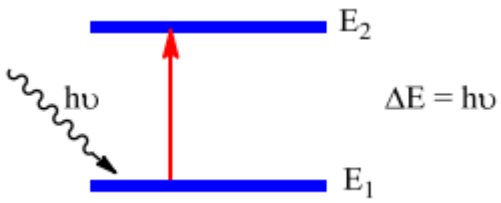
III.5 Caractérisations de l'adsorbat et des adsorbants

a.1. Caractérisation spectrale du principe actif

a.1.1 Par UV-visible

- ✓ **Principe**

Le principe de la spectroscopie UV-Visible repose sur l'absorption d'un rayonnement électromagnétique par une molécule. Lorsque celle-ci est exposée à une lumière dont la longueur d'onde est comprise entre 180 et 750 nm, un électron peut être excité d'une orbitale moléculaire occupée (HOMO) vers une orbitale moléculaire vide d'énergie plus élevée (LUMO).



La transition électronique n'est possible que si l'énergie du photon incident correspond exactement à la différence d'énergie entre les deux niveaux électroniques. Cependant, toutes les transitions ne sont pas permises : seules celles qui entraînent une variation du moment dipolaire électrique peuvent être observées [86].



Figure III.6: Spectrophotomètre UV-visible.

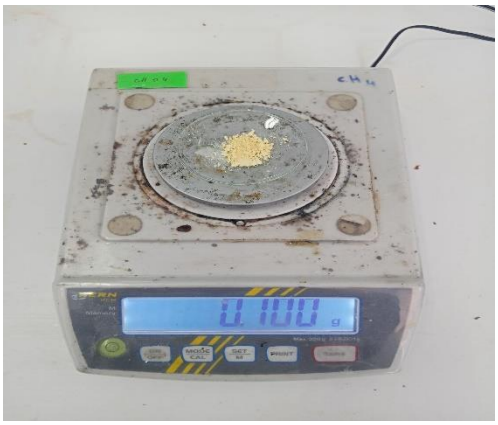
- ✓ **Mode opératoire**

Avant l'application du procédé d'adsorption, une analyse spectrophotométrique UV-Visible a été réalisée dans la gamme de longueurs d'onde appropriée, afin de déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale (λmax) de la prancipe actif et d'établir sa courbe d'étalonnage. Pour cela, une solution mère a été préparée en dissolvant une masse connue de prancipe actif dans un volume déterminé de méthanol. Une dilution de cette solution a permis

d'obtenir une solution de travail, utilisée pour enregistrer le spectre UV-Visible et identifier la valeur de λmax. Ensuite, à cette longueur d'onde, les absorbances ont été mesurées pour des solutions étalons de concentrations croissantes. La courbe d'étalonnage a été tracée selon la loi de Beer-Lambert, en représentant l'absorbance en fonction de la concentration.

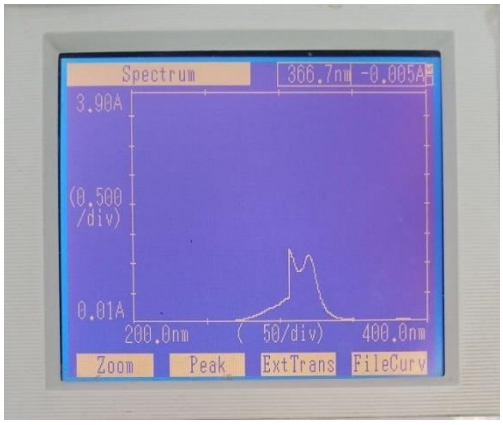


1. Préparation de la solution mère de la prancipe actif



2. Pésée de la prancipe actif





3. Analyse spectrophotométrique UV-Visible de la prancipe actif

Figure III.7: Détermination de λ_{max} du principe actif.

a.1.2 Par spectroscopie IR

- ✓ **Principe**

La spectroscopie IR permet d'identifier qualitativement les groupements fonctionnels présents à la surface des matériaux à partir de leurs bandes d'absorption caractéristiques dans l'infrarouge.

La spectroscopie infrarouge repose sur l'absorption du rayonnement par les liaisons chimiques des molécules. Une liaison vibre à une fréquence propre, et elle absorbe l'IR si la fréquence du rayonnement correspond à sa fréquence de vibration. Cette absorption permet

d'identifier les groupes fonctionnels présents, car chaque liaison produit une bande caractéristique sur le spectre IR [87].



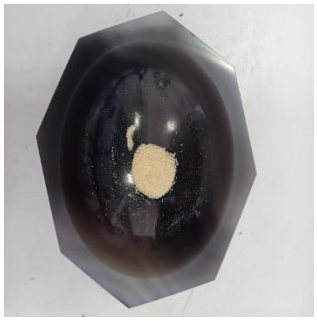
Figure III.8: Spectrophotomètre infrarouge (IR).

✓ **Mode opératoire**

Procédure d'obtention du spectre infrarouge (FTIR)

Les spectres infrarouges ont été enregistrés selon les étapes suivantes : Séchage de l'échantillon d'argile à température contrôlée pendant un certain temps. La même procédure a été appliquée à la chitine, au chitosane (poudre et billes), aux composites ainsi qu'à la nystatine (Figure III.9). Les étapes d'analyse se résument comme suit :

- Broyage des échantillons avec du bromure de potassium (KBr) dans une proportion de 90 % en masse de KBr et 10 % (masse/masse) de l'échantillon analysé.
- Préparation de pastilles en comprimant le mélange à l'aide d'une presse.
- Analyse des pastilles par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) dans la plage de nombres d'onde allant de 4000 à 500 cm^{-1}.





1.Préparation du mélange : échantillon-KBr



2.Préparation de la pastille



3.Analyse par FTIR

Figure III.9: Préparation des échantillons pour analyse par spectroscopie infrarouge (IR).

a.1 Détermination du pH à charge zéro (pH pcz)

La détermination du pH_{PZC} a été effectuée pour la bentonite sodifiée, le chitosane préparé et le composite, en vue d'évaluer leurs propriétés de surface en fonction du pH. Les étapes résumant le mode opératoire des préparations des suspensions visant aux mesures du pHpzc des trois matériaux (Figure III.10 et Figures A2.1 et A2.2 voir annexes).

- Prélever un volume déterminé d'une solution de électrolytique neutre dans des flacons à bouchons.
- Ajuster le pH de chaque solution sur une plage définie à l'aide d'une base ou d'un acide fort.
- Ajouter une masse connue de biosorbant à chaque solution ajustée.
- Agiter les flacons pendant une durée déterminée.
- Mesurer le pH final de chaque solution.
- Tracer la courbe reliant la différence entre le pH final et le pH initial (pHi) en fonction du pH initial.
- Le point d'intersection entre cette courbe et la droite d'égalité (ΔpH)= fonction (pHi) correspond à la valeur du pH_{PZC} du matériau étudié.



Figure III.10: Détermination expérimentale du pH à charge zéro (pH_{PZC}) par la méthode de déviation du pH.

a.2 Mesure du potentiel zéta en fonction du pH

Le suivi du paramètre x en fonction du pH a été réalisé sur des suspensions de bentonite, de chitosane préparé et du composite. Les étapes résumant le mode opératoire des préparations des suspensions visant aux mesures du potentiel zéta des trois matériaux : bentonite sodifiée, chitosane et composite, se résument comme suit :

- Préparation d'une série de suspensions contenant une quantité définie d'adsorbant dans une solution saline.
- Ajustement du pH à l'aide d'une solution acide ou basique de manière régulière.
- Maintien des suspensions à température ambiante.

Suivi périodique par prélèvements pour analyse.

Remarque : le volume final après chaque ajustement est maintenu constant pour assurer une concentration massique identique dans toutes les suspensions.

III.6 Étude de l'adsorption de nystatine sur les matériaux préparés

a. Etude préliminaire relatives au pH

L'objectif de cette étude est de tester la capacité d'adsorption de la bentonite sodifiée, du chitosane et du composite préparé en fonction du pH, en variant ce dernier, afin de déterminer le pH optimal.

- Préparer une solution polluée (PA) à une concentration donnée.
- Dans plusieurs béchers, ajouter un volume déterminé de cette solution et ajuster le pH selon différentes valeurs. Dans un bécher témoin, laisser le pH initial sans modification.
- Ajouter une quantité d'adsorbant (CA ou autre) dans chaque bécher.

- Laisser sous agitation à une vitesse contrôlée pendant une durée déterminée.
- Centrifuger à une vitesse et une durée appropriées.
- Filtrer le liquide supérieur à l'aide d'une seringue.
- Lire l'absorbance à la longueur d'onde maximale de la prancipe actif.
- Calculer l'efficacité d'adsorption (quantité adsorbée) en utilisant la relation (III.2).

Une fois le pH optimal déterminé, l'étude principale peut commencer.

L'adsorption a été évaluée via efficacité et le rendement d`adsorption selon les expressions

$$Qt = \frac{(C_0 - Ct) * V}{m} \qquad \text{(III.1)}$$

$$Qe = \frac{(C_0 - Ce) * V}{m} \qquad \text{(III.2)}$$

$$R_{dt}(\%) = \frac{(C_0 - Ce)}{C_0} * 100 \qquad \text{(III.3)}$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale de nystatine (mg/L).

C_t : Concentration du nystatine au temps (t), (mg/L).

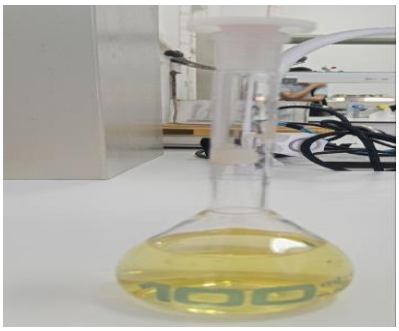
Q_t : Efficacité d`adsorption au temps (t), (mg/g).

C_e : Concentrations du nystatine à l`équilibre, (mg/L).

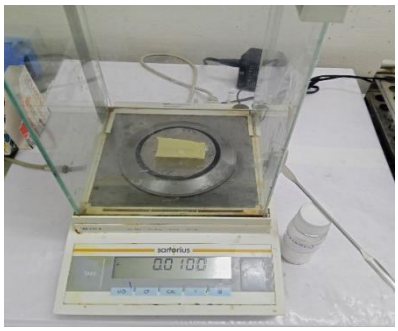
Q_e : Efficacité d`adsorption à l`équilibre, (mg/g).

V : volume du mélange réactionnel, (L).

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



1.Solution mère



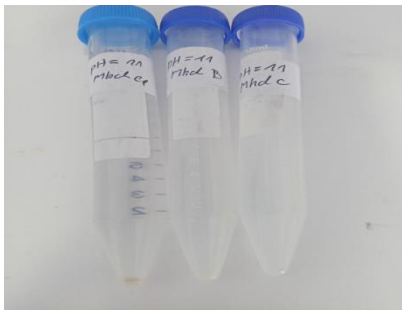
2. d'adsorbant



3.Agitation 300 tr/min pendant un temps déterminé



4.Centrifugation 6000tr/min (10min)



5.Précipitation



6.Filtration



7.Lecture de DO à max

Figure III.10: Effet du pH sur l'adsorption de la nystatine sur : Composite et Chitosane.

b. Planification d'expérience

Dans le but d'étudier et de montrer l'effet des différents paramètres dont dépend l'adsorption de la prancipe actif sur les adsorbants préparés (billes de chitosane et composite), d'une part nous allons tenter d'obtenir un modèle décrivant l'adsorption de la prancipe actif sur ces deux matériaux, et d'autre part, nous avons opter à appliquer une planification d'expérience, dont les paramètres (ou facteurs) ayant une influence sur le phénomène d'adsorption seront étudiés, à savoir : la concentration initiale de la prancipe actif, le volume de mélange, la vitesse d'agitation, la température et la force ionique, exprimée en terme de conductivité électrique.

Les facteurs fixes dans cette étude sont :

- Le pH optimal déterminé,
- La quantité d'adsorbant utilisée.

Pour la force ionique, nous avons cibler un sel (chlorure de sodium) afin de valoriser la force ionique. Pour ce faire, nous avons établi une courbe d'étalonnage représentant la conductivité électrique en fonction de la concentration du chlorure de sodium.

Cependant, le plan d'expérience utilisé consiste à réaliser 30 essais, en faisant varier les cinq paramètres. De plus, ces essais ont été réalisés en terme d'une étude cinétique, afin de montrer l'effet du temps de contact et d'évaluer les paramètres sortant à savoir la quantité adsorbée et le rendement d'adsorption.

Les essais sont réalisés en accord avec le plan d'expériences notés dans le tableau III.3.

Tableau III.3: Plan factoriel à 30 essais.

N° essai	$C_{Nyst\ (mg/g)}$	Volume	Température	Vitesse d'agitation	Conductivité électrique
1	10	1	-1	-1	-1
2	10	-1	1	-1	-1
3	10	-1	-1	1	-1
4	10	-1	-1	-1	1
5	10	-1	0,33	1	1
6	10	1	-1	0,33	1
7	10	1	1	-1	0,33
8	10	1	1	-0,33	1
9	10	0,33	1	1	-1
10	20	1	-1	1	0,33
11	20	1	1	1	-0,33
12	20	0	0	0	-1
13	40	-1	1	1	1
14	40	1	0,33	-1	1
15	60	1	1	-0,33	-1
16	80	1	-0,33	1	-1
17	80	0	-1	0	0
18	100	-1	-1	-1	-1
19	100	-1	1	1	-1
20	100	1	-1	-1	1
21	100	-1	1	-1	1
22	100	-1	-1	1	1
23	10	1	1	1	1
24	100	1	-1	0,33	-1
25	100	-0,33	-1	1	-1
26	100	0,33	1	-1	-1
27	100	-1	0	0	0
28	100	0	0	0	0
29	100	0	0	0	0
30	100	0	0	0	0

L'analyse statistique conduit à la construction du tableau d'analyse de régression et à la détermination de la qualité descriptive du modèle. Les paramètres statistiques sont :

Le paramètre Q^2, est un coefficient de prédiction, il évalue la capacité de prédiction du modèle, ou encore la capacité à généraliser à de nouvelles données invisibles.

L'expression de Q^2 est par l'expression suivante :

$$Q^2 = 1 + \frac{\Pr ess}{SS_{tot}} \qquad \text{(III.4)}$$

$$SS_{tot} = \sum_{i=1}^{n} (y_i - \bar{y})^2 \qquad \text{(III.5)}$$

Avec :

SS_{tot} : Somme totale des carrés des échantillons de formation autour de la moyenne

y_i: Réponse de l'essai i

$\bar{y}$: Réponse moyenne, elle est donnée par :

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} y_i \qquad \text{(III.6)}$$

PRESS : Predictive Residual Sum of squares) Somme des carrés des erreurs de prédiction.

- Le coefficient de détermination R^2, appelé encore le coefficient de corrélation multiple, il désigne la fraction de réponse, expliquée par le modèle. Ce paramètre est donné par :

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{res}}{SS_{tot}} = 1 - \left(\frac{\sum_{i=1}^{n} \left(\left(Y - Y_{calculé} \right)^2 \right)}{\sum_{i=1}^{n} \left(\left(Y - \bar{Y} \right)^2 \right)} \right) \qquad \text{(III.7)}$$

- Le coefficient R^2_{adj}: Fraction de la variance de la réponse expliqué par le modèle, ajusté en tenant compte les degrés de liberté du modèle, il est exprimé par :

$$R^2_{adj} = 1 - \frac{\frac{SS_{res}}{DF_{res}}}{\frac{SS_{tot}}{DF_{tot}}} = 1 - \left(1 - R^2 \right) \frac{n-1}{DF_{res}} \qquad \text{(III.8)}$$

Avec :

DF_{tot} =n- 1 : Degrés de liberté de la variance de la population de la variable dépendante.

DF_{res} : Degrés de liberté de l'estimation de la variance de l'erreur de la population.

R^2_{adj}: peut être négatif.

c. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Afin de trouver le meilleur modèle cinétique pour décrire l'adsorption de la prancipe actif surles deux types d'adsorbants, les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et d'Elovich sont utilisés pour analyser le phénomène d'adsorption.

d. Modélisation des isothermes d'adsorption

Dans cette étape de l´analyse des isothermes, il est nécessaire de représenter la courbe, ou plus précisément, de rendre compte par une équation mathématique de l´ensemble de la courbe. Les modèles traditionnels de Langmuir et de Freundlich qui décrivent la formation d´une monocouche seront employés en raison de leurs caractéristique de mise en œuvre simplifiés. Les isothermes d´adsorption du PA sur l´adsorbant ont été modélisées en utilisant les modèles de Langmuir et Freundlich,Temkin, en utilisant les formes linéaires correspondantes.

e. Analyse et caractérisation

Les données expérimentales ont été modélisées à l'aide de modèles cinétiques et d'isothermes d'adsorption afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu. Par ailleurs, une analyse spectrophotométrique UV-Visible a été effectuée sur les surnageants pour le suivi des concentrations résiduelles, tandis qu'une analyse FTIR a été réalisée sur les adsorbants après traitement pour identifier les interactions fonctionnelles entre la prancipe actif et les matériaux utilisés.

Chapitre IV:
Résultats et discussions

CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1 Introduction

Ce chapitre est subdivisé en deux parties :

La première partie est consacrée à la présentation et à la discussion des résultats obtenus. Elle concerne principalement les différentes expériences réalisées au cours de notre étude pratique, notamment la préparation des billes de chitosane et du composite et leurs caractérisations.

La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'adsorption de la nystatine sur les deux matériaux préparés ainsi qu'à la modélisation des cinétiques et des isothermes d'adsorption.

IV.2 Préparation du chitosane

La préparation du chitosane s'est effectuée en trois étapes : la déminéralisation, la déprotéinisation et la désacétylation.

IV.2.1 Déminéralisation

Cette étape a été réalisée à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl). Les variations de masse enregistrées au cours du traitement sont présentées dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1: Rendement de déminéralisation de la chitine.

$m_{initiale}$ (g)	V_{HCl} (ml)	m_{finale} (g)	Rendement de déminéralisation (%)
131	325.43	47.03	35.90

Selon le tableau IV.1, la masse initiale de l'échantillon était de 131 g. Après traitement avec 325,43 mL d'HCl, la masse finale a été réduite à 47,03 g. Le rendement de déminéralisation obtenu est de 35,90 %, ce qui indique une élimination partielle des minéraux présents dans l'échantillon. Ce rendement relativement modéré peut être lié à la nature de la matière ou aux conditions opératoires utilisées.

IV.2.2 Déproténisation

La variation de masse enregistrée lors de la déprotéinisation à l'aide de la solution de NaOH est résumée dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2: Rendement de déprotéinisation de la chitine.

$m_{déminéralisée}$ (g)	m_{NaOH} (g)	$m_{déprotéinisée}$ (g)	Rendement de déprotéinisation (%)
47.03	75.24	22.25	47.31

Selon le tableau IV.2, à partir de 47,03 g de matière déminéralisée, un traitement avec 75,24 g de NaOH a permis d'obtenir 22,25 g de matière déprotéinisée. Le rendement de déprotéinisation est de 47,31 %, ce qui reflète une élimination efficace d'une partie des protéines contenues dans l'échantillon initial. Ce résultat montre l'efficacité du traitement alcalin dans la réduction de la fraction protéique.

IV.2.3 Désacétylation

La variation de masse observée lors de la désacétylation à l'aide d'une solution concentrée de NaOH est présentée dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3: Rendement de désacétylation de la chitosane.

$m_{déprotéinisée}$ (g)	m_{NaOH} (g)	m_{finale} (g)	Poucentage de perte (%)
22.25	166.87	20.33	91.37

D'après le tableau IV.3, à partir de 22,25 g de matière déprotéinisée, un traitement avec 166,87 g de NaOH a abouti à une masse finale de 20,33 g. Le pourcentage de perte est très élevé, atteignant 91,37 %, ce qui indique une dégradation ou une solubilisation importante de la matière au cours du traitement. Ce résultat suggère que le traitement alcalin a eu un effet prononcé sur la structure de l'échantillon.

Le rendement global de la préparation à partir des carapaces de crevettes a été estimé à 27.4 %, tableau IV.4.

Tableau IV.4: Rendement d'extraction du chitosane.

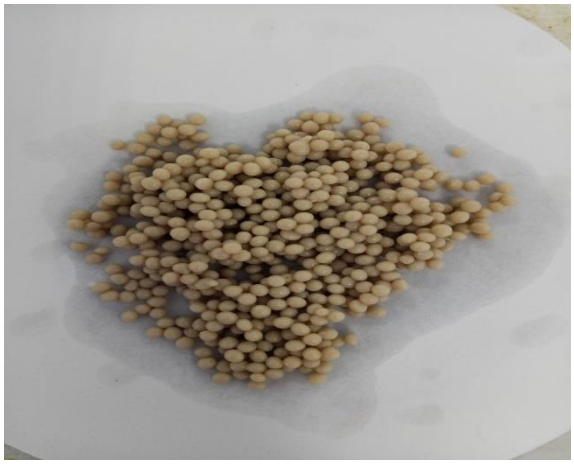
$m_{initiale}$ (g)	m_{finale} (g)	Rendement %
131	20.33	15.51

IV.3 Caractérisation des composites

IV.3.1 Aspect des matériaux préparés

Les figures IV.1 présentent l'aspect morphologique du composite. Le composite présente une structure rugueuse et une surface irrégulière, témoignant de l'incorporation effective de la

bentonite dans la matrice, ce qui pourrait améliorer la porosité et augmenter les sites actifs d'adsorption.



Composite

Figure IV.1 : Aspect morphologique des particules du composite.

Le composite a été obtenu par incorporation de différentes substances au sein de la matrice polymérique avant la gélification. Cette structuration a permis d'obtenir un matériau hybride présentant une surface modifiée et une amélioration potentielle des propriétés d'adsorption.

IV.4 Caractérisation spectrale de la principe actif

IV.4.1 spectrophotométrie UV-Visible

Le spectre d'absorption de la principe actif dans la gamme de longueurs d'onde UV-Visible comprise entre 200 et 600 nm est illustré dans la figure IV.2.

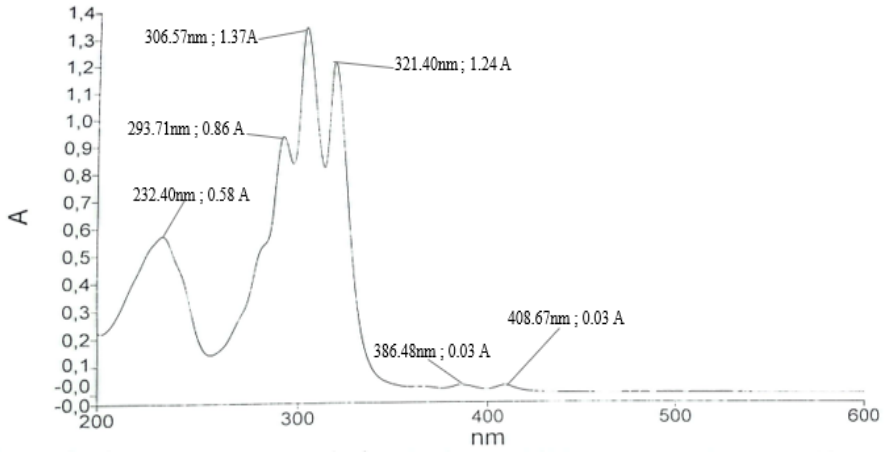


Figure IV.2: Spectre d'absorption UV-Visible de la solution de principe actif.

Le spectre d'absorption du principe actif présente quatre bandes caractéristiques situées dans la région UV. Le maximum d'absorption est observé à 306.57 nm, ce qui correspond

probablement à la transition électronique principale de la molécule. D'autres pics situés à 293.71 nm et 321.40 nm indiquent la présence de transitions électroniques secondaires, probablement liées à certains groupes fonctionnels ou structures spécifiques du composé. L'absorbance a été évaluée en fonction de la concentration à l'aide de la courbe d'étalonnage (figure IV.3). Une relation linéaire a été observée, confirmée par l'équation (2) et le coefficient de détermination :

$$Abs = 0.0616 * C \qquad (IV.1)$$

$$R^2 = 0.9906$$

Avec :

Abs : Absorbance de la solution de principe actif à λ=306 nm.

C : Concentration massique de la solution de principe actif, (mg/l).

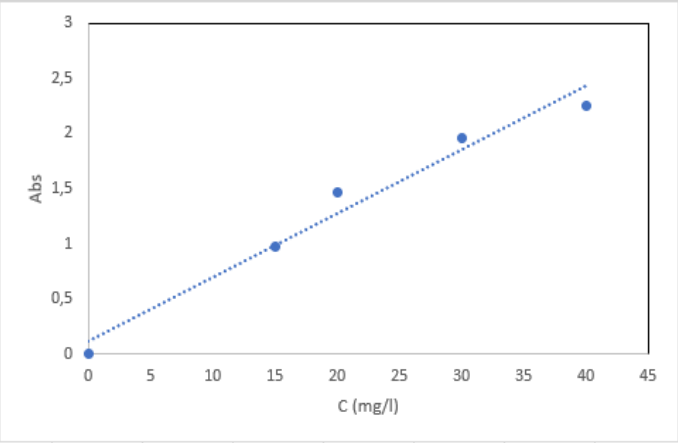


Figure IV.3: Courbe d'étalonnage de la principe actif.

IV.4.2 FTIR

Le spectre FTIR du principe actif, illustré à la figure IV.4, révèle les bandes d'absorption caractéristiques, dont les valeurs sont synthétisées dans le tableau IV.5.

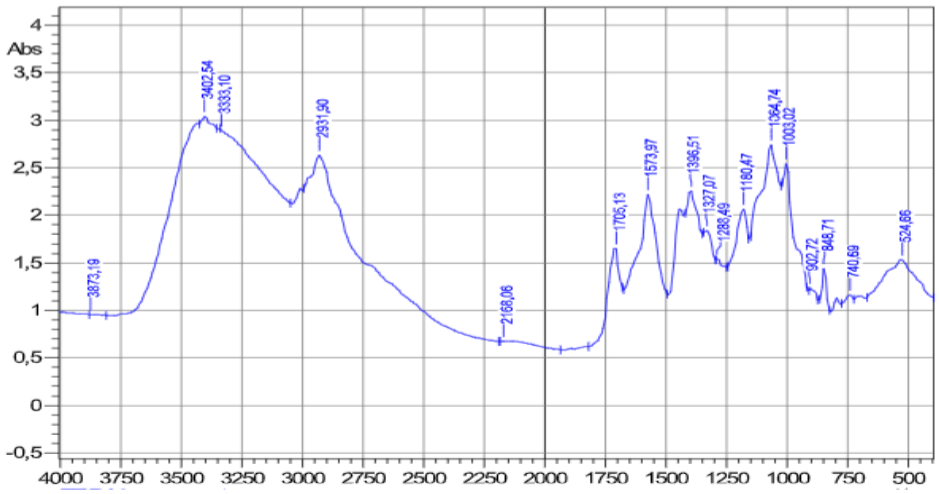


Figure IV.4: Spectre FTIR de la principe actif.

Tableau IV.5: Principales bandes d'absorption de la principe actif.

Liaison	**Nombre d'onde (cm^{-1})**
ν (O-H)$_{(Hydroxyle)}$ et ν (N-H)(amine) tir large	3333.10 – 3402.54
ν (C-H) alcanes	2931.90
ν (C≡C) ou ν (C≡N)	2168.06
ν$_{(vibration)}$ (C=O)$_{(carbonyle)}$	1705.13
ν (C=C) OU δ(N-H) amines	1573.97
δ(C-H) alcanes	1396.51
ν (C-O) acides	1288.49
ν (C-N) amine	1180.47
ν (C-O) alcools 1er	1003.02 – 1064.74
Λ (O-H) alcools torsion/hors plan	524.66

IV.5 Caractérisation des matériaux préparés

IV.5.1 Détermination du pH $_{PZC}$

La figure IV.6 illustre la courbe de détermination du pH au point de charge nulle (pH_{PZC}) pour le composite

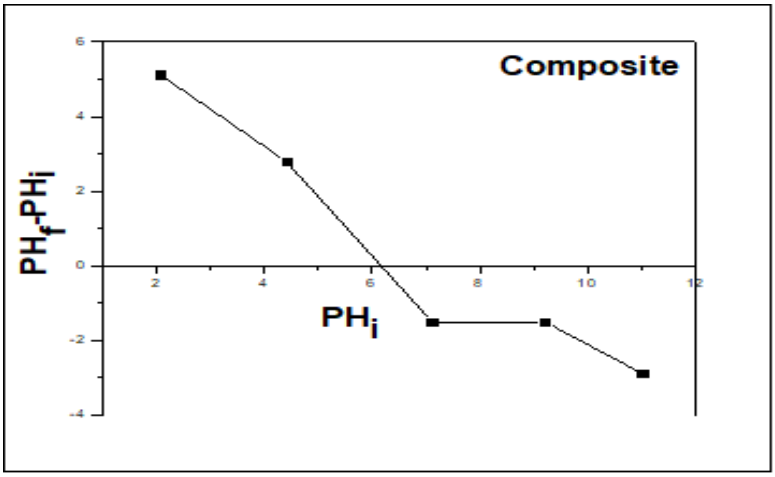


Figure IV.5: pH isoélectrique du composite.

Interprétation des résultats de la détermination du pH_{PZC} :

Le point de charge nulle (pH_{PZC})correspond au pH pour lequel la surface d'un matériau est électriquement neutre. En dessous de cette valeur, la surface est globalement chargée positivement, tandis qu'au-delà, elle porte une charge négative.

Composite : pH_{PZC}= 6.2

Le composite affiche un pH_{PZC} plus acide que ses composants individuels, ce qui traduit une modification de la surface liée à l'interaction entre la bentonite et le chitosane. Cette baisse du pH_{PZC} signifie que, dans une large gamme de pH, la surface est chargée négativement, ce qui peut améliorer l'adsorption des cations métalliques.

IV.5.2 Étude préliminaire relative au pH

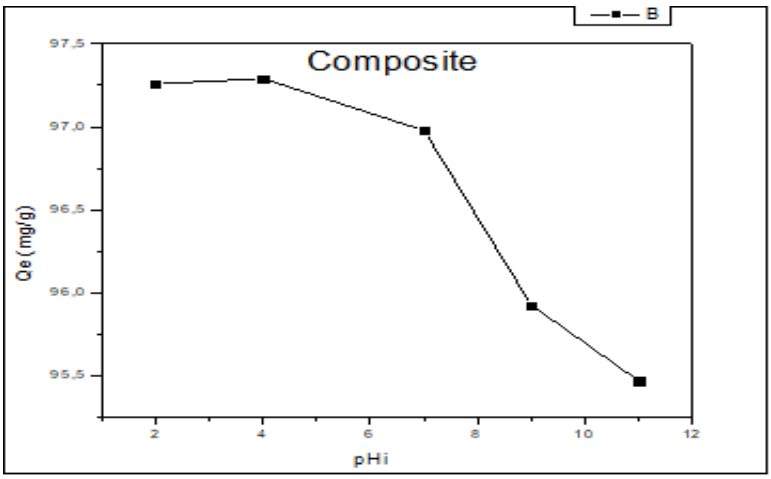


Figure IV.6: Effet du pH sur l'adsorption de la nystatine par le composite.

Concernant le composite chitosane/bentonite, la capacité d'adsorption (Qe) reste globalement stable dans la plage acide (pH 2 à 4), puis diminue progressivement à partir de pH 6. Ce comportement traduit une interaction combinée entre les propriétés du chitosane et de la bentonite, où l'effet stabilisant du chitosane en milieu acide est suivi d'une diminution d'affinité en milieu basique.

IV.6 Caractérisation spectrale par FTIR

La figure IV.7 et le Tableau IV.6 présentent les principales bandes d'absorption FTIR caractéristiques du composite.

a.1 Composite

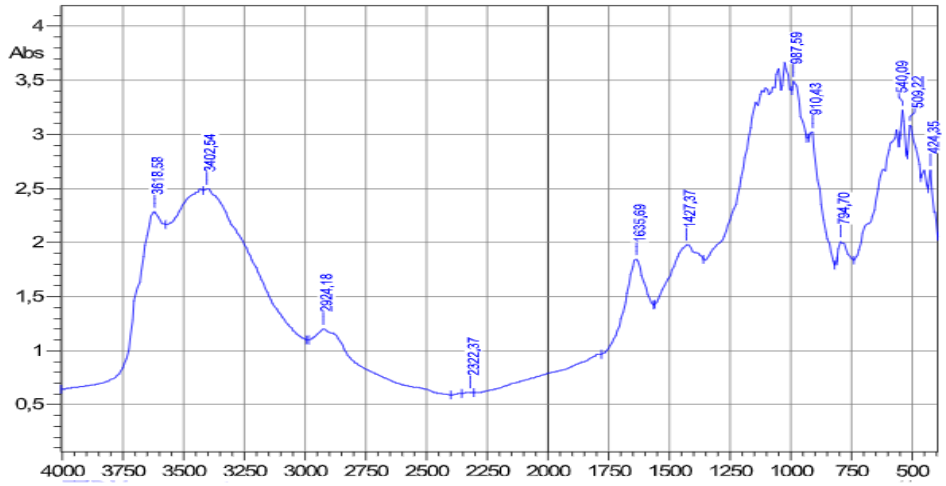


Figure IV.7: Spectre FTIR du composite.

Analyse du spectre FTIR du composite

L'analyse du spectre FTIR du composite révèle plusieurs bandes d'absorption caractéristiques. Une bande intense et étroite autour de 3618 cm^{-1} est liée à des groupes hydroxyles (OH). Une large bande vers 3402 cm^{-1} indique la présence de liaisons hydrogène. Une autre bande près de 2924 cm^{-1} suggère la présence de certaines liaisons chimiques.

Un signal vers 2322 cm^{-1} pourrait être associé à une vibration de liaisons triples. La bande autour de 1635 cm^{-1} reflète la présence probable d'un groupe fonctionnel spécifique. Une autre bande vers 1427 cm^{-1} pourrait être liée à des déformations ou vibrations chimiques.

Les bandes proches de 987 cm^{-1} et 910 cm^{-1} correspondent à certains modes vibratoires,

tandis que le signal à 794 cm^{-1} indique des vibrations d'une structure particulière. Enfin, les bandes autour de 540, 509 et 424 cm^{-1} correspondent à des déformations et torsions de groupes et de structures inorganiques, confirmant la présence de composants minéraux dans la matrice

Tableau IV.6: Principales bandes d'absorption FTIR du composite.

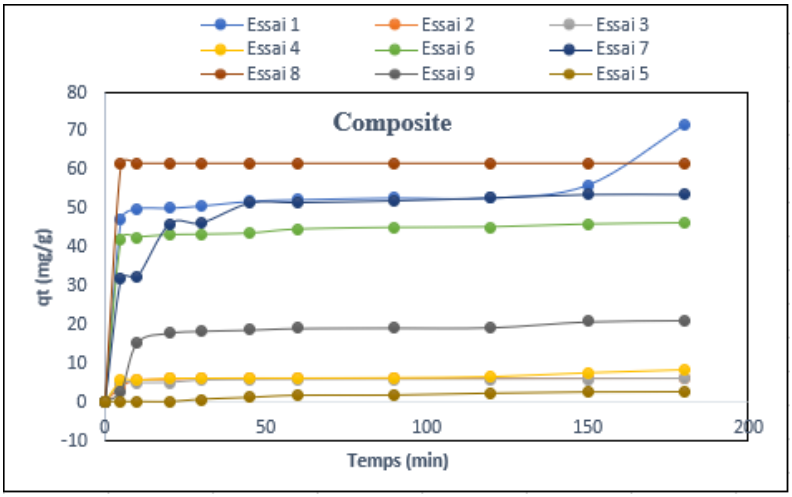
Liaison	**Nombre d'onde (cm^{-1})**
ν (O-H)$_{\text{hydroxyle libre (fort)(Bentonite)}}$	3618.58
ν (O-H)$_{\text{étirement large(liaison hydrogène)}}$	3402.54
ν (C-H)$_{\text{(liaision du chitosane)}}$	2924.18
ν (C=O)$_{\text{carbonyle}}$	1635.69
δ(N-H)$_{\text{(déformation amine)}}$	1427.37
ν (C-O) or ν (C-N)	987.59
δ(Al-OH) or δ (C-H)	910.43
δ(Si-O-Si) ou vibration cyclique(l'argile)	794.70
δ(O-H) déformation	540.09
Λ (O-H) torsion	509.22
Λ (O-H) torsion / silicates	424.35

IV.7 Etude d'adsorption de la nystatine par le composite et chitosane

IV.7.1 Etude paramétrique de l'adsorption de la nystatine

a) Effet de temps de contact

La figure IV.8 met en évidence l'effet du temps de contact sur la quantité de polluant adsorbée par le composite.

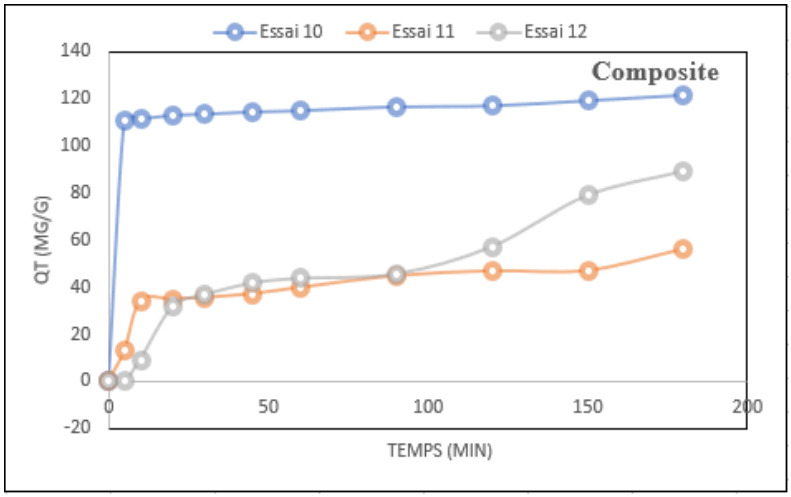


Interprétation générale des essais 1 à 9

Les essais 1 à 9 ont été réalisés afin d'évaluer l'influence isolée de différents paramètres opératoires (température, agitation, volume, conductivité) sur l'adsorption du principe actif par le composite.

Globalement, les résultats montrent que l'efficacité d'adsorption varie fortement selon les conditions. Les températures élevées (notamment dans les essais 2, 7, 8 et 9) améliorent nettement la cinétique d'adsorption, suggérant que le processus est endothermique. Une agitation rapide favorise également le transfert de masse et réduit la résistance à la diffusion, surtout sur le composite. Le volume a un effet secondaire : les petits volumes intensifient la concentration locale, tandis que les grands volumes permettent un équilibre plus représentatif d'un système réel.

En revanche, la conductivité électrique s'est révélée être un facteur limitant majeur. Dans les essais menés avec une conductivité élevée (dans les essais 4, 5, 6 et 8), l'adsorption a considérablement diminué, en raison de la compétition ionique entre les ions en solution et le principe actif pour les sites actifs du matériau. Cette inhibition est plus marquée pour le composite, ce dernier montrant une meilleure tolérance aux milieux salins grâce à sa structure intercalée et sa surface spécifique plus développée.



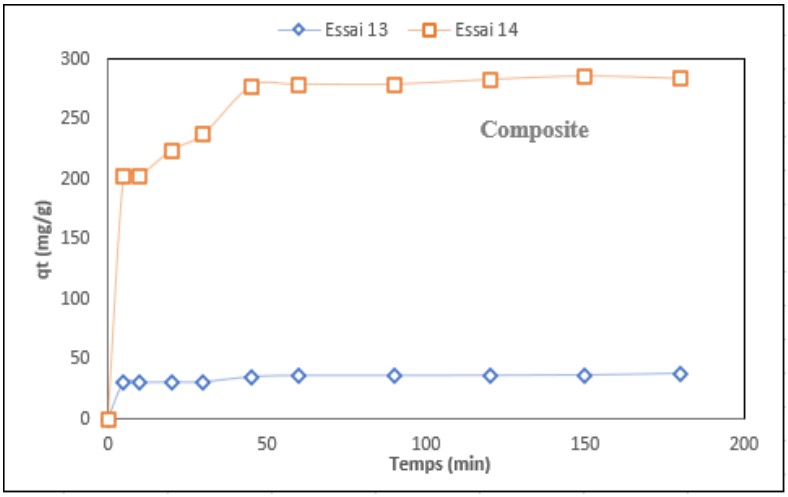
Interprétation des essais 10 à 12

Les essais 10 à 12 ont été réalisés dans le but d'évaluer la capacité maximale d'adsorption du composite sous différentes conditions. Contrairement aux essais précédents, cette série met en évidence les limites de saturation ainsi que le comportement à forte charge moléculaire.

Les résultats montrent clairement une nette supériorité du composite dans l'essai 10, atteignant rapidement une capacité d'adsorption très élevée, tandis que l'autre matériau présente une faible adsorption. Ce contraste démontre la meilleure accessibilité et affinité du composite dans un milieu moyennement salin, grâce à sa structure poreuse et à la synergie entre ses composants.

En revanche, dans l'essai 11, la situation s'inverse : l'autre matériau atteint une capacité maximale remarquable, surpassant nettement le composite. Cela montre que sous des conditions thermiques optimales et avec une conductivité réduite, ce matériau libère tout son potentiel d'adsorption, notamment grâce à l'activation thermique des groupes fonctionnels et à une diffusion facilitée.

L'essai 12 révèle un comportement progressif et stable du composite, atteignant des valeurs élevées, tandis que l'autre matériau plafonne. L'absence de sels permet aux deux matériaux de fonctionner efficacement, mais le composite semble bénéficier d'une adsorption prolongée et d'une diffusion interne plus lente mais continue.



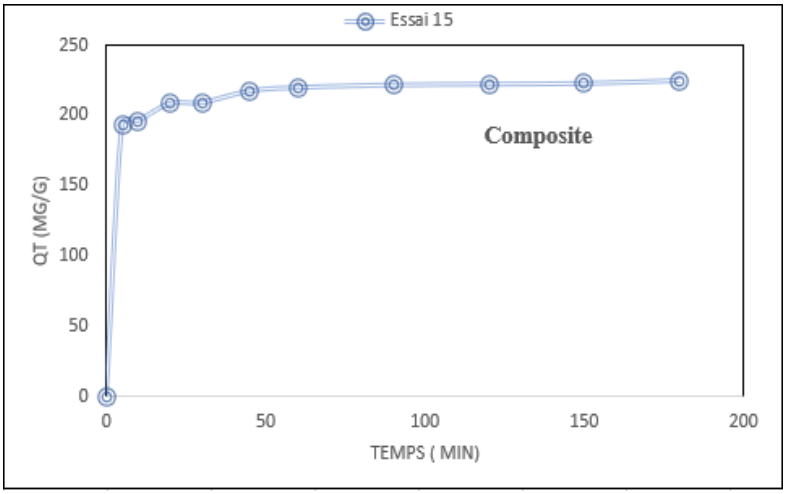
Interprétation des essais 13 à 14

Les essais 10 à 12 ont été réalisés afin d'évaluer la capacité maximale d'adsorption du composite sous diverses conditions. Cette série met en évidence les limites de saturation ainsi que le comportement à forte charge moléculaire.

Les résultats montrent une nette supériorité du composite dans l'essai 10, atteignant rapidement une capacité d'adsorption élevée, tandis que l'autre matériau présente une faible capacité. Cela illustre la meilleure accessibilité et affinité du composite dans un milieu modéré, grâce à sa structure poreuse et à la synergie de ses composants.

Dans l'essai 11, la situation s'inverse : l'autre matériau atteint une capacité maximale remarquable, surpassant le composite, montrant que des conditions thermiques optimales et une faible conductivité activent les groupes fonctionnels et facilitent la diffusion.

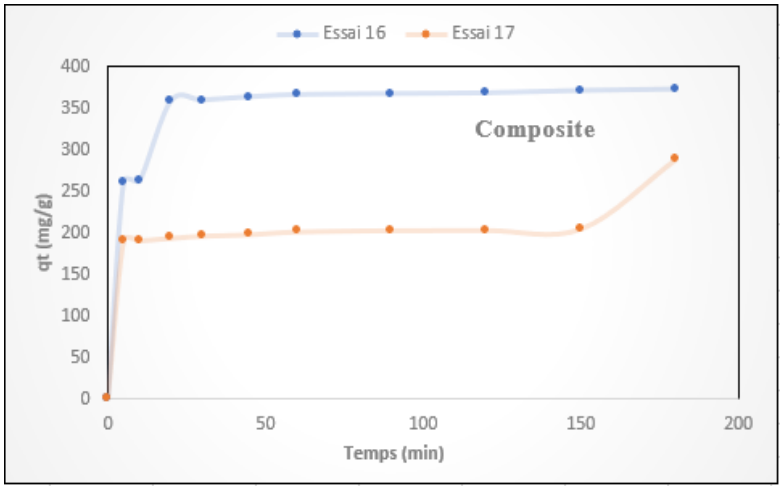
L'essai 12 révèle un comportement progressif et stable du composite, avec des valeurs élevées, tandis que l'autre matériau plafonne. L'absence de sels permet aux deux matériaux de fonctionner efficacement, mais le composite bénéficie d'une adsorption prolongée et d'une diffusion interne plus lente mais continue.



Interprétation essais 15

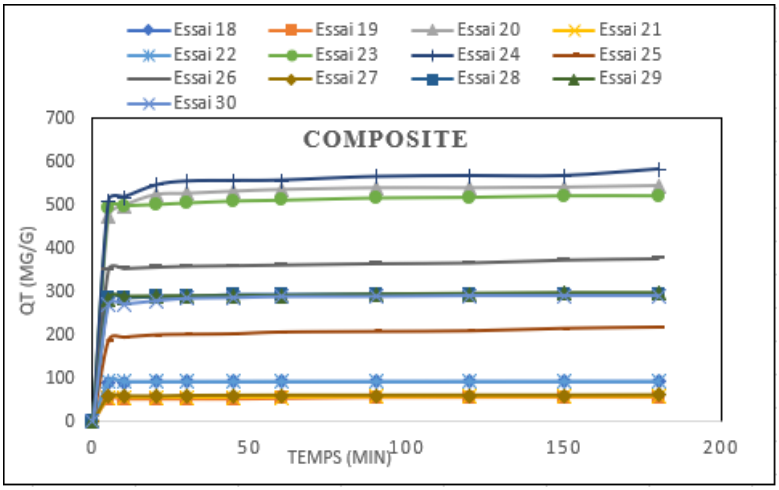
Dans cet essai réalisé en l'absence de sels, le composite a montré ses meilleures performances, atteignant une capacité d'adsorption d'environ 220 mg/g. La courbe indique une saturation rapide des sites actifs, stabilisée après un court laps de temps.

L'absence d'ions compétiteurs favorise l'interaction directe entre le principe actif et les sites fonctionnels du composite. De plus, la température élevée contribue à l'activation des sites d'adsorption et à l'augmentation de la mobilité moléculaire, améliorant ainsi le transfert de masse.



Interprétation des essais 16 à 17

Dans l'essai 16, le chitosane préparé a montré une adsorption plus efficace que le composite, grâce à la température modérée (33,4 °C), à l'agitation rapide (600 rpm) et à l'absence d'ions compétiteurs en eau déionisée, qui favorisent la disponibilité des sites amines. En revanche, dans l'essai 17, la baisse de température (20 °C), l'agitation plus faible (400 rpm) et la conductivité élevée (3775 µS/cm) ont davantage affecté le chitosane, dont l'adsorption a été réduite par la compétition ionique, tandis que le composite a montré une meilleure stabilité relative, probablement en raison de sa structure intercalée limitant cette interférence.



Interprétation des essais 18 à 30

Les essais 18 à 30 évaluent l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux sur la capacité d'adsorption du composite uniquement. Toutes les courbes d'adsorption suivent un profil typique en deux phases : une adsorption rapide initiale suivie d'un plateau correspondant à l'équilibre.

Globalement, le composite atteint une capacité d'adsorption d'environ 600 mg/g, liée à sa structure favorisant l'interaction avec le principe actif.

L'augmentation de la température améliore significativement l'adsorption, indiquant un processus endothermique facilitant la diffusion ionique vers les sites actifs. De même, une faible conductivité électrique favorise la capture des ions en réduisant la compétition ionique, tandis que l'efficacité diminue en milieu salin.

L'essai 30 illustre un compromis optimal entre température modérée, agitation contrôlée, volume intermédiaire et faible conductivité, maximisant ainsi la capacité d'adsorption.

Figure IV.8: Effet du temps de contact sur l'adsorption du principe actif sur le composite.

IV.7.2 Modélisation de l'étude de l'adsorption de la principe actif

a. Présentation globale des résultats

L'objectif de cette partie d'étude est de rechercher les conditions optimales de l'élimination d'un principe actif par adsorption sur le matériau composite préparé. Cette étude vise à identifier la relation fondamentale entre les paramètres opératoires et la performance d'élimination, à travers l'application d'un plan d'expérience bien structuré.

La méthodologie adoptée repose sur un plan d'expérience mixte, incluant la définition des objectifs et des réponses, le choix d'une stratégie expérimentale, ainsi que la détermination des facteurs et du domaine expérimental.

Après la mise en œuvre expérimentale, nous avons suivi la démarche chronologique suivante :

- Analyse globale des résultats d'essais.
- Analyse graphique du modèle.
- Analyse statistique du modèle.
- Validation du modèle et des informations obtenues

La quantification de l'élimination a été réalisée par la détermination des quantités adsorbées à l'équilibre, ainsi que les rendements d'élimination. Toutes les planifications expérimentales et l'analyse statistique des résultats ont été réalisées à l'aide du logiciel MODDE (version 6).

b. Expression du modèle

Il s'agit d'une relation mathématique illustrant la dépendance d'une réponse à la variation d'un ou plusieurs facteurs. L'objectif de cette modélisation est de pouvoir prédire les réponses dans le domaine étudié sans avoir recours à une expérimentation exhaustive. Ce modèle est qualifié de postulé ou a priori.

Cette section présente l'équation de régression ajustée aux données expérimentales. L'expression du modèle, décrivant la quantité adsorbée du principe actif sur le composite en fonction des facteurs et de leurs interactions, est donnée par l'équation IV.2.

$$\boldsymbol{Qe} = 0.472533 + 2{,}96587\ \boldsymbol{C_0} - 3.65762\mathrm{V} - 18.05161\ \mathrm{T} + 5.80622\ \text{vitesse d'agitation} + 7.6356\ \text{con} + 2.24537\ C_0 \times V \qquad \text{(IV.2)}$$

Les résultats expérimentaux obtenus des efficacités d'adsorption du principe actif sur le matériau préparé ainsi que ceux prédits sont décrits dans le Tableau IV.7.

Tableau IV.7: Résultats expérimentaux et prédits des quantités adsorbées du principe actif sur le composite.

N° essai	Composite	
	qe (mg/g) éxperimentale	qe (mg/g) prédite
1	71,73701	65,1531
2	6,314935	8,55118
3	6,022727	15,9484
4	8,522727	42,8341
5	2,873377	7,14687
6	46,16883	72,6846
7	53,62013	39,2231
8	78,8961	40,4433
9	21,13506	4,89776
10	121,4123	115,835
11	55,81169	74,6319
12	89,36688	52,1534
13	38,32792	23,9298
14	283,1494	264,801
15	224,7078	337,844
16	372,1266	406,29
17	289,0422	255,798
18	92,25649	92,4065
19	56,70455	44,6819
20	543,9448	549,437
21	58,45779	71,5676
22	92,5487	96,0672
23	521,737	501,713
24	581,9318	526,423
25	217,0961	228,047
26	376,5325	350,799
27	61,49351	76,1808
28	294,1558	297,06
29	296,3474	297,06
30	291,3149	297,06

c. Analyse statistique: analyse de variance

L'adéquation des modèles est justifiée par l'analyse de variance (ANOVA). Le Tableau IV.8 analyse la variance ANOVA des modèles et les Tableaux IV.9 divisent la variabilité de la quantité d'adsorption en éléments distincts pour chacun des effets. Il teste ensuite la signification statistique de chaque effet en comparant le carré moyen à une estimation de l'erreur expérimentale. L'adéquation se procède comme suit : à chaque itération, l'analyse de variance permet d'identifier l'élément du modèle dont l'influence est la moins importante c'est-à-dire pour lequel *P* est le plus élevé. Il est alors possible d'éliminer ce terme du modèle.

Tableau IV.8: Résultats statistiques du modèle d'efficacité d'adsorption sur le composite.

qe	DF	SS	MS (variance)	F	P	SD
	Composite					
Totale	29	$1{,}69039.10^6$	58289,4			
Constante	1	842358	842358			
Correction totale	28	848035	30287			174,031
Regression	6	822587	137098	118,525	0,000	370,267
Residuel	22	25447,4	1156,7			34,0103
Manque d'ajustement	21	25434,7	1211,18	95,6473	**0,080**	34,802
Erreur pure	1	12,663	12,663			3,5585

Le paramètre dont la somme des carrés est la plus élevée a la plus grande influence sur les paramètres expérimentaux. Ainsi, le test F est un outil permettant de vérifier quels paramètres du procédé ont un effet significatif sur l'efficacité d'élimination. Nous avons utilisé une marge de confiance de 10 % (0,1), où une valeur de p inférieure à 0,1 indique que le modèle est significatif. Par conséquent, le modèle obtenu (équation IV.2) est significatif.

b. Effet des facteurs

Le diagramme des effets donne des renseignements sur l'influence de tous les facteurs sur l'évolution du taux d'adsorption. Nous pouvons, d'après ces diagrammes (Figures IV.9), conclure que la concentration initiale du principe actif et le volume, ainsi que leurs interactions, sont les facteurs les plus influents sur le taux d'adsorption. Pour la vitesse d'agitation, la dépendance est moins importante et est négative. En ce qui concerne la température, celle-ci a un effet négatif sur l'adsorption du principe actif sur le composite.

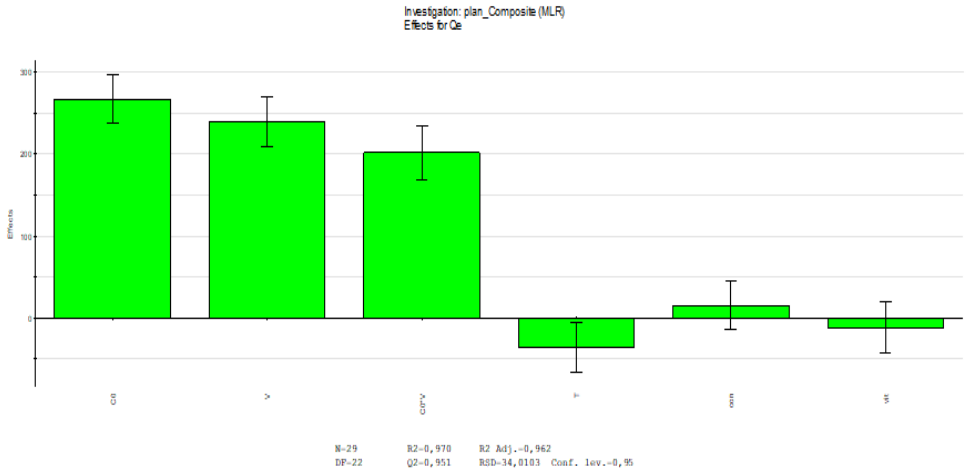


Figure IV.9: Effets des facteurs sur les réponses (qe), cas du Composite.

d. Analyse statistiques des coefficients du modèle

À chaque itération, l'analyse de variance permet d'identifier l'élément du modèle dont l'influence est la moins importante, c'est-à-dire celui pour lequel la valeur de P est la plus élevée. Il est alors possible d'éliminer ce terme du modèle. Le Tableau IV.9 représente les coefficients scalaires de notre modèle après traitement.

Selon les résultats du Tableau IV.9, on constate que les coefficients de la température, de la vitesse d'agitation et de la conductivité électrique ont un facteur P > 0,05, ce qui indique que ces coefficients ne sont pas significatifs dans le modèle.

Tableau IV.9 : Résultats statistiques des coefficients scalaires du modèle du composite.

Composite			
Qe	**Coefficient SC**	**Erreur standard**	**Coefficient P**
Constant	163,595	6,45855	$9,08013.10^{-18}$
C_0	133,464	7,13122	$5,31021.10^{-15}$
V	119,837	7,31864	$8,31366.10^{-14}$
T	-18,056	7,23862	0,0206175
vit	-5,80624	7,58514	0,452123
Con	7,63658	7,25229	0,303775
C_0*V	101,041	8,11788	$1,96397.10^{-11}$

f. Analyse graphique du modèle

- ✓ **Courbe de criblage**

La valeur élevée du coefficient de détermination R^2 ajusté associée au modèle de q_e se traduit par un graphique d'adéquation fourni sur la Figure IV.10. Sur ce graphique, l'alignement des nuages de points est très proche de la première bissectrice. Les parcelles avec les points proches d'une droite indiquent un bon modèle.

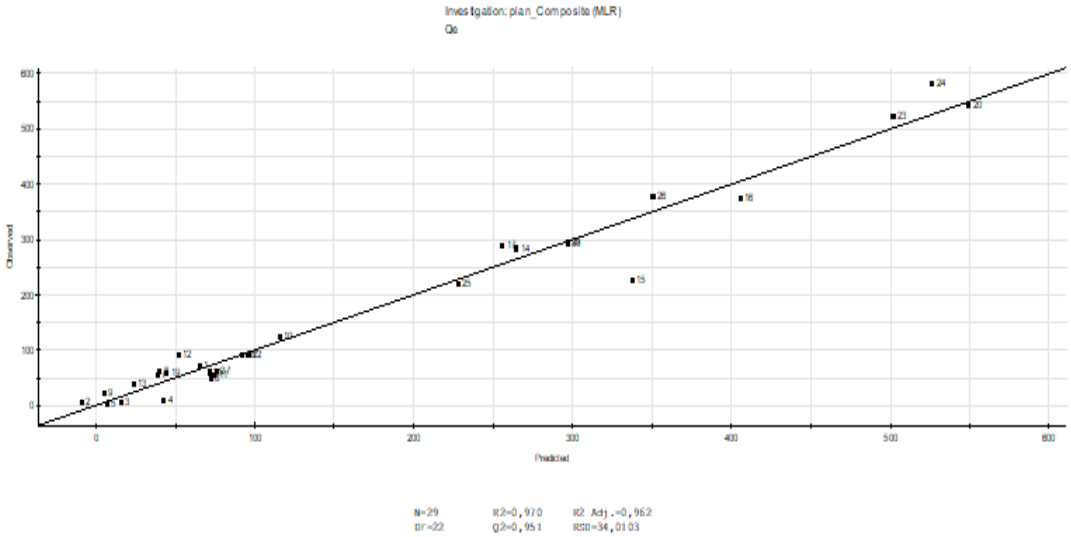


Figure IV.10: Corrélation entre les valeurs prédites et valeurs mesurées de la quantité adsorbée sur le composite.

IV.7.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour déterminer le modèle cinétique le plus approprié décrivant l'adsorption du principe actif sur le composite, trois modèles sont appliqués : le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre et le modèle d'Elovich.

IV.7.3.1 Modèle de réaction de surface

Trois modèles cinétiques ont été appliqués pour étudier la fixation du principe actif :

Modèle de pseudo-premier ordre : l suppose que la vitesse d'adsorption à un instant donné est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et celle adsorbée à cet instant (q_t), l'adsorption étant réversible.

Modèle de pseudo-second ordre : souvent utilisé pour décrire la cinétique d'adsorption des polluants, ce modèle permet de déterminer q_e et la constante k_2 à partir de la représentation de t/q_t en fonction de t.

Modèle d'Elovich : il décrit un processus où le nombre de sites d'adsorption actifs augmente de façon exponentielle avec le temps, traduisant une adsorption de type multicouche.

Les paramètres cinétiques obtenus sont regroupés dans le Tableau IV.10.

Tableau IV.10: Paramètres des modèles cinétiques utilisés pour l'élimination du principe actif par le composite.

Modélisation	pseudo premier ordre				Pseudo second ordre			Elovich		
	Composite									
Essai	Q_{exp}	Q_{cal}	K_1	R^2	Q_{cal}	K_2	R^2	A	B	R^2
8	78,896	34.466	0.0198	0.825	78.740	0.0031	0,998	82.561	0.084	0.751
10	121,412	19.173	0.0154	0,663	120.481	0.0054	0.999		4.159	0.183
14	283,14	239.662	0.0607	0.783	285.714	0.0010	0,999	4.346	1.209	0.377
15	224,707	125.805	0.0573	0,631	227.272	0.0032	0,999		2.039	0.218
17	289,042	188.364	0.0161	0.478	243.902	0.0005	0,945	1.582	1.521	0.357
24	581,931	103.896	0.0204	0.705	588.235	0.0013	0.999	1178.53	0.012	0.623

Interprétation concise des résultats de modélisation cinétique :

- ✓ Le tableau montre les paramètres des trois modèles cinétiques (Pseudo 1er ordre, Pseudo 2e ordre, Elovich) pour l'adsorption du principe actif par le composite.
- ✓ Le modèle pseudo-second ordre donne les meilleurs ajustements ($R^2 \approx 0.999$) dans la majorité des essais.
- ✓ Les valeurs Qexp ≈ Qcal dans ce modèle indiquent une bonne précision.
- ✓ Les modèles pseudo-premier ordre et Elovich présentent un ajustement plus faible, surtout avec des R^2 plus bas.
- ✓ Le composite montre une capacité d'adsorption (Qexp) élevée, confirmant son efficacité dans le processus d'élimination.

IV.7.3.2 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption permettent de déterminer la capacité maximale d'adsorption ainsi que le type d'adsorption mis en jeu. Parmi les nombreux modèles présents dans la littérature, ceux de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été retenus pour cette étude en raison de leur large utilisation. Les paramètres de ces modèles ont été obtenus par régression non linéaire.

Le tableau IV.11 : présente les résultats d'ajustement aux différents modèles isothermes.

Isothermes	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	R_2	q_m	K_1	R_2	K	n	R_2	B	A
Composite	0,776	1666.66	0.004	0,937	84.749	0,0218	1	5.531	5.321

Interprétation des isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption vise à mieux comprendre le mécanisme d'adsorption du principe actif sur l'adsorbant étudié, à savoir le composite. Trois modèles isothermes classiques ont été appliqués : Langmuir, Freundlich et Temkin, et les paramètres ont été déterminés par régression non linéaire.

Modèle de Langmuir

Ce modèle suppose un recouvrement monomoléculaire des sites d'adsorption sur une surface homogène.

Pour le composite, l'ajustement aux données est modéré avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,776$, indiquant une adéquation partielle. La capacité maximale théorique d'adsorption q_m est relativement élevée (1666,66 mg/g), ce qui suggère un bon potentiel d'adsorption.

Modèle de Freundlich

Ce modèle empirique est plus adapté aux surfaces hétérogènes.

Le composite présente un coefficient de corrélation élevé ($R^2 = 0,937$), indiquant une bonne adéquation des données expérimentales au modèle. Toutefois, la valeur de la constante n = 0,0218 est nettement inférieure à 1, suggérant que l'adsorption est défavorable, ce qui peut être attribué à une interaction faible entre l'adsorbant et la molécule du principe actif.

Modèle de Temkin

Ce modèle considère l'interaction entre adsorbant et adsorbat, en intégrant l'effet de la chaleur d'adsorption.

L'ajustement est excellent pour le composite, avec $R^2 = 1$, faisant de ce modèle le plus représentatif du comportement d'adsorption observé. Les constantes A et B confirment l'existence d'une interaction chimique.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour objectif principal la valorisation des ressources naturelles abondantes en Algérie, notamment les argiles (bentonite) et les déchets de crustacés (crevettes), à travers leur utilisation dans la préparation de matériaux composites à base de chitosane. L'enjeu scientifique était d'améliorer les propriétés physiques du chitosane, en particulier sa capacité d'adsorption envers une molécule basique dans un milieu acide.

L'extraction du chitosane à partir de la chitine obtenue des déchets de crevettes s'est déroulée en trois étapes successives : déminéralisation, déprotéinisation et désacétylation. Les rendements à chaque étape étaient respectivement de 64,092 %, 52,689 % et 8,62 %, avec un rendement global d'extraction atteignant 84,48 %, ce qui témoigne de l'efficacité de la méthode employée.

- Pour la préparation des matériaux composites, une réticulation physique a été appliquée afin de lier les groupements hydroxyles (OH) et les groupement amines (NH_2) du chitosane, contribuant ainsi à la formation de structures plus stables.

- L'analyse des rendements a révélé les propriétés de gonflement du chitosane et de la bentonite.

- Cette caractéristique a influencé la masse finale des composites en raison des interactions directes entre les cations échangeables et les groupements polaires, limitant les sites d'adsorption de l'eau et réduisant ainsi sa rétention.

- L'évaluation du pH_i a montré que la bentonite sodifiée présente une surface globalement chargée négativement, due à la déprotonation des groupes fonctionnels en présence d'ions OH^-, ce qui favorise l'adsorption des espèces cationiques.

- L'analyse spectroscopique infrarouge (FTIR) a confirmé la formation de tous les composites synthétisés et a révélé que l'intercalation du chitosane dépendait à la fois de la composition de base et du type d'argile utilisé (sodifiée).

- L'étude de l'adsorption a démontré que le modèle de Temkin décrit bien le comportement du chitosane vis-à-vis de l'argile, suggérant un processus d'adsorption physico-chimique en couches multiples.

- Sur le plan cinétique, les résultats indiquent que le modèle du pseudo-second ordre est plus représentatif que celui du pseudo-second ordre, suggérant une interaction chimique dominante dans le processus d'adsorption.

la modélisation d'expérience en appliquant un plan factoriel mixte, a permis d'établir un modèle quadratique exprimant la quantité adsorbée en fonction de la concentration de nystatine, du volume du mélange, de la température de la vitesse d'agitation et de la conductivité électrique. Ces trois derniers paramètres ont un effet non significatifs sur le modèle établi.

Afin d'approfondir cette étude et d'optimiser les performances des composites développés, nous proposons de continuer l'étude par :

- Une validation du modèle empirique établi et une modélisation vis-à-vis des rendements d'adsorption.
- Des préparations des composites à base d'autres biopolymèr.

REFRECE BILIOGRAPHIQUE

[1] Barriuso, E., Calvet, R., Schiavon, M., & Soulas, G. (1996). Les pesticides et les polluants organiques des sols. *Etude et gestion des sols*, *3*(4), 279-296.

[2] Saini RD (2017) Textile organic dyes: polluting effects and elimination methods from textile waste water. Int J Chem Eng Res 9(1):121–136.

[3] Chinoune K, Bentaleb K, Bouberka Z, Nadim A, Maschke U (2016) Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite. Appl Clay Sci 123:64–75.

[4] Frag EY, Elashery SA, Ali AMA (2023) A Simple carbon electrode for the potentiometric determination of N, N, N-Trimethyl-1-nonanammonium bromide as a cationic surfactant in formation water samples. J Anal Chem 78(1):105–112.

[5] Usman MA, Oribayo O, Adebayo AA (2013) Bleaching of palm oil by activated local bentonite and kaolin clay from Afashio. Edo-Nigeria Chem Proc Eng Res 10(2008):1–12.

[6] Tahir H, Sultan M, Qadir Z (2013) Physiochemical modification and characterization of bentonite clay and its application for the removal of reactive dyes. Int J Chem 5(3):19.

[7] Rostami E, Norouzbeigi R, Rahbar A (2018) Thermal and chemical modification of bentonite for adsorption of an anionic dye. Adv Environ Technol 4(1):1–12

[8] Mohamed, B. E. N. A. I. S. S. A. (2017). *Valorisation de la bentonite de M'Zila dans la formulation des bétons autoplaçants* (Doctoral dissertation, Université de Mostaganem).

[9] Bulut, Y., & Karaer, H. (2015). Adsorption of methylene blue from aqueous solution by crosslinked chitosan/bentonite composite. *Journal of dispersion science and technology*, *36*(1), 61-67.

[10] Bulut, Y., & Karaer, H. (2015). Adsorption of methylene blue from aqueous solution by crosslinked chitosan/bentonite composite. *Journal of dispersion science and technology*, *36*(1), 61-67.

[11] Tanabe, G. D. F. R. E., & Fröhlich, R. (2015). Development of chitosan/bentonite hybrid composite to. *Chem. Eng. J*, *281*, 20-33.

[12] Fripiat, J. J., Servais, A., & Leonard, A. (1962). Etude de l'adsorption des amines par la montmorillonite. *Bull. Soc. Chim. France*, 617-644

[13] Mimanne, G., Benhabib, K., Benghalem, A., & Taleb, S. (2014). Etude de l'adsorption des métaux lourds (pb et cd) en solution aqueuse sur charbon actif et montmorillonite sodée de l'ouest algérien (Study of the adsorption of heavy metals (pb and cd) in aqueous solution on activated carbon and sodium montmorillonite from western Algeria). *J. Mater. Environ. Sci*, *5*(4), 1298-1307.

[14] Sedira, N. (2013). Étude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes (Mémoire de magister, Université de Souk Ahras).

[15] Roy, T. M., Nazari, E., Strong, O. K., Pede, P. R., & Vreugdenhil, A. J. (2025). The effect of adsorbent textural and functional properties on model naphthenic acid adsorption. *Journal of Environmental Sciences*, *148*, 27-37.

[16] Errais, E. (2011). *Réactivité de surface d'argiles naturelle : Etude de l'adsorption de colorants anioniques* (Doctoral dissertation, Strasbourg).

[17] Maloum, T., & Fenek, S. (2016). *Adsorption des colorants sur charbon actif issue des tiges de datte et la bentonite* (Mémoire de master, Université Mouloud Mammeri).

[18] Bencheikh-Lehocine, M., & Chebira, N. A. S. (2017). Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales.

[19] Hatem, R. (2007). *Elimination de la pollution organique par adsorption sur charbon actif magnétisé* (Doctoral dissertation, Tizi ouzou).

[20] Mezaoui Maissa, B. M. (2023). *Élimination d'un polluant organique par adsorption sur un charbon naturel* (Mémoire de master, faculté des sciences et de la technologie* univ bba).

[21] Tebessi, S. (2011). Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif (Mémoire de master, Université Larbi Ben M'hidi).

[22] LOURGHI, L. (2014). Adsorption du furfural issue des rejets liquides de la raffinerie d'Arzew par charbon actif en poudre. *Mémoire de Master*.

[23] Chitour, S. E. (1992). Physico-chimique des surfaces, volume II, éd OPU.

[24] Hamane, D. (2005). *Adsorption des ions pb+ 2 en solutions aqueuses par la bentonite et la sciure de bois d'eucalyptus* (Mémoire de magister, Université de HOUARIBOUMEDIENE).

[25] Des U, Et S, Technologie D. Etude comparative de la capacitéd'adsorption des matériaux naturels vis-à-vis de certains polluants. tech. rep, 2011.

[26] Zhou, L., Huang, J., He, B., Zhang, F., & Li, H. (2014). Peach gum for efficient removal of methylene blue and methyl violet dyes from aqueous solution. *Carbohydrate polymers*, *101*, 574-581.

[27] Feng, G., Zhou, B., Yuan, R., Luo, S., Gai, N., & Chen, H. (2024). Influence of soil composition and environmental factors on the adsorption of per-and polyfluoroalkyl substances: A review. *Science of The Total Environment*, 171785.

[28] Slejko, F. L. (1985). Adsorption technology: a step-by-step approach to process evaluation and application. *(No Title)*.

[29] Raj, G. (2002). *Surface Chemistry*. Krishna Prakashan Media.

[30] Boudjellaba, D., & Abdi, B. (2023). *Elimination de vert de méthyle par un polymère naturel réticulé chimiquement* (Mémoire de master, Université Ibn Khaldoun).

[31] Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S. S., & Dorris, K. L. (2000). The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption—removal of copper. *Journal of hazardous materials*, *80*(1-3), 33-42.

[32] Temkin, M. J., & Pyzhev, V. (1940). Recent modifications to Langmuir isotherms.

[33] Sun, L. M., & Meunier, F. (2003). Adsorption : aspects théoriques. Techniques de l'ingénieur. Technologies de l'eau, 2(J2730).

[34] BOUDOUARA, N. (2021). APPLICATION DES ARGILES MODIFIEES A LA DEPOLLUTION (Doctoral dissertation).

[35] Chouchane, T., Chouchane, S., Boukari, A., Balaska, A., & Samar, M. H. (2011). Elimination du plomb en solution par la sciure de bois. *Revue des Energies Renouvelables*, *14*(4), 613- 626.

[36] El Ouardi, Y. (2020). *Bentonite et diatomite modifiées versus polymères à empreintes ioniques: vers de nouveaux matériaux pour l'extraction du nickel et de l'argent d'effluents contaminés* (Doctoral dissertation, Université de Toulon; Université Sidi Mohamed ben Abdellah (Fès, Maroc). Faculté des sciences).

[37] Laliberté-Bonnet, C. (2005). *Utilisation de polymères de chitosane dans la formulation de peintures marines anti-salissures* (Doctoral dissertation, Université du Québec à Rimouski).

[38] BOUFAS, S. (2021). *Etude des Fluides à Rhéologie Complexe : Cas des Bio-polymères à base de Chitosane/Cellulose/Alginate* (Doctoral dissertation).

[39] Zheng, C. H., Gao, J. Q., Zhang, Y. P., & Liang, W. Q. (2004). A protein delivery system: biodegradable alginate–chitosan–poly (lactic-co-glycolic acid) composite microspheres. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, *323*(4), 1321-1327.

[40] Djebri, N. (2017). Préparation des biomatériaux d'hydrogels à base d'argile et d'alginate (algues brunes): application environnementale. *algerian journal of environmental science and technology*, *3*(3), 532-538.

[41] ZEMMOURI, M. H. (2008). Le Chitosane… est-il la molécule du siècle?. *Division Bio*.

[42] GUYONNET, D., FLEHOC, C., & CHEVRIER, B. IDENTIFICATION DE L'ORIGINE DE LA BENTONITE DES GSB: L'OUTIL ISOTOPIQUE.

[43] Wroński, M., Trawiński, J., & Skibiński, R. (2024). Antifungal drugs in the aquatic environment: A review on sources, occurrence, toxicity, health effects, removal strategies and future challenges. *Journal of Hazardous Materials*, *465*, 133167.

[44] Lyu, X., Zhao, C., Yan, Z. M., & Hua, H. (2016). Efficacy of nystatin for the treatment of oral candidiasis: a systematic review and meta-analysis. *Drug design, development and therapy*, 1161-1171.

[45] Rodríguez, M. S., Montero, M., Staffolo, M. D., Martino, M., Bevilacqua, A., & Albertengo, L. (2008). Chitosan influence on glucose and calcium availability from yogurt: In vitro comparative study with plants fibre. *Carbohydrate Polymers*, *74*(4), 797-801.

[46] Izume, M., Nagae, S. I., Kawagishi, H., Mitsutomi, M., & Ohtakara, A. (1992). Action pattern of Bacillus sp. No. 7-M chitosanase on partially N-acetylated chitosan. *Bioscience, biotechnology, and biochemistry*, *56*(3), 448-453.

[47] Desbrieres, J. (2002). Chitine et chitosane. *Actualite Chimique*, (11/12), 39-44.

[48] Annouar, S., Soufiane, A., & Mountadar, M. (2005). Étude de la dénitratation par des adsorbats naturels (chitine et chitosane). *Environnement, Ingénierie & Développement*.

[49] Fatima, H. (2018). Préparation de chitosane à partir de crustacés locaux et son emploi dans la coagulation-floculation de suspensions de bentonite. *Mémoire de master, université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem*.

[50] Ben Dhieb Fatima(2014) «développement et caractérisation de films biodégradables a base d'acide poly lactique et de chitosane ».Université de Laval

[51] Fatima, B. (2018). Préparation de chitosane ā partir des carapaces de crevettes: étude et caractérisations.

[52] Taouint Aissa Nadjia.(2016). «Préparation de chitosane a partir de la biomasse marine. Application au conditionnement des boues urbaines ».Thèse de Magister. Université de Tizi-Ouzou.

[53] Gidas, M. B. (1998). *Étude de la performance du chitosane comme coagulant pour l'enlèvement du cuivre et de la turbidité des eaux usées*. École Polytechnique de Montréal.

[54] Lafleur, C., Fortier, J., Kharoune, L., & Kharoune, M. (2008). Évaluation d'un procédé de coagulation-floculation au chitosane pour l'enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles. *Rapport commandité par la SODIM (Société de développement de l'industrie maricole inc)*, 80-84.

[55] Mignotte, O., et al. (2012). Dépolluer une eau avec des carapaces de crevettes ? Pas si complexe… Union des professeurs de physique et de chimie, 106, 43–55.

[56] Saheed, I. O., Da, O. W., & Mohd Suah, F. B. (2020). Chitosan modifications for adsorption of pollutants – A review. Journal of Hazardous Materials, 124889. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124889

[57] Badaoui, F. (2012). *Comportement rhéologique de solutions de bio polymères application au chitosane, au poly (vinyle alcool) et à leurs mélanges (Doctoral dissertation, Université de Boumerdès-M'hamed Bougara).*

[58] DJELAD, A. (2011). *Préparation des matériaux composites Chitosane-Zéolithes: Application dans l'adsorption du cuivre* (Doctoral dissertation, Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella).

[59] Chikhi, K. (2013). Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla.

[60] KANOURI, R., & LABIDE, A. *Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia* (Doctoral dissertation).

[61] Abada, M., & Kameche, Z. E. A. (2024). *Influence de l'Argile Bentonite sur le temps de prise et le retrait de la pâte cimentaire modifiée avec un adjuvant superplastifiant* (Mémoire de master).

[62] Jozja, N. (2003). *Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation" multi-échelle" d'une bentonite magnésienne* (Doctoral dissertation, Université d'Orléans).

[63] Ladjali, S. (2019). *Etude des équilibres de l'adsorption d'éléments métalliques par des adsorbants naturels* (Doctoral dissertation, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene).

[64] Abdelouahab, C., AITAMAR, H., Obretenov, T. Z., & Gaid, A. (1988). PHYSICOCHEMICAL AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF SOME BENTONITIC CLAYS FROM NORTHWESTERN ALGERIA. *analusis*, *16*(5), 292-299.

[65] Carretero, M. I. (2002). Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review. *Applied clay science*, *21*(3-4), 155-163.

[66] D'ADSORPTION, P. O. U. V. O. I. R. (1995). PHYSICO-CHIMIQUES D'UNE BENTONITE ET SON. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, *29*(1), 27-42.

[67] Ghemit, R. (2018). *Préparation et caractérisation des matériaux à structures lamellaires modifiées* (Doctoral dissertation, Université Ferhat Abbas).

[68] ouziane, N., & Zertal, A. (2007). Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre

[69] ÖNAL, M., SARIKAYA, Y., ALEMDAROĞLU, T., & BOZDOĞAN, İ. (2002). The effect of acid activation on some physicochemical properties of a bentonite. *Turkish Journal of Chemistry*, *26*(3), 409-416.

[70] Voinovitch, I. A., & Baron, A. (1971). L'analyse minéralogique des sols argileux. *(No Title)*.

[71] Missana, T., Garcıa-Gutiérrez, M., & Alonso, Ú. (2004). Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto bentonite colloids in a deep granitic environment. *Applied clay science*, *26*(1-4), 137-150.

[72] Hakkoum, A. (2010). Dépôt de particules d'or sur argiles Préparation, caractérisation et application catalytique. *Mémoire de magister, l'université Abou bekr belkaid-tlemcen*.

[73] THOREZ, J. (2003). L'argile, minéral pluriel COLLOQUE:" ON A TOUS BESOIN D'UN MINERAL...". *Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège*.

[74] Carretero, M. I. (2002). Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review. *Applied clay science*, *21*(3-4), 155-163.

[75] Teofilović, V., Pavličević, J., Bera, O., Jovičić, M., Budinski-Simendić, J., Mészáros-Szécsényi, K., & Aroguz, A. (2014). Preparation and thermal properties of chitosan/bentonite composite beads. *Hemijska industrija*, *68*(6), 653-659.

[76] Benhouria, A., Zaghouane-Boudiaf, H., Bourzami, R., Djerboua, F., Hameed, B. H., & Boutahala, M. (2023). Cross-linked chitosan-epichlorohydrin/bentonite composite for reactive orange 16 dye removal: Experimental study and molecular dynamic simulation. *International Journal of Biological Macromolecules*, *242*, 124786.

[77] Voinovitch, I. A., & Baron, A. (1971). L'analyse minéralogique des sols argileux. *(No Title)*.

[78] Scheibler, E., Garcia, M. C. R., Medina da Silva, R., Figueiredo, M. A., Salum, F. G., & Cherubini, K. (2017). Use of nystatin and chlorhexidine in oral medicine: Properties, indications and pitfalls with focus on geriatric patients. *Gerodontology*, *34*(3), 291-298.

[79] Zaynab, M. A. H. D. I. (2018). Antifongiques : spectres d'actions et indications chez l'enfant.

[80] Fjærvik, E., & Zotchev, S. B. (2005). Biosynthesis of the polyene macrolide antibiotic nystatin in Streptomyces noursei. *Applied microbiology and biotechnology*, *67*, 436-443.

[81] Labiad, H., El Jemli, M., Imer, M., Ach, C., Ghanmi, M., Satrani, B., ... & Fadli, M. (2019). Étude toxicologique et activité psychotrope des huiles essentielles de Laurus nobilis et de Vitex agnus-castus. *Phytothérapie*, *17*(5), 276-282.

[82] Sousa, F., Nascimento, C., Ferreira, D., Reis, S., & Costa, P. (2023). Reviving the interest in the versatile drug nystatin: A multitude of strategies to increase its potential as an effective and safe antifungal agent. *Advanced Drug Delivery Reviews*, *199*, 114969.

[83] Del Rosso, J. Q. (1996). Treatment of onychomycosis and tinea pedis with intermittent itraconazole therapy. *Journal of Osteopathic Medicine*, *96*(10), 607-607.

[84] Crabos, J. (1986). *Mycoses cutanées à l'officine: étude sur des populations en milieu confiné* (Doctoral dissertation, UNIVERSITÉ DE LIMOGES).

[85] Wroński, M., Trawiński, J., & Skibiński, R. (2024). Antifungal drugs in the aquatic environment: A review on sources, occurrence, toxicity, health effects, removal strategies and future challenges. *Journal of Hazardous Materials*, *465*, 133167.

[86] BAKHOUCH, P. M. Techniques spectroscopiques d'analyse : Spectroscopies IR, UV-Vis et spectrométrie de Masse.

[87] Bertrand, D. (2002). La spectroscopie proche infrarouge et ses applications dans les industries de l'alimentation animale. *INRAE Productions Animales*, *15*(3), 209-219.

ANNEXES

Annexes 1

Etude préliminaire relatives au pH

L'objectif de cette étude est de tester la capacité d'adsorption de la bentonite sodifiée, du chitosane et du composite préparés en fonction du pH, en variant ce dernier de 2 à 11, afin de déterminer le pH optimal.

- Préparer une solution polluée (Paracétamol) à une concentration donnée (20 mg/L).
- Dans 5 béchers, ajouter un volume de 50 mL de cette solution et ajuster le pH entre 2 et 11. Dans un 5º bécher, laisser le pH initial sans modification.
- Ajouter une quantité (10 mg) d'adsorbant (CA ou autre) dans chaque bécher.
- Laisser sous agitation à environ 600 tours par minute pendant 24 heures.
- Déterminer la capacité d'adsorption dans chaque bécher.

Une fois le pH optimal déterminé, l'étude principale peut commencer.

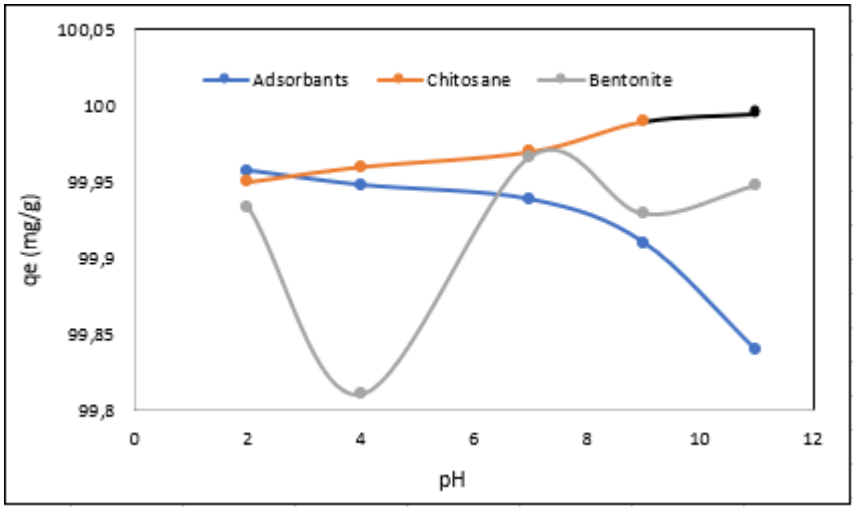
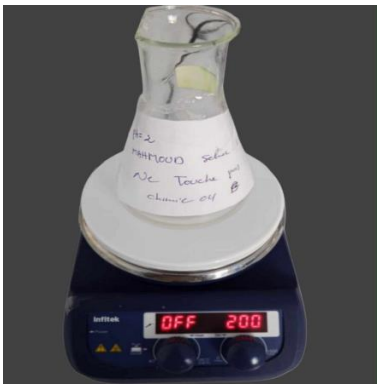


Figure A1.1: Effet du pH sur l'adsorption de la nystatine par le Chitosane et Bentonite , composite (chitosane/bentonite).

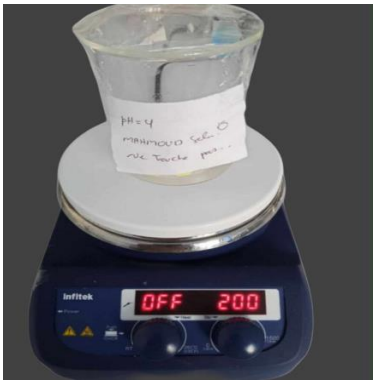
Annexes 2



Figure A2.1: pH_{PCZ} du chitosane.



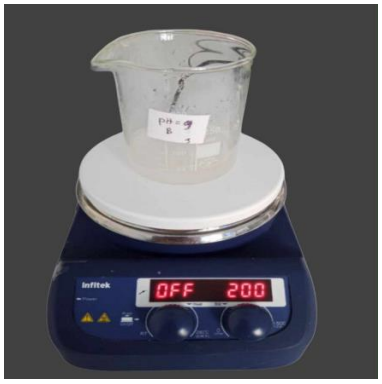
pH= 2



pH= 4



pH= 7



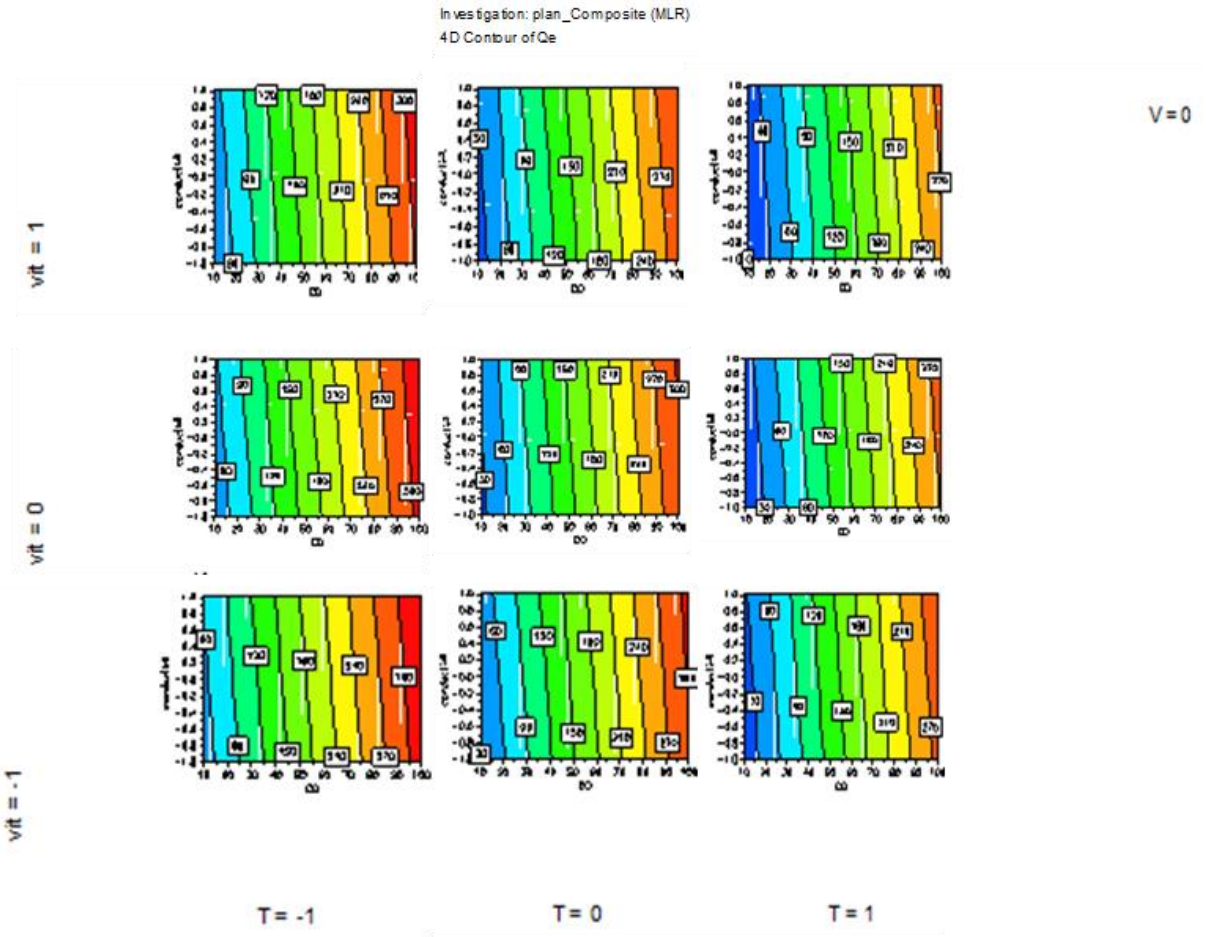
pH= 9



pH= 11

Figure A.2.2 : pH_{PCZ} du Bentonite.

Annexes 3


Investigation: plan_Composite (MLR)
4D Contour of Qe
V = 0
vit = 1
vit = 0
vit = -1
T = -1
T = 0
T = 1

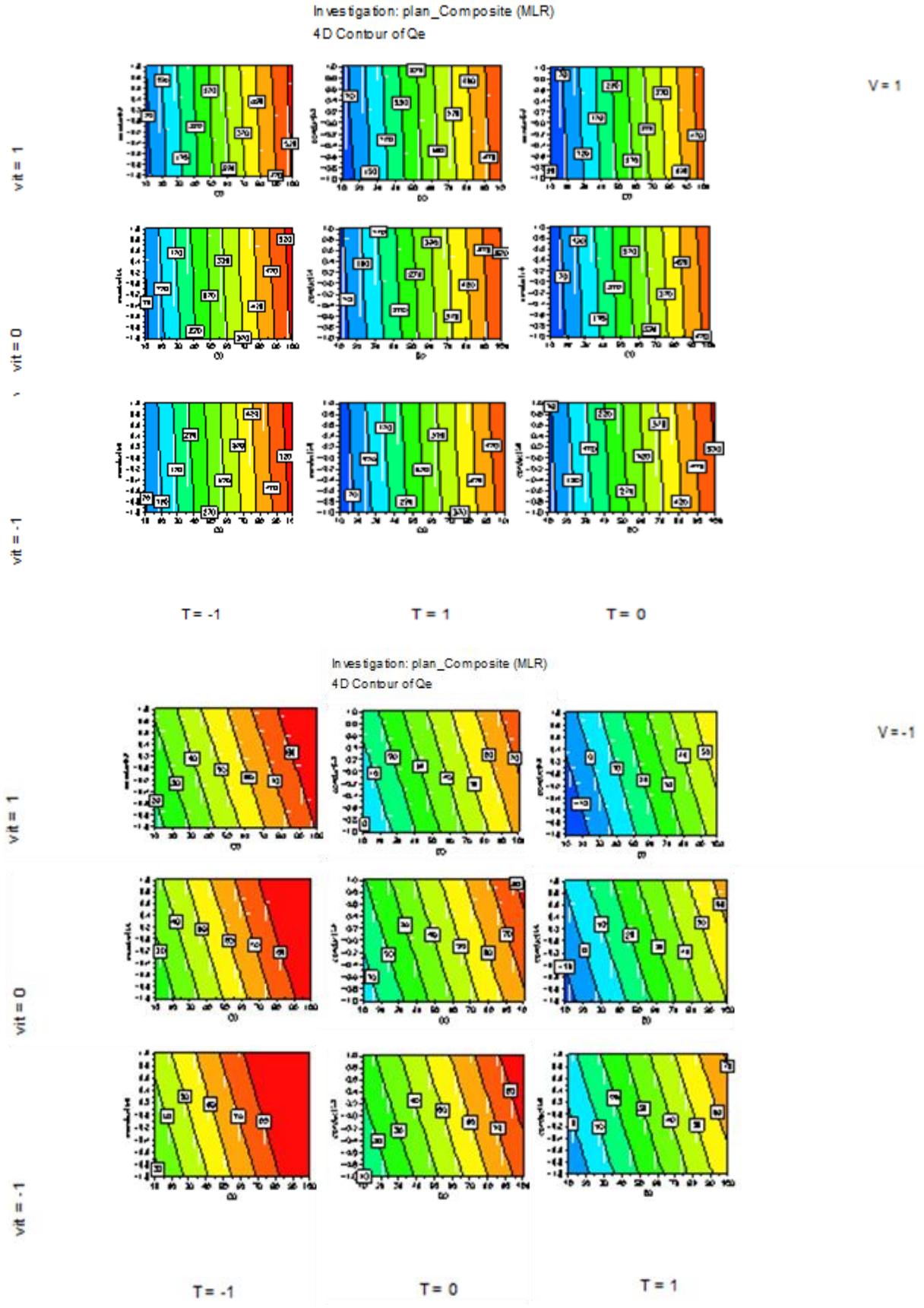
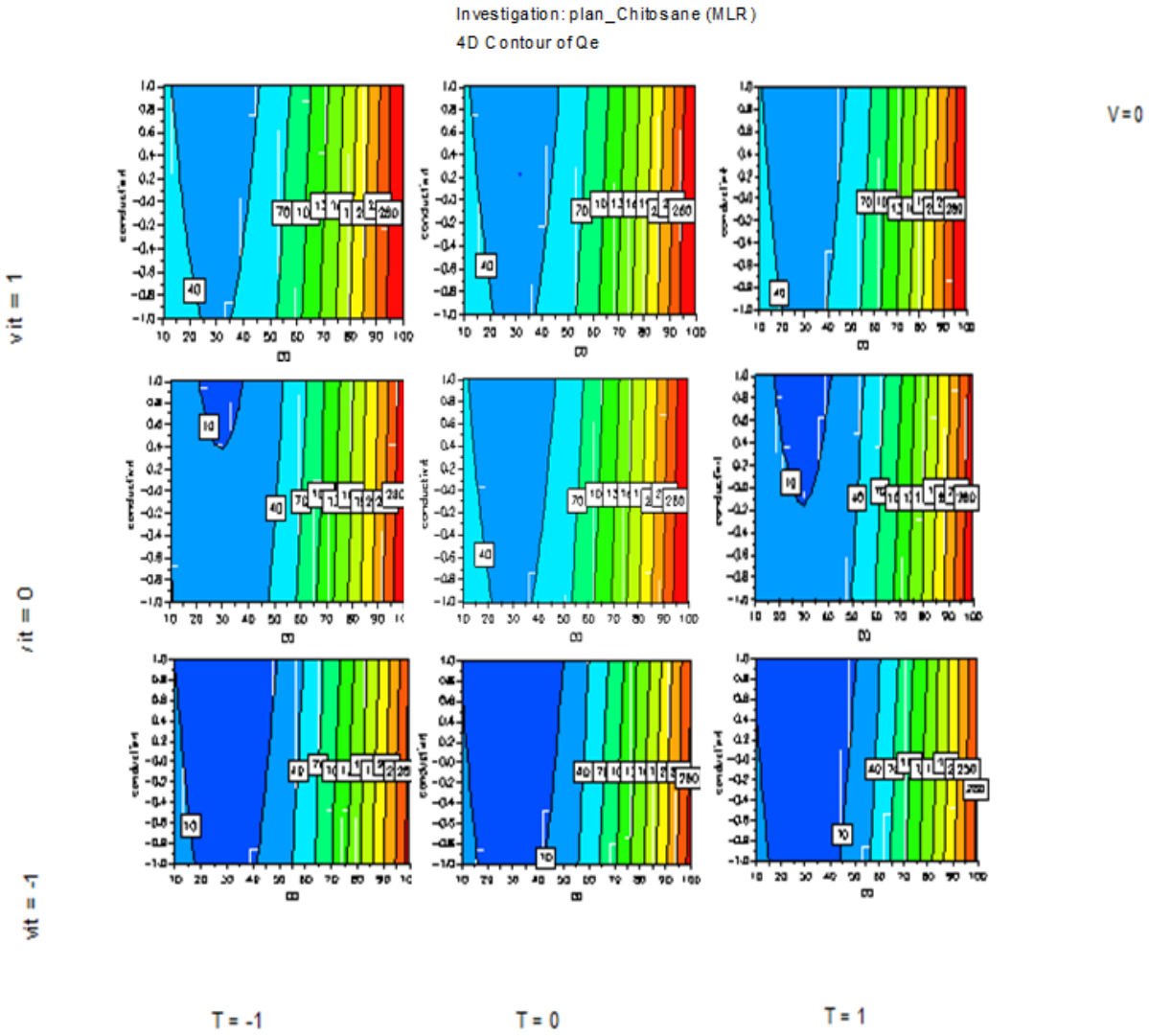
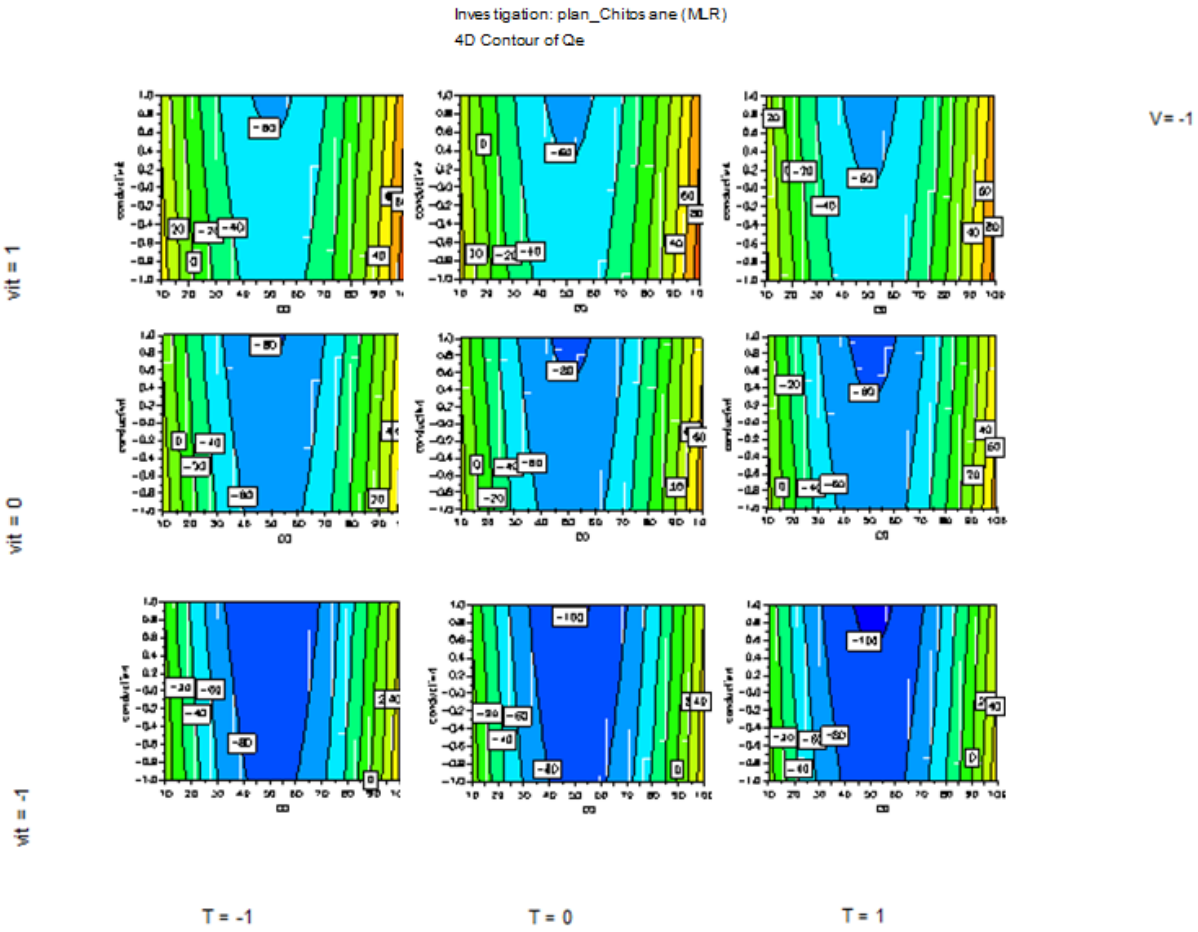


Figure A.3.1: Courbes iso-réponse des facteurs de qe par apport à la composite.


Investigation: plan_Chitosane (MLR)
4D Contour of Qe
V = 0
vit = 1
vit = 0
vit = -1
T = -1
T = 0
T = 1


Investigation: plan_Chitosane (MLR)
4D Contour of Qe
V= -1
vit = 1
vit = 0
vit = -1
T = -1
T = 0
T = 1

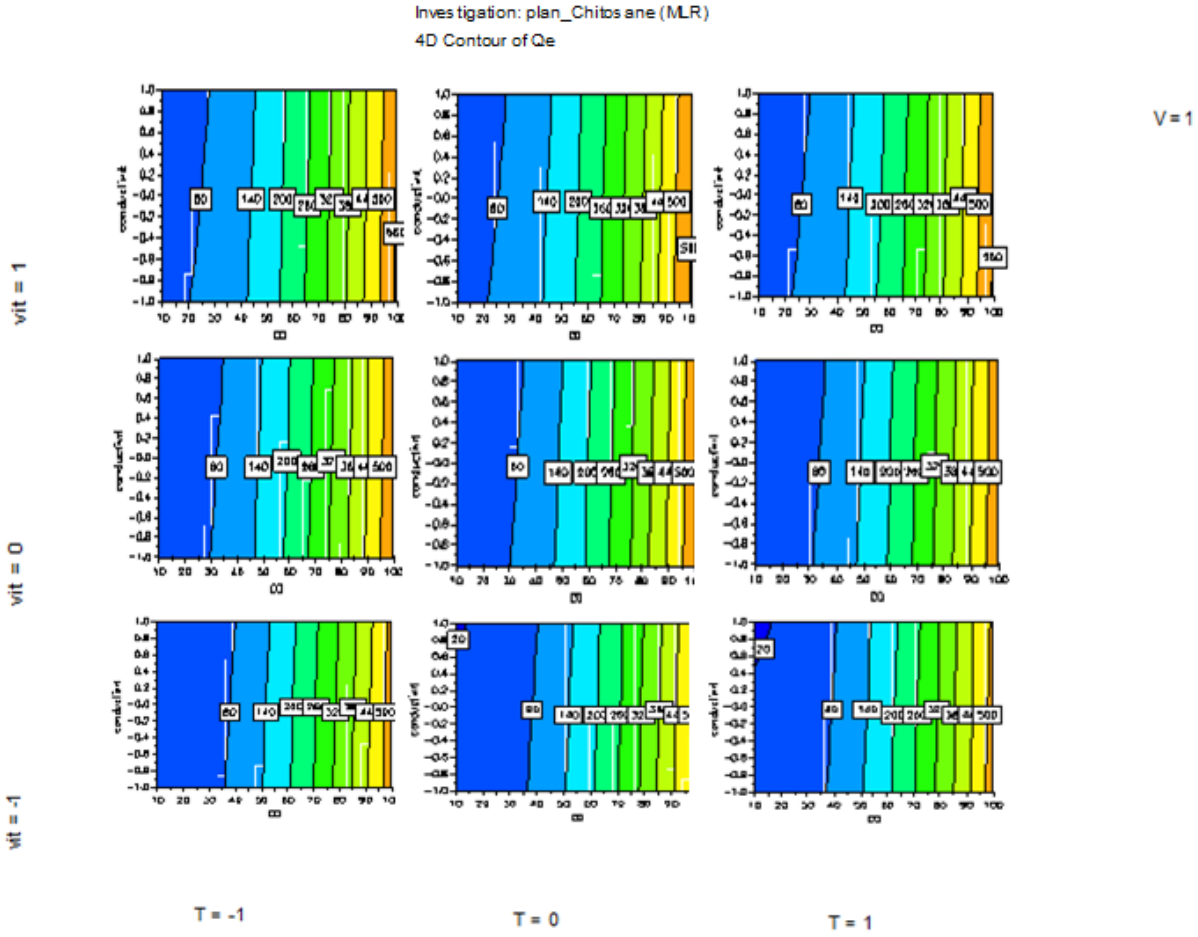


Figure A.3.2 : Courbes iso-réponse des facteurs de qe par apport à la chitosane.