



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



UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID - TLEMCEM
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

Laboratoire d'application des Electrolytes et des Polyelectrolytes Organique

Mémoire de Master en Chimie

Option: Chimie Macromoléculaire

Présenté par

BENALI AHMED

**PREPARATION DES COMPOSITES ARGILE-CHITOSANE,
APPLICATION A LA RETENTION DES COLORANTS**

Soutenu à Tlemcen le 01 juillet 2013 devant le jury composé de:

M ^r Ali MANSRI	Président	Professeur	Univ.de Tlemcen
M ^{me} Esma CHOUKCHOU-BRAHAM	Examinatrice	Maitre de conférences A	Univ. de Tlemcen
M ^r Lahcène TENNOUGA	Examineur	Maitre de conférences A	EPST. de Tlemcen
M ^r Kamel Ismet BENABADJI	Encadreur	Maitre de conférences B	Univ. de Tlemcen

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques. Je tiens à exprimer ma reconnaissance à son Directeur, Monsieur le Professeur Ali MANSRI.

J'exprime ma profonde gratitude à mon encadreur, Monsieur K.I.BENABADJI, Maître de conférences à l'Université de Tlemcen, pour tous les efforts qu'il a consenti tout au long de l'élaboration de ce modeste travail. Ses encouragements, ses précieux conseils et la confiance qu'il m'a toujours témoignée m'ont été d'une grande aide.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Ali MANSRI Professeur à l'Université de Tlemcen pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant de le juger et de présider le jury.

Je remercie profondément Madame Esmâ. CHOUKCHOU-BRAHAM, Maître de conférences à l'université de Tlemcen, pour l'intérêt constant qu'elle a porté à ce travail et d'avoir accepté de le juger.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur Lahcene.TENNOUGA, Maître de conférences à l'école préparatoire des sciences de Tlemcen, pour m'avoir honoré de sa présence en acceptant de juger ce travail.

Je n'oublie pas dans mes remerciements tout le personnel du Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques que j'ai pu côtoyer durant la période de ce modeste travail.

Je ne pourrai terminer ces remerciements sans y associer mes amis et mes collègues. A toutes et à tous je leur dis merci.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES COLORANTS	
I.1. Historique	5
I.2. Applications	5
I.3. Couleur et structure chimique.....	6
I.4. Mécanisme de teinture	7
I.5. Toxicité des colorants.....	8
I.6. Procédés de traitement des colorants	9
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	13
CHAPITRE II REVEU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES MATERIAUX A BASE D'ARGILE ET DE CHITOSANE	
II.1. Le chitosane	15
II.1.2. Historique	15
II.1.3. Structure de la chitine et du chitosane	15
II.1.4. Disponibilité de chitine.....	16
II.1.5. Préparation du chitosane	17
II.1.6. Propriétés principales du chitosane	18
II.1.7. Les dérivés du chitosane	20
II.1.8. Principales application du chitosane	20
II.2. Les argiles.....	23
II.2.1. Origines et composition des argiles	23
II.2.2. Généralités sur les argiles	23
II.2.3. La bentonite	24
II.2.4. Structure de la Montmorillonite	24
II.2.5. Propriétés de la bentonite	25
II.3. Le chitosane un matériel adsorbant	27
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	29
CHAPITRE III THEORIE SUR L'ADSORPTION	
III. L'Adsorption.....	33
III.1. Définition	33
III.2. Causes et types d'adsorption	33
III.3. Calcul des quantités adsorbées	33
III.4. Classification des isothermes	34

III.5. Modélisation de l'adsorption	36
III.6. Les paramètre influençant l'adsorption	34
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	37

CHAPITRE IV MATERIELS ET METHODES

IV.1. MATERIELS	39
IV.1.1. Petit materiel	39
IV.1.2. Appareillage	39
IV.1.3. Produits utilisés	39
IV.2. METHODES	41
IV.2.1. Préparation des adsorbants	41
IV.2.2. Adsorption de colorant orange télon.....	45

CHAPITRE V RESULTATS ET DISCUSSION

V.1. Synthèse des composites	47
V.2. Caractérisation des composites	47
V.3. Tests de solubilité	52
V.4. Adsorption du colorant l'orange télon par les adsorbants.....	52
V.4.1. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale	52
V.4.2. Vérification de la loi de Beer Lambert.....	53
V.4.3. Cinétiques d'adsorption du colorant orange télon par les différents adsorbants	53
V.4.4. Effet de pH de la solution de colorant sur la capacité d'adsorption.....	60
V.4.5. Effet de la concentration initiale en colorant sur la capacité d'adsorption	63
V.4.6. La régénération	68
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	70
CONCLUSION GENERALE	71

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La qualité de l'eau, à travers l'histoire, a été un facteur important pour assurer le bien-être humain. Actuellement, un des problèmes environnementaux les plus graves est la pollution de l'hydrosphère, qui est menacée, pour une grande part, par l'activité humaine. Dans les pays développés et ceux en voie de développement, la qualité de cet élément vital est en détérioration à cause des déchets des industries chimiques déversés dans la nature.

Les colorants sont des composés organiques utilisés dans de nombreuses industries : papeteries, cosmétiques, agroalimentaires, textiles, agriculture produits pharmaceutiques, ainsi que dans des diagnostics médicales [1]. La production mondiale des colorants de synthèse est évaluée à 800 000 t /an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 t/an, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus [2]. Leur élimination représente un des principaux problèmes dans le processus de traitement des rejets liquides. Plusieurs types sont très toxiques, carcinogène, mutagène et difficilement biodégradables [3, 4].

Durant les trois dernières décennies, plusieurs méthodes de traitement des eaux résiduaires ont été utilisées d'une manière sélective suivant le type d'industrie et le type de rejet. On peut citer, l'adsorption [5, 6], la coagulation -floculation [7], les traitements biologiques [8], la séparation membranaire [9] et l'oxydation chimique [10].

L'adsorption est une méthode attractive et très efficace pour traiter les eaux colorées et éliminer les odeurs et les polluants organiques. Malheureusement, La plupart des systèmes d'adsorption conventionnels utilisent le charbon actif malgré son coût de production et ses difficultés de régénération. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles. En effet, la performance et l'efficacité de cette technique, dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération, etc. [11-13].

Récemment, les recherches se sont orientés vers l'étude des produits chitineux et leurs dérivés, en particulier le chitosane qui se révèle le plus attractif économiquement. Ses propriétés intrinsèques, son abondance, sa biodégradabilité constituent des atouts majeurs pour son utilisation pour une dépollution respectueuse de l'environnement [14-19].

L'efficacité des argiles dans les processus de dépollution connaît elle aussi un grand succès mais son utilisation reste quelques fois limitée. Son implication dans les processus d'adsorption concerne principalement les colorants cationiques [20]. Sa valorisation par

modification en présence du chitosane et de l'épichlorhydrine va ouvrir le champ à son utilisation même en présence de colorants anioniques.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la préparation de matériaux à base de chitosane et de bentonite et à l'étude de leurs interactions avec un colorant textile l'orange télon.

Ce mémoire s'articule autour de cinq chapitres :

- I. Le chapitre I est consacré à une étude bibliographique sur les colorants
- II. Le chapitre II présente une description théorique sur les matériaux à base de bentonite et de chitosane.
- III. La théorie sur l'adsorption sera décrite dans le chapitre III.
- IV. Le chapitre IV présente décrit l'ensemble d'appareillage utilisé et les modes opératoires suivis lors de cette étude.
- V. Le chapitre V sera consacré à la discussion de nos résultats.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Teng T.T and Low L.W, Removal of Dyes and Pigments from Industrial Effluents, *Advances in Water Treatment and Pollution*, (2012) 65-93.
- [2] Hedi Ben Mansour, Oualid Boughzala, dorra Dridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira et Ridha Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, *Journal of Water Science*, vol. 24, (2011), 209-238.
- [3] Alahiane S, Qourzal S, El Ouardi M, Belmouden M, Assabbane A, Ait Ichou Y, Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using TiO₂/UV/O₂, *J. Mater. Environ. Sci.* 4, (2013), 239-250
- [4] Chatterjee, S, Lee M.W, Woo S.H, Adsorption of Congo red by chitosan hydrogel beads impregnated with carbon nanotubes. *Bioresource Technology* 101, (2010), 1800–1806.
- [5] Rocher V, Siaugue J.M, Cabuil V, Bee A, Removal of organic dyes by magnetic alginate beads. *Water Research* 42, (2008), 1290–1298.
- [6] Medjahed K, Tennouga L, Mansri A, Chetouani A, Hammouti B, Desbrières, Interaction between poly(4-vinylpyridine-graft-bromodecane) and textile blue basic dye by spectrophotometric study, *Res Chem Intermed*, (2012).
- [7] Panswad T, Wongchaisuwan, S, Mechanisms of dye waste-water color removal by magnesium carbonate-hydrated basic. *Water Science and Technology* 18, (1986), 139–144.
- [8] Gopinath K.P, Murugesan S, Abraham J, Muthukumar K, Bacillus sp mutant for improved biodegradation of Congo red: random mutagenesis approach. *Bioresource Technology* 100, (2009), 6295–6300.
- [9] Ciardelli, G, Corsi L, Marucci M, Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry. *Resources, Conservation and Recycling* 31, (2001) 189–197.
- [10] Khadhraoui M, Trabelsi H, Ksibi M, Bouguerra S, Elleuch B, Discoloration and detoxification of a Congo red dye solution by means of ozone treatment for a possible water reuse. *Journal of Hazardous Materials* 161, (2009), 974–981.
- [11] Barka N, Nounah A, Assabbane A, Ait Ichou Y, L'adsorption des colorants textiles sur l'hydroxyapatite mal cristallisée, *Recherphos*, (2006), 262-266
- [12] Tahiri S, Messaoudi A, Alibizane A, Azzi M, Bouhria M., Alami Y S, ET Mabrou J, Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on chrome-tanned solid wastes generated in the leather industry, *Water Qual. Res*, vol. 38, Paris, (2003), 393-411.
- [13] Albariji S, Alamine M, Kabli H., Lacherai A., El bourine A. Traitement et valorisation des sous-produits du bois, application à l'élimination des colorants industriels, *C. R. chimie*, Vol.9, (2006), 1314-1321.

- [14] Wen Y.Z, Liu W.Q, Fang Z.H, Liu W.P. Effects of adsorption interferents on removal of reactive red 195 dye in wastewater chitosan. *J Environ Sci China*, (2005).
- [15] Kofuji K, Qian CJ, Nishimura M, Sugiyama I, Murata Y, Kawashima S. Relationship between physicochemical characteristics and functional properties of chitosan. *Eur Polym J* (2005).
- [16] Crini G, Martel B, Torri G. Adsorption of C.I. Basic Blue 9 on chitosan-based materials. *Int J Environ Pollut* (2008).
- [17] Crini G, Robert C, Gimbert F, Martel B, Adam O, De Giorgi F, et al. The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosan-based adsorbent: batch studies. *J Hazard Mater*, (2007).
- [18] El-Tahlawy K.F, Gaffar M.A, El-Rafie S. Novel method for preparation of b-cyclodextrin-grafted chitosan and it's application. *Carbohydr Polym* (2006), 92-385.
- [19] Lima I.S, Ribeiro E.S, Airoidi C. The use of chemically modified chitosan with succinic anhydride in the methylene blue adsorption. *Quim Nova*, (2006).
- [20] Murray H.H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Appl. Clay Sci.* (2000), 207–221

CHAPITRE I

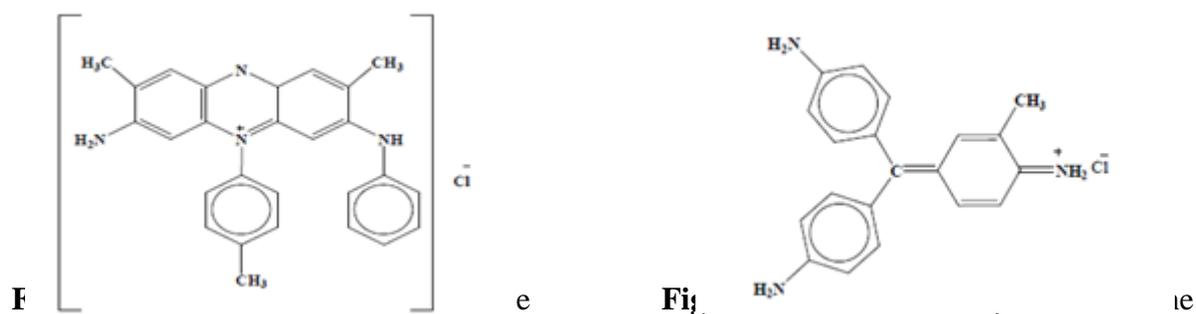
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES COLORANTS

I.1. Historique

La longue histoire des matières colorantes se distingue en deux périodes. Pendant la première, on ne connaît que des colorants naturels. Le premier écrit faisant référence à l'utilisation de teintures naturelles est daté de 2600 ans avant J.C. Les colorants furent, pendant très longtemps d'origine végétal, animal et minéral. Ils étaient peu nombreux, une trentaine environ dont les plus importants : l'indigo pour les bleus, la garance, l'orseille, la cochenille, sans oublier la vénérable pourpre antique pour les rouges, violets, bruns, la gaude, le safran, les grains de Perse ou d'Avignon pour les jaunes, le campêche pour les noirs.

C'est l'année 1856 qui sépare les deux grandes périodes de l'histoire des colorants, et celle qui vit naître en Grande-Bretagne, le premier colorant de synthèse : la Mauvéine. Peu après, ce fut en France, la découverte de la Fuchsine. D'autres suivirent dans ces deux pays et en Allemagne, et se multiplièrent au point qu'on les compte aujourd'hui non plus par deux ou trois dizaines comme leurs ancêtres naturels, mais par milliers.

Le développement de la production des colorants de synthèse au cours des années a marqué le déclin progressif et quasi total des colorants naturels, ce nombre important a nécessité l'établissement d'un système de classification, un index des colorants en anglais a été mis au point par la «society of dyes and colorists » (UK) et par «American Association of textile chemists and colorists » noté (colour Index C.I.), qui décrit les caractéristiques essentielles de chaque colorant [1-4].



I.2. Applications

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...);
- dans l'industrie des matières plastiques (pigments);

- dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques... ;
- dans l'imprimerie (encres, papier) ;
- dans l'industrie pharmaceutique (colorants) ;
- dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires) ;
- dans l'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires...) [5].

I.3. Couleur et structure chimique

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable, il est excessif de penser que la matière possède une couleur intrinsèque. La couleur est avant tout une perception. Cette perception physiologique, qui définit plus précisément la couleur, est liée à trois paramètres :

- la nature de l'objet éclairé ;
- la lumière qui éclaire l'objet (l'illuminant) ;
- le capteur (l'œil) qui reçoit le message et le communique au cerveau grâce à des impulsions électriques [6].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (400 à 700 nm). Cette absorbance est déterminée grâce à un spectrophotomètre qui donne l'absorbance du colorant en fonction d'une longueur d'onde [7].

La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore, il peut se résumer à la localisation spatiale des atomes absorbant l'énergie lumineuse. Cette absorbance des ondes électromagnétiques est due à l'excitation des électrons d'une molécule. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense.

Le greffage de différents substituants susceptibles de modifier la structure électronique du chromophore aboutit généralement à un déplacement du spectre d'absorption. On appelle auxochromes les substituants qui sont capables d'interagir avec le chromophore.

Les chromophores sont des groupes aromatiques (système p), conjugués (liaison p), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. Le reste des atomes de la molécule correspond à la matrice ou l'auxochromes.

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores,

auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc. [6, 8, 9].

Tableau 1: Principaux groupes chromophores et auxochromes.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupes donateurs d'électrons

I.4. Mécanisme de la teinture

La teinture est un procédé qui implique une interaction entre le colorant et la fibre et le résultat dépend de cette combinaison.

En principe, la teinture s'effectue par trempage du textile dans une solution de colorant [10]. La teinture semble alors s'opérer en deux temps:

Dans une première phase, il se produit la migration du colorant qui passe du milieu liquide sur la fibre. Deux cas peuvent alors se présenter. Si le colorant possède une grande affinité pour la macromolécule textile, il a tendance à rester à sa surface. C'est ce qui se produit en particulier avec les colorants réactifs. Ce mécanisme correspond à une véritable réaction chimique. Si la fibre se gonfle dans l'eau qui pénètre dans les régions amorphes, il se forme des canaux de pénétration dans lesquels progressent les molécules de colorant, à condition qu'elles ne soient pas trop grosses. Ces molécules sont ainsi emprisonnées au sein des fibres, sur lesquelles elles se fixent grâce à des interactions entre les groupes fonctionnels du colorant et les groupes actifs des macromolécules. Ces interactions sont de même nature que celles qui assurent la cohésion entre les molécules de textiles :

- Liaison hydrogène
- Force de Van Der Waals
- Attraction électrostatique

Il faut noter également que les phénomènes d'adsorption et d'absorption n'assurent souvent par eux-mêmes une parfaite uniformité de la teinture. Les teinturiers opèrent alors en

présence d'adjuvants connus sous le nom d'agent d'unisson, qui facilitent en particulier la migration des colorants au sein des fibres [11].

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres [12].

Le tableau 2 résume l'estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile.

Tableau 2: Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile [13].

Classe de colorant	Fibre utilisée	Degré de fixation (%)	Pertes dans l'effluent (%)
Acide	Polyamide	80 - 95	5 - 20
Basique	Acrylique	95 - 100	0 - 5
De cuve	Cellulose	80 - 95	5 - 20
Direct	Cellulose	70 - 95	5 - 30
Dispersé	Synthétique	90 - 100	0 - 10
Réactif	Cellulose	50 - 90	10 - 50
Soufré	Cellulose	60 - 90	10 - 40
Métallifère	Laine	90 - 98	2 - 10

I.5. Toxicité des colorants

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [14,15]. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [16].

D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de DL_{50} au dessous du poids corporel de 250 mg. kg^{-1} . Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques [17]. Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention.

Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observé chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques.

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre [18]. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes. A titre d'exemple. On peut citer : 1,4-phenylenediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme o-toluidine (Figure 3) [19-22].

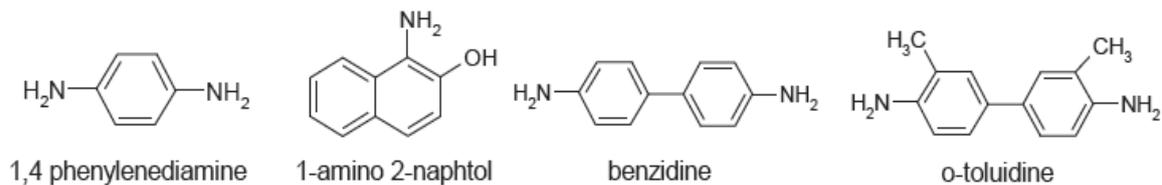


Figure 3: Structures chimiques de quelques amines aromatiques toxiques.

En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule ou, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. Par exemple, le 2-naphtylamine est cancérigène, par contre le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique que le premier [23].

La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituants. Elle est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro ($-\text{NO}_2$) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité.

Des travaux de recherche faisant objet l'étude de l'effet mutagénique et cancérigène des amines aromatiques sulfonées, ont montré qu'ils ne présentent aucun ou un très faible effet génotoxique et cancérigène, contrairement à leurs analogues non sulfonés [24-25].

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

I.6. Procédés de traitement des colorants

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque avec les surfaces à teindre ou à colorer. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée [26].

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types [27]:

- Physique
 - Méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
 - Adsorption (sur charbon actif),
 - Osmose inverse, filtration,
 - Incinération.
- Chimique
 - Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tel que NaOCl, H₂O₂),
 - Réduction (Na₂S₂O₄),
 - Méthode complexométrique,
 - Résine échangeuse d'ions.
- Biologique
 - Traitement aérobie,
 - Traitement anaérobie.

Le Tableau I-3:présente les principaux avantages et inconvénients des techniques citées précédemment pour le traitement des colorants [26].

Tableau 3: Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et inconvénients [26].

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation/ Floculation	Chaux, FeCl ₃ , Polyélectrolyte.	-Equipement simple -Décoloration relativement rapide -Réduction significative de la DCO	-Formation de boues -Adjonction de produits chimiques nécessaires -Fonctionnement onéreux -Coagulants non réutilisables -Réduction spécifique de la couleur -Peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO
Filtration	Osmose inverse,	-Utilisation simple et rapide -Pas d'addition de produits	-Investissement important -Sélectif

sur membranes	Nanofiltration, Microfiltration, Ultrafiltration.	chimiques -Faible consommation énergétique -Réduction de la couleur -Grands volumes traités	-Encrassement rapide des membranes -Pré et post traitement nécessaires
Adsorption	Carbone activé, Silice,	-Réduction efficace de la couleur -Technologie simple -Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants	-Investissement et coût de fonctionnement élevés -Lent et limité en volume -Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible -Sélectif -Formation de boue
Oxydation Chimique	Ozone	-Traitement de gros volumes -Diminution nette de la chloration	- Investissement et coût de fonctionnement très élevés -Efficacité limitée pour certains colorants -Produits d'oxydation inconnus
	Réactifs de Fenton	-Décoloration rapide et efficace -Opération simple	-Coût élevé -Produits d'oxydation inconnus
	Chloration	-oxydant puissant	-Formation de sous produits de chloration (cancérogènes)
Réduction chimique	Chlorure d'étains, hydrosulfite	-Décoloration efficace des azoïques	-Formation d'amines aromatiques -Dégradation incomplète
Procédés biologiques	Aérobie	-Approprié pour les Insolubles	-Spécifique à certains colorants -Décoloration variable -Grandes quantités de boues générées -Besoins énergétiques Importants
	Anaérobie	-Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction -Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site	-Produits de dégradation inconnus -Beaucoup de produits toxiques non dégradés -Nécessite de grands réservoirs d'aération

Actuellement les recherches s'orientent vers de nouveaux procédés à faible coût, utilisant de nouveaux matériaux d'origine biologique tels que les déchets agricoles, forestiers, microorganismes, etc. [28].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Guillard C, Disdier J, Monnet C, Dussaud J, Malato S, Blanco J, Maldonado M.I, Herrmann M, Appl. Catal. B : Environ., 46, (2003), 319.
- [2] Welham A, J. Soc. Dyers Colour. 116 (2000) 140–143.
- [3] Guillermo C, L'évolution des colorants à travers les âges, Laboratoires Pfizer, 14, (1998), 9-38.
- [4] Perrin R, pierre S.J. Chimie industrielle, (1999). 2eme édition
- [5] Crepy M. Dermatoses professionnelles aux colorants. DMT, fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle, INRS, 4e trimestre, 565, (2004), 565-576.
- [6] Laurent. A, Wathelet. V, Bouhy. M, Jacquemin. D, Perpète. E, Simulation de la perception des couleurs de colorants organiques, 2, (2010).
- [7] Mouaziz S, Préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de bis-imidazolium –application à l'adsorption du bleu télon. Mémoire de Master, Université de Tlemcen.(2012).
- [8] Capon. M, Courilleu. V, Valette. C, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, (1999).
- [9] Zhenwang. L, Zhenlu. C , Jianyan.L, The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism, Rome : 15th World Conference on Non-Destructive Testing,(2000).
- [10] Norseth T, The carcinogenicity of chromium. Environ. Health. prespect, 15, (1981), 255-270.
- [11] Majault. J, Textiles chimiques, fibres modernes. Editions Eyrolles, (1961).
- [12] Hammami S, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, (2008).
- [13] Easton J.R, The dye maker's view, in Colour in dye house effluent, P. Cooper, Editor, Society of Dyers and Colourists: Bradford, England, (1995), 9-21.
- [14] Greene J.C, Baughman G.L, Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*, Text. Chem. Color. 28, (1996), 23-30.
- [15] Little L.W, Chillingworth M.A, in Reports on selected dyes and their effect, Editor, American Dye Manufacturers Institute, New York, (1974).
- [16] Clarke A.E, Anliker R, Organic dyes and pigments, in The handbook of environmental chemistry, Hutzinger, Editor, Springer-Verlag: Berlin, (1980).

- [17] Specht K, Platzek T, Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects, Deut. Lebensm.-Rundsch, (1995), 352-359.
- [18] Brown M.A, Devito S.C, Predicting azo dye toxicity, Crit. Rev. Env. Sci. Tec. (1993), 249-324.
- [19] Chung K.T, Fluk G.E, Andrews A.E, Mutagenicity testing of some commonly used dyes, Appl. Environ. Microbio.(1981), 641-648.
- [20] Reid T.M, Morton K.C, Wang C.Y, King C.M., Mutagenicity of azo dyes following metabolism by different reductive/oxidative systems, Environ. Mutagenicity, (1984),705-717.
- [21] Rosenkranz H.S., Klopman G., Structural basis of the mutagenicity of phenylazoaniline dyes, Mutat. Res, (1989), 217-234.
- [22] Rosenkranz H.S, Klopman G, Structural basis of the mutagenicity of 1-amino-2-naphthol-based azo dyes, Mutagenesis, (1990), 137-146.
- [23] Cartwright R.A, Historical and modern epidemiological studies on populations exposed to N-substituted aryl compounds, Environ. Health Persp. (1983), 4913-4919.
- [24] Chung K.T, Cerniglia C.E, Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships, Mutat. Res. 277, (1992), 201-220.
- [25] Jung R, Steinle D, Anliker R, A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic amino sulphonic acids, Food Chem. Toxicol. 30, (1992), 635-660.
- [26] Zawlotski E.G, Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, (2004).
- [27] Barclay S, Buckley C, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production. The pollution research group, Water research Commission, Volume1, (2000).
- [28] Benaissa E, Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, (2012).

CHAPITRE II

**REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR
LES MATERIAUX A BASE D'ARGILE
ET DE CHITOSANE**

II.1. Le chitosane

II.1.1. Historique

En 1811, le Professeur Henri Braconnot, Directeur du jardin biologique à Nancy (France) a isolé une substance fibreuse d'un certain type de champignon. De plus, il a observé que cette substance n'est pas soluble dans les solutions aqueuses d'acides. Une décennie plus tard, en 1823, la même substance a été trouvée dans certains insectes (coléoptère) et a été ensuite nommée chitine (provient du mot grec "kitos" qui signifie l'enveloppe). En 1859, le Pr. C. Rouget a soumis la chitine à un traitement alcalin et a observé les différentes solubilités de la chitine. La substance, résultat du traitement alcalin, a pu être dissoute dans les acides. Cependant, ce n'est qu'en 1894 que cette substance a été nommée chitosane par Hoppe-Seyler [1].

Entre 1930 et 1940, ces biopolymères (la chitine et le chitosane) ont suscité beaucoup d'intérêt dans le monde oriental, principalement pour l'application dans le domaine médical et la purification de l'eau. Et depuis 1970, La production industrielle et l'utilisation de ces deux biopolymères sont en constante augmentation puisque nous savons qu'ils se trouvent abondamment dans la nature et sont des ressources renouvelables [2].

Actuellement, la production de la chitine et du chitosane à partir des carapaces de crabes et de crevettes, est économiquement rentable [3].

II.1.2. Structure de la chitine et du chitosane

Le chitosane est un aminopolysaccharide d'origine biologique : c'est un copolymère linéaire composé d'unités monomériques de D-glucosamine et de N-acétyl- D-glucosamine liées en β (1 \rightarrow 4) (figure 1). Ce biopolymère est caractérisé par son degré d'acétylation (DA) ou, selon les auteurs, par son degré de désacétylation (DD) [4, 5].

Le chitosane est une substance peu répandue dans la nature. Il est présent dans la paroi cellulaire de certains micro-organismes fongiques (champignons zygomycètes) et dans le mycélium de *Mucor rouxii*, *Rhizopus oryzae* et *Absidia coerulea*, et n'est signalé que dans les exosquelettes de certains insectes (par exemple la paroi abdominale des reines de termites). Il n'y a donc pas de source primaire de chitosane exploitable, la production étant assurée par transformation des déchets issus de la pêche [6].

La source majeure du chitosane vendu commercialement provient, en effet, de la désacétylation de la chitine (figure 1), un biopolymère insoluble constitué d'unités de N-acétyl-D-glucosamine. La chitine est une substance naturellement synthétisée : c'est le

constituant structural de l'exosquelette des arthropodes (crustacés, insectes) et des parois cellulaires de certains champignons, algues et levures [5].

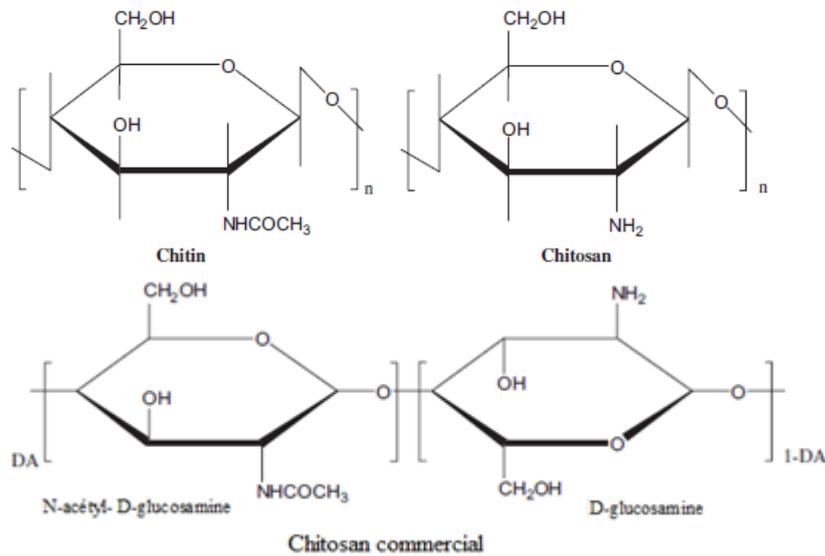


Figure 1: structure chimique de la chitine et du chitosane

II.1.3. Disponibilité de la chitine

La chitine est l'un des polymères naturels les plus abondants sur le globe avec la cellulose [7]. Ces deux polysaccharides sont similaires du point de vue de leur structure et leurs fonctionnalités. La chitine est présentée dans la plupart des familles des espèces vivantes, et constitue le polymère de structure des cuticules de tous les arthropodes, l'endosquelette de tous les céphalopodes, les carapaces de crustacés et dans la matrice extracellulaire de la plupart des champignons, ...etc. [8].

Les teneurs en chitine varient d'une espèce à l'autre. Le tableau I. montre les écarts qui existent selon les ressources disponibles pour produire la chitine.

Tableau 1: Teneur en chitine par espèces [9, 10].

Source	Teneur en chitine (en % mat sec)	Source	Teneur en chitine (en % mat sec)
Arthropodes	2 à 72	Crabes Chionoecetes opilio	26,6
Mollusques	6 à 40	Crevettes Pandallus borealis	17,0
Ponophores	33	Crevettes Cangron cangron	33
Cnidaires (capsules oeufs)	3 à 30	Crevettes Penaeus monodon	3 à 30
Annélides	0,2 à 38	Ecrevisses	0,2 à 38

Brachiopodes	4 à 29	Procamborus darkia	4 à 29
Champignons	2,9 à 20,1	Bouquet	2,9 à 20,1
Algues/ Lichen	Faible	Plume de calmar	Faible
		Krill Euphasia superba	

La production naturelle de chitine est estimée à plus d'un milliard de tonnes par an, jusqu'à 2,3 milliard de tonnes par an selon Jeuniaux (1991) [11]. 1 328 Mt proviennent de ressources marines [12], dont 29,9 Mt des crustacés, 1,4 Mt des mollusques et 0,7 Mt des calmars [13]. La production de chitine se situe en majorité en Asie-Pacifique. Les coproduits de crustacés y sont disponibles et la législation liée au retraitement des effluents est peu contraignante. En 2004, on répertoriait 63 producteurs de chitine ayant une place importante sur le marché, dont la moitié en Asie [14]. Le Japon est le premier producteur [15].

II.1.4. Préparation du chitosane

La production commerciale de chitosane utilise la chitine provenant des crevettes et des crabes, les deux sources naturelles les plus abondantes [16, 17].

La chitine est présente dans les co-produits sous forme de complexe chitine-protéines-minéraux (principalement du carbonate de calcium).

Elle est extraite en trois étapes :

- déminéralisation par hydrolyse acide pour éliminer les minéraux
- déprotéinisation par hydrolyse basique pour éliminer les protéines
- décoloration (ou blanchiment) : étape facultative pour éliminer les pigments

Entre ces différentes étapes, des opérations de lavage sont nécessaires [18].

La chitine peut ensuite être désacétylée pour obtenir le chitosane.

La désacétylation signifie l'hydrolyse des groupements acétyles présents dans la chitine pour avoir des groupes amines. D'habitude, la chitine est partiellement désacétylée par N désacétylation alcalines en utilisant des processus industriels pour produire différents polymères [19].

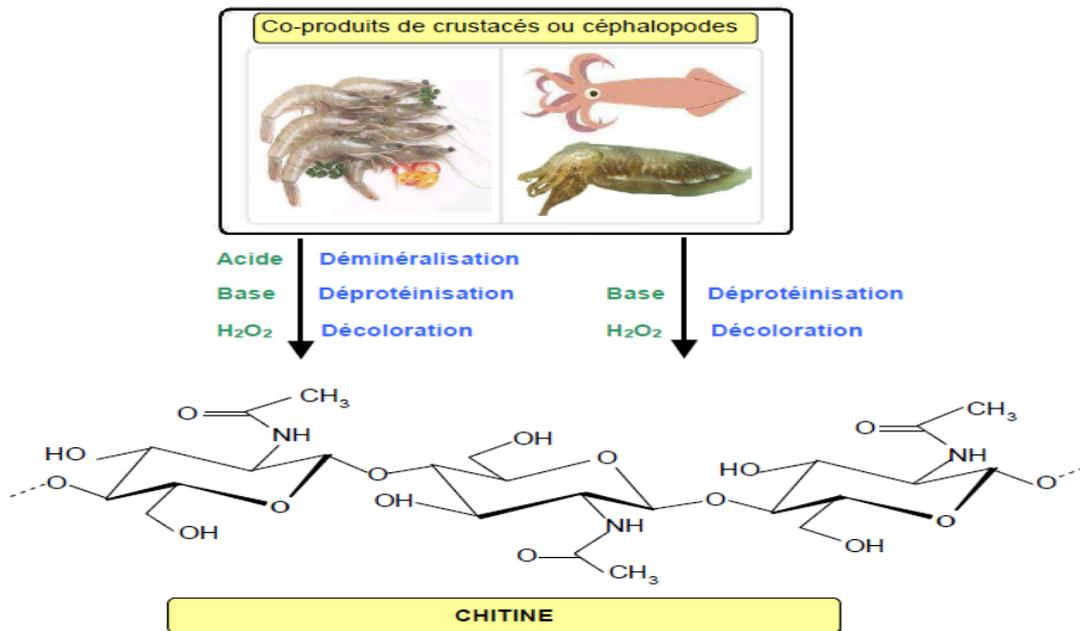


Figure 2 : Procédé d'obtention de la chitine

La chitine peut être convertie en chitosane par :

- voie chimique : une désacétylation alcaline homogène ou hétérogène (la plupart de ces méthodes utilisent NaOH ou [NH₂ – NH₂]) [20].
- voie enzymatique: avec la chitine désacétylase qui catalyse l'hydrolyse des liaisons N-acétamide de la chitine [21].

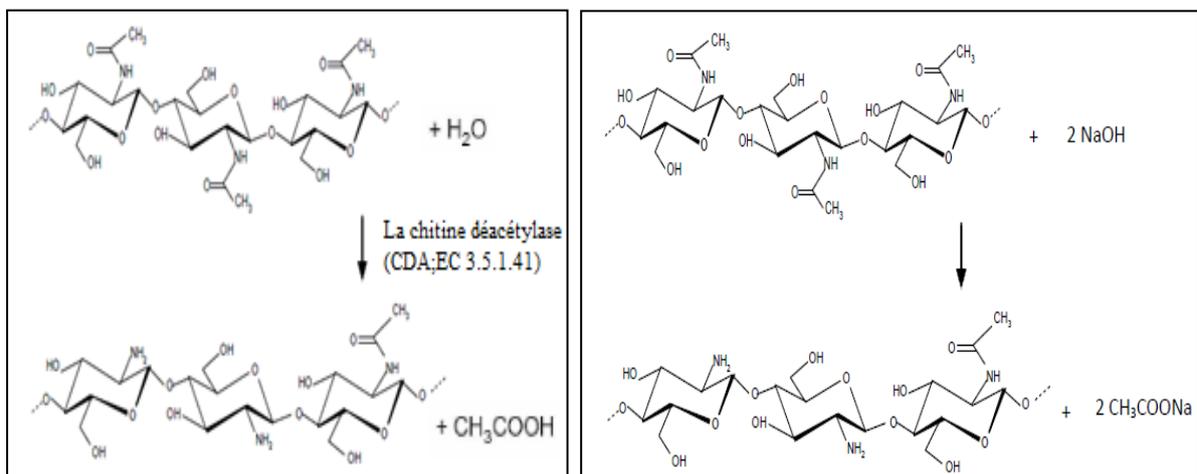


Figure 3: La désacétylation enzymatique et chimique de la chitine

II.1.5. Propriétés Principales du chitosane

Les chaînes macromoléculaires du chitosane sont caractérisées par leur masse moléculaire et leur degré d'acétylation. La troisième caractéristique importante porte sur la cristallinité du polymère (le chitosane est une substance semi-cristalline). D'un point de vue

chimique, sa structure est similaire à celle de la cellulose. Par contre, la présence d'une fonction amine primaire de pKa proche de 6,3 (le pKa est fonction du DA) en position 2 du noyau glucopyranose confère au chitosane des propriétés chimiques et physico-chimiques qui en font un polymère possédant un ensemble de propriétés remarquables (tableau 2). Le chitosane est à la fois une macromolécule polyaminée et polyhydroxylée qui devient un polyélectrolyte lorsque le groupement aminé est protoné (il se solubilise en milieu acide).

Il possède alors un fort potentiel en raison de son caractère polycationique qui le distingue des autres polymères naturels qui sont en général anioniques [4, 16, 22]. Ce biopolymère présente également des propriétés biologiques variées (tableau 2).

Les propriétés intrinsèques du chitosane influent sur sa solubilité en milieu aqueux, son hydratation, sa structure tridimensionnelle, sa viscosité, son aptitude à participer dans des interactions ioniques, sa capacité à lier des molécules organiques et des sels de métaux lourds et autres, et sa facilité à subir des modifications chimiques qui permettent de créer une multitude de dérivés aux propriétés physico-chimiques et biologiques variées [6].

Tableau 2: Propriétés du chitosane

Propriétés	Description
Physico-chimiques	<ul style="list-style-type: none"> • polyamine linéaire, hydrophile • structure semi-rigide, réactive • matériau brut non poreux
Polyélectrolytes en milieu acide	<ul style="list-style-type: none"> • polymère cationique à forte densité de charges
Biologiques	<ul style="list-style-type: none"> • matériau non toxique • substance biocompatible, • biorésorbable et biodégradable • activité antibactérienne et antifongique • agent hypocholestérolémiant • activité hémostatique • stimule la croissance cellulaire
Filmogènes : interactions avec d'autres substances	<ul style="list-style-type: none"> • complexation/chélation • propriétés de coagulation/floculation et d'adsorption • propriétés de rétention d'eau • propriétés d'adhésion

II.1.6. Les dérivés du chitosane

Le chitosane possède des propriétés chimiques et biologiques singulières attribuées à la présence des groupes amines et hydroxyles. Ces groupes permettent des modifications chimiques du chitosane qui incluent : l'acylation, l'alkylation, la formation de base de Schiff, l'alkylation réductrice, la carboxyméthylation, la carboxyalkylation [23].

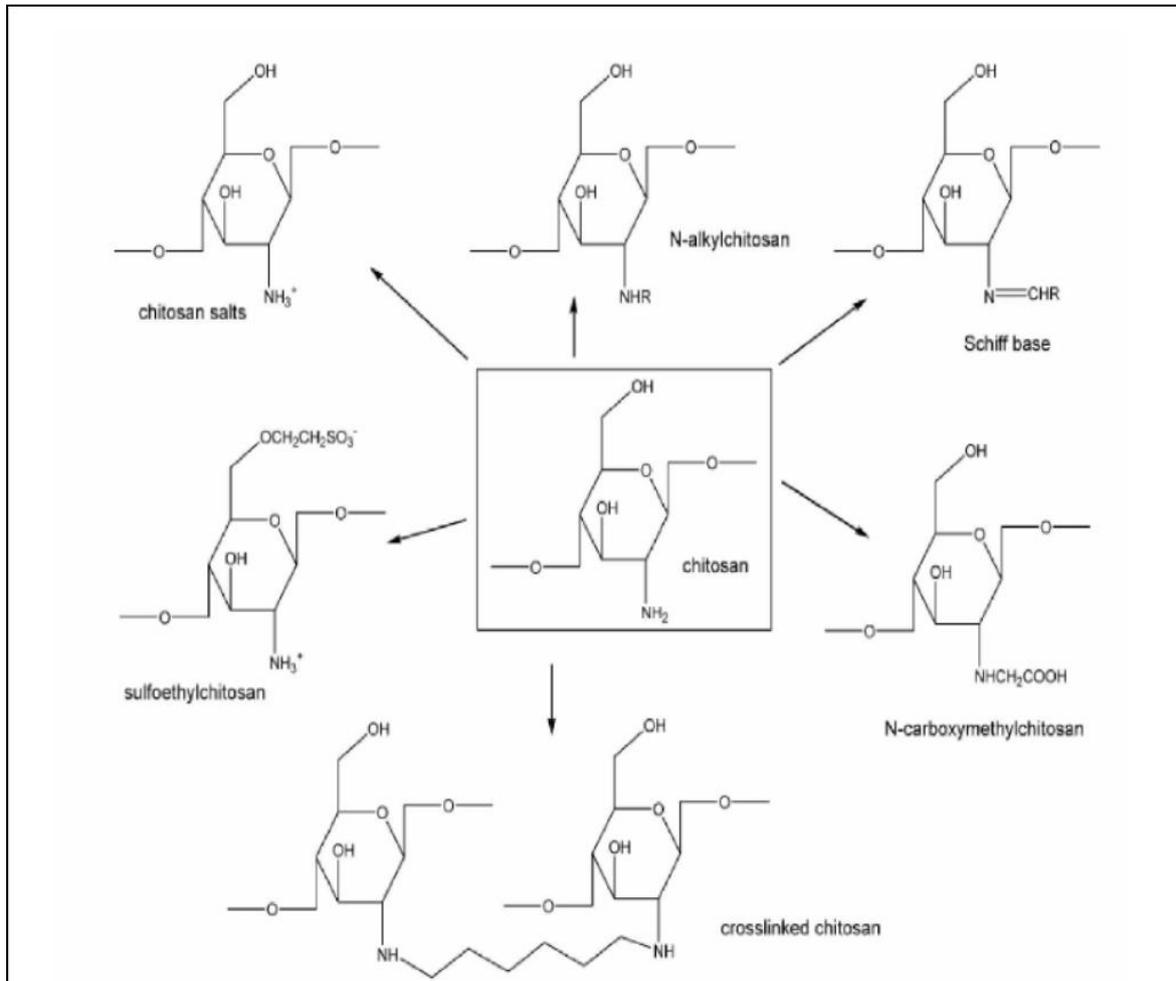


Figure 4: Exemples des dérivés chimiques du chitosane [24].

II.1.7. Principales applications du chitosane

Les propriétés physico-chimiques et biologiques du chitosane en font un matériau de choix pour son utilisation dans de nombreux domaines industriels comme les secteurs biomédical, pharmaceutique, cosmétique, agroalimentaire et agricole (tableau 3).

De nombreux travaux scientifiques transdisciplinaires ont été conduits sur la chitine, et surtout sur le chitosane, depuis une vingtaine d'années (l'an 2000, la chitine et le chitosane ont fait l'objet de plus de 10 000 publications scientifiques et 40 000 brevets.) [3, 22, 25].

Tableau 3: principales applications du chitosane

Domaine d'application	Exemples d'applications
<ul style="list-style-type: none"> • pharmacie • dermatologie • chirurgie reconstructrice • ingénierie tissulaire • ingénierie biomédicale • biologie cellulaire • cancérologie • nutraceutique • dentisterie/chirurgie • ophtalmologie 	<p>Excipients, encapsulation et relargage (médicaments, gènes...)</p> <p>Produits dermatologiques (traitement de l'acné)</p> <p>Pansements, bandages, fils de sutures chirurgicaux biorésorbables</p> <p>Accélération de la cicatrisation et de la guérison des blessures</p> <p>Régénération osseuse et tissulaire (peau synthétique)</p> <p>Membrane de dialyse</p> <p>Encapsulation/immobilisation d'enzymes</p> <p>Introduction d'ADN exogène dans des cellules (transfection)</p> <p>Produits diététiques, amaigrissants (lutte contre l'obésité)</p> <p>Gel dentaire, implants dentaires</p> <p>Lentilles de contacts, liquides ophtalmiques</p>
<p>Agroalimentaire</p> <ul style="list-style-type: none"> • alimentaire • emballages 	<p>Additifs (liant, émulsifiant, stabilisant, épaississant, de conservation)</p> <p>Restructuration des purées de fruits, de légumes ou de viande</p> <p>Stabilisation de la couleur et des arômes</p> <p>Clarification et désacidification des liquides alimentaires</p> <p>Préservation des aliments (anti-bactérien, antioxydant)</p> <p>Extraction du fer (mauvaise odeur dans les viandes)</p> <p>Support d'immobilisation d'enzymes ou de cellules (fromagerie, domaine diététique, aquaculture)</p> <p>Emballages biodégradables (comestibles)</p>
<p>Agriculture</p> <ul style="list-style-type: none"> • agricole • animale 	<p>Enrobage de semences (encapsulation)</p> <p>Immobilisation cellulaire (horticulture)</p> <p>Fongicide (« bio-pesticide »)</p> <p>Fertilisant, protection des cultures, traitement des sols</p> <p>Augmentation des rendements</p> <p>Films biodégradables (protection des récoltes, des feuillages)</p> <p>Alimentation animale</p> <p>Vaccination animale</p>
<p>Cosmétique</p>	<p>Ingrédient dans les formulations (stabilisant, fongicide...)</p> <p>Crèmes de soins, hydratantes, cicatrisantes</p> <p>Soins revitalisants, régénérants, amincissants, anti-âge</p> <p>Lotions, shampoings, produits de rinçage, démêlants</p> <p>Produits déodorants, laques, aérosols, filtres solaires</p> <p>vernis à ongles</p>

	Articles de toilette (emballages)
Autres domaines <ul style="list-style-type: none"> • chimie • biotechnologie • papeterie • textile • chromatographie • photographie • oenologie • acoustique 	Catalyse Capteurs chimiques Super-absorbants Cristaux liquides Immobilisation des cellules et des enzymes Membranes, pervaporation Additifs pour pâtes à papiers Agent antibactérien et imperméabilisant dans la filière textile Films photographiques, extraction de l'argent Clarification, désacidification et stabilisation des vins Traitement préventif ou curatif des vignes Membrane des haut-parleurs

II.2. Les argiles

II.2.1. Origines et composition des argiles

Les argiles présentent un intérêt technique considérable et sont utilisées dans différents domaines à savoir : matières premières dans la céramique, les boues de forage, comme adsorbant d'origine minérale dans l'épuration des eaux polluées par les déchets nocifs qui peuvent être métalliques ou organiques, agents gélifiants dans les peintures et dans le domaine pharmaceutique. Récemment sont utilisées comme barrière étanche dans l'élaboration des centres d'enfouissements techniques (géomembranes) et aussi dans retentions des radios éléments.

Ces multitudes applications dépendent des propriétés des argiles telles que la plasticité, sa capacité d'adsorption, sa capacité d'échange d'ions et la thixotropie [26].

II.2.2. Généralités sur les argiles

Les argiles sont des roches constituées de variétés de minéraux très fins auxquels viennent s'ajouter des minéraux non argileux tels que le quartz, minéraux lourds, matières organiques ...

Du point de vue chimique, ces minéraux sont des silicates d'alumine qui se présentent sous forme de feuillets. L'empilement de ces feuillets constitue le grain dont la dimension est généralement inférieure à 2 μ m [27]

Les argiles sont classées en différents groupes de minéraux selon l'épaisseur de leurs feuillets.

Groupe de minéraux à 7 Å°

Chacun de leur feuillet est constitué d'une couche de cations tétraédriques et une couche de cations octaédriques parmi ces minéraux il y a la kaolinite.

Groupe de minéraux à 10 Å°

Leur structure est un peu complexe que celui du groupe à 7 Å°, cela est dû à la présence d'une couche supplémentaire tétraédrique, parmi ces minéraux il y a les smectites (dont les montmorillonites) et les illites.

Groupe de minéraux à 14 Å°

Ce sont des argiles que l'on rencontre le plus souvent en forage, constituées de deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques, parmi ces minéraux il y a les chlorites.

II.2.3. La bentonite

Découverte au 19eme siècle dans la montagne Montmorillon près de Vienne (France), c'est une roche friable, onctueuse, sa couleur est blanche ou grise. La bentonite est constituée de moins de 75% de montmorillonite. Cependant, elle contient d'autres types d'argiles telles que la kaolinite et l'illite et des minéraux non argileux, sous forme d'impuretés, tels que le gypse [26].

II.2.4. Structure de la Montmorillonite

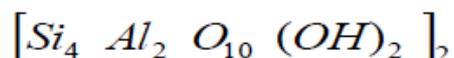
La structure de la montmorillonite a été définie par HOFMAN , ENDEL et WILM.

Selon HOFMAN :

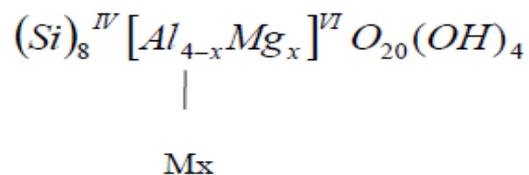
La montmorillonite est constituée par une couche d'octaèdres comprise entre deux couches de tétraèdres. Les sommets des octaèdres sont formés de quatre atomes d'oxygène et deux hydroxydes reliés à l'atome central d'aluminium par des liaisons de coordinence.

Les tétraèdres ont par contre leurs sommets occupés par des atomes d'oxygène reliés à l'atome central de silicium. Les atomes d'oxygène aux sommets du tétraèdre et d'octaèdre sont reliés par une liaison covalente. La projection horizontale de la maille donne des paramètres $a = 5.19 \text{ \AA}$, $b = 9.98 \text{ \AA}$ et le cristal anhydre a une hauteur ou une distance réticulaire de 9.6 \AA . La structure de la Montmorillonite est obtenue en substituant dans le réseau pyrophyllite un certain nombre d'ions d'aluminium dans la couche octaédrique par les ions de magnésium Mg^{2+} ou de fer Fe^{2+} , il en résulte ainsi un déficit de charges positives qui est compensé par la fixation d'un cation H^+ , Na^+ , Ca^{2+} qui se placent dans l'espace interfoliaire des feuillets.

La composition chimique de la pyrophyllite est :



Elle devient pour la montmorillonite :



M : est un cation compensateur monovalent en dehors du feuillet.

X : est le nombre de cations compensateurs.

Les exposants IV et VI indiquent les positions à coordinence tétraédrique et octaédrique.

Cette formule est celle de la montmorillonite dont les feuillets sont caractérisés par une superposition désordonnée, par contre dans la pyrophyllite, les feuillets sont superposés régulièrement de façon à former un réseau cristallin à trois dimensions

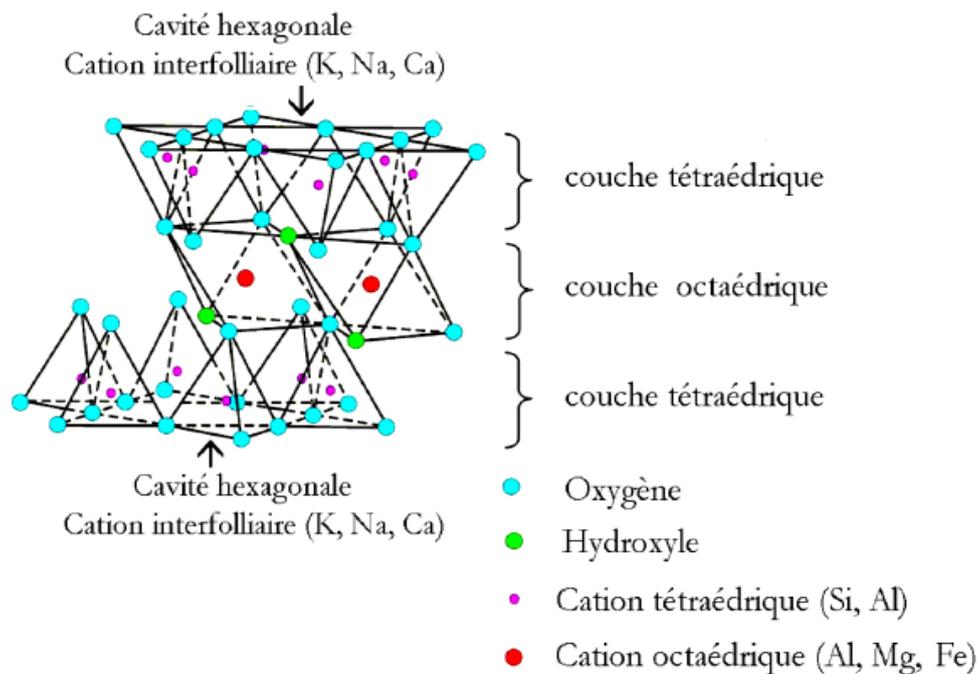


Figure 5: Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 [28]

II.2.5. Propriétés de la bentonite

a) Propriétés de gonflement

Parmi les propriétés la plus importante de la bentonite est son gonflement dans l'eau en formant une masse visqueuse et gélatineuse. Pour qu'une argile soit vraiment une bentonite au sens commercial du terme, elle doit au moins se gonfler cinq fois l'équivalent de son volume au contact de l'eau. Ce gonflement est dû à son adsorption de l'eau par la structure de sa molécule qui s'effectue entre les feuillets et écarte les uns des autres.

L'adsorption de l'eau par la bentonite est un processus exothermique qui se traduit par la formation des liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyles de la montmorillonite et l'hydratation des cations échangeables [29]. Ce gonflement est un processus réversible. Cela veut dire qu'une bentonite gonflée après son séchage à des températures modérées pourra être ensuite gonflée l'essentiel que l'eau

adsorbée est pure ne contient pas d'impuretés, d'autres auteurs ont montré que la présence de certains métaux ou cations d'un grand rayon ionique pouvaient diminuer le gonflement interfoliaire [30-31].

b) Etat colloïdal

La stabilité de l'état colloïdal de la bentonite est due, tout d'abord, à la taille des ses particules (environ 2 μm .) et aussi à sa charge négative. En effet, ces particules de bentonite sont dotées de charges négatives importantes. En conséquence, elles se repoussent les unes des autres lorsque elles flottent dans l'eau et elles demeurent en mouvement constant, qui s'appelle mouvement Brownien. Elles s'entourent d'un certain nombre d'ions de charges opposées et se disposent régulièrement dans l'espace en formant une double couche de matière à maintenir l'électro-neutralité du système. Les ions positifs se rassemblent autour de la particule solide chargée négativement et se répartissent en deux couches:

- Une couche fixe de faible épaisseur liée au solide ;
- Une couche diffuse et mobile qui forme une sorte de nuage.

Le pH, force ionique et la température influent sur la stabilité de l'état colloïdal de la bentonite. L'augmentation de la température diminue l'épaisseur de la double couche qui devrait réduire la stabilité colloïdale. Les particules hydratées se déplacent dans l'eau librement et sont soumises à des forces d'attraction moléculaire qu'elles subissent et aux forces de répulsion dues à la charge négative qu'elles portent.

Si les forces électrostatiques de répulsion l'emportent, les particules restent séparées et peuvent donner une suspension stable : l'argile est alors défloculée.

La stabilité de la suspension dépend des facteurs suivants :

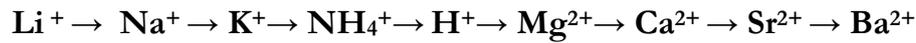
- la charge des particules ;
- la nature de l'atmosphère ionique, pH et la température. [32]

c) Cations échangeables

Une des propriétés les plus anciennement connues des argiles est leur aptitude à retenir des cations. Ces propriétés d'échange sont liées à la structure des minéraux argileux en particulier à l'existence d'espaces interfoliaires entre les feuillets.

Les argiles peuvent fixer pratiquement tous les cations : d'une manière générale, l'affinité des argiles pour ces cations est d'autant plus grande que leur valence et leur masse molaire est plus élevée.

Les cations courants peuvent être classés par affinité croissante de la façon suivante :



Dans le cas de la montmorillonite, les cations compensateurs ont la propriété d'être échangeables par d'autres cations du milieu dans lequel se trouve l'argile. Cette propriété est quantifiée par la capacité d'échange cationique.

La capacité d'échange représente la quantité de cations qu'une argile est susceptible de retenir; elle s'exprime en milli-équivalents pour 100 g d'argile. Pour la montmorillonite, la CEC varie de 80 à 120 meq /100g [28].

II.3. Le Chitosane : un matériau adsorbant

Le chitosane présente d'autres avantages qui peuvent être mis à profit lors de son utilisation comme adsorbant dans des procédés de décontamination des eaux usées.

Le tableau 4 regroupe les principaux avantages et inconvénients de l'utilisation du chitosane dans le traitement des eaux [33].

Tableau 4: Principaux avantages et inconvénients du chitosane comme matériau adsorbant pour le traitement des eaux polluées.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> • Substance disponible dans de nombreux pays • Substance écologique acceptée par le public • Matériau polyfonctionnel et versatile • Remarquables capacités de fixation/rétention de polluants avec des cinétiques rapides • Importante sélectivité • à décontaminer des effluents • très dilués ou • concentrés 	<ul style="list-style-type: none"> • Variabilité dans les caractéristiques du polymère • Matériau non-poreux ayant une faible surface spécifique • Nécessité à recourir à des modifications physiques et chimiques • Capacités d'adsorption dépendant d'un nombre important de facteurs • Influence du pH • Limitations hydrodynamiques (problèmes de colmatage de colonnes de réacteurs)

Les composés à base de chitosane sont efficaces pour décolorer des solutions aqueuses. Une de leurs applications importantes est, en effet, basée sur leur capacité à se lier

fortement par adsorption à une large gamme de molécules de colorant de type anionique (colorants les plus étudiés), non ionique et cationique [34-37]

Il faut noter, en particulier, que les performances de fixation d'un matériau à base de chitosane dépend à la fois des propriétés intrinsèques du polymère (mode de préparation du chitosane, MM, DD), des caractéristiques du polluant (type, chimie dans l'eau, polarité), de l'état de la solution à épurer (pH, force ionique) et de la méthode d'adsorption utilisée (méthodes statique ou dynamique) [38]. De plus, l'essentiel des travaux menés sur l'adsorption des polluants comme les ions métalliques et les colorants a été réalisé sur des chitosanes extraits des carapaces de crevettes.

Enfin, les principaux adsorbants utilisés sont des chitosanes réticulés par le glutaraldéhyde, l'épichlorhydrine et l'éthylène glycol diglycidyl éther [39-43], ou des matériaux à base d'argile et du chitosane [44-48].

Les performances peuvent varier significativement mais restent supérieures à celles obtenues par d'autres adsorbants. Le chitosane dans la diversité de ses formes, ouvre de nombreuses perspectives à moyen terme pour traiter, par exemple, les effluents provenant des industries textiles et papetières [49].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Nugraha Edhi Suyatama, Développement de films biodégradables à base de chitosane: études du mélange chitosane/PLA, de la plastification et de la compatibilisation. Thèse de doctorat, Université de Reims, (2006).
- [2] Attila E. Pavlath, Dominic W.S. Wong and George H. Robertson: chitosan (preparation, structure, and Properties), (2009)
- [3] Ravi Kumar, Chitin and chitosan applications. M.N.V. React. Function. Polym, 46 (2000) 1-27.
- [4] Kurita K – Chitin and chitosan : functional biopolymers from marine crustaceans. Marine Biotechnology, 8, (2006), 203-226
- [5] Roberts (G.A.F) – Chitin chemistry. Mac-Millan Press London, (1992).
- [6] Crini G, Badot P.M, Morin-Crini N , Traitement des eaux par du chitosane : intérêts, méthodes et perspectives, re126, 2, (2009).
- [7] Khanafari A, Marandi R, Sanatei S: Recovery of chitin and chitosan from shrimp waste by chemical and microbial methods. Iran J Environ Health Sci Eng, (2008), 19-24.
- [8] Bengrine Asma, dépollution des eaux usées sur un support naturel chitosane bentonite, Mémoire de Magistère, Université de Tlemcen, 31, (2011).
- [9] Mathur NK, Narang CK: Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals. Journal of chemical education, 67(11):938, (1990).
- [10] Jeon YJ, Kamil J, Shahidi F: chitosan as an edible invisible film for quality preservation of herring and Atlantic cod. J Agric Food Chem, 50(18), (2002), 5167-5178.
- [11] Jeuniaux C, Vossfoucart M.F: chitin biomass and production in the marine-environment. Biochemical Systematics and Ecology, 19(5), (1991), 347-356.
- [12] Cauchie H-M: chitin production by arthropods in the hydrosphere. Hydrobiologia, 470(1), (2002), 63-95.
- [13] Synowiecki J, Al-Khateeb NA: Production, properties, and some new applications of chitin and its derivatives. Crit rev food sci nutr, 43(2), (2003), 145-171
- [14] Monfort-Windels F: la chitine, matériau de demain. CRIF-WTMC:2, (2004).
- [15] FAO: SOFIA - The state of world fisheries and aquaculture. In. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, (2010).
- [16] Shahidi F et Abuzaytoun R, Chitin, chitosan, and co-products : Chemistry, production, applications and health effects. Advances in Food and Nutrition Research, 49, (2005), 93-135.
- [17] Skjak-braek G, Anthonsen T, Sandford p- Chitin and chitosan. Sources, chemistry, biochemistry, physical properties and applications. Elsevier London and New York (1989).

- [18] Aranaz I, Mengibar M, Harris R, Panos I, Miralles B, Acosta N, Galed G. et Heras A. Functional characterization of chitin and chitosan. *Current Chemical Biology*, 3, (2009) 203-230.
- [19] Brugnerotto J, Lizardi J, Goycoolea F M, Argüelles-Monal W, Desbrières J, & Rianudo M. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer*, 42, (2001) 3569–3580.
- [20] Ke liang b. Chang, gengia tsai, john lee, wen- rong fu : heterogeneous N-deacetylation of chitin in alkaline solution. *Carbohydrate Research* 303 (1997) 327- 332.
- [21] Iason Tsigos, Aggeliki Martinou, Dimitris Kafetzopoulos and Vassilis Bouriotis, Chitin deacetylases: new, versatile tools in biotechnology, *TIBTECH JULY*, (2000)
- [22] Desbrières J, Chitine et chitosane. *Actualité Chimique*, 11/12, (2002), 39-44
- [23] Barbara Krajewska, Membrane-based processes performed with use of chitin/chitosane materials. *Separation and Purification Technology* 41, (2005), 305-312.
- [24] G. Crini, Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Prog. Polym. Sci.* 30,(2005), 38–70.
- [25] Aranaz I., Harris R et Heras A. Chitosan amphiphilic derivatives. *Chemistry and Applications. Current Organic Chemistry*. 14: (2010), 308- 330
- [26] Kadouche Slimane, Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux, thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 50, 2013.
- [27] Bouras Omar, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat de Université de Limoges, (2003).
- [28] Adel Benchabane Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères. Effets de l'ajout de polymères. Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur – Strasbourg I. (2006).
- [29] EI-Batouti M, Sadek O, Assaad F.F. «Kinetics and Thermodynamics Studies of Copper Exchange on Na-montmorillonite Clay Mineral». *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 259, (2003), 223-227.
- [30] Auboiroux M, Affinité de différents cations métalliques (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{1+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) pour une montmorillonite calcique. Expérimentation et applications., Thèse de l'Université de d'Orléans.(1998).
- [31] Kozaki, T, H, Sato S, Sato and H Ohashi, Diffusion mechanism of cesium ions in compacted montmorillonite, *Engineering Geology* 54, (1999), 223-230.
- [32] Sandra García-García, Mats Jonsson, Susanna Wold, Temperature effect on the stability of bentonite colloids in water. *Journal of Colloid and Interface Science* 298, (2006) 694–705.

- [33] No H.K et Meyers S.P -Application of chitosan for treatment of wastewaters. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 163, (2000), 1-28.
- [34] Chang Y.C, Chen D.H. Adsorption kinetics and thermodynamics of acid dyes on a carboxymethylated chitosanconjugated magnetic nano-adsorbent. *Macromol Biosci*; 5: (2005) 254–61.
- [35] Chen L, Chen D.H, Gao L. Kinetics of dyes adsorbed by chitosan. *J Dong Hua Univ (Eng Ed)*, (2002)
- [36] Kim T.Y, Cho S.Y. Adsorption equilibria of reactive dye onto highly polyaminated porous chitosan beads. *Korean J Chem Eng*, (2005).
- [37] Crini G, Martel B, Torri G. Adsorption of C.I. Basic Blue 9 on chitosan-based materials. *Int J Environ Pollut*; 33(1–4) in press (2008).
- [38] Crini (G.) et Badot P.M – Application of chitosan, a natural aminopoly-saccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies : A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, 33, (2008), 399-447.
- [39] Chiou MS, Chuang GS. Competitive adsorption of dye metanil yellow and RB15 in acid solutions on chemically cross-linked chitosan beads. *Chemosphere*;62:73, (2006), 1–40.
- [40] Chiou MS, Ho PY, Li HY. Adsorption of anionic dye in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes Pigm*;60: (2004), 69–84.
- [41] Chiou MS, Li HY. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemosphere*; (2003).
- [42] Chiou MS, Kuo WS, Li HY. Removal of reactive dye from wastewater by adsorption using ECH cross-linked chitosan beads as medium. *J Environ Sci Health A Toxic/Hazard Substances Environ Eng*; (2003).
- [43] Chiou MS, Ho PY, Li HY. Adsorption behavior of dye AAVN and RB4 in acid solutions on chemically crosslinked chitosan beads. *J Chin Inst Chem Eng*; (2003).
- [44] Wang L, Wang A. Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan-montmorillonite nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials*, 147, (2007), 979–985.
- [45] Wan Ngah W. S, Ariff N. F. M , Hashim A, & Hanafiah M. A. K. M. Malachite Green adsorption onto chitosan coated bentonite beads: Isotherms, kinetics and mechanism. *Clean-Soil, Air, Water*, 38, (2010), 394–400.
- [46] Wan Ngah W. S, Ariff N.F.M, Hanafiah M. A. K. M.. Preparation, characterization, and environmental application of crosslinked chitosan-coated bentonite for tartrazine adsorption from aqueous solutions. *Water, Air and Soil Pollution*, 206, (2010), 225–236.

- [47] Wei J. M, Zhu R. L, Zhu J. X, Ge F, Yuan P, He H. P, et al. Simultaneous sorption of crystal violet and 2-naphthol to bentonite with different CECs. *Journal of Hazardous Materials*, 166, (2009), 195–199.
- [48] Yang Y. Q, & Chen H. J. Study on the intercalation organic bentonite and its adsorption. *Journal of Xinyang Normal University*, 20, (2007), 338–340.
- [49] Guibal E, Interactions of metal ions with chitosan-based adsorbents: a review. *Separation and Purification Technology*, 38, (2004) 43-74.

CHAPITRE III

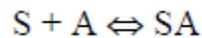
THEORIE SUR L'ADSORPTION

III. L'Adsorption

III.1. Définition:

C'est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide. Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles car il influe tant sur la distribution des substances dissoutes et particulaires que sur les propriétés des particules en suspension. L'adsorption joue également un rôle majeur dans le comportement des polluants dans les milieux aquatiques [1].

La nature de la surface adsorbante va jouer un rôle essentiel dans ce phénomène. Si S correspond aux sites adsorbants à la surface du corps solide et A les espèces adsorbantes dissoutes dans l'eau (adsorbat), ces sites vont être occupés par les espèces adsorbantes selon la réaction suivante :



III.2. Causes et types d'adsorption

- **Physisorption** : Elle résulte des forces de Van Der Waals. La molécule adsorbée est fixée sur un site spécifique et peut se déplacer librement à l'interface. La physisorption est prédominante à basses températures, elle est caractérisée par une énergie d'adsorption faible (la molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée) [2].

- **Chimisorption** : Elle résulte d'une interaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle conduit à la formation, entre la surface du solide et les molécules adsorbées, de liaisons covalentes ou électrovalences du même type que celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule. Les molécules chimisorbées ne peuvent pas, dans ce cas, bouger librement à la surface. Elle génère de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par les températures élevées. [3].

III.3. Calcul des quantités adsorbées

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en (μ moles, μ g ou mg) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Avec, q : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg.g^{-1})

C_0 : concentration initiale (mg.L^{-1})

C_e : concentrations à l'équilibre (mg.L^{-1})

V : volume de l'adsorbant (L)

m : masse de l'adsorbant (g)

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe présentant l'évolution de (q_e) en fonction de (C_e) [4].

III.4. Classification des isothermes

On distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure 1 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [5]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [6].

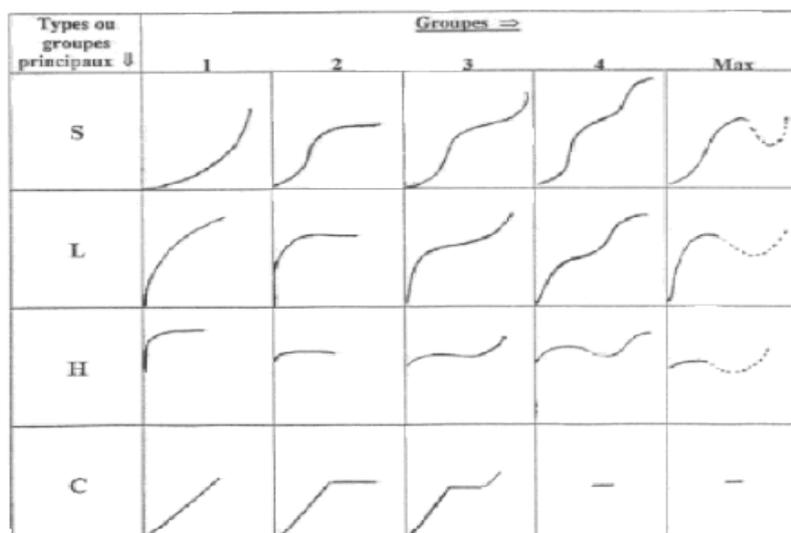


Figure 1: principaux types d'adsorption

Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [7].

Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [7].

Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les

molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [7].

La modélisation simplifiée de l'adsorption avec une isotherme linéaire n'est pas adaptée pour décrire l'adsorption d'un grand nombre de polluants. Une relation curvilinéaire s'avère plus adaptée. On a recourt dès lors aux isothermes de Freundlich ou de Langmuir.

III.5. Modélisation de l'adsorption

a) Modèle de Freundlich

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant [8]. Elle se présente sous la forme :

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (2)$$

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (3)$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$.

L'extrapolation de cette équation pour $C = C_0$, à condition que $C_0 = \text{Constante}$, (concentration initiale en soluté), donne la capacité ultime d'adsorption (q_m) dans le domaine de concentration étudiée.

b) Modèle de Langmuir

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).
- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée [8].
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

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

$$q_e = q_m \times \left[\frac{K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \right] \quad (4)$$

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme $(K \cdot C_e)$ peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide :

$$q_e = q_m \cdot K \cdot C_e \quad (5)$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme $(K \cdot C_e)$ devient largement supérieur à 1. Cela implique que q_e tend vers q_m . Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K} \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m} \quad (6)$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $1/q_m \cdot K$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$, ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : q_m et K .

III.6. Les paramètres influençant l'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité,...), de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...) [9].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Ramade F, Dictionnaire encyclopédique des pollutions. Editions Ediscience International, Paris, 110, (2000).
- [2] Colombani-Bosinco, Elimination du chrome hexavalent par adsorption et adsorption réduction sur biomatériaux. Applications au traitement des eaux . Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, (1997).
- [3] Benaissa E, Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle, Mémoire de Master , Université de Tlemcen, 15, (2012).
- [4] Djab M, Modification de la bentonite par des sels de Bis imidazolium – Applications à l'adsorption d'un colorant textile (Orange Têlon), Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 28, (2012).
- [5] Guven N., Smectites, Rev. Mineral, 19, (1988).
- [6] Mouaziz soumia, Préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de bis-imidazolium –application à l'adsorption du bleu têtalon, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 24, (2012).
- [7] M. Belmouden, These de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, (2000).
- [8] Lata H, Garg V.K, Gupta R.K, Adsorptive removal of basic dye by chemically activated Parthenium biomass: equilibrium and kinetic modelling. Desalination, 219, (2008), 250–261.
- [9] Abouzaid A, Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile, Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, (2001).

CHAPITRE IV

MATERIELS ET METHODES

IV.1. Matériels

IV.1.1. Petit matériel

- Verrerie de laboratoire : fioles jaugées, entonnoirs, béchers, pipettes, tubes à essai, verres frités, éprouvettes, flacons...
- Papier filtre
- Mortier
- Thermomètre
- Buchner

IV.1.2. Appareillage

- Spectrophotomètre Infrarouge FTIR – 8400 de marque SHIMADZU
- Balance de précision, de marque Sartorius, modèle BP211D
- Spectrophotomètre UV-Visible de marque OPTIZEN 1412V
- Centrifugeuse de marque Hettich
- Agitateur multipostes marque WiseStar, modèle MS-MP8
- Agitateur magnétique chauffant, de marque Ika, laboratechnik, modèle D79219.
- Étuve marque Haier HRDP-modèle 150AB
- pH mètre, de marque OHAUS instrument (type : pH 211)

IV.1.3. Produits utilisés

- Acide chlorhydrique (HCl) 37-38% (Sigma Aldrich)
- Hydroxyde de sodium (NaOH) (Riedel-de Haen)
- Acide acétique glacial (CH₃COOH) 99,8% (Sigma Aldrich)
- Epichlorydrine (Sigma Aldrich)
- Argile brute

L'argile utilisée est une montmorillonite naturelle extraite de gisement de Roussel provenant de Maghnia (Algérie).

La composition chimique est donnée dans le tableau 1:

Tableau 1: Composition chimique de la bentonite naturelle de Maghnia (% en poids)

Composés	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	As	PAF
% massique	62.4	17.33	1.2	3.56	0.8	0.81	0.2	0.33	0.05	13

PAF: perte au feu à 900 °C.

De point de vue minéralogique, l'analyse semi-quantitative par diffraction des rayons X de la bentonite naturelle a montré la présence montmorillonite en grande proportion (85 %). La composition inclut également le quartz (10 %), la cristoballite (4.0 %) et le beidellite (moins de 1 %).

- Le chitosane

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

Apparence : poudre de couleur beige

Degré de désacétylation : ≥ 75.0 %

Viscosité: 20 - 300 cps

- Orange télon

Nous nous sommes intéressés à éliminer un colorants textile l'orange télon qui est d'origine de la société BENEMA (Suisse) et fournit par l'usine de textile SOITEX (Tlemcen). C'est l'un colorants acides sous forme sel (poudre très fine) soluble dans l'eau grâce aux groupements sulfonates qui rendent les molécules anioniques en milieux aqueux. Il est destiné à la teinture des fibres textiles et particulièrement les polyamides.

Sa structure et ses caractéristiques sont les suivantes :

Nom UIPAC : Sel Monosodique Hydroxy-6 (Phenylazo)-5 Naphtalene Sulfonique acide

Formule brute : C₁₆H₁₁N₂NaO₄S

Masse molaire : 350,32 g/mole

Etat physique : poudre orange

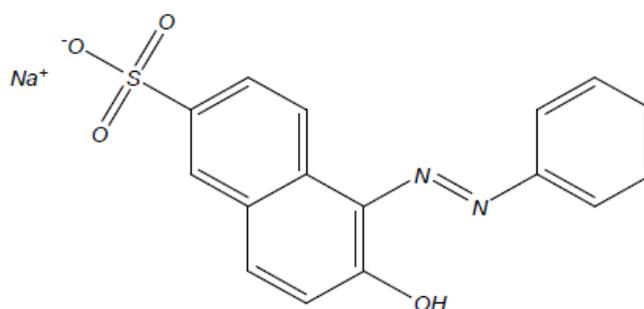


Figure 1: Structure chimique de l'orange télon

IV.2. Méthodes

IV.2. 1. Préparation des adsorbants

a) Purification de la bentonite brute

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite,...) mais aussi de la matière organique.

Ce procédé de purification consiste en un broyage des particules de la bentonite à un diamètre de 10 μm , ensuite une dispersion d'une masse de 100g de bentonite brute naturelle dans un volume de 1,25 L d'eau distillée pendant 30 mn, on ajoute ensuite une solution tampon (citrate de sodium, bicarbonate de sodium, chlorure de sodium) tel que le pH du milieu soit de 8,1 afin de dissoudre les oxydes de fer qui forment des agrégats avec les particules de bentonite. Les sulfures de fer, les hydroxydes et les oxydes d'aluminium sont éliminés par un autre lavage à l'acide chlorhydrique HCl 1M. La matière organique présente dans l'argile brute subit une réduction par un lavage à une solution d'eau oxygénée H_2O_2 (10 volumes) permettant une réduction de la matière organique.

b) Sodification de la bentonite purifiée

Le traitement de la bentonite purifiée par homoionisation sodique (sodification) permet de remplacer tout les cations échangeables par des cations de sodium identiques. La bentonite purifiée est mise sous forme sodique par échange d'ions suivant le protocole opératoire :

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

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

c) Préparation des billes de chitosane

Pour préparer les billes de chitosane nous avons solubilisé 2 g de chitosane poudre dans 80 ml d'une solution d'acide acétique 5% (v/v). Le mélange est laissé sous agitation pendant 24 h ensuite précipité dans 500 ml d'une solution de NaOH (0.5M), on obtient des billes qui sont filtrées et lavées à l'eau bidistillée jusqu'à ce que le pH des eaux de lavage soit neutre. Les billes sont ensuite séchées à l'étuve à 65°C pendant 24h, et finalement broyées à l'aide d'un mortier.



Figure 2: Chitosane dans l'acide acétique



Figure 3: les billes de chitosane

d) Préparation de composite bentonite sodique-chitosane

Pour préparer le composite bentonite-chitosane bille, un mélange de 2 g de chitosane poudre et 3 g de la bentonite sodique est solubilisé dans 80 ml d'une solution d'acide acétique à 5% (v/v) pendant 24h. Le produit obtenu est précipité dans 500 ml d'une solution de NaOH (0.5M) sous agitation moyenne et continue, les billes ainsi obtenues sont filtrées et lavées à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH des eaux de lavage soit neutre, le composite obtenu est séché à l'étuve à 65°C pendant 24h, et finalement broyées à l'aide d'un mortier

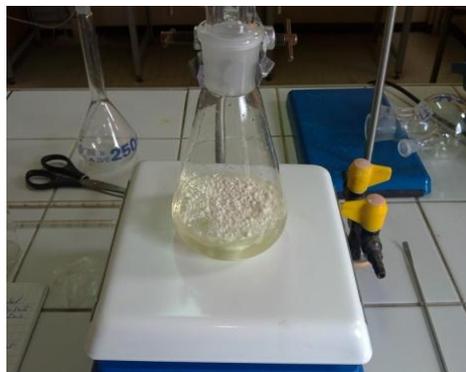


Figure 4: Mélange de chitosane et de bentonite sodique sodique dans l'acide acétique



Figure 5: Système de précipitation du composite obtenu dans la solution de soude



Figure 6: Filtration sur Büchner



Figure 7: l'obtention des billes de composite

e) Préparation de composite bentonite sodique-chitosane modifié

Pour préparer le composite bentonite sodique-chitosane modifié, nous avons adopté le mode opératoire suivant:

Le composite bentonite sodique-chitosane déjà préparé voir (IV.2.1.d) est dispersé dans 125ml d'une solution de soude NaOH 0,067 M contenant 1,157 g d'epichlorydrine.

Ce mélange est chauffé à 50°C pendant 2h dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique chauffant. Le produit obtenu est filtré puis lavé à l'eau bidistillée plusieurs fois jusqu'à pH neutre des eaux de lavage. Après filtration, le composite obtenu est stocké dans des boîtes pétrie et laissé sécher à l'étuve à 65°C pendant 24h, finalement le matériau est broyé finement à l'aide d'un mortier.



Figure 8: montage de la réaction de modification du composite bentonite sodique-chitosane par l'épichlorydrine



Figure 9: composite bentonite sodique-chitosane modifié par l'épichlorydrine après lavage



Figure 10: composite bentonite sodique-chitosane modifié par l'épichlorydrine après séchage

f) Tests de solubilité

Pour tester la solubilité des produits utilisés dans les solutions de soude NaOH 0,1M, dans l'eau bidistillée et dans l'acide acétique 5%, 10 mg d'échantillon (billes de chitosane, de

composite bentonite sodique-chitosane et de bentonite sodique-chitosane modifié) sont introduits séparément et sous agitation pendant 24h dans un volume de 100 ml.

IV.2. 2. Adsorption du colorant orange télon

a) Préparation des solutions de colorants

Pour réaliser les différentes expériences d'adsorption de colorant sur les différents adsorbants nous avons préparé une solution mère de concentration de 1g/L de colorant orange télon par dissolution de 250 mg de colorant dans un volume précis de 250 mL d'eau bidistillée.

Pour préparer des solutions de concentrations désirées, la solution mère est diluée dans des volumes connus d'eau bidistillée. Le pH des solutions préparées est de 6,2.

b) Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max})

La détermination de la longueur d'onde maximale d'absorption (λ_{max}), a été faite par l'établissement du spectre visible d'un échantillon d'une solution de concentration de 100 mg/L en colorant. Le spectre obtenu est présenté dans la partie résultats et discussion.

c) Vérification de la loi de Beer-Lambert

Pour établir la courbe d'étalonnage, nous avons mesuré à la longueur d'onde maximale, les absorbances des échantillons des solutions de colorant de différentes concentrations préparés à partir de la solution mère (1g/L).

d) Cinétiques d'adsorption du colorant orange télon

Pour estimer le temps d'équilibre de l'interaction entre le colorant orange télon et les différents adsorbants (bentonite sodique, billes de chitosane, composite bentonite sodique-chitosane et la bentonite sodique-chitosane modifié), nous avons procédé comme suit :

10 mg d'adsorbant sont mis en contact avec 50 mL d'une solution de colorant à 20 mg/L. Les expériences d'adsorption ont été suivies pendant plus de 640, 360, 120 et 60 minutes pour les systèmes bentonite sodique-chitosane, chitosane, bentonite sodique-chitosane modifié et bentonite sodique respectivement.

Une vitesse d'agitation de 400 tours/min a été choisie pour toutes les expériences.

Pour déterminer la quantité de colorant retenue en fonction du temps, on doit doser par spectrophotométrie visible la solution après l'interaction avec les différents adsorbants. Pour ce fait, le mélange adsorbant/solution de colorant est centrifugé à 3000 tr/min pendant 10 minutes. Le surnageant est récupéré et son absorbance est mesurée à la longueur d'onde d'absorption maximale.

e) Influence du pH

Une concentration de 20 mg/L en colorant avec un volume de 50 mL sont mis en contact avec 10 mg d'adsorbant. Le pH des solutions de colorant a été varié entre 2 et 11 en utilisant une solution de soude NaOH à (0,1M ou 1M) ou une solution d'acide chlorhydrique HCl à (1M ou 0,1M). L'adsorption du colorant, a été suivie pour seulement deux types d'adsorbant (bentonite sodique-chitosane et bentonite sodique-chitosane modifié). Pendant les expériences, nous avons respecté les temps d'équilibres pour les l'interaction du colorant avec les deux composites.

f) Effet de la concentration initiale du colorant sur l'adsorption

Les concentrations du colorant et de l'adsorbant sont des facteurs très importants pour une adsorption efficace. Pour démontrer l'effet de la concentration du colorant sur l'adsorption, des expériences ont été effectuées à différentes concentrations en colorant, elles étaient comprises entre 20 et 1000 mg/L avec un volume de 50 mL. Le pH des solutions a été ajusté à 4.

g) Régénération des composites bentonite sodique-chitosane et bentonite-sodique-chitosane modifié

Les composites préparés peuvent être régénérés. On peut les utiliser plusieurs fois pour l'adsorption. Les composites « bentonite sodique-chitosane » et « bentonite sodique-chitosane modifié » ont été lavés pendant 2h en utilisant une solution d'acide chlorhydrique HCl (0.1M) et séchés à l'étuve à 65°C pendant 24 h après chaque expérience d'adsorption. Un rapport de 1/10 (masse d'adsorbant/volume de HCl) a été respecté pour les lavages. Des conditions opératoires optimales de pH, de temps d'équilibre et de rapport masse d'adsorbant/volume de la solution de colorant ont été choisies pour réaliser les expériences de régénération.

CHAPITRE V

RESULTATS ET DISCUSSION

V.1. Synthèse des composites bentonite sodique-chitosane et bentonite sodique-chitosane modifié par l'épichlorhydrine

Les composites montmorillonite/chitosane ont été déjà étudiés. Plusieurs travaux ont utilisé ces matériaux dans l'adsorption des colorants. La variation du rapport bentonite/chitosane influence l'environnement chimique du composite et favorise l'adsorption [1,2]. L'ajout de la bentonite renforce la structure du chitosane et augmente sa stabilité chimique [3].

Le chitosane peut être réticulé par formation de liaisons covalentes avec un agent réticulant : tel que le glyoxal, isocyanates, ethylene glycon diglycidyl ether (EGDE), glutaraldéhyde (GLU) [4]. Nous avons choisi de réticuler le chitosane en utilisant l'épichlorohydrin (EPI)

La réticulation stabilise le chitosane dans les milieux acides et le rend insoluble. De meilleures propriétés mécaniques sont aussi observées [2, 5]

Plusieurs travaux ont montré que la réticulation par l'épichlorohydrine engendre une forte capacité d'adsorption par rapport aux autres réticulants. L'avantage de l'utilisation de l'épichlorohydrine réside dans le fait qu'il n'affecte pas les groupements amine du chitosane et donc ne réduit pas son efficacité d'adsorption contrairement aux EGDE ou GLU qui affectent les fonctions amine et les rendent moins efficaces vis-à-vis des molécules de colorant responsable de l'adsorption [5, 6].

V.2. Caractérisation des composites bentonite sodique-chitosane et bentonite sodique-chitosane modifié par l'épichlorhydrine

a) La bentonite sodique

Sur le spectre infrarouge, on remarque la présence des bandes d'absorption de la phase bentoniteuse et des impuretés provenant de la phase cristalline.

L'examen de ce spectre fait apparaître des bandes d'absorptions caractéristiques regroupées dans le tableau 1:

Tableau 1: principales bandes d'absorption de la bentonite sodique

Bande	ν (cm ⁻¹) : OH	ν (cm ⁻¹) : Si-O	ν (cm ⁻¹) : Si-O-Al ^{VI}	ν (cm ⁻¹) : Al ^{VI} -OH
Bentonite sodique	3621, 1637	1000	680	909

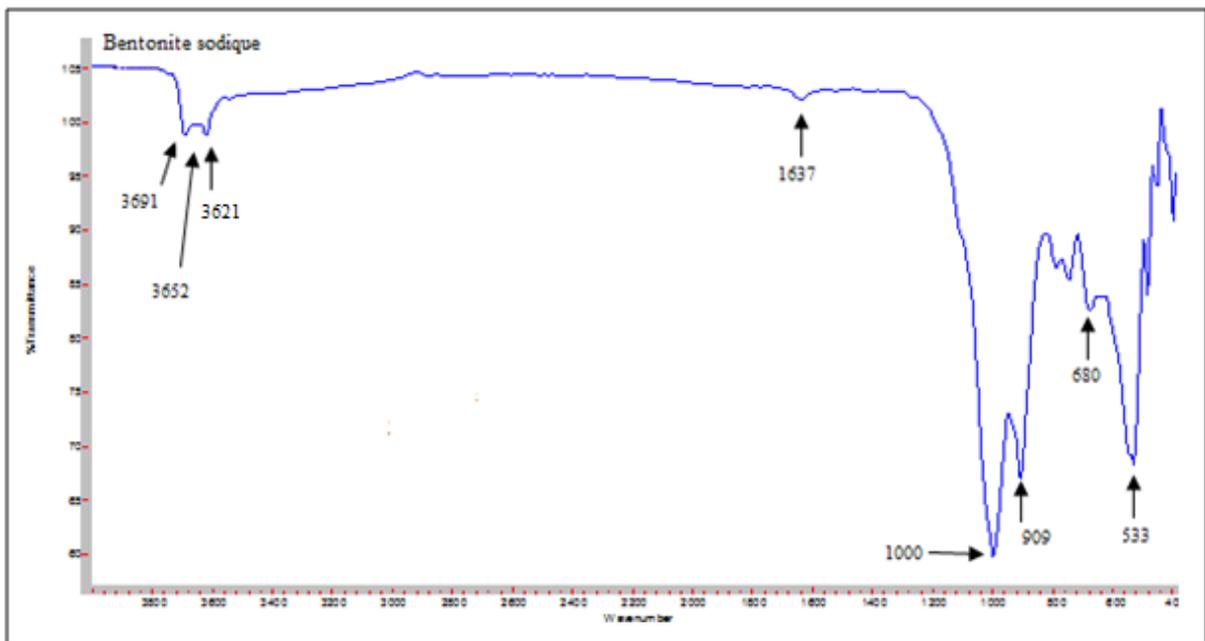


Figure 1: Spectre infrarouge de la bentonite sodique

1- Bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse :

Ces bandes correspondent aux liaisons Si–O, Si–O–M, M–O–H où (M= Al, Fe et Mg) existantes entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques, ainsi qu'un grand nombre des groupements OH.

- Liaisons O–H

La bande moyenne qui est centrée à 1637 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence (allongement) de la liaison O–H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.

La bande située dans l'intervalle $3200\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$, avec des pics intenses à 3621, à 3652 et à 3691 cm^{-1} , est très caractéristique des montmorillonites. Ces derniers pics correspondent aux vibrations d'allongement de la liaison des groupements O–H de la couche octaédrique coordonnés soit à un atome d'aluminium et un atome de magnésium (3652 cm^{-1}) soit à deux atomes d'aluminium (3621 cm^{-1}).

La bande à 2883 cm^{-1} , correspond aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau.

- Liaisons Si–O

Le spectre enregistré de la bentonite brute présente une bande d'absorption intense entre $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$. Cette bande est centrée à 1000 cm^{-1} , elle caractérise les vibrations d'allongement de la liaison Si–O. Généralement, cette bande apparaît à 1100 cm^{-1} dans les

montmorillonites, Ce léger déplacement vers les basses fréquences serait dû à la présence en sites tétraédriques d'ions trivalents (Al^{3+}) substitués au silicium et aux ions ferriques en sites octaédriques.

- Liaisons $\text{Si-O-M}^{\text{VI}}$

La notation M^{VI} désigne les métaux Al, Mg, et Fe situés en position octaédrique. Les bandes de vibration de ces liaisons apparaissent dans l'intervalle $400\text{-}550\text{ cm}^{-1}$.

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

Dans les montmorillonites, les vibrations $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-OH}$ sont visibles à 920 cm^{-1} . Le partage du groupement OH entre le fer et l'aluminium, en position octaédrique, peut déplacer le nombre d'onde dans un domaine allant de $815\text{ à }915\text{ cm}^{-1}$, c'est le cas de l'échantillon analysé de la bentonite qui présente un pic à 909 cm^{-1} . Cela confirme particulièrement la présence du fer dans la structure.

2- Bandes d'absorption caractéristiques des impuretés cristallines

Les bandes caractéristiques d'impuretés apparaissent à 790 et 680 cm^{-1} . Elles sont attribuées à la présence du quartz.

La bande caractéristique de la silice libre cristallisée (quartz) se situe à 1010 cm^{-1} , cette bande est difficilement mise en évidence, puisqu'elle est masquée par la bande des liaisons Si-O (vers 1000 cm^{-1}), beaucoup plus étendue pour les silicates en feuillets que pour la silice libre.

b) Le chitosane

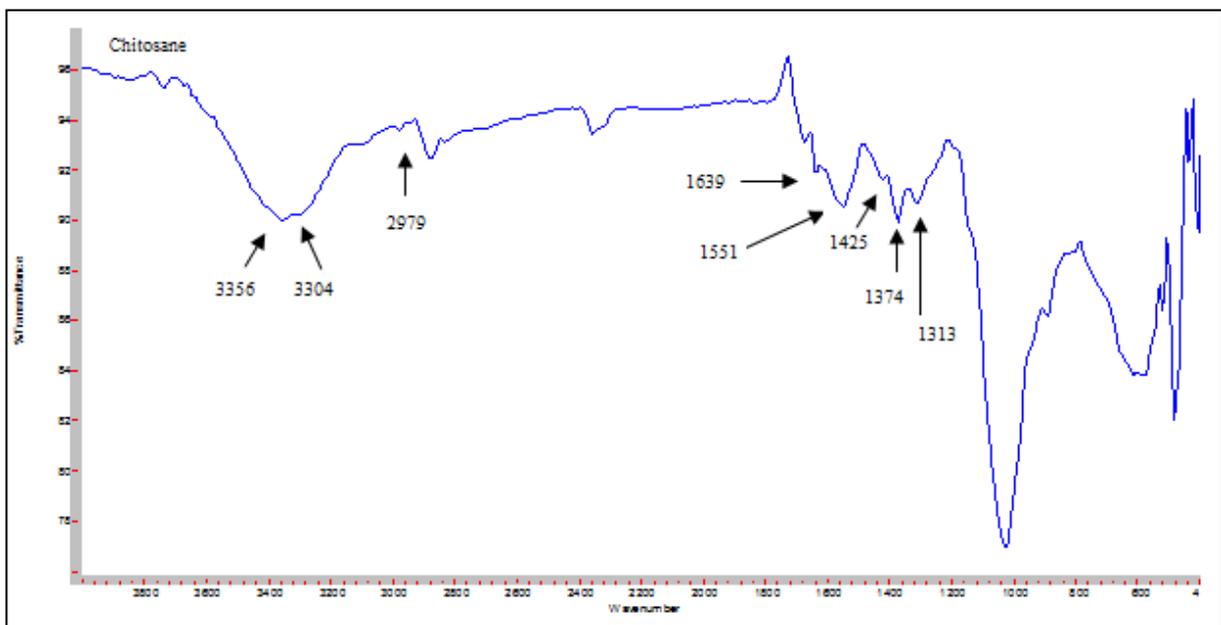


Figure 2: Spectre infrarouge du chitosane.

La figure 2 représente le spectre infrarouge du chitosane. L'attribution des principaux pics au chitosane est présentée sur le tableau 2:

Tableau 2: principales bandes d'absorption du chitosane

Bandes d'absorption en Infrarouge (cm^{-1})	Attribution
3356 et 3304	ν O-H et ν N-H
1028	ν C-O-H
2979 et 1425	ν C-H
1313	ν C-N
1639	Amide I ν C=O
1374	δ CH ₂ et CH ₃
1551	Amide II δ N-H

δ vibration de déformation, ν vibration de valence

c) Le composite bentonite sodique-chitosane

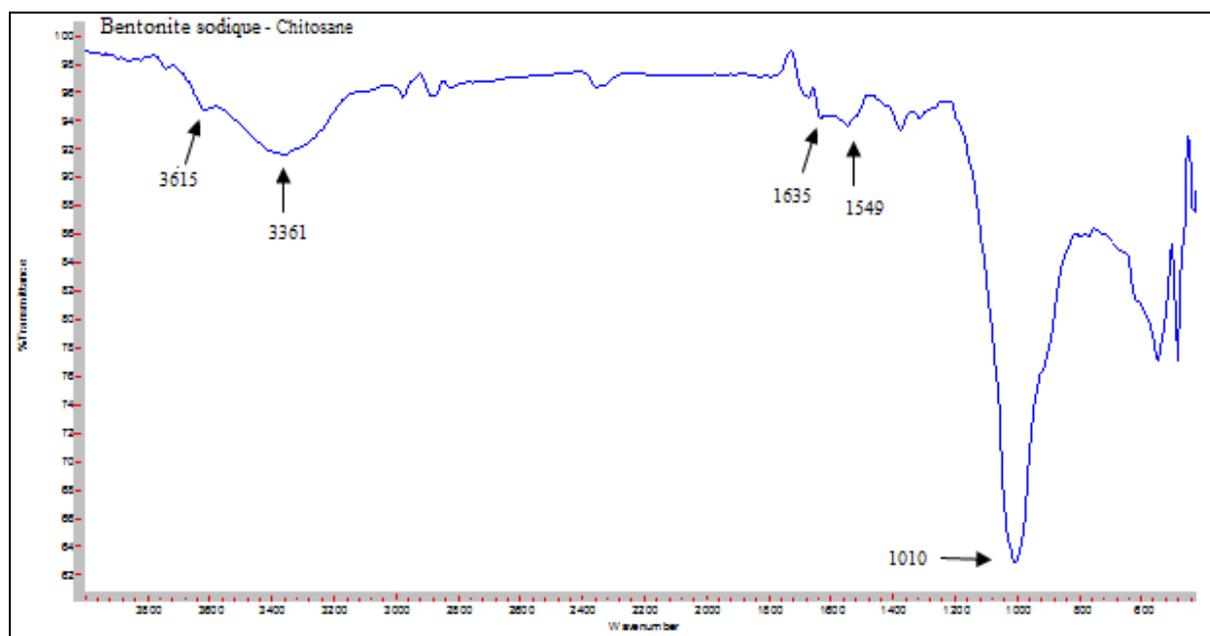


Figure 3: Spectre infrarouge du composite bentonite sodique-chitosane

Sur la figure 3 est présenté le spectre du composite bentonite sodique/chitosane. On note la présence des bandes caractéristiques des deux constituants du composite. Les bandes de vibration de valence des liaisons Si-O apparaissent confondues avec celles des liaisons C-O-H du chitosane à 1010 cm^{-1} . La liaison C=O (amide I) est aussi présente avec un léger

déplacement vers 1635 cm^{-1} . La bande de vibration de déformation qui apparaît sur le spectre à 1549 cm^{-1} est attribuée à la présence des liaisons N-H (amide II).

La bande à 3615 cm^{-1} confirme la présence de vibration de valence des fonctions OH de la bentonite sodique.

La bande à 3361 cm^{-1} est caractéristique des vibrations de valence des fonctions O-H et des fonctions N-H du chitosane.

A partir de la comparaison des deux spectres respectifs de la bentonite sodique et du chitosane, on peut conclure que les particules de chitosane se sont bien fixées sur l'bentonite. Ceci est confirmé par la présence des bandes caractéristiques des deux constituants du composite (bentonite/chitosane).

d) Le composite bentonite sodique-chitosane modifié :

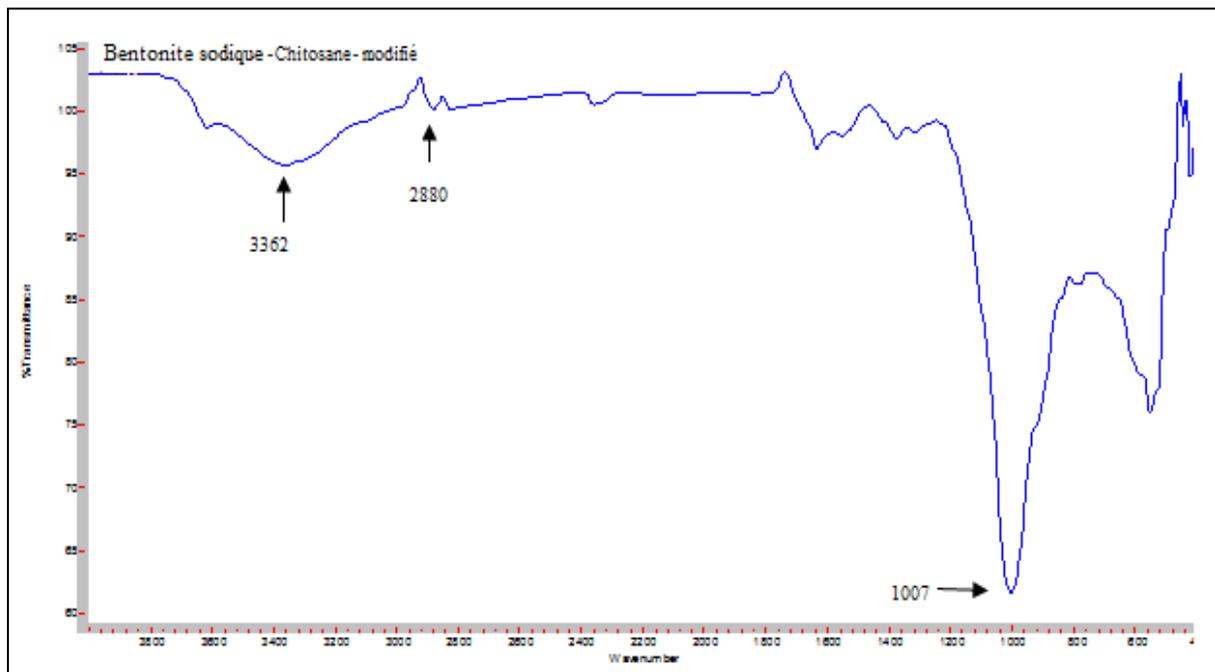


Figure 4 : spectre infrarouge du composite bentonite sodique-chitosane modifié par l'épichlorhydrine

Sur la figure 4 est présenté le spectre du composite bentonite sodique/chitosane modifié chimiquement par réaction avec l'épichlorhydrine.

Le spectre montre une bande d'absorption entre 3200 et 3600 cm^{-1} qui est probablement due aux vibrations de valence des fonctions O-H et N-H du chitosane. Une bande à 2880 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence des liaisons C-H et $-\text{CH}_2$. La bande centrée à 1007 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence des liaisons C-O formées lors de la

réticulation. Cette dernière bande confirme le processus de réticulation du chitosane par l'épichlorhydrine.

V.3. Tests de solubilité

Le chitosane est soluble dans l'acide acétique à 5%. En présence des particules de bentonite sodique devient insoluble. L'adsorption physique des chaînes de chitosane sur les particules de bentonite sodique engendre la formation d'une structure stable. Le composite bentonite sodique-chitosane modifié n'est pas soluble. La réticulation forme des nœuds entre les chaînes de chitosane et un réseau solide se forme et empêche la dissolution. Ces tests de solubilité sont d'une grande importance. L'utilisation de ces matériaux dans le traitement des eaux colorées est fortement liée à leur solubilité dans les différents milieux.

Le tableau 3 résume les tests de solubilité des différents adsorbants

Tableau 3: Tests de solubilité des différents adsorbants

	Chitosane	Bentonite sodique-chitosane	Bentonite sodique-chitosane modifié
Eau	insoluble	insoluble	insoluble
NaOH(0,1M)	insoluble	insoluble	insoluble
CH ₃ COOH (5 %)	soluble	insoluble	insoluble

V.4. Adsorption du colorant l'orange télon par les adsorbants

V.4. 1. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale

Nous avons établi le spectre d'absorption représenté sur la figure 5. Une concentration de 100mg/L on colorant à été choisi pour ce fait.

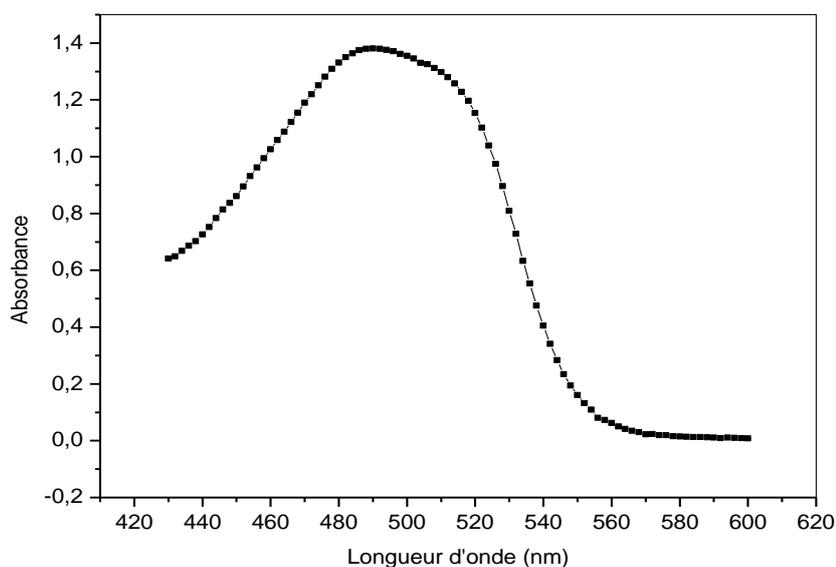


Figure 5: Spectre visible d'une solution de colorant ($C_{\text{colorant}}=100\text{mg/L}$ pH=6,2)

On remarque sur la figure que l'absorption maximale correspond à une longueur d'onde $\lambda_{\max}=490$ nm. A cette longueur d'onde maximale, nous avons établi la courbe d'étalonnage pour le colorant orange télon. Cette courbe nous permet de déterminer le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer Lambert est respectée.

V.4.2. Vérification de la loi de Beer Lambert

Pour établir la courbe d'étalonnage, nous avons mesuré à la longueur d'onde maximale, les absorbances des échantillons des solutions de colorant de différentes concentrations préparés à partir de la solution mère (1g/L).

Le tableau 4: représente la variation de l'absorbance en fonction de la concentration a $\lambda_{\max}=490$ nm.

C (g/L)	0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,1
Absorbance	0	0,134	0,258	0,394	0,522	0,669	0,795	0,959	1,031	1,206	1,381

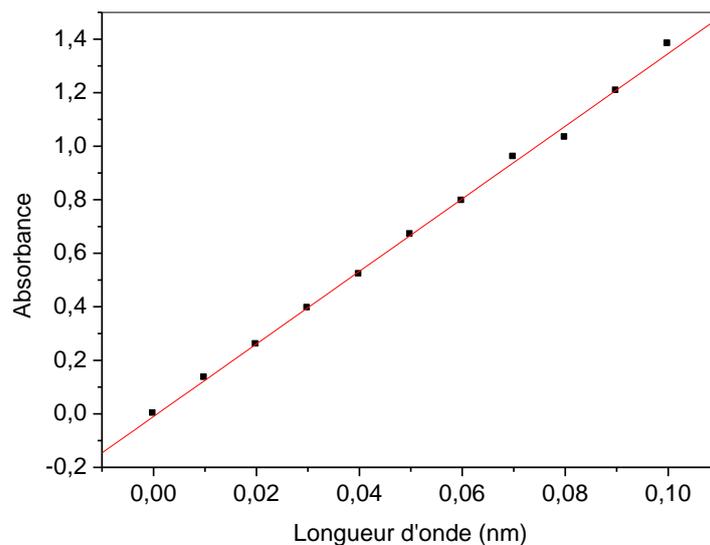


Figure 6: Courbe d'étalonnage de l'orange télon à $\lambda_{\max}=490$ nm

La courbe de loi de Beer-Lambert établie nous permet de calculer les coefficients d'extinction molaire. L'équation de Beer-Lambert s'écrit $A=0.01341.C$ avec un coefficient de régression ($R^2=0.998$). La concentration en colorant C est exprimée en mg/L.

V.4.3. Cinétiques d'adsorption du colorant orange télon par les différents adsorbants :

1) Effet du temps de contact :

Pour les conditions expérimentales de l'étude de l'effet du temps de contact (voir partie expérimentale).

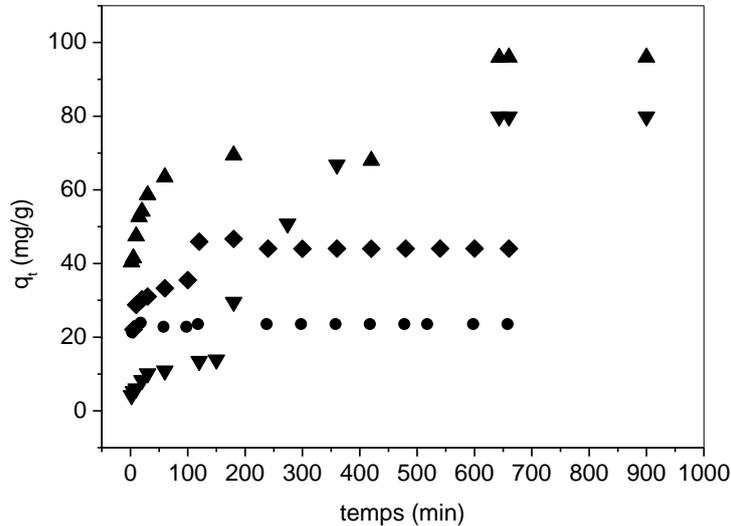


Figure 7: Cinétiques d'adsorption de l'orange de télon sur la bentonite sodique (●), le chitosane (▼), le composite bentonite sodique/chitosane (▲) et le composite bentonite sodique/chitosane modifié (◆) en solution à pH= 6.2, (V solution, m adsorbant) (50mL, 0.01g), concentration initiale de la solution de colorant 20 mg/L, T= 298K.

La figure 7 représente l'effet du temps de contact sur l'adsorption de l'orange télon. On remarque qu'il y a une forte adsorption de colorant par les différents adsorbants dès les premières minutes de l'interaction entre le colorant et l'adsorbant.

Le temps d'équilibre pour le système bentonite sodique colorant est le plus faible par rapport aux autres types d'adsorbants. En effet, le temps d'équilibre n'est atteint qu'après 640, 360 et 120 minutes pour le composite bentonite sodique-chitosane, le chitosane et le bentonite sodique-chitosane modifié respectivement.

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que la bentonite sodique n'est pas aussi efficace quant à la rétention de l'orange télon par rapport aux autres adsorbants à base de chitosane. En effet, l'argile est chargée négativement et ne peut pas interagir que partiellement avec les charges négatives des groupes SO_3^- présents sur le colorant. Par contre, le chitosane et les deux autres adsorbants bentonite sodique-chitosane et bentonite sodique-chitosane modifié ont une plus grande affinité vis-à-vis des charges négatives portées par les groupes SO_3^- du colorant grâce à leurs charges positives issues de la forme protonée de l'amine présente sur la structure du chitosane. On remarque aussi que la quantité de colorant adsorbée par le système bentonite sodique-chitosane modifié est plus faible que celle par le

composite bentonite sodique-chitosane . En effet, la réticulation des chaînes du chitosane provoqué par l'ajout de l'épichlorhydrine empêche les interactions des groupes SO_3^- du colorant avec les charges positives présentes sur la bentonite sodique-chitosane modifié.

2) Détermination des constantes de vitesse

Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption. Nous avons utilisé dans cette étude, les lois cinétiques du pseudo premier ordre et du second ordre.

Les formes linéaires du pseudo premier ordre et pseudo second ordre sont exprimées par les équations suivantes respectivement:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

q_e et q_t représentent les quantités de colorant adsorbé à l'équilibre et aux temps t

k_1 : la constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo premier ordre (min^{-1})

k_2 : la constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

Les constantes de vitesse d'adsorption du colorant sur les différents adsorbants pour le pseudo premier et seconde ordre sont déterminées graphiquement en portant $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps pour la détermination de k_1 et t/q_t en fonction du temps pour la détermination de k_2

Les figures 8- 15 ainsi que le tableau 5 présentent les valeurs des constantes de vitesse dans le cas de l'adsorption du colorant par les différents adsorbants bentonite sodique, chitosane, bentonite sodique-chitosane, et bentonite sodique-chitosane modifié.

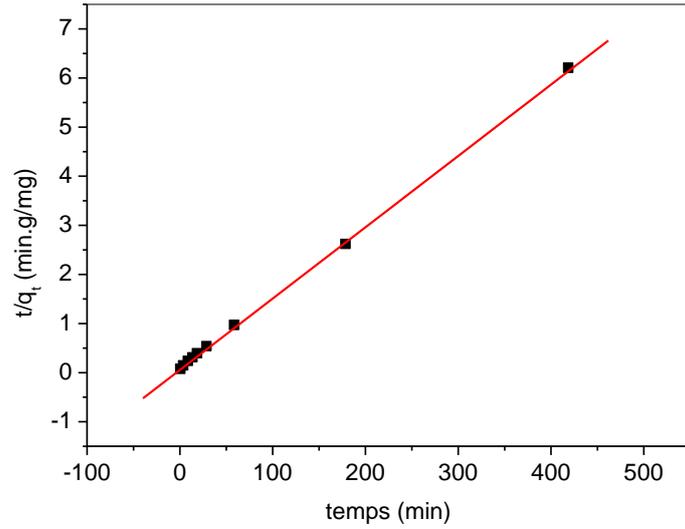


Figure 8: Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption de l'orange de télon sur le composite bentonite sodique/chitosane (10mg d'adsorbant, volume de la solution=50mL, concentration initiale en colorant=20mg/L à pH= 6.2)

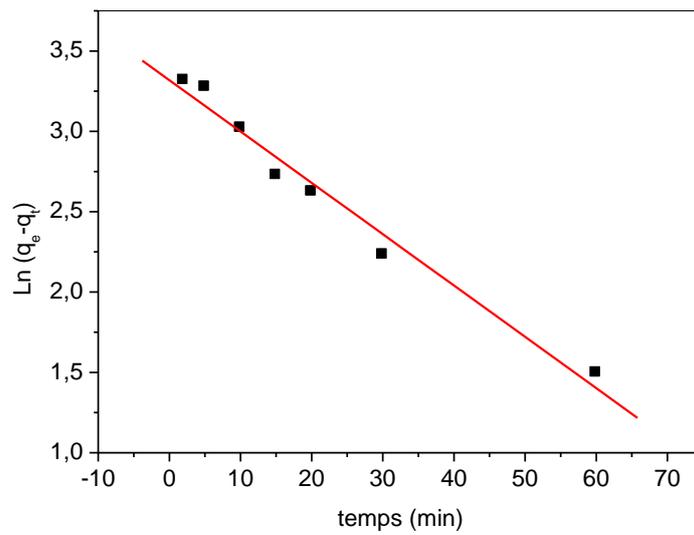


Figure 9: Détermination des constantes de vitesse du pseudo premier ordre de l'adsorption de l'orange de télon sur le composite bentonite sodique/chitosane (10mg d'adsorbant, volume de la solution=50mL, concentration initiale en colorant=20mg/L à pH= 6.2)

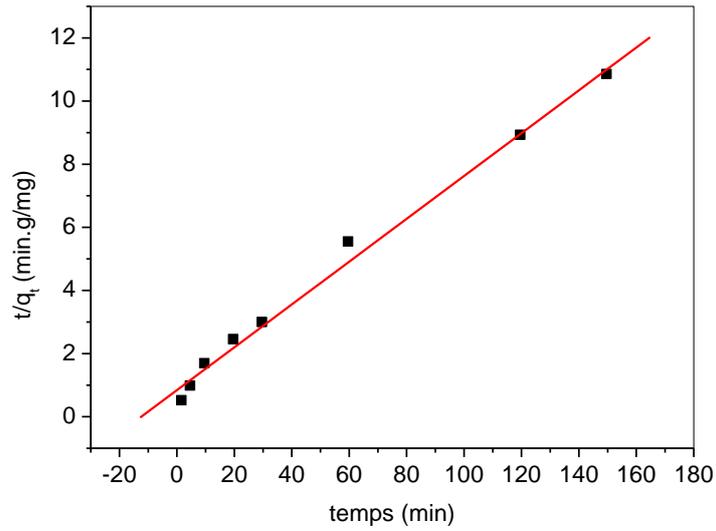


Figure 10: Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption de l'orange de télon sur le chitosane (10mg d'adsorbant, volume de la solution=50mL, concentration initiale en colorant=20mg/L à pH= 6.2)

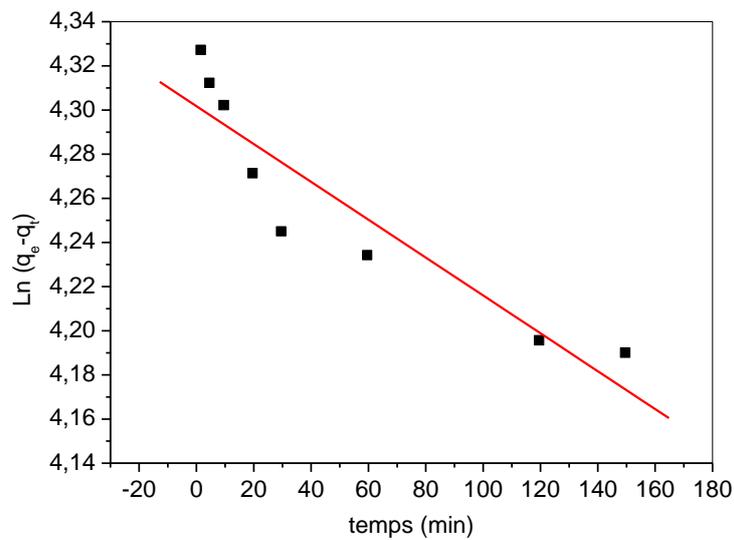


Figure 11: Détermination des constantes de vitesse du pseudo premier ordre de l'adsorption de l'orange de télon sur le chitosane (10mg d'adsorbant, volume de la solution=50mL, concentration initiale en colorant=20mg/L à pH= 6.2)

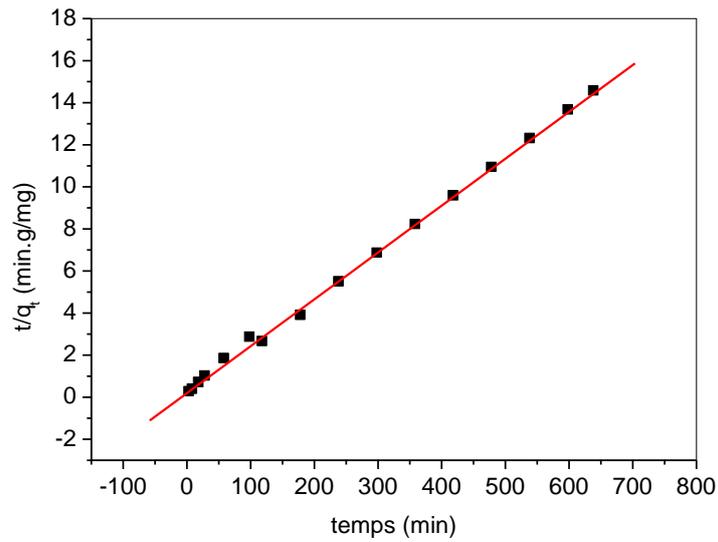


Figure 12: Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption de l'orange de télon sur le composite bentonite sodique/chitosane modifié (10mg d'adsorbant, volume de la solution=50mL, concentration initiale en colorant=20mg/L à pH= 6.2)

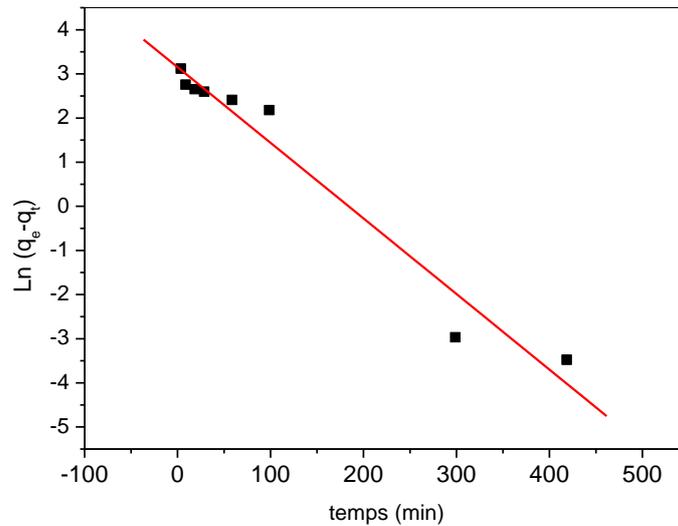


Figure 13: Détermination des constantes de vitesse du pseudo premier ordre de l'adsorption de l'orange de télon sur le composite bentonite sodique/chitosane modifié (10mg d'adsorbant, volume de la solution=50mL, concentration initiale en colorant=20mg/L à pH= 6.2)

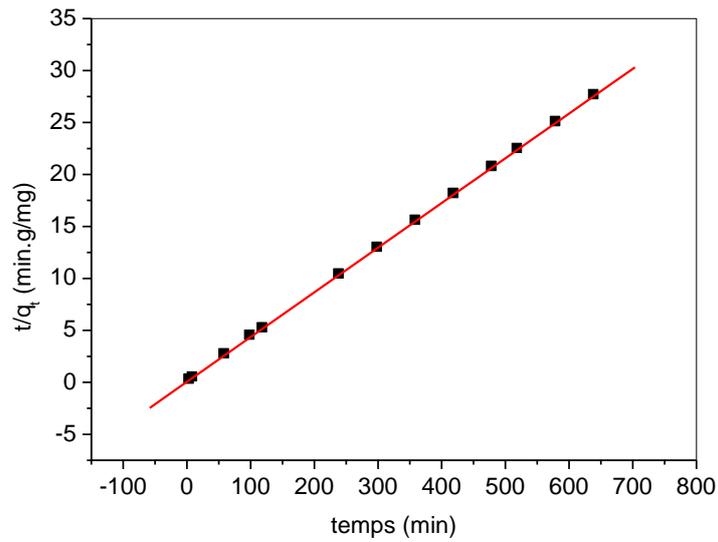


Figure 14: Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption de l'orange de télon sur la bentonite sodique (10mg d'adsorbant, volume de la solution=50mL, concentration initiale en colorant=20mg/L à pH= 6.2)

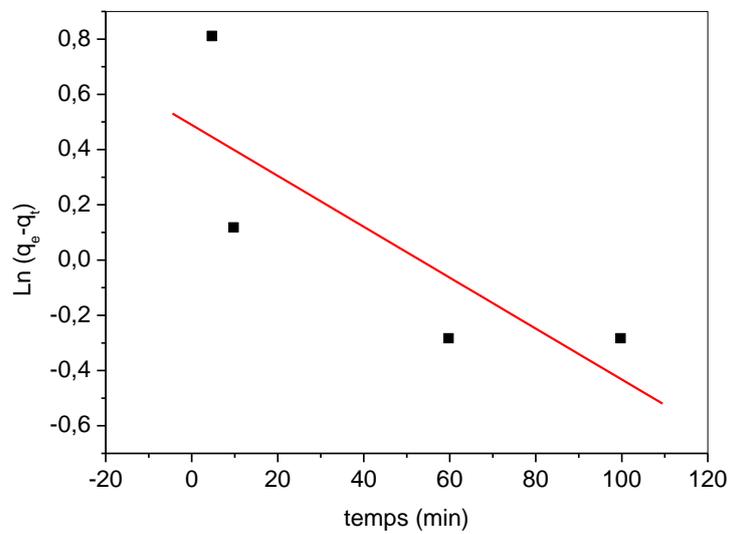


Figure 15: Détermination des constantes de vitesse du pseudo premier ordre de l'adsorption de l'orange de télon sur la bentonite sodique (10mg d'adsorbant, volume de la solution=50mL, concentration initiale en colorant=20mg/L à pH= 6.2)

D'après les valeurs des coefficients de corrélation montrés sur le tableau 5, on remarque que le modèle de pseudo second ordre $R^2 = 0.999$, $R^2 = 0.992$, $R^2 = 0.999$, $R^2 = 0.998$ est plus adapté que les modèles de pseudo premier ordre $R^2 = 0.645$, $R^2 = 0.857$, $R^2 = 0.976$, $R^2 = 0.961$. On peut dire que les cinétiques d'adsorption des colorants par les différents adsorbants bentonite sodique, bentonite sodique/chitosane, chitosane et bentonite sodique/chitosane modifié suivent le modèle du pseudo second ordre.

Tableau 5 : constantes de pseudo premier ordre et pseudo second ordre

	Pseudo premier ordre				Pseudo second ordre			
	q_e , exp (mg/g)	q_e , calc (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	q_e , calc (mg/g)	k_2 (g/mg.min)	h (mg/g.min)	R^2
Bentonite sodique	23.19	1.63	0.021	0.645	23.24	0.0359	19.41	0.999
Chitosane	79.86	73.83	0.002	0.857	14.74	0.0055	1.188	0.992
Bentonite- Chitosane	67.93	27.62	0.074	0.976	68.82	0.0039	18.42	0.999
Bentonite- Chitosane modifié	44.05	23.39	0.039	0.961	44.86	0.0026	5.2	0.998

V.4.4. Effet de pH de la solution de colorant sur la capacité d'adsorption

Le pH de la solution a un rôle très important dans le processus d'adsorption. Comme il est montré sur la figure 16, l'adsorption à l'équilibre n'est pas aussi importante à $\text{pH} = 2.5$ (35 et 32 mg/g) pour les composites bentonite sodique-chitosane et bentonite sodique-chitosane modifié respectivement mais elle augmente considérablement autour de $\text{pH}=4$, ensuite elle diminue et demeure presque nulle à $\text{pH}=8$. Le pH de 4 a été choisi pour établir les isothermes d'adsorption.

Comme il a été montré dans les travaux de Bengrine et al. [7], à un pH inférieur au pH de charge nulle (pH_{ZPC}) ($\text{pH}=8$), la surface des adsorbants est chargée positivement. Les groupes anioniques dans la molécule de l'orange télon seront attirés vers les charges positives présentes sur l'adsorbant. Mais la répulsion entre les fonctions SO_3^- et l'adsorbant augmente avec l'augmentation du pH. L'adsorption à l'équilibre devient très faible pour des pH supérieurs à 7 où les fonctions amines ne sont plus protonés et ne peuvent plus attirer les anions présents sur le colorant.

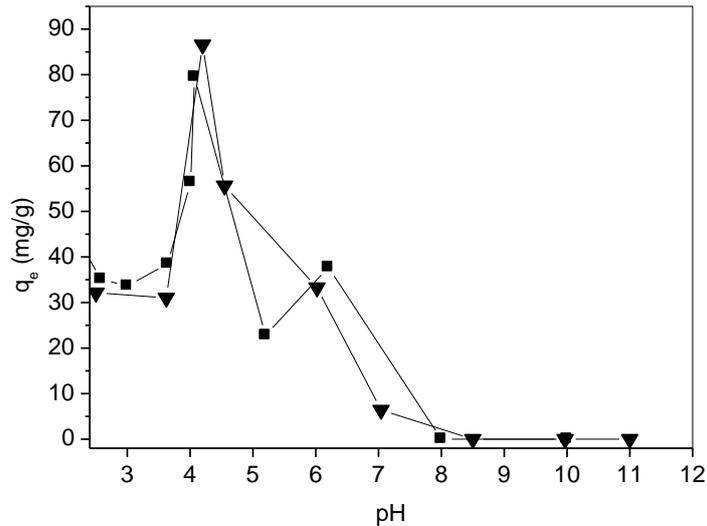


Figure 16: Effet du pH sur l'adsorption du colorant orange télon sur les composites bentonite sodique-chitosane modifié (▼) et bentonite sodique-chitosane (■), (V solution, m adsorbant) (50 mL, 0.01g), concentration initiale des ions 20 mg/L, T=298K.

- **Analyse par spectroscopie infrarouge :**

Le spectre infrarouge après l'adsorption du colorant est montré sur la figure 17, la bande centrée à 3362 cm^{-1} qui apparaît sur le spectre du composite bentonite sodique/chitosane modifié et attribuée aux vibrations de valence des fonctions O-H se retrouve déplacée vers 3358 cm^{-1} . Ceci peut être expliqué par une possible formation de liaisons hydrogène entre le colorant orange de télon et les groupes O-H du chitosane. Le pic à 3617 cm^{-1} sur le spectre du composite bentonite sodique/chitosane modifié et qui est dû aux vibrations de valence des fonctions $-\text{NH}_2$ du chitosane se retrouve à 3612 cm^{-1} , ceci est témoin de la protonation de la fonction amine. Ceci explique aussi une possible attraction ionique entre les groupes R-SO_3^- et les fonctions $\text{R}'\text{NH}_3^+$. La bande à 1636 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de valence des liaisons N-H se retrouve à 1633 cm^{-1} après adsorption du colorant orange de télon. Ceci confirme l'implication des groupes amine dans la formation de liaisons avec le colorant orange de télon.

On n'observe pas de changement significatif de la position des groupes C–O–C formés lors de la réticulation par l'épichlorhydrine représentés par la bande à 1007 cm^{-1} . Ceci est témoin de l'absence de toutes interactions de ces groupes avec le colorant orange de télon.

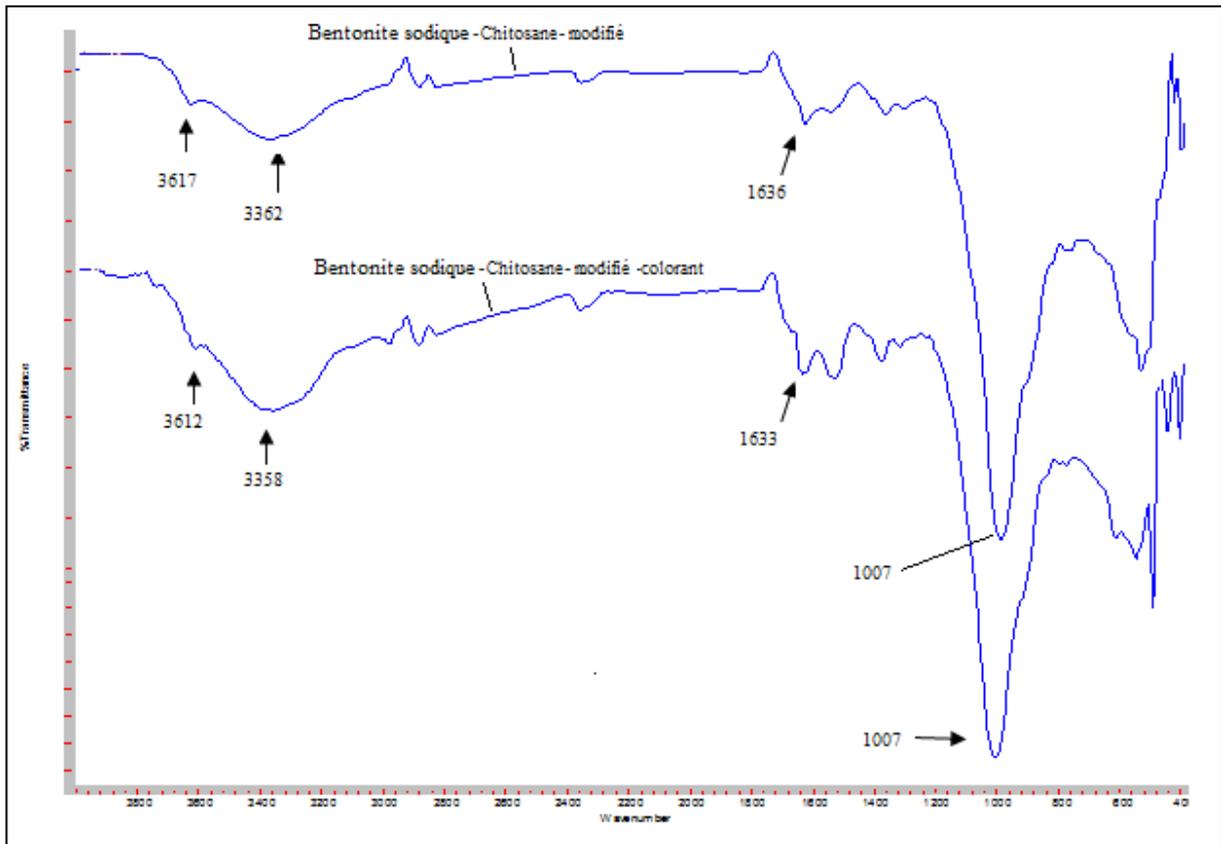
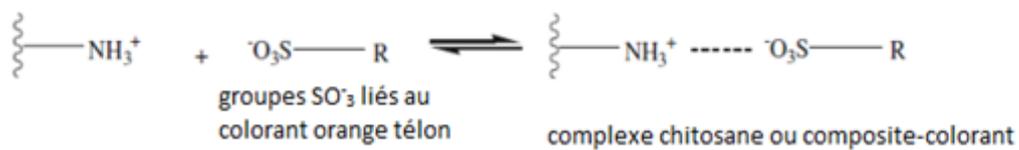


Figure 17: spectre infrarouge du composite bentonite sodique-chitosane modifié avant et après adsorption du colorant orange télon

A partir des spectres infrarouges et des résultats de l'étude de l'adsorption en fonction du pH, nous pouvons proposer un mécanisme de l'adsorption de l'orange télon sur les différents composites préparés.

Le mécanisme proposé est représenté par les équilibres suivants :



V.4.5. Effet de la concentration initiale en colorant sur la capacité d'adsorption

1) Les isothermes d'adsorption

Les concentrations du colorant et de l'adsorbant sont des facteurs très importants pour une adsorption efficace. Pour démontrer l'effet de la concentration de l'orange télon sur l'adsorption, des expériences ont été effectuées à différentes concentrations en colorants, elles étaient comprises entre 20 et 1000 mg/L (figure 18). A faibles concentrations en colorant, les sites d'adsorption disponibles sont facilement occupés par les anions SO_3^- ce qui implique une très grande efficacité d'adsorption.

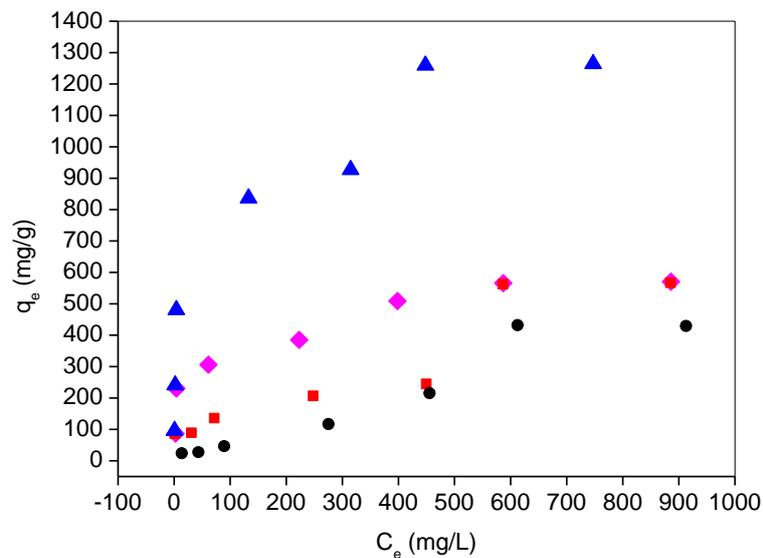


Figure 18: Isothermes d'adsorption de l'orange de télon sur la bentonite sodique (●), le chitosane (■), le composite bentonite sodique/chitosane (▲) et le composite bentonite sodique/chitosane modifié (◆) en solution à pH= 4, (V solution, m adsorbant) (50mL, 0.01g), concentration initiale des ions 20, 50, 100, 300, 500, 700, 1000 mg/L, T= 298K.

(Temps d'équilibre (60 min pour la bentonite sodique, 120 min pour le composite bentonite sodique/chitosane modifié, 360 min pour le chitosane et 640 min pour le composite bentonite sodique/chitosane)

Quand la concentration initiale en colorant augmente, les sites d'adsorption disponibles sont de plus en plus occupés ce qui fait diminuer l'efficacité de l'adsorption.

La figure 18 montre des isothermes classiques d'adsorption de type L pour les composites bentonite sodique/chitosane et bentonite sodique/chitosane modifié et de type S pour le chitosane et la bentonite sodique selon la classification de Gilles et al. [8].

Selon ces auteurs, les courbes du type S sont rencontrées lorsque les molécules du soluté s'accrochent au solide par l'intermédiaire d'un seul groupement. Le solvant est en compétition avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. Les molécules dans ce cas sont arrangées verticalement. L'isotherme en S traduit une affinité variable de l'adsorbant par rapport à la substance adsorbée.

Les courbes du type L s'obtiennent lorsque l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais occupent plutôt un plan.

Ces isothermes confirment que les composites à base de chitosane et de bentonite sodique ont une capacité d'adsorption plus importante envers le colorant que celles de la bentonite seule et du chitosane seul.

Il est évident que plusieurs facteurs sont responsables de ce phénomène:

- 1- Le nombre de sites de coordination, les fonctions amine dans ce cas,
- 2- L'accessibilité des molécules de colorant à ces sites

L'adsorption des chaînes de chitosane sur les particules de bentonite dépend de leur conformation et par conséquent la diffusion du colorant vers les fonctions amine est différente dans les deux types de composite.

Dans le cas du composite à base de chitosane modifié par l'ajout de l'épichlorhydrine, on remarque une plus faible adsorption du colorant par rapport au composite à base de chitosane seul. En effet, les sites des interactions entre l'adsorbant et le colorant sont de plus en plus difficilement accessibles car la réticulation induit la formation de réseaux rigides qui empêchent l'approche des molécules de colorant.

2) Modélisation suivant les modèles de Langmuir et de Freundlich

Pour évaluer les résultats de l'adsorption, les formes linéarisées des isothermes d'adsorption du colorant sur les systèmes bentonite sodique, le chitosane, le composite bentonite sodique/chitosane et le composite bentonite sodique/chitosane modifié suivant Langmuir et Freundlich sont données sur les figures. 19, 20, 21, 22, 23 et 24.

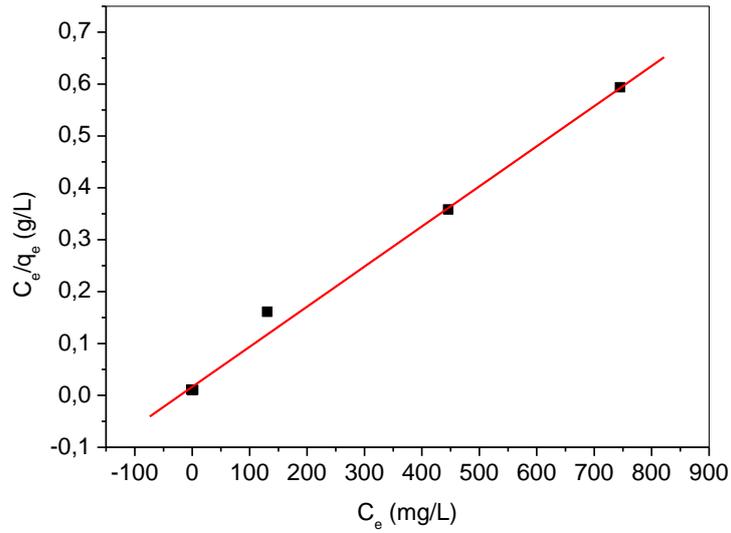


Figure 19: Modélisation des isothermes d'adsorption de l'orange de télon sur le composite bentonite sodique/chitosane en solution à pH=4, temps d'agitation (640 min), (V solution, m adsorbant) (50ml, 0.01g) selon le modèle de Langmuir.

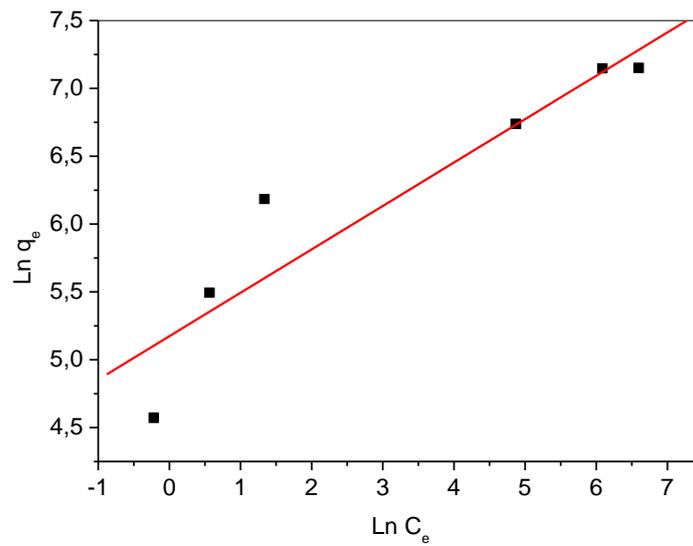


Figure 20: Modélisation des isothermes d'adsorption de l'orange de télon sur le composite bentonite sodique/chitosane en solution à pH=4, temps d'agitation (640 min), (V solution, m adsorbant) (50ml, 0.01g) selon le modèle de Freundlich

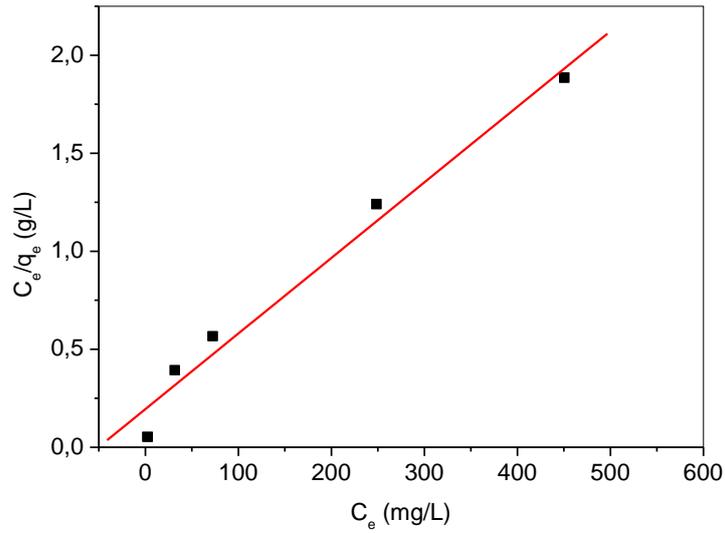


Figure 21 : Modélisation des isothermes d'adsorption de l'orange de télon sur le chitosane en solution à pH=4, temps d'agitation (360 min), (V solution, m adsorbant) (50ml, 0.01g) selon le modèle de Langmuir.

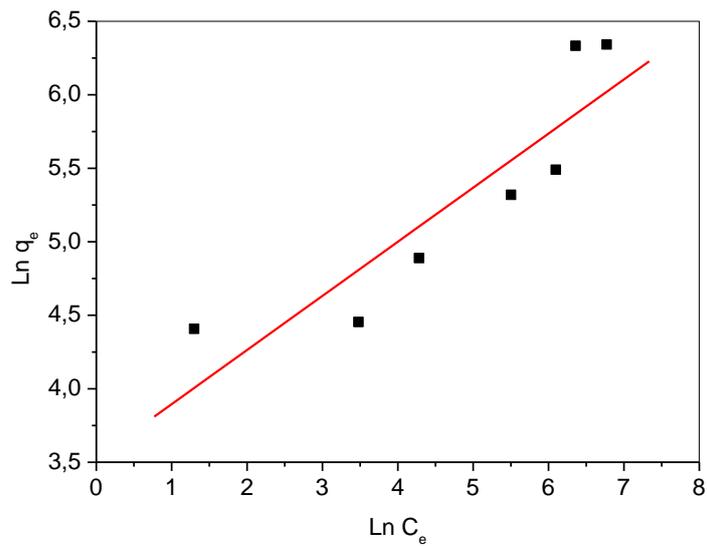


Figure 22: Modélisation des isothermes d'adsorption de l'orange de télon sur le chitosane en solution à pH=4, temps d'agitation (360 min), (V solution, m adsorbant) (50ml, 0.01g) selon le modèle de Freundlich

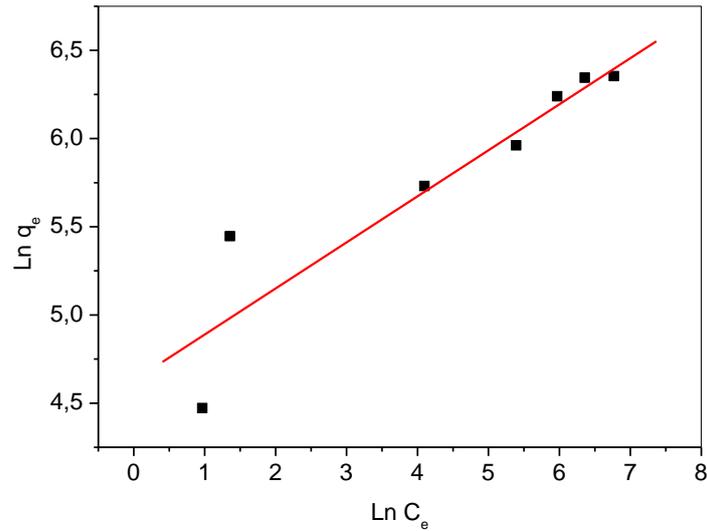


Figure 23: Modélisation des isothermes d'adsorption de l'orange de télon sur le composite bentonite sodique/chitosane modifié en solution à pH=4, temps d'agitation (120 min), (V solution, m adsorbant) (50ml, 0.01g) selon le modèle de Freundlich

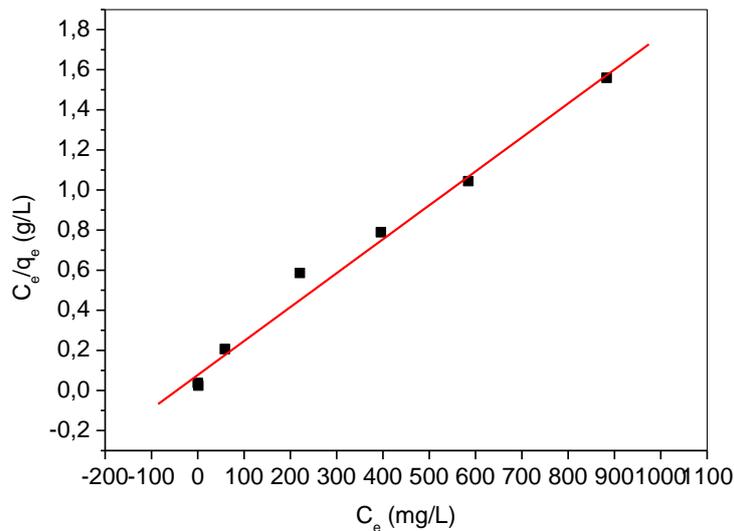


Figure 24: Modélisation des isothermes d'adsorption de l'orange de télon sur le composite bentonite sodique/chitosane modifié en solution à pH=4, temps d'agitation (120 min), (V solution, m adsorbant) (50ml, 0.01g) selon le modèle de Langmuir.

Tous les résultats déduits à partir des courbes de modélisation selon Langmuir et Freundlich sont regroupés dans le tableau 6.

Tableau 6: Coefficients de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption du colorant l'orange télon sur les adsorbants bentonite sodique, le chitosane, le composite bentonite sodique-

chitosane et le composite composite bentonite sodique-chitosane modifié en solution à pH=4, (V solution, m adsorbant) (50mL, 0.01 g).

Adsorbant	Langmuir			Freundlich		
	q _m (mg/g)	b (L/mg)	R ²	n	K _F	R ²
Chitosane	259.06	0.0198	0.978	2.716	34.02	0.7972
Bentonite sodique-chitosane	1293.56	0.0472	0.9932	3.1266	176.62	0.87415
Bentonite sodique-chitosane modifié	591.71	0.02193	0.98698	3.828	102.270	0.8540

On remarque que les valeurs de n sont supérieures à 1 ce qui indique qu'il y a une forte adsorption entre les différents adsorbants et le colorant.

Les graphes représentant $1/q_e$ en fonction $1/C_e$ montrent que l'adsorption est plus proche du modèle de Langmuir pour tous les types d'adsorbants. En utilisant l'isotherme de Langmuir, on a calculé les capacités d'adsorption à l'équilibre, elles sont de 259, 1293 et 591 mg/g pour le chitosane, le composite bentonite sodique/chitosane et le composite bentonite sodique/chitosane modifié respectivement.

On retrouve de nouveau qu'une plus grande capacité d'adsorption est obtenue pour le composite bentonite sodique/chitosane par rapport au bentonite sodique/chitosane modifié. Ce taux d'adsorption est considérablement meilleur que celui obtenu dans plusieurs travaux.

D'après tous ces résultats, on peut conclure que nos composites ont une bonne capacité d'adsorption du colorant l'orange télon.

V.4.6. La régénération

Les adsorbants polymériques présentent des avantages intéressants comme la grande capacité d'adsorption, la sélectivité et aussi la facilité d'être régénérer [9].

La régénération est une méthode économique, pour minimiser le cout de processus et aussi pour récupérer les polluons extrait des solutions [10]

Les travaux qui parle de la régénération des matériaux à base chitosane[11], confirme que le chitosane garde ses propriétés mécaniques, chimiques, et surtout sa capacité d'adsorption au cours de la régénération, ce qui nous avons remarqué dans notre étude avec le composite bentonite sodique-chitosane modifié et non modifié (figure 25)

D'après les résultats obtenus, la capacité d'adsorption des deux composites est remarquable avec une petite diminution au cours de la régénération. En effet cette diminution est moins importante dans le composite modifié à cause de la réticulation qui lui permet de garder son aptitude à adsorber de colorant un peu plus que le composite non modifié.

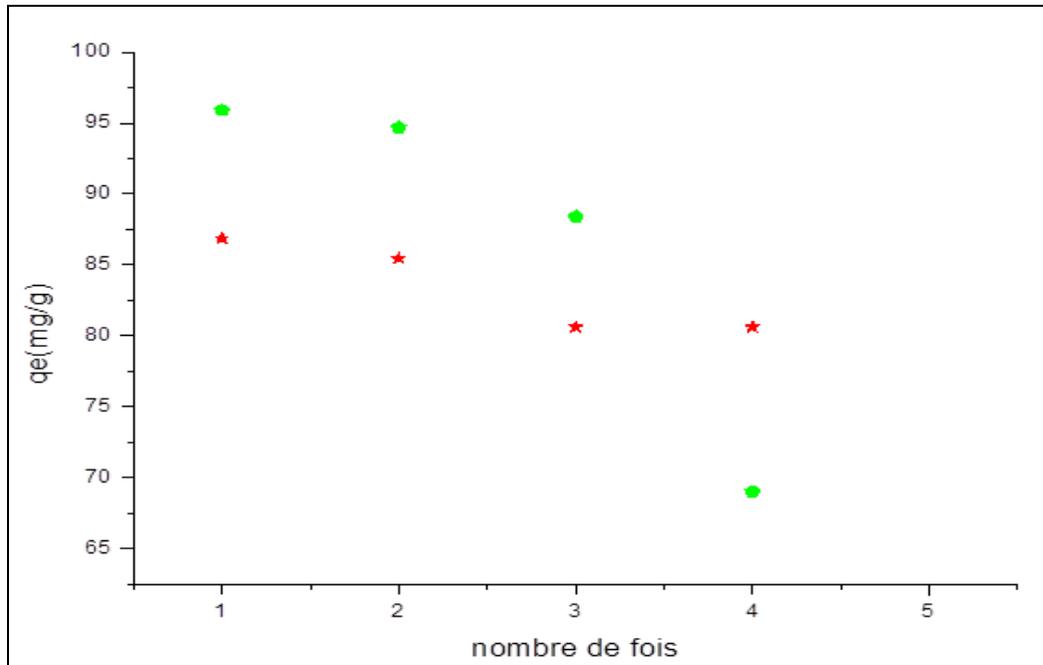


Figure 25: Régénération de composite bentonite sodique-chitosane (●), et composite bentonite sodique-chitosane modifié (*) en solution à pH= 4, (V solution, m adsorbant) (50mL, 0.01g), concentration initiale des ions 20mg/L, T= 298K.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Wang L, & Wang A. Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan-montmorillonite nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials*, 147, (2007), 979–985.
- [2] Wan Ngah, W. S, Ariff N. F. M, Hashim A, Hanafiah M. A. K. M. Malachite Green adsorption onto chitosan coated bentonite beads: Isotherms, kinetics and mechanism. *Clean-Soil, Air, Water*, 38, (2010), 394–400.
- [3] Wan Ngaha W.S, Teonga L.C, Hanafiaha M.A.K.M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review, *Carbohydrate Polymers*, (2011) 1446–1456
- [4] Crini, G., & Badot, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solution by adsorption process using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, 33, (2008), 399-447.
- [5] Chiou M. S, Ho P. Y, Li H. Y. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes and Pigments*, 60, (2004), 69-84.
- [6] Chiou M.S, Li H.Y. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemosphere*;50:1095–105, (2003).
- [7] Bengrine Esmâ, *Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite*, Mémoire de Magistère, Université Tlemcen. (2006).
- [8] Gilles C.H, Mac Ewan T.H, Nakhwa S.N, Smith D.J, A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurements of specific areas of solid, *Journal of Chemical Society*, 10, (1960), 3973-3993.
- [9] Chatterjee S, Chatterjee B.P, Das A.R, Guha A.K. Adsorption of a model anionic dye, eosin Y, from aqueous solution by chitosan hydrobeads. *J Colloid Int Sci* ;288,(2005).
- [10] Guibal E, McCarrick P, Tobin JM. Comparison of the adsorption of anionic dyes on activated carbon and chitosan derivatives from dilute solutions. *Sep Sci Technol* ;38 (2003).
- [11] Hu Z.G, Zhang J, Chan W.L, Szeto Y.S. The adsorption of acid dye onto chitosan nanoparticles. *Polymer* ;47: (2006).

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de notre travail, consistait à l'origine en :

- La préparation d'un adsorbant à partir d'un polymère naturel, le chitosane et d'un matériau inorganique la bentonite.
- La préparation d'un adsorbant à partir d'un polymère naturel le chitosane modifié par l'ajout de l'épichlorhydrine et d'un matériau inorganique la bentonite.

Ces deux matériaux avec le chitosane seul et la bentonite seule sont utilisés comme adsorbants pour l'orange de télon

Dans un premier temps, nous avons préparé les deux composites bentonite sodique-chitosane et bentonite sodique-chitosane modifié

- L'analyse par la spectroscopie infra rouge a montré que le chitosane s'est bien fixé sur les particules de bentonites. En effet, les bandes caractéristiques du chitosane sont bien visibles sur le spectre du système bentonite sodique-chitosane.
- La réticulation des chaînes de chitosane par l'épichlorhydrine est aussi démontrée sur le spectre infra rouge du composite bentonite sodique-chitosane modifié. En plus de la présence des bandes caractéristiques du chitosane seul et de la bentonite seule, une autre bande relative aux liaisons C-O-C formées lors de l'ajout de l'épichlorhydrine est aussi visible sur le spectre.
- Le spectre du système bentonite sodique-chitosane modifié-colorant montre bien l'implication quasi exclusive des formes protonées de l'amine liée au chitosane dans l'interaction avec les groupes SO_3^- présents sur la structure du colorant.
- La bentonite seule interagit avec le colorant en formant principalement des liaisons d'hydrogène, puisque sa charge est négative et ne permet que des interactions ioniques limitées avec les groupes SO_3^- présents sur la structure du colorant.
- Jusqu'à présent, l'utilisation de la bentonite dans l'adsorption est limitée à l'adsorption de colorants cationiques. Sa valorisation par modification en présence du chitosane et de l'épichlorhydrine va ouvrir le champ à son utilisation même en présence de colorants anioniques.
- L'influence de différents paramètres comme le temps de contact, le pH de la solution de colorant et la concentration initiale en colorant a été étudiée.

- Les cinétiques d'adsorption des colorants sur les différents adsorbants bentonite sodique, chitosane, bentonite sodique-chitosane et bentonite sodique-chitosane modifié ont montré que :
- les matériaux préparés sont de très bons adsorbants pour le colorant orange télon,
- le taux d'adsorption évolue rapidement dès les premières minutes de contact entre l'adsorbant et le colorant.
- le mélange bentonite sodique-chitosane et bentonite sodique-chitosane modifié ont une meilleure adsorption par rapport à la bentonite sodique seule.
- le composite bentonite sodique-chitosane modifié n'est pas aussi efficace que le bentonite sodique-chitosane quant à l'adsorption d'orange télon, ceci peut être justifié par le fait que l'ajout de l'épichlorhydrine provoque la formation d'un réseau. La multiplication des liens entre les chaînes de chitosane cristallise sa structure et réduit l'accès des groupements ionisables du colorant à son réseau interne.
- 640, 360, 120 et 60 minutes sont les temps d'équilibres pour l'adsorption du colorant orange télon sur les différents adsorbants bentonite sodique-chitosane, chitosane, bentonite sodique-chitosane modifié et bentonite sodique respectivement.
- une quantité retenue pouvant atteindre les 96 mg de colorant par gramme de composite bentonite sodique-chitosane a été observée.
- toutes les cinétiques d'adsorption suivent le modèle de pseudo second ordre.
- l'effet de pH sur la capacité d'adsorption du colorant a été étudié. Un pH de 4 correspond à une adsorption maximale. Les formes protonés des fonctions amine présentes sur le chitosane et les groupes SO_3^- du colorant coexistent en milieu acide. Les interactions ioniques sont alors favorisées dans ce domaine de pH. En milieu basique, les formes protonés sont de plus en plus moins présentes et l'adsorption est moins favorisée. Les groupes SO_3^- changent aussi de signe de charge en milieu basique et leur interaction avec les doublets libres des groupes amine restent limitées, d'où une adsorption minimale à partir d'un pH = 8.
- les isothermes d'adsorption ont été établies pour des concentrations initiales en colorant allant de 20 à 1000 mg/L. Ils nous ont permis d'estimer la quantité maximale d'adsorption.
- les linéarisations suivant les modèles de Freundlich et de Langmuir ont été réalisées. Le modèle de Langmuir reste le plus adapté dans le cas de l'adsorption du colorant orange télon pour tous les types d'adsorbants.

- des capacités maximales de 259, 1293 et 591 mg/g ont été obtenues pour les systèmes chitosane, bentonite sodique-chitosane et bentonite sodique-chitosane modifié respectivement.
- les expériences de régénérations de nos composites ont été réalisées. Le système bentonite sodique-chitosane modifié montre une grande efficacité d'adsorption et une grande stabilité vis-à-vis des lavages acide. La réticulation par l'ajout de l'épichlorhydrine induit la formation de nœuds entre les chaînes de chitosane et par conséquent, des réseaux solides très résistants sont formés. Le colorant est retenu plus de cinq fois par le même composite sans une perte notable de son efficacité.

A partir de tous ces résultats, nous pouvons dire que les adsorbants préparés en plus du chitosane sont de très bons candidats à l'adsorption du colorant orange télon en particulier et les colorants anioniques en général.