



Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

THESE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR EN SCIENCES

Spécialité : Génie des Procédés

Présentée par

M^{elle} BENDJELLOUL Meriem

**CONCEPTION D'ADSORBANTS A PROPRIETES DE
SURFACE MODULABLES PAR DES PROCEDES DE
MODIFICATIONS CHIMIQUES POUR L'ELIMINATION DE
COLORANTS ACIDES EN SOLUTION AQUEUSES**

Soutenue le 24/05/2017

Devant la Commission d'Examen:

Mr. IDDOU Abdelkader	Professeur	U. Mostaganem	Président
Mr. BETTAHAR Nouredine	Professeur	USTO-Oran	Examineur
Mr. ILLIKTI Houcine	Professeur	USTO-Oran	Examineur
Mr. AZIZ Abdallah	Professeur	U. Mostaganem	Examineur
Mr. BENTOUAMI Abdelhadi	Professeur	U. Mostaganem	Examineur
Mr. ELANDALOUSSI El Hadj	Professeur	CU Relizane	Directeur de thèse

AVANT PROPOS

A la mémoire du professeur feu **OUALI Mohand Said** qui nous a quittés le 13 février 2011.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Valorisation des Matériaux de l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, dirigé par Monsieur **BENTOUAMI Abdelhadi**. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance, pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant au sein de son laboratoire.

Je tiens à vous remercier Monsieur le professeur **El Hadj EL ANDALOUSSI**, vous avez bien voulu m'encadrer en Magister et vous avez continué en doctorat. Vos précieux conseils et votre savoir-faire m'ont guidé et amené à réaliser cette présente thèse. Votre méticulosité permanente sans repos, votre confiance et votre engagement envers moi, m'a rassuré à achever ce travail au sein de laboratoire. Je témoigne, à travers cette présente thèse, ma gratitude et ma fierté d'avoir été votre étudiante.

Je tiens à remercier Monsieur **Louis Charles De Ménorval**, chercheur au Laboratoire des agrégats moléculaires et matériaux inorganiques (LAMMI) de l'université Montpellier II pour sa précieuse aide dans la caractérisation des matériaux préparés.

Je tiens à remercier Monsieur **Abdelkader IDDOU**, Professeur à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également aux membres du jury qui ont voulu expertiser ce travail :

Monsieur, **Nouredine BETTAHAR**, Professeur de l'université d'USTO-Oran.

Monsieur, **Houcine ILLIKTI**, Professeur de l'université d'USTO-Oran.

Monsieur, **Abdallah AZIZ**, Professeur de l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.

Mes remerciements particuliers s'adressent à tous les membres du LVM.

Je remercie toute personne ayant manifesté un intérêt particulier à mon travail en lisant ce manuscrit.

DEDICACES

*JE DÉDIE CE MODESTE TRAVAIL AUX PERSONNES QUI SONT
TRÈS CHÈRES À MON CŒUR ET POUR HONORER TOUS CEUX QUI ONT
CRU EN MOI.*

*A MES TRÈS CHÈRS ET MEILLEURS PARENTS
DANS L'UNIVERS.*

A MES SŒURS.

*A MES PETITES NIÈCES, MES NEVEUX ET
MES BEAUX FRÈRES.*

A TOUTE LA FAMILLE BENDJELLOUL.

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS.

RESUME

Ce travail s'inscrit dans la continuité des études menées au Laboratoire de Valorisation des Matériaux sur le traitement des eaux, et s'intéresse à l'élimination de polluants organiques des eaux et vise à valoriser des déchets lignocellulosiques par le biais de fonctionnalisation chimique. Afin d'améliorer la sorption de colorants acides, des fonctions ammonium ont été intégrées à la structure de la sciure de bois préalablement activée grâce au greffage de groupements choline. Les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude d'élimination ont démontré que le matériau lignocellulosique possède d'excellentes propriétés pour la sorption des polluants étudiés. La seconde partie fait état de la synthèse d'un polymère hyperbranché au moyen d'une polycondensation de monomères multifonctionnels suivie d'une perméthylation. A l'instar de son homologue lignocellulosique, le matériau ainsi préparé s'est avéré très efficace dans l'élimination de colorants organiques en solutions aqueuses. En outre, il présente de nombreux avantages telle la facilité et la rapidité de préparation et l'efficacité exceptionnelle de sorption.

Mots-clés : sorption, déchet lignocellulosique, modifications chimiques, polymère hyperbranché, Carmin Indigo, Bleu Evans

ABSTRACT

This work is a follow-up of studies conducted at the "Laboratoire de Valorisation des Matériaux" on water treatment and aims to develop lignocellulosic-based adsorbent through chemical functionalization for the removal of organic pollutants from water. In order to improve the sorption of acid dyes, quaternary ammonium functional groups were incorporated into the structure of the pretreated wood sawdust by grafting of choline groups. The experimental data obtained from the dye removal study demonstrated that the lignocellulosic material has excellent properties for the sorption of the studied pollutants. The second part of this work reports the synthesis of a hyperbranched polymer by means of a polycondensation of multifunctional monomers followed by permethylation. Like its lignocellulosic homolog, the as-prepared material proved to be very effective in removing organic dyes from aqueous solutions. In addition, the hyperbranched polymer presents several advantages such as straightforward preparation and exceptional sorption efficiency.

Keywords: sorption; lignocellulosic waste; chemical modification; hyperbranched polymer; Indigo carmine; Blue Evans

الملخص

هذا العمل يسجل في إطار استمرار الدراسات التي أجريت في مخابر تقييم المواد الخاصة بمعالجة المياه، وتهتم بإزالة الملوثات العضوية للمياه وتهدف إلى تطوير نفايات السليلولوزات الخشبية من خلال التوظيف الكيميائي من أجل تحسين الامتصاص من الأصباغ الحمضية وقد تم دمج وظائف الأمونيوم في هيكل من نشارة الخشب المنشطة سابقا من خلال تطعيم مجموعة الكولين (choline). أظهرت النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها أثناء عملية الإزالة أن المواد السليلولوزية الخشبية لها خصائص ممتازة في امتصاص الملوثات المدروسة.

الجزء الثاني يشير إلى توليف (التجميع) البوليمر الأكثر تشعب عن طريق التكتيف المتعدد من أحادية متعددة الوظائف (monomères multifonctionnels) تليها (perméthylation). على غرار نظير السليلولوز الخشبي (lignocellulosique) قد أثبتت المواد التي أعدت أنها فعالة جدا في إزالة الأصباغ العضوية في المحاليل المائية. بالإضافة إلى ذلك، فإنه يحتوي على العديد من المزايا مثل سهولة وسرعة إعداد وفعالية استثنائية من الامتصاص. كلمات البحث: الامتصاص، النفايات السليلولوزية الخشبية (lignocellulosique)، التغييرات الكيميائية، البوليمر (hyperbranché)، نيلي كارمين، ايفانز الأزرق

Table des matières

Avant Propos	- 2 -
Dédicaces	- 3 -
Résumé	- 4 -
Liste des figures	- 11 -
Liste des tableaux	- 14 -
INTRODUCTION GENERALE	- 1 -
PARTIE A	- 4 -
Chapitre A-I: généralités et aperçu bibliographique sur le charbon actif et les déchets lignocellulosiqu.	- 4 -
Introduction	- 4 -
A.I.1. Charbon actif	- 5 -
A.I.2. Valorisation des déchets lignocellulosique	- 6 -
A.I.3. La composition des déchets lignocellulosique «la sciure de bois»	- 7 -
A.I.3.1. Les substances non saccharidiques	- 7 -
A.I.3.1.1. Les extractibles simples.....	- 7 -
A.I.3.1.2. Les tannins	- 7 -
A.I.3.1.3. La lignine	- 8 -
A.I.3.2. Les substances saccharidiques.....	- 9 -
A.I.3.2.1. L'hémicellulose.....	- 9 -
A.I.3.2.2. La cellulose	- 10 -
A.I.3.2.3 Méthodes d'obtention de la cellulose.....	- 14 -
A.I.3.2.4. Modifications chimiques de la cellulose	- 15 -
Chapitre A-II : Préparation et caractérisation de l'adsorbant	- 17 -
A.II.1. Synthèse de matériau lignocellulosique chimiquement modifiée (SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl)	- 17 -
Introduction	- 17 -
A.II.1.1. Préparation de la sciure de bois sodée (SB-ONa)	- 17 -
A.II.1.2. Greffage de para toluène sulfonyle chlorure, 4 sur la sciure de bois sodé	- 18 -
A.II.1.3. Synthèse du matériaux (SBO-CH ₂ -CH ₂ -N(Me) ₃ ,Cl).....	- 18 -
A.II.2. Caractérisations physiques et chimiques de l'adsorbant	- 19 -

A.II.2.1. Spectroscopie infrarouge.....	- 19 -
A.II.2.1.1. Le spectre IRTF des matériaux SB-OH brut et SB-ONa.....	- 19 -
A.II.2.1.2. Le spectre IRTF des matériaux SB-ONa et (SBO-CH ₂ -CH ₂ -N(Me) ₃ ,Cl).....	- 21 -
A.II.2.2. Spectroscopie RMN ¹³ C	- 22 -
A.II.2.3. Caractérisation par diffraction aux rayons X (DRX).....	- 24 -
Chapitre A-III : Application du matériau synthétisé dans l'élimination des colorants anionique (Carmin Indigo) et cationique (Bleu de Méthylène).....	- 26 -
Introduction.....	- 26 -
A.III.1. Les colorants synthétiques	- 26 -
A.III.2. Classification des colorants	- 28 -
A.III.2.1. Classification chimique	- 28 -
A.III.2.1.1. Les colorants azoïques	- 28 -
A.III.2.1.2. Les colorants indigoïdes	- 28 -
A.III.2.1.3. Les colorants anthraquinoniques	- 29 -
A.III.2.2. Classification tinctoriale	- 29 -
A.III.2.2.1. Les colorants acides ou anioniques	- 30 -
A.III.2.2.2. Les colorants basiques ou cationiques.....	- 30 -
A.III.3. Toxicité des colorants synthétiques.....	- 30 -
A.III.3.1. Toxicité des colorants azoïques	- 30 -
A.III.3.2. Toxicité des colorants Indigoïdes.....	- 31 -
A.III.4. Les différentes méthodes de traitements des colorants	- 31 -
A.III.5. Choix des molécules étudiées	- 32 -
A.III.5.1. Carmin Indigo	- 32 -
A.III.5.1.1. Propriétés physico-chimique	- 33 -
A.III.6. Matériels et méthodes.....	- 33 -
A.III.6.1. Etude d'élimination de Carmin Indigo	- 33 -
A.III.6.1.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	- 33 -
A.III.6.1.2. L'étude cinétique	- 34 -
A.III.6.1.3. Effet du pH.....	- 34 -
A.III.6.1.4. Isothermes d'adsorption.....	- 34 -
A.III.6.1.5. L'étude de l'effet de la température	- 34 -
A.III.6.1.6. L'Influence de la force ionique sur le processus d'adsorption de CI par . - 34 - SBO-CH ₂ -CH ₂ -N(Me) ₃ ,Cl	- 34 -
A.III.6.1.7. Régénération et réutilisation du matériau	- 35 -
A.III.7. Résultats et discussions.....	- 35 -

A.III.7.1. Résultats et discussion de Carmin Indigo	- 35 -
A.III.7.1.1. L'étude cinétique	- 35 -
A.III.7.1.2. Effet du pH.....	- 40 -
A.III.7.1.3. Les isothermes d'adsorption	- 41 -
A.III.7.1.4. L'étude de l'effet de la température :	- 45 -
A.III.7.1.5. L'Influence de la force ionique sur le processus d'adsorption de CI par SBO-CH ₂ -CH ₂ -N(Me) ₃ , Cl	- 47 -
A.III.7.1.6. Régénération et réutilisation du matériau	- 47 -
A.III.5.2. Bleu de Méthylène.....	- 49 -
A.III.6.2. Etude d'élimination de Bleu de Méthylène	- 50 -
A.III.6.2.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	- 50 -
A.III.6.2.2. L'étude cinétique	- 50 -
A.III.6.2.3. Effet du pH.....	- 50 -
A.III.6.2.4. Isothermes d'adsorption.....	- 50 -
A.III.6.2.5. L'étude de l'effet de la température	- 51 -
A.III.6.2.6. L'Influence de la force ionique sur le processus d'adsorption de BM par SBO-CH ₂ -CH ₂ -N(Me) ₃ ,Cl	- 51 -
A.III.6.2.7. Régénération et réutilisation du matériau	- 51 -
A.III.7.2. Résultats et discussions de Bleu de Méthylène.....	- 51 -
A.III.7.2.1. L'étude cinétique	- 51 -
A.III.7.2.2. Effet du pH.....	- 54 -
A.III.7.2.3. Les isothermes d'adsorption	- 55 -
A.III.7.2.4. L'étude de l'effet de la température	- 57 -
A.III.7.2.5. L'Influence de la force ionique sur le processus d'adsorption de BM par SBO-CH ₂ -CH ₂ -N(Me) ₃ , Cl	- 58 -
A.III.7.2.6. Régénération et réutilisation du matériau	- 59 -
CONCLUSION DE LA PARTIE A	- 61 -
Références bibliographiques de la partie A	- 62 -
PARTIE B.....	- 69 -
Chapitre B-I : Généralités et aperçu bibliographique Sur les dendrimères (polymère hyperbranché)	- 69 -
Introduction.....	- 69 -
B.I.1. L'architecture dendritique.....	- 70 -
B.I.1.1. Les dendrimères	- 71 -
B.I.1.2. Les polymères dendronisés.....	- 71 -

B.I.1.3. Les polymères hyperbranchés.....	- 72 -
A.I.1.4. Les polymères arborescents.....	- 73 -
B.I.2. Principales stratégies de synthèse	- 73 -
B.I.2.1. Synthèse divergentes	- 73 -
B.I.2.2. Synthèse convergente	- 75 -
B.I.3. Les domaines d'utilisation de dendrimères	- 79 -
B.I.3.1. Utilisation de dendrimères pour l'extraction de colorants	- 80 -
Chapitre B-II : Préparation et caractérisation de polymère dendritique	- 82 -
B.II.1. Synthèse et caractérisation de polymère hyperbranché QTEAS	- 82 -
Introduction.....	- 82 -
B.II.1.1. Synthèse du polymère hyperbranché QTEAS	- 82 -
B.II.2. Caractérisation physico-chimique du polymère hyperbranché	- 83 -
B.II.2.1. Caractérisation texturale par microscopie électronique à balayage.....	- 84 -
B.II.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	- 85 -
B.II.2.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	- 85 -
B.II.2.4. Caractérisation par RMN du solide	- 87 -
B.II.2.5. Analyse thermogravimétrique ATG et DTG :.....	- 87 -
Chapitre B-III : Application de matériau synthétisé QTEAS dans l'élimination des colorants anionique (Carmin Indigo et Bleu Evans).	- 89 -
B.III.1. Choix des molécules étudiées.....	- 89 -
B.III.2. Matériels et méthodes	- 89 -
B.III.2.1. Etude d'élimination de Carmin Indigo et Bleu Evans	- 89 -
B.III.2.1.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage	- 89 -
B.III.2.1.2. L'étude cinétique	- 90 -
B.III.2.1.3. Effet du pH.....	- 90 -
B.III.2.1.4. Les isothermes d'adsorption.....	- 91 -
B.III.2.1.5. L'étude de l'effet de la température.....	- 91 -
B.III.2.1.6. L'Influence de la force ionique sur le processus d'adsorption de CI et BE par QTEAS.....	- 91 -
B.III.2.1.7. Régénération et réutilisation du matériau	- 91 -
B.III.3. Résultats et discussions.....	- 92 -
B.III.3.1. Résultats et discussions de l'élimination de CI et BE	- 92 -
B.III.3.1.1. L'étude cinétique	- 92 -
B.III.3.1.2. Effet du pH	- 95 -

B.III.3.1.3. Les isothermes d'adsorption.....	- 97 -
B.III.3.1.4. L'étude de l'effet de la température.....	- 101 -
B.III.3.1.5. L'Influence de la force ionique sur le processus d'adsorption de CI et BE par le polymère hyperbranché QTEAS.....	- 102 -
B.III.3.1.6. Régénération et réutilisation des matériaux	- 102 -
CONCLUSION DE LA PARTIE B	- 104 -
Références bibliographiques de la partie B	- 105 -
Conclusion Générale.....	-110-

LISTE DES FIGURES

Figure A.I. 1 : Comparaison des compositions chimiques des bois dur et tendre	- 6 -
Figure A.I. 2 : Unités de base des tannins hydrolysables.	- 7 -
Figure A.I. 3 : Structure des précurseurs de la lignine. (I): Alcool p-coumarylique ;	- 8 -
Figure A.I. 4 : Structure des liaisons principales dans la lignine	- 8 -
Figure A.I. 5 : Structure moléculaire de la lignine	- 9 -
Figure A.I. 6 : Exemple d'une unité d'hémicellulose	- 10 -
Figure A.I. 7 : Représentation de la chaîne de cellulose.....	- 10 -
Figure A.I. 8 : Motif de répétition : le glucose (les atomes de carbone du cycle.....	- 11 -
Figure A.I. 9 : Ponts hydrogènes intramoléculaires et intermoléculaires entre deux	- 12 -
Figure A.I. 10 : Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose.....	- 12 -
Figure A.I. 11 : Interconversions entre les différentes formes de cellulose.	- 13 -
Figure A.I. 12 : Protocole d'obtention de cellulose par traitements chimiques par Sun et coll	- 15 -
Figure A.I. 13 : Les modifications chimiques les plus rencontrées en relation avec la structure du polymère	- 16 -
Figure A.II. 1 : Traitement alcalin de la sciure de bois.	- 18 -
Figure A.II. 2 : Schéma réactionnel de la Synthèse du matériau	- 19 -
Figure A.II. 3 : Spectre IRTF de SB-OH brut et SB-ONa.	- 20 -
Figure A.II. 4 : Spectre IRTF de SB-ONa et (SBO-CH ₂ -CH ₂ -N(Me) ₃ ,Cl).	- 21 -
Figure A.II. 5 : Spectre RMN ¹³ C de SBO-CH ₂ -CH ₂ -N(Me) ₃ ,Cl.	- 23 -
Figure A.II. 6 : Spectres DRX de SB-ONa et (SBO-CH ₂ -CH ₂ -N(Me) ₃ ,Cl).	- 25 -
Figure A.III. 1 : Structure générale des colorants azoïque.....	- 28 -
Figure A.III. 2 : Structure générale des colorants azoïque.....	- 29 -
Figure A.III. 3 : Structure générale des colorants anthraquinoniques.....	- 29 -
Figure A.III. 4 : Structure chimique de Carmin Indigo [90].	- 33 -
Figure A.III. 5 : Cinétique d'élimination du colorant Carmin Indigo par	- 36 -
Figure A.III. 6 : Cinétique du pseudo-premier ordre d'élimination du colorant Carmin Indigo par SBO-CH ₂ -CH ₂ -N(Me) ₃ ,Cl.	- 38 -
Figure A.III. 7 : Cinétique du pseudo-second ordre d'élimination du colorant Carmin Indigo par SBO-CH ₂ -CH ₂ -N(Me) ₃ ,Cl.	- 39 -

Figure A.III. 8 : Effet du pH initial sur l'élimination de Carmin Indigo par	- 40 -
Figure A.III. 9 : l'isotherme d'adsorption de Carmin Indigo par SBO-CH ₂ -CH ₂ -N(Me) ₃ ,Cl.....	- 41 -
Figure A.III. 10 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de Carmin Indigo.....	- 43 -
Figure A.III. 11 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de Carmin Indigo	- 44 -
Figure A.III. 12 : Effet de la température sur la sorption de Carmin Indigo.....	- 46 -
Figure A.III. 13 : Effet de la concentration de NaCl sur la sorption de Carmin Indigo.....	- 47 -
Figure A.III. 14 : Comparaison du pourcentage d'élimination de Carmin Indigo.....	- 48 -
Figure A.III. 15 : Structure chimique de Bleu de Méthylène.	- 49 -
Figure A.III. 16 : Cinétique d'élimination du colorant Bleu de méthylène par.....	- 52 -
Figure A.III. 17 : Cinétique du pseudo-premier ordre d'élimination du colorant Bleu de Méthylène par SBO-CH ₂ -CH ₂ -N(Me) ₃ ,Cl.	- 53 -
Figure A.III. 18 : Cinétique du pseudo-second ordre d'elimination du colorant Bleu de Méthylène par SBO-CH ₂ -CH ₂ -N(Me) ₃ ,Cl.	- 53 -
Figure A.III. 19 : Effet du pH initial sur l'élimination de Bleu de Méthylène par SBO-CH ₂ -CH ₂ - N(Me) ₃ ,Cl.	- 54 -
Figure A.III. 20 : l'isotherme d'adsorption de Bleu de Méthylène	- 55 -
Figure A.III. 21 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de Bleu de Méthylène.....	- 56 -
Figure A.III. 22 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de Bleu de Méthylène	- 56 -
Figure A.III. 23 : Effet de la température sur la sorption de Bleu de Méthylène par SBO-CH ₂ -CH ₂ - N(Me) ₃ ,Cl.	- 57 -
Figure A.III. 24 : Effet de la concentration de NaCl sur la sorption de Bleu de méthylène.....	- 59 -
Figure A.III. 25 : Comparaison du pourcentage d'élimination de Bleu de Méthylène.....	- 59 -
Figure B.I. 1 : Classification des architectures macromoléculaires	- 70 -
Figure B.I. 2 : Représentation schématique d'un dendrimère et d'un dendron	- 71 -
Figure B.I. 3 : Représentation schématique d'un polymère dendronisés de 2 ^{ème} génération.	- 72 -
Figure B.I. 4 : Représentation schématique d'un polymère hyperbranché.	- 72 -
Figure B.I. 5 : Représentation schématique des polymères arborescents.	- 73 -
Figure B.I. 6 : Synthèse divergente du dendrimère	- 74 -
Figure B.I. 7 : Synthèse du premier dendrimère par Vögtle et coll	- 74 -
Figure B.I. 8 : Synthèse du dendrimère PAMAM	- 75 -
Figure B.I. 9 : Synthèse convergente	- 76 -
Figure B.I. 10 : Première synthèse convergente de dendrimère	- 76 -
Figure B.I. 11 : Dendrimère carbosilane de deuxième génération.	- 77 -

Figure B.I. 12 : Dendrimère poly-propylèneimine (PPI) de deuxième génération.	- 77 -
Figure B.I. 13 : Dendrimère poly-étheramide (PEA) de première génération.	- 78 -
Figure B.I. 14 : Polyéthers de benzyle synthétisés (PBZE).	- 78 -
Figure B.I. 15 : Structure moléculaire d'un dendrimère de 5 ^{ème} génération renfermant 64 groupements amine primaires à sa périphérie	- 79 -
Figure B.I. 16 : Extraction d'un colorant acide à partir d'une solution aqueuse par un dendrimère modifié en solution dans le toluène	- 81 -
Figure B.II.1: Synthèse du polymère hyperbranché QTEAS à partir des deux monomères A3etB2-	83 -
Figure B.II. 2 : Clichés MEB du polymère hyperbranché QTEAS.	- 84 -
Figure B.II. 3 : Diffractogramme du polymère hyperbranché QTEAS.	- 85 -
Figure B.II. 4 : Spectre infrarouge du polymère hyperbranché QTEAS.	- 86 -
Figure B.II. 5 : Spectre RMN ¹³ C du solide du polymère hyperbranché QTEAS.	- 87 -
Figure B.II. 6 : Courbes d'ATG et DTG du polymère hyperbranché QTEAS.	- 88 -
Figure B.III. 1 : Cinétique d'élimination de CI et BE par	- 92 -
Figure B.III. 2 : Cinétique du pseudo-premier ordre d'élimination du colorants CI et BE par le polymère hyperbranché QTEAS.	- 93 -
Figure B.III. 3 : Cinétique du pseudo-second ordre d'élimination du colorants CI et BE par le polymère hyperbranché QTEAS.	- 94 -
Figure B.III. 4 : Effet du pH initial sur l'élimination du colorants CI et BE par	- 95 -
Figure B.III. 5 : les spectres UV-vis des solutions aqueuses de Rhb de / CI (03/02) (colorant anionique à CI (100 mg/l), un colorant cationique, Rhb (100 mg/l) du mélange) avant et après le procédé d'adsorption.	- 97 -
Figure B.III. 6 : Les isothermes d'adsorption de CI et BE par	- 98 -
Figure B.III. 7 : Les isothermes de Langmuir pour l'adsorption de CI et BE par	- 99 -
Figure B.III. 8- Les isothermes de Freundlich pour l'adsorption de CI et BE par	- 99 -
Figure B.III. 9 : Effet de la concentration de NaCl sur la sorption des colorants CI et BE.	- 102 -
Figure B.III. 10 : Comparaison du pourcentage d'élimination de CI et BE par le polymère hyperbranché QTEAS après première utilisation et 3 cycles de régénération.	- 103 -

LISTE DES TABLEAUX

Tableau A.III. 1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.	- 27 -
Tableau A.III. 2 : Comparaison des valeurs expérimentales et calculées des paramètres cinétiques du premier et second ordre d'élimination de CI par SBO-CH ₂ -CH ₂ -N(Me) ₃ ,Cl.	- 40 -
Tableau A.III. 3 : Les paramètres d'isotherme de Langmuir et Freundlich de la sorption de Carmin Indigo par SBO-CH ₂ -CH ₂ -N(Me) ₃ ,Cl.	- 45 -
Tableau A.III. 4 : Valeurs des paramètres thermodynamiques de la sorption de Carmin Indigo par SBO-CH ₂ -CH ₂ -N(Me) ₃ ,Cl.	- 46 -
Tableau A.III. 5 : Comparaison des valeurs expérimentales et calculées des paramètres cinétiques du premier et second ordre d'élimination de Bleu de Méthylène par SBO-CH ₂ -CH ₂ -N(Me) ₃ ,Cl.-	54 -
-	
Tableau A.III. 6 : Les paramètres d'isotherme de Langmuir et Freundlich de la sorption de Bleu de Méthylène par SBO-CH ₂ -CH ₂ -N(Me) ₃ ,Cl.	- 57 -
Tableau A.III. 7 : Valeurs des paramètres thermodynamiques de la sorption de Bleu de Méthylène par SBO-CH ₂ -CH ₂ -N(Me) ₃ ,Cl.	- 58 -
Tableau B.III. 1 : structures Moléculaires des colorants éliminés par le polymère hyperbranché. .	- 89 -
Tableau B.III. 2 : Comparaison des valeurs expérimentales et calculées des paramètres cinétiques du premier et second ordre de l'élimination de CI et BE par le polymère hyperbranché QTEAS-	95 -
-	
Tableau B.III. 3 : Les paramètres d'isotherme de Langmuir et Freundlich de CI et BE adsorbé par le polymère hyperbranché QTEAS.	- 100 -
Tableau B.III. 4 : Les capacités de sorption pour les colorants CI et BE par divers adsorbants. ...	- 101 -
Tableau B.III. 5 : Les paramètres thermodynamiques pour CI et BE adsorbé par le polymère hyperbranché QTEAS.	- 101 -

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, l'eau est considérée comme une richesse rare qu'il est indispensable de protéger. Or, l'augmentation des activités industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. Ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau.

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve celles du textile avec celle de la tannerie en tête de liste. Les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place de choix. Ces activités génèrent une pollution importante en eaux résiduaires. Ces effluents sont très chargés en colorants acides ou basiques et des sels.

Dans la majorité des cas, les techniques adoptées permettent une diminution de la charge polluante, sans toutefois conduire à une réutilisation des eaux épurées.

Depuis toujours, le traitement des eaux usées s'est fait de manière biologique. En se basant sur l'autoépuration naturelle des eaux, l'homme a alors élaboré des systèmes de traitement biologique de plus en plus perfectionnés. Seulement, les stations de traitement biologiques ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables ou toxiques. C'est le cas de nombreux polluants organiques constitués de polycycles substitués par des groupements chlorés, sulfonés et nitrés. Beaucoup de colorants présents dans les eaux de rejets des industries textiles font partie de cette catégorie de polluants, ils sont caractérisés aussi par de fortes variations de pH et de fortes demandes chimiques en oxygène(DCO).

Les principales techniques couramment utilisées pour le traitement des eaux reposent sur des procédés de floculation, de précipitation, de filtration membranaire ou d'adsorption sur charbon... Récemment, plusieurs travaux publiés dans la littérature font état de l'émergence de nouveaux procédés de traitement des eaux tels que les procédés d'oxydation avancée (POA). En effet, cette technique s'est avérée très intéressante pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes. Bien que ces méthodes soient efficaces, elles sont parfois coûteuses à l'échelle industrielle et nécessitent la mise au point d'installations spécifiques. Quant au charbon actif, en dépit de son efficacité, le coût de sa fabrication et celui de sa régénération rendent néanmoins le procédé onéreux.

Dans un contexte de développement durable, les recherches sont orientées actuellement vers le développement de biotechnologies telles que la biosorption.

La biosorption est un procédé utilisant la biomasse sous ses différentes origines animale, bactérienne, fongique ou végétale pour ses propriétés exceptionnelles de séquestration de polluants en solution aqueuse. Le choix de la biomasse est motivé à la fois pour ses propriétés de rétention des éléments à décontaminer, mais également pour son abondance et son faible coût de production.

Ainsi, la biomasse lignocellulosique est fréquemment étudiée, car il s'agit d'un biopolymère offrant des propriétés spécifiques telles que : abondance, non-toxicité, régénération, biodégradabilité et une grande aptitude à la fonctionnalisation chimique.

Dans ce contexte, ce travail de thèse s'est intéressé à l'élimination des polluants organiques polaires et s'est focalisé sur le traitement par un déchet lignocellulosique chimiquement modifié. Dans un deuxième temps, nous avons entrepris la synthèse d'un dendrimère (polymère hyperbranché) et l'étude de ses propriétés physico chimiques et texturales.

Un intérêt particulier a été porté sur la valorisation de ces nouveaux matériaux. Nous nous sommes attachés à étudier leur efficacité vis-à-vis de l'adsorption de polluants organiques, les colorants acides : Carmin Indigo et le Bleu Evans et les colorants basiques tels que le Bleu de Méthylène.

Cette thèse est donc subdivisée en deux parties :

- La première partie de ce travail de recherche s'intéresse donc à la valorisation d'un déchet lignocellulosique, en l'occurrence, une sciure de bois par un prétraitement chimique permettant la modification chimique des groupements fonctionnels de la matrice lignocellulosique.

Le matériau obtenu a été caractérisé par les méthodes classiques (FTIR, RMN 13C du solide...). Nous avons abordé par la suite les applications potentielles des matériaux résultants. Nous nous sommes concentrés sur le rôle que peut jouer le déchet traité comme adsorbant du colorant acide Carmin Indigo et du colorant basique Bleu de méthylène en solutions aqueuses. Pour ce faire, nous avons notamment étudié l'influence de divers paramètres sur la sorption : la cinétique d'adsorption, le pH du milieu, les isothermes d'adsorption ainsi que la température afin de déterminer les conditions optimales de sorption des colorants anioniques et cationiques sur ce nouveau matériau valorisé. Enfin la régénération de cette matrice adsorbante a été minutieusement examinée en soumettant le matériau à plusieurs cycles d'adsorption-désorption et de ré-adsorption. A l'issue de ce travail, nous avons prouvé que le greffage de groupements choline sur la matrice lignocellulosique permet d'aboutir à

un matériau adsorbant prometteur et hautement efficace pour l'élimination des polluants organiques.

- La seconde partie s'est focalisée sur la synthèse d'un nouveau polymère dendritique par le biais d'une condensation de monomères multifonctionnels. Le dendrimère obtenu a été caractérisé par différentes analyses physico-chimiques, à savoir la spectroscopie infrarouge, la RMN 13C du solide et l'analyse thermogravimétrique (ATG). Quant aux réseaux poreux résultants, des caractérisations par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction des rayons X (DRX) ont permis d'étudier leur structure et porosité. D'autre part, nous avons testé la capacité de ce système mésoporeux issu de monomères multifonctionnels en tant que matériau adsorbant de colorants anioniques : le carmin indigo et le bleu Evans en solutions aqueuses.
- Enfin, nous exposons les conclusions de cette étude où nous résumons l'essentiel de nos résultats.

PARTIE A

CHAPITRE A-I: GENERALITES ET APERÇU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE CHARBON ACTIF ET LES DECHETS LIGNOCELLULOSIQU.

Introduction

Les rejets industriels contenant des produits toxiques de nature organique comme les colorants et/ou minérale tels que les métaux lourds.

Les colorants sont des composés organiques utilisés dans de nombreuses industries : papeteries, cosmétiques, agroalimentaires, textiles, produits pharmaceutiques, ainsi que dans des diagnostics médicaux [1,2]. Leur élimination représente un des principaux problèmes dans le processus de traitement des rejets liquides. Plusieurs types sont très toxiques et difficilement biodégradables [3,4].

Au vu de ces différents problèmes posés à notre environnement, beaucoup de méthodes de traitement des rejets industriels ont été rapportées dans la littérature [5]. Parmi ces méthodes, la précipitation chimique, l'échange ionique, la neutralisation, la filtration sur membrane [6], biologique [7], électrochimie [8], photochimique [9-12] et l'adsorption sont parmi les méthodes les plus largement employées pour l'élimination des colorants [13].

Parmi tous les traitements proposés, l'adsorption est l'une des méthodes la plus largement utilisée pour l'élimination de polluants des eaux contaminées. L'adsorption est un procédé de choix pour traiter les effluents industriels et un outil utile pour protéger l'environnement [14].

Le charbon actif (AC) est le plus adsorbant populaire, qui a été utilisé avec grand succès, mais le charbon actif est coûteux [15] et sa régénération et sa réutilisation rend le procédé plus coûteux.

Durant la dernière décennie, de nombreux chercheurs ont étudié la possibilité d'utiliser des adsorbants alternatifs à faible coût pour l'élimination de divers colorants et polluants provenant des eaux usées.

La disponibilité de déchets ou sous-produits agricoles en grandes quantités et à bas prix a entraîné un intérêt croissant pour leur utilisation dans le traitement des eaux usées. En

conséquence, de nombreux travaux ont été réalisés pour étudier l'efficacité et le mécanisme d'élimination de colorants par divers types d'adsorbants *lowcost* [16-22].

La sciure de bois en tant que matériau lignocellulosique et sous-produit disponible en grandes quantités [13] est l'un des matériaux largement utilisé pour éliminer les polluants des eaux usées [23].

A.I.1. Charbon actif

Le charbon actif est le plus ancien adsorbant fabriqué industriellement, il peut être obtenu à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique [24]. Ces matières premières peuvent être le bois, la tourbe ou les coques. Le principe est de créer une structure rigide et poreuse.

Les charbons actifs présentent de très grandes surfaces spécifiques allant de 500 à plus de 1500 m²/g et des volumes de pores (porosité totale) variant entre 0.25 et 1.5 cm³/g.

Les adsorbants présentent une texture poreuse extrêmement variée, cette texture poreuse varie avec la nature du matériau précurseur et dépend également du mode d'activation.

A l'heure actuelle la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche intensive dans la fabrication des charbons actifs à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux [25].

Parmi les matières de base utilisées aujourd'hui pour fabriquer le charbon actif, figurent les déchets végétaux, la lignite, la cellulose [26]. Le charbon actif fabriqué à partir de déchets végétaux est très intéressant du point de vue économique, comme l'ont montré différentes études [27, 28, 29].

Les matériaux les plus efficaces et commercialement viables sont les coques de noix, les noyaux de fruits, les coques d'amande [30, 31, 32], les noyaux d'olives, les noyaux de pêches [31], et les coques de pécan [32, 33].

Les sous-produits agricoles de grains haricots sont aussi des sources pour la production de charbon actif. Par exemple : l'épi de maïs [34], cosses de grain de soja [32] sont facilement accessibles dans beaucoup d'endroits.

Le charbon actif est de plus en plus utilisé pour de nombreux usages, par exemple pour la purification de l'eau, la décoloration des huiles, la décoloration du sucre, la récupération des solvants volatils et la purification des gaz [35] et aussi employé dans le cas d'intoxication

[36-37]. Le charbon actif possède des propriétés d'adsorber les matières organiques ou minérales dans l'eau.

A.I.2. Valorisation des déchets lignocellulosique

La composition chimique du bois est complexe. Une première distinction peut être faite entre les principaux composants macromoléculaires des parois cellulaires (cellulose, hémicelluloses et lignine) et ceux minoritaires à bas poids moléculaires tels que les substances minérales et extractibles. Les proportions et la composition chimique de la lignine et des polyoses diffèrent suivant les types de bois (dur ou mou) [38, 39].

La figure A.I.1 indique les différences de composition chimique entre les bois durs et les bois tendres [40].



Figure A.I. 1 : Comparaison des compositions chimiques des bois dur et tendre [40].

Dans les deux cas, le pourcentage massique de cellulose est du même ordre de grandeur, mais les bois tendres contiennent moins d'hémicelluloses et plus de lignines que les bois durs.

De ce fait l'holocellulose, partie polysaccharidique des cellules végétales constituée de la cellulose et des hémicelluloses, tient une part plus importante dans la composition des bois durs que dans celle des bois tendres.

A.I.3. La composition des déchets lignocellulosique «la sciure de bois»

A.I.3.1. Les substances non saccharidiques

A.I.3.1.1. Les extractibles simples

Par définition, les extractibles sont des composés solubles dans des solvants organiques (éther de pétrole, méthanol, acétone, dichlorométhane...) ou dans l'eau. Ce terme d'« extractibles » peut englober les constituants du bois autres que la cellulose, les hémicelluloses et les lignines. Ils comprennent un très large éventail de substances chimiques (plusieurs milliers de composés), la plupart ayant des masses moléculaires faibles.

Ces substances peuvent être lipophiles ou hydrophiles et sont considérées comme des composants non structuraux du bois qui représentent environ 2 à 8% de la matière sèche. Les extractibles peuvent être isolés de deux manières l'extraction au Soxhlet et l'extraction au Soxtec (immersion de l'échantillon dans un solvant en ébullition).

A.I.3.1.2. Les tannins

Souvent classés dans les extractibles, les tannins sont des oligomères de poids moléculaire variant de 1000 à 4000 selon la source végétale. A l'origine, ces composés colorés étaient utilisés dans l'industrie du tannage du cuir. Ils représentent environ 2 à 5 % de la masse du bois. Ils peuvent être divisés en deux grands groupes : les tannins hydrolysables et les tannins condensés [41].

Les tannins hydrolysables sont un mélange de composés phénoliques simples, comme l'acide ellagique, l'ester de glucides, les acides gallique et digallique (figure A.I.2)

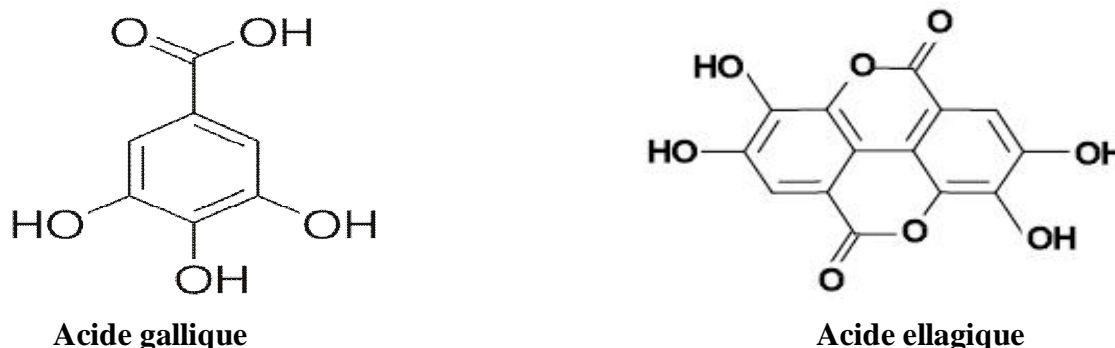


Figure A.I. 2 : Unités de base des tannins hydrolysables.

A.I.3.1.3. La lignine

La lignine est une macromolécule complexe composée d'unités de type phénylpropanoïde. Après les polysaccharides, la lignine est le polymère le plus abondant dans la nature [42]. Les trois unités primaires de la lignine sont l'alcool p-coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapique.

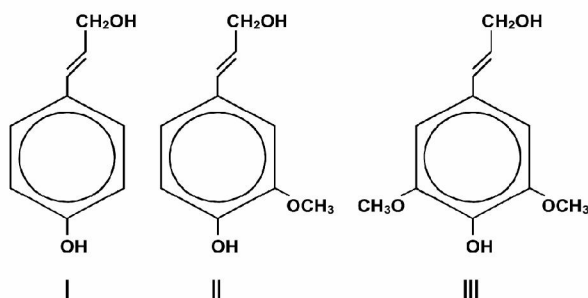


Figure A.I. 3 : Structure des précurseurs de la lignine. (I): Alcool p-coumarylique ;
(II): Alcool coniférylique ; (III): Alcool sinapylique [42].

La lignine résulte de la polymérisation de sous unités liées entre elles par trois liaisons majeures : les liaisons arylglycérol- β -aryléther qui peuvent représenter jusqu'à 50% des liaisons et en moindre proportions les liaisons carbone-carbone et les liaisons Phénylcoumaranes.

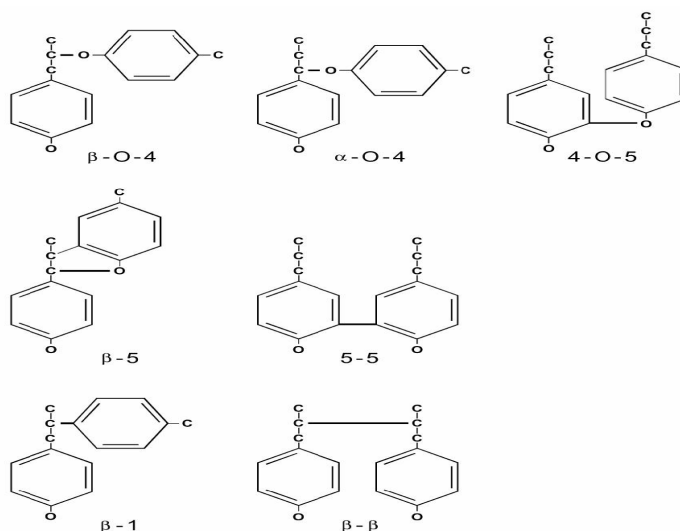


Figure A.I. 4 : Structure des liaisons principales dans la lignine [43].

La structure de la lignine n'est pas encore totalement résolue. Jusqu'à présent, la lignine est considérée uniquement comme une macromolécule tridimensionnelle (figure A.I.5).

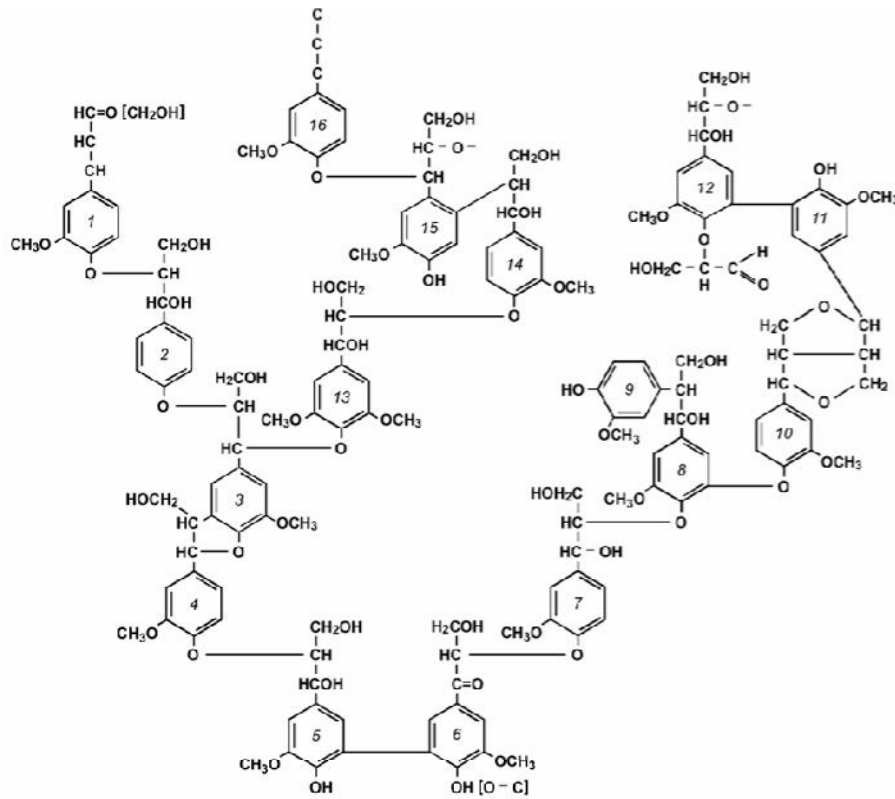


Figure A.I. 5 : Structure moléculaire de la lignine [44].

A.I.3.2. Les substances saccharidiques

A.I.3.2.1. L'hémicellulose

Contrairement à la cellulose, les hémicelluloses sont des hétéropolysaccharides constituées de divers monosaccharides incluant principalement des hexoses tels que le glucose, le mannose et le galactose ainsi que des pentoses [45]. Elles représentent en moyenne de 15 à 30% de la masse sèche du bois. Les hémicelluloses sont extraites du bois par action de solutions alcalines de concentrations croissantes permettant, après précipitation et purification, de séparer les différents types d'hémicelluloses [40].

Les molécules d'hémicelluloses sont plus ou moins ramifiées et présentent un degré de polymérisation plus faible que celui de la cellulose.

La figure A.I.6 montre les unités monosaccharidiques les plus représentées dans les différentes familles d'hémicelluloses.

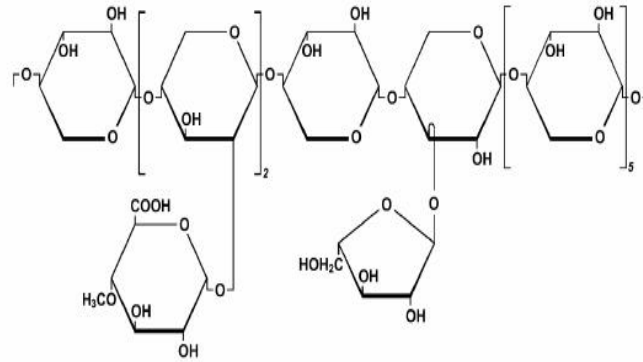


Figure A.I. 6 : Exemple d'une unité d'hémicellulose [42].

A.I.3.2.2. La cellulose

La cellulose est le constituant le plus abondant des parois des cellules du bois. En effet, ce polymère de glucose constitue la structure principale de nombreux végétaux. La teneur varie selon l'espèce végétale, d'environ 40% dans le bois à 95-99% dans les fibres de coton.

A.I.3.2.2.1. Généralités et structure :

La cellulose est une macromolécule à très longue chaîne stéréorégulière et appartient à la famille des β -D-glucanes. Elle est constituée exclusivement d'unités β -D-glucose reliées entre elles par des liaisons de type β (1 \rightarrow 4). L'unité répétitive, composée de l'association de deux glucoses, est appelée cellobiose (figure A.I.7).

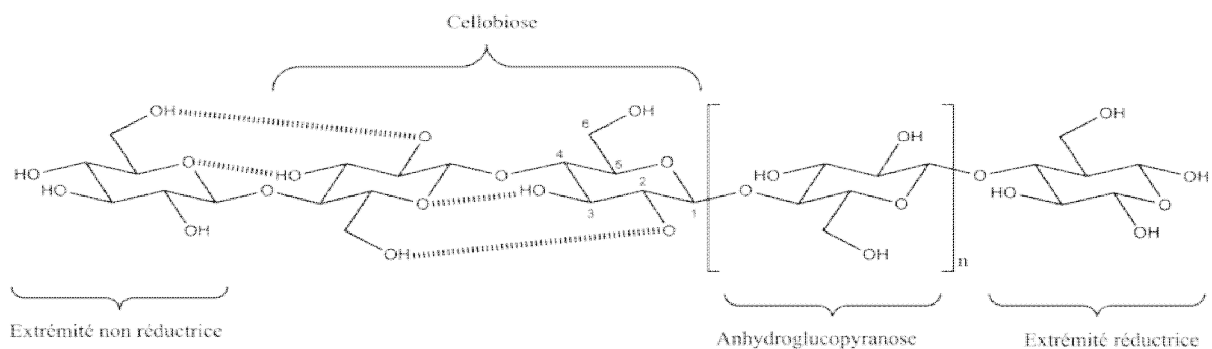


Figure A.I. 7 : Représentation de la chaîne de cellulose.

Des investigations plus récentes ont montré que les maillons de D-glucopyranose avaient une conformation chaise 4C_1 [46].

Les deux extrémités des chaînes de cellulose ne sont pas équivalentes chimiquement. Une extrémité est constituée d'un D-glucopyranose dont le carbone anomère est engagé dans une liaison glycosidique et qui possède une fonction alcool secondaire libre sur le C₄. L'autre extrémité est une unité D-glucopyranose dont le carbone anomère est libre : on a donc à ce niveau une fonction hémiacétal cyclique qui est en équilibre avec une forme aldéhydique minoritaire. Cette extrémité est appelée réductrice car elle a la capacité de réduire des ions Cu²⁺ dans une solution de Fehlings en ions Cu⁺. Cela confère à la cellulose native une certaine polarité chimique.

Chaque unité anhydroglucose porte trois groupements hydroxyles libres : deux fonctions alcool secondaire sur les carbones 2 et 3 et un alcool primaire sur le carbone 6 (figure A.I.8). Les substituant sur le cycle ainsi que les liaisons glycosidiques sont dans les positions équatoriales et les atomes d'hydrogènes en positions axiales.

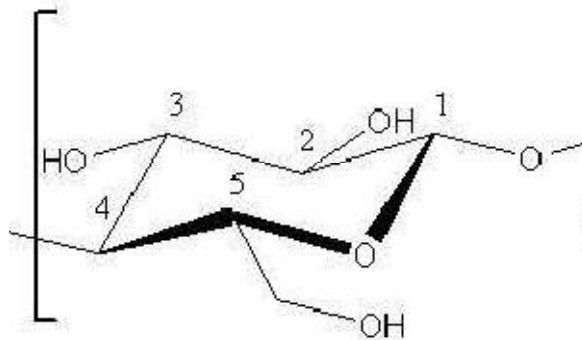


Figure A.I. 8 : Motif de répétition : le glucose (les atomes de carbone du cycle pyranose sont numérotés de 1 à 6).

Comme nous l'avons vu précédemment, la présence de nombreux groupes hydroxyles le long de la chaîne est à l'origine d'un réseau de liaisons hydrogène intra et intermoléculaires. De plus, un réseau de liaisons van der Waals est établi entre les feuillets de chaînes [47]. Ces deux réseaux de liaisons permettent l'établissement d'édifices cristallins ordonnés. Les liaisons hydrogène intramoléculaires se font principalement entre l'hydrogène porté par le groupement OH du carbone C₃ d'un cycle et l'oxygène du cycle adjacent (O-5) (voir figure A.I.9). Il peut également y avoir une interaction entre l'hydrogène porté par le groupement OH primaire du carbone C₆ et l'oxygène de l'hydroxyle du carbone 2 du cycle adjacent. Les liaisons intermoléculaires se font entre l'hydrogène de l'hydroxyle primaire HO-6 et l'oxygène en position O-3 d'un cycle d'une unité voisine.

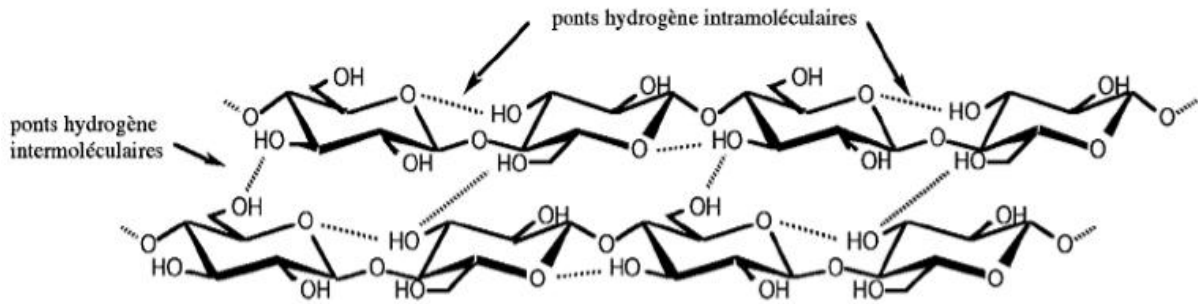


Figure A.I. 9 : Ponts hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires entre deux Macromolécules adjacentes de cellulose.

Ces liaisons hydrogènes ont plusieurs conséquences, elles confèrent aux fibres de cellulose une très grande résistance mécanique. Puis, la cellulose est très difficilement soluble car il est peu aisé de rompre toutes ces interactions.

Toutes ces contraintes font de la cellulose une macromolécule fibrillaire et partiellement cristalline (figure A.I.10). Les microfibrilles de cellulose sont constituées de zones cristallines parfaitement ordonnées et de zones amorphes, au contraire, totalement désordonnées.

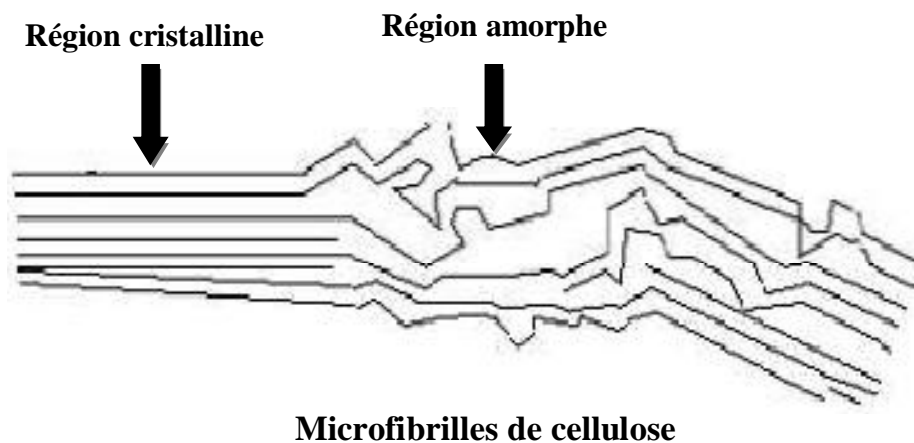


Figure A.I. 10 : Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose.

A.I.3.2.2.2. Les différentes morphologies de la cellulose :

La cellulose présente un polymorphisme important. En effet, on dénombre sept morphologies pour la cellulose (Ia, Ib, II, IIII, IIII, IVI, IVII), dont les existences ont été démontrées par des études RMN, infra rouge et de diffraction X.

Les différentes voies de conversions entre ces morphologies sont représentées sur la figure A.I.11 [48].

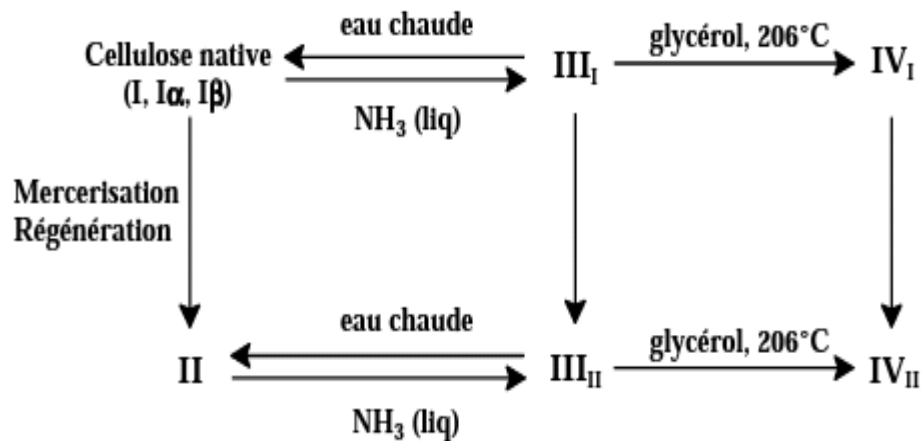


Figure A.I. 11 : Interconversions entre les différentes formes de cellulose. [48].

Les deux morphologies les plus couramment rencontrées sont la cellulose I et la cellulose II.

La cellulose native se trouve sous la forme I, c'est à dire sous la forme du mélange des celluloses I α et I β .

La cellulose II est obtenue de manière irréversible à partir de la cellulose native par deux procédés distincts :

- La mercerisation [49] (Mercer, 1844) est un procédé qui a lieu lors de l'immersion de la cellulose native dans une solution aqueuse concentrée de soude à 18%.
- La régénération consiste en la destruction de la viscosse (cellulose greffée par du sulfure de carbone).

La cellulose I α est majoritaire dans la cellulose produite par les bactéries et les algues alors que la cellulose I β est plus commune dans la cellulose produite par les végétaux.

Les formes III_I et III_{II}, quant à elles, sont obtenues réversiblement à partir de la cellulose

I et II respectivement, par traitement à l'ammoniac et évaporation ultérieure de l'excès d'ammoniac. Ces deux nouvelles morphologies conduisent à la formation des celluloses IV_I et IV_{II} par chauffage à 206°C dans le glycérol.

A.I.3.2.3 Méthodes d'obtention de la cellulose

Plusieurs méthodes d'obtention de la cellulose à partir de la biomasse ont été décrites. Toutes ces méthodes consistent en l'appauvrissement progressif des parois cellulaires des végétaux. Les traitements appliqués aux échantillons végétaux peuvent être chimiques ou physico-chimiques. Par exemple traitement chimique :

Les traitements chimiques vont permettre, par action conjuguée de solvants adaptés, d'éliminer tous les constituants du bois autres que la cellulose. Ces extractions vont d'abord agir sur les composés extracellulaires puis sur les constituants de la paroi cellulaire. Un exemple de schéma de fractionnement est représenté sur la figure A.I.12 [50]. Le résidu végétal brut est tout d'abord débarrassé des graisses, des résines et autres extractibles constituants la partie extracellulaire de la biomasse. L'étape suivante consiste en l'obtention d'holocellulose par extraction ou destruction des premiers composés de la paroi cellulaire des végétaux : les lignines. Cette étape peut être réalisée par action d'acide chlorhydrique dans le dioxane dans le cas d'une extraction ou de chlorite de sodium / acide acétique glacial ou d'eau oxygénée à pH basique (pH = 11,5) dans le cas d'une destruction des lignines [51].

La cellulose est ensuite obtenue à partir de l'holocellulose par extraction des hémicelluloses, le plus souvent par extractions successives des hémicelluloses de bas, moyen et haut poids moléculaire, par action de solutions basiques de concentrations croissantes : tout d'abord KOH à 0,1%, puis NaOH à 1% et NaOH à 18%.

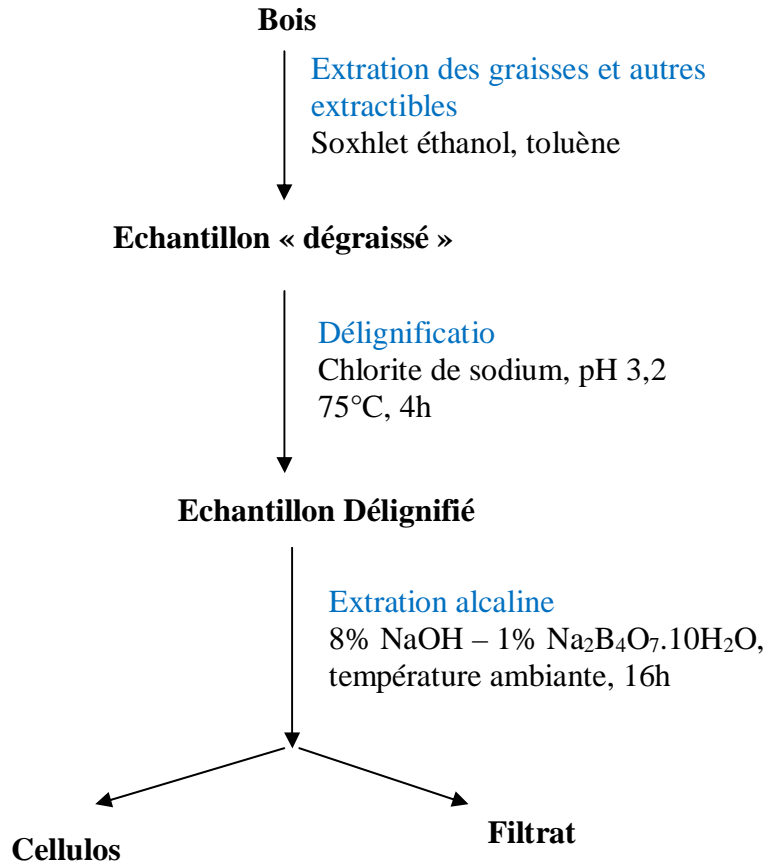


Figure A.I. 12 : Protocole d’obtention de cellulose par traitements chimiques par Sun et coll [50].

A.I.3.2.4. Modifications chimiques de la cellulose

Les modifications de cellulose les plus fréquemment rencontrées sont l’estérification et l’éthérification des groupements hydroxyyles de la cellulose.

De nombreux dérivés cellulosiques hydrosolubles ou solubles dans des solvants organiques sont préparés par ces méthodes chimiques de modification. Il existe cependant d’autres types de transformation, tels que la déoxyhalogénéation et l’oxydation. Les différents types de modification de la cellulose sont répertoriés sur la figure A.I.13 [52]. Il est possible d’effectuer sur la cellulose toutes les modifications applicables aux alcools primaires (C-6) et secondaires (C-2, C-3), aux liaisons cétales (C-2–C-3), aux liaisons éthers (liaisons β(1-4)) et, à un moindre niveau, aux fonctions aldéhydes (extrémité réductrice du polymère).

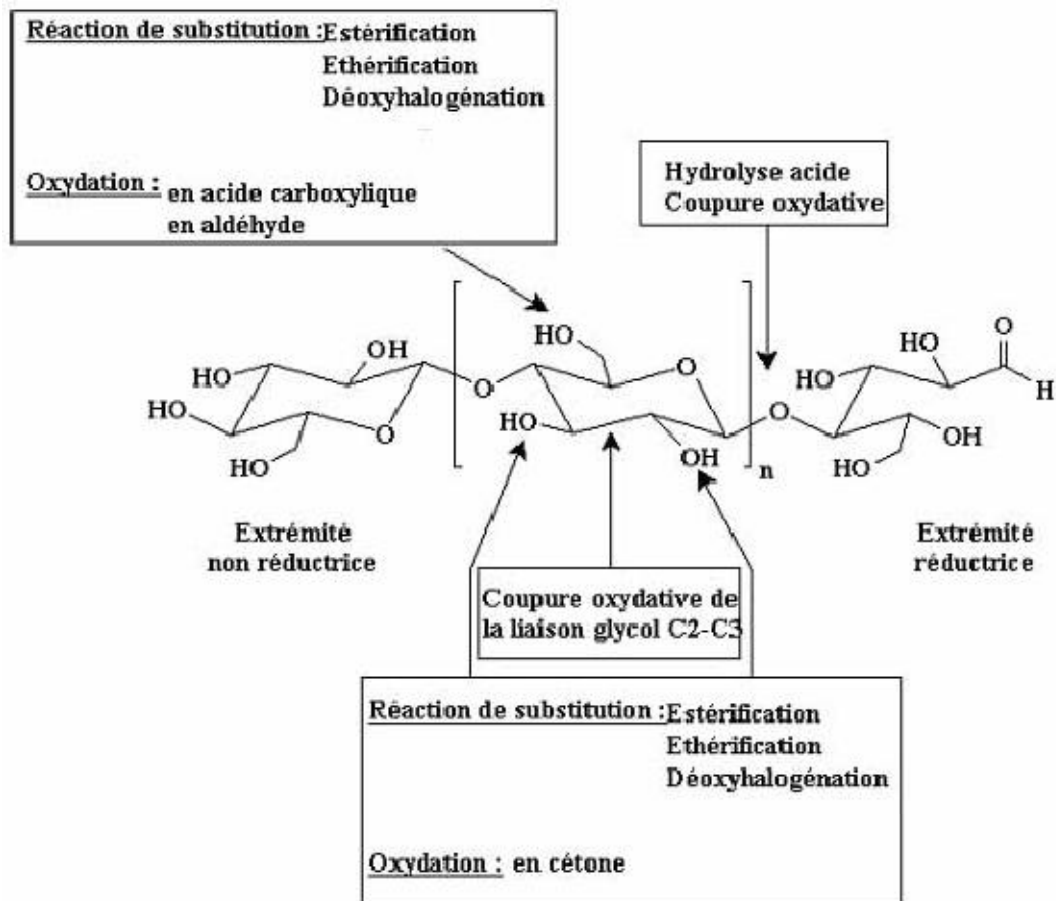


Figure A.I. 13 : Les modifications chimiques les plus rencontrées en relation avec la structure du polymère [52].

Ces différentes réactions peuvent être classées en deux catégories, selon les modifications apportées au polymère :

- modifications du squelette lui-même (oxydation de la liaison glycol, oxydation de la fonction alcool primaire).
- modifications des groupements hydroxyles.

Cependant, dans presque tous les cas de transformations, la cellulose doit subir un traitement préalable en raison du nombre important de liaisons hydrogène.

CHAPITRE A-II : PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'ADSORBANT

A.II.1. Synthèse de matériau lignocellulosique chimiquement modifiée (SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl)

Introduction

Cette étude est consacrée à l'évaluation de l'efficacité de matériau synthétisé dans l'élimination des colorants à la fois anionique et cationique à partir de solutions aqueuses. La présence des groupements fonctionnels sur la surface du matériau traité et modifier chimiquement (SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl) a permis le rehaussement de la polarité de sa surface et une consolidation de la densité de sites de sorption, conduisant à une bonne efficacité d'adsorption de colorants anionique et cationiques.

La synthèse de l'adsorbant (SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl) se divise en trois parties:

A.II.1.1. Préparation de la sciure de bois sodée (SB-ONa)

La sciure de bois (SB-OH) utilisée dans ce travail a été gracieusement fournie par une menuiserie locale. Le matériau tel que reçu est directement passé sur un tamis de 250 µm de diamètre.

Dans un Erlenmeyer contenant 800 ml d'une solution de soude à 20% en poids on ajoute 50 g de **SB-OH**. Le mélange réactionnel est ensuite agité pendant 4 heures puis la suspension est filtrée. Le solide obtenu est abondamment lavé à l'eau distillée jusqu'à neutralité puis à l'acétone. Le matériau **SB-ONa** ainsi obtenu est séché à l'air libre puis passé à travers un tamis de 250 µm de diamètre. On obtient 29 g de produit sous forme de solide jaunâtre.

Cette perte énorme en poids nous renseigne sur les proportions des constituants chimiques du matériau brut **SB-OH**. La composition chimique du bois diffère selon sa nature.

Les principaux composants macromoléculaires des parois cellulaires sont la cellulose (44-48%), les hémicelluloses (20-30%) et la lignine (20-27%), et ceux minoritaires à bas poids moléculaires tels que les substances minérales et extractibles.

Le traitement par la soude permet d'une part d'éliminer complètement les substances minérales et extractibles et d'autre part de solubiliser les hémicelluloses et les pectines [53-54] et la lignine. Ces fractions étant éliminées, il ne reste que la cellulose ayant subi la mercérisation parce que la cellulose est insoluble dans la plupart des solvants [55].

De ce fait, on peut résumer notre traitement de SB-OH à la soude selon le schéma réactionnel suivant:

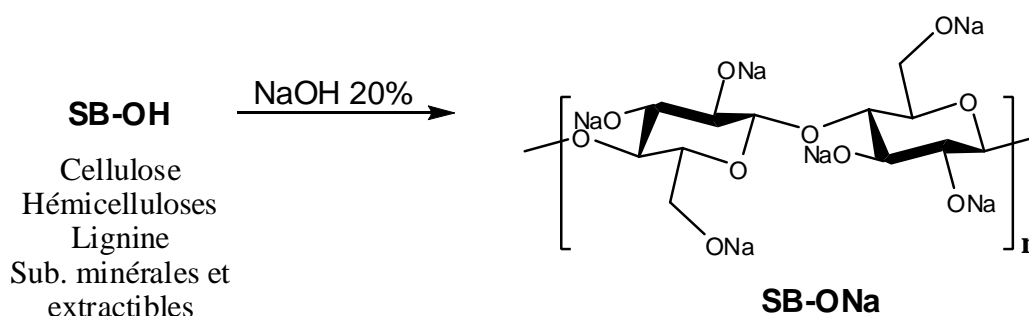


Figure A.II. 1 : Traitement alcalin de la sciure de bois.

A.II.1.2. Greffage de para toluène sulfonyle chlorure, 4 sur la sciure de bois sodé

A une solution contenant 54 g de chlorure de *para*-toluène sulfonyle dans 250 ml de pyridine, on introduit par petites portions 14,35g de SBONa à température ambiante. Le mélange réactionnel est ensuite agité à reflux pendant 4 jours. Après refroidissement, le précipité est filtré puis abondamment lavé avec de l'eau distillée pour éliminer de sel formé (NaCl) jusqu'à test négatif de AgNO_3 puis enfin lavé avec de l'acétone. Le solide ainsi obtenu est séché dans l'étuve à une température de 80°C. On obtient 22 g de produit sous forme de solide marron foncé.

A.II.1.3. Synthèse du matériaux (SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl)

Dans un Erlenmeyer contenant une solution de 18.2g de chlorure acétylcholine dans 100ml d'éthanol, on ajoute 1.9 g d'acide *para*-toluène sulfonique et on porte le mélange réactionnel à reflux sous agitation pendant une nuit. Après refroidissement on ajoute au milieu réactionnel 10.28g de support préparé dans la deuxième étape puis le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 5 jours.

Après refroidissement, la suspension est filtrée puis le solide obtenu est abondamment lavé avec de l'eau distillée puis avec l'acétone. Le matériau (SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl) ainsi obtenu est séché à l'air libre. Le schéma réactionnel de la Synthèse du matériaux (SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl) est représenté dans la figure A.II.2.

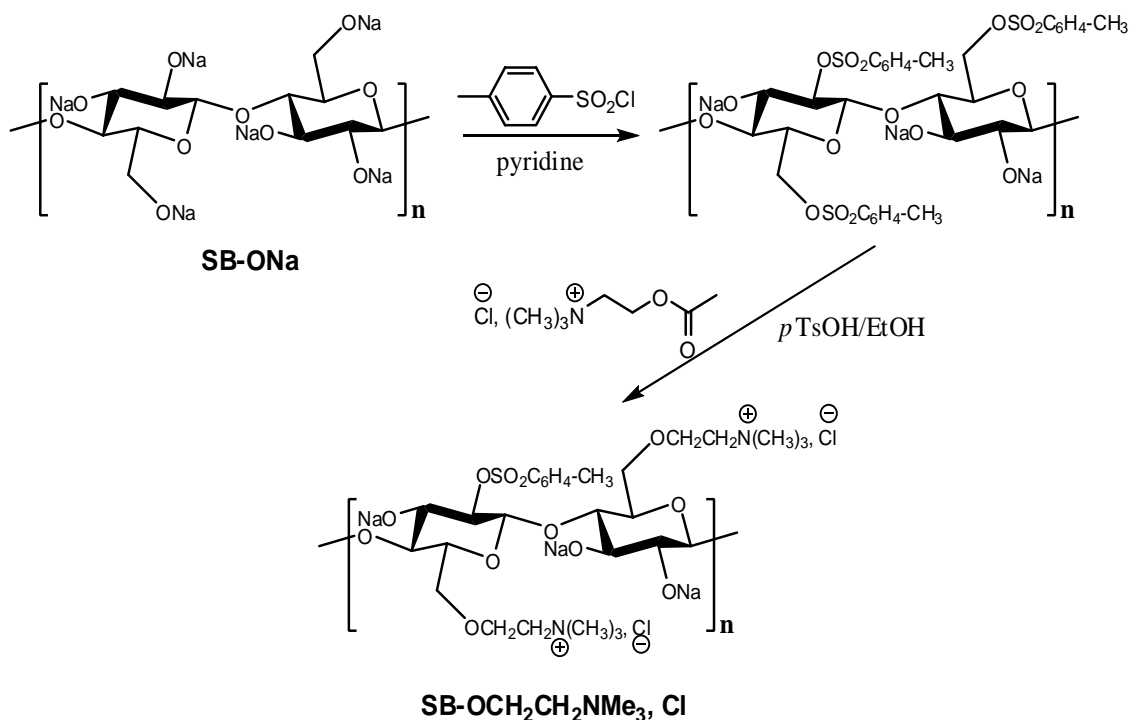


Figure A.II. 2 : Schéma réactionnel de la Synthèse du matériau
 (SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl).

A.II.2. Caractérisations physiques et chimiques de l'adsorbant

A.II.2.1. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes la plus simple et la plus rapide pour obtenir des informations sur la structure moléculaire à travers les fréquences des modes normaux de vibration des molécules.

C'est une technique simple non destructive qui permet de mettre en évidence certaines fonctions comme les acides carboxyliques, les chaînes aliphatiques, les aromatiques.

L'analyse spectroscopique Infrarouge (FTIR) a été réalisée avec un appareil Perkin Elmer, sur des échantillons conditionnés en pastille KBr dans l'intervalle de nombre d'onde 400 à 4000 cm^{-1} .

A.II.2.1.1. Le spectre IRTF des matériaux SB-OH brut et SB-ONa

La figure A.II.3 représente le spectre IRTF de la sciure de bois brute avant et après traitement avec la soude.

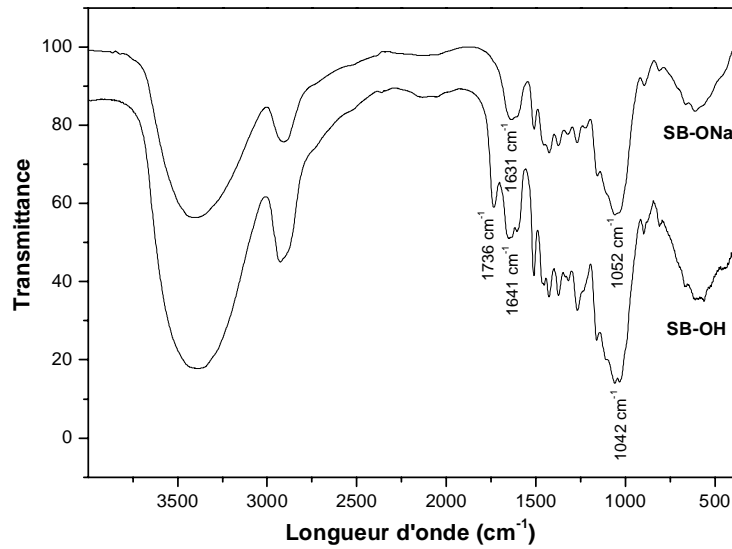


Figure A.II. 3 : Spectre IRTF de SB-OH brut et SB-ONa.

Bien que le spectre de **SB-OH** soit complexe, quelques signaux caractéristiques se dégagent néanmoins. Ainsi, la bande la plus large du spectre centrée à 3286 cm^{-1} est attribuée à l'élongation des liaisons O-H. Les fonctions hydroxyles sont très nombreuses au sein des structures des polysaccharides et des composés phénoliques qui composent le déchet lignocellulosique. Les signaux aux alentours de 2900 cm^{-1} sont dus à la vibration d'élongation des liaisons C-H aliphatiques. Les vibrations de déformation de ces liaisons sont observées à 1364 et 1444 cm^{-1} . La bande située à 1736 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation des liaisons C=O non conjuguées. Ces vibrations sont principalement dues aux fonctions ester et acide carboxylique présentes dans la lignine, les pectines et les hémicelluloses. Les fonctions carbonyle de ces groupements sont, avec les vibrations d'élongation des C=O conjuguées des composés aromatiques, en partie responsable de la bande centrée à 1610 cm^{-1} . Les bandes à 1270 et 1214 cm^{-1} sont attribuées à la vibration d'élongation des liaisons C-O des composés aromatiques et des fonctions acétyle et acide carboxylique contenus dans les hémicelluloses et les pectines. Les bandes situées à 1168 , 1102 et 1042 cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation des liaisons C-O-C de l'ensemble des polymères qui constituent la sciure de bois.

L'examen du spectre de **SB-ONa** révèle la disparition de la bande d'absorption à 1736 cm^{-1} présente dans le spectre de **SB-OH**. Cette bande est caractéristique de l'absorption des groupements carbonyles des fonctions acide carboxylique et esters présents dans la lignine. L'allure du spectre de **SB-ONa** est tout à fait similaire à celui de la cellulose.

A.II.2.1.2. Le spectre IRTF des matériaux **SB-ONa** et **(SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl)**

La figure A.II.4 montre l'évolution du spectre infrarouge du matériau **SB-ONa** lorsqu'il est fonctionnalisé par la choline pour former **SB-OCH₂CH₂NMe₃,Cl**. L'examen du spectre de ce dernier fait apparaître une bande d'absorption située à 1508 cm^{-1} attribuée à la déformation des groupements N^+CH_3) et un épaulement autour de 1490 cm^{-1} dû à l'élongation de la liaison C-N dans les groupements $\text{CH}_2\text{-N}^+\text{Me}_3$. Ces observations permettent en effet de confirmer la fonctionnalisation du déchet lignocellulosique avec les groupements choline.

La composition chimique de la sciure de bois après traitement par la soude a été déterminée en réalisant une analyse élémentaire précise. Selon cette analyse, les atomes de carbone, d'oxygène et d'hydrogène constituent respectivement 44.05, 38.68 et 6.89 % de la masse de **SB-ONa**. L'analyse en azote et en soufre indique par ailleurs l'absence de ces éléments dans le matériau, confirmant ainsi la nature strictement lignocellulosique du matériau, exempt de toute trace de protéines.

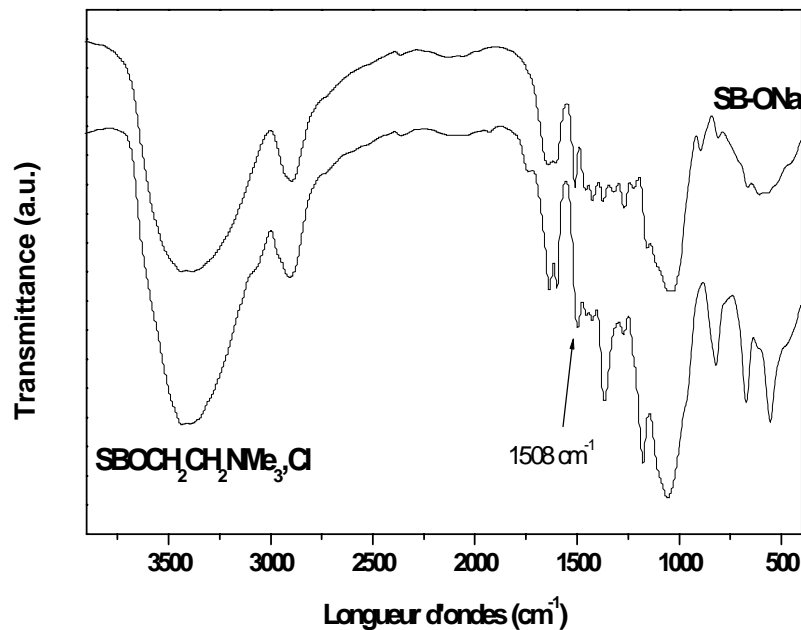


Figure A.II. 4 : Spectre IRTF de **SB-ONa** et **(SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl)**.

Le résultat obtenu par spectroscopie infrarouge lors de la fonctionnalisation est corroboré par les résultats d'analyse élémentaire qui ont permis de mettre en évidence l'apparition d'azote dans le matériau **SB-OCH₂CH₂NMe₃Cl** suite à la réaction de greffage des groupements choline. En effet, l'azote représente 1,12 % de la masse du déchet lignocellulosique après fonctionnalisation avec la choline, alors qu'il était en dessous du seuil de détection pour **SB-ONa**.

A.II.2.2. Spectroscopie RMN ¹³C

La Résonance Magnétique Nucléaire du carbone s'avère être une méthode d'analyse très intéressante car elle permet d'obtenir des résultats précis sur les différents types de carbones présent dans un substrat. En effet le spectre de carbone donne des indications sur les proportions de carbone aromatiques, aliphatiques.

Ce type de spectroscopie représente l'approche expérimentale la plus puissante pour collecter directement des informations sur les structures et les conformations des squelettes carbonés des substances organiques. La RMN possède la particularité de sonder l'environnement local d'un noyau choisi à travers la caractérisation des interactions influençant la relaxation. Grâce aux mouvements browniens des molécules, les interactions dans les liquides se réduisent principalement au couplage scalaire de sorte qu'un spectre RMN liquide est généralement composé de pics extrêmement fins et, par conséquent il est possible de distinguer les différents groupes d'atomes au sein de la molécule. Cependant, la RMN des solides n'en est pas encore à ce niveau de haute résolution. En effet, la rigidité du réseau cristallin accentue fortement l'influence sur la relaxation d'interactions d'origines diverses. Ainsi le caractère anisotrope des interactions génère des élargissements de raies de résonance.

La technique la plus souvent utilisée pour éliminer, ou tout au moins réduire ces élargissements consiste à mettre l'échantillon en rotation à l'angle magique (angle de 54,7° par rapport au champ magnétique statique). Dans le cas du ¹³C (spin 1/2), les contributions des couplages scalaires et dipolaires sont noyées dans l'élargissement dû à l'anisotropie de déplacement chimique. L'observation des atomes de carbone est rendue possible grâce à la technique de polarisation croisée (CPMAS) qui consiste à transférer l'aimantation d'un noyau abondant tel que ¹H vers le noyau peu abondant tel que ¹³C

Les analyses de RMN ¹³C ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Digital Avance 300 avec une sonde solide CP/MAS dans des godets en ZrO₂ de diamètre 7 mm.

La rotation de l'échantillon (200 mg environ) était de 4300 Hz, avec un temps de contact de 1ms, le nombre de scans était de 18000 sur une nuit .L'analyse a été effectuée à température ambiante.

Les spectres de RMN ^{13}C du déchet lignocellulosique traité par la soude et son homologue fonctionnalisé par les groupements choline (Figure A.II.5) sont d'une résolution excellente et leur analyse a permis d'identifier facilement les différents types de carbones et de confirmer ainsi les résultats de la spectroscopie IRTF. Le spectre de **SB-ONa** fait apparaître des signaux s'étalant dans la région 106-60 ppm correspondant aux atomes de carbones du matériau lignocellulosique traité par la soude alors que dans celui du matériau fonctionnalisé **SB-OCH₂CH₂NMe₃Cl**, on constate en plus de ces signaux, l'émergence de deux autres signaux supplémentaires centrés à 55.62 et 45.3 ppm correspondant respectivement aux atomes de carbones sp^3 du groupements éthylène ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3$) et méthyle ($-\text{N}(\text{CH}_3)_3$) présents dans l'espaceur choline. Il est à noter cependant que le spectre du matériau fonctionnalisé comporte également d'autres signaux attribuables aux atomes de carbones des groupements *para*-toluènesulfonate resté ancré dans la matrice lignocellulosique et n'ayant pas subi le déplacement par les groupements choline lors de la réaction de fonctionnalisation. Ces pics apparaissent à 146.5, 130 et 22.51 ppm et correspondent aux atomes de carbones du motif toluène.

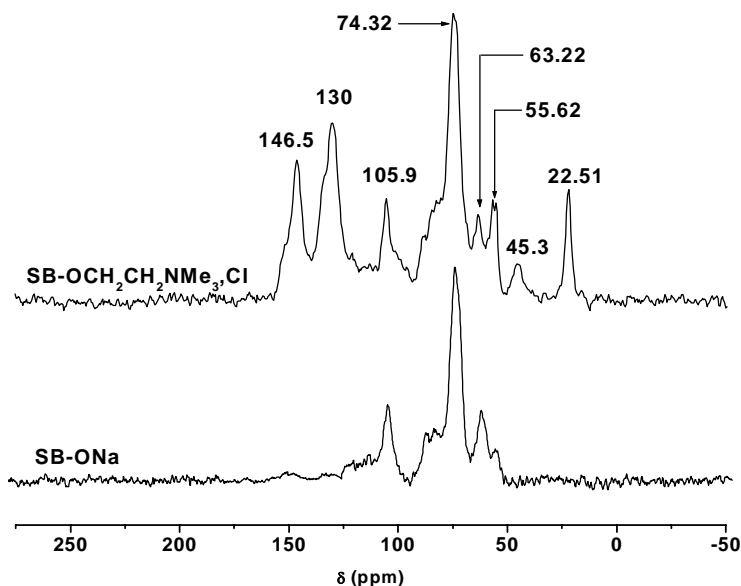


Figure A.II. 5 : Spectre RMN ^{13}C de SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃Cl.

A.II.2.3. Caractérisation par diffraction aux rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X (DRX) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière [56-57].

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence ; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh.

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Å), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X.

Ce phénomène a été découvert par Max Von Laue (prix Nobel en 1914), et longuement étudié par Sir William Henry Bragg et son fils Sir William Laurence Bragg (prix Nobel commun en 1915).

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg : $2d \sin\theta = n\lambda$.

Avec d = distance interréticulaire hkl , c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques ; θ = angle d'incidence des Rayons X ; n = ordre de réflexion (nombre entier) ; λ = longueur d'onde des rayons X.

Dans notre travail, l'analyse a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique philips X'pert MPD, travaillant avec la radiation monochromatique $K\alpha_1$ du cuivre (1,5418 Å) à 40KV et 30mA, et comprenant un monochromateur arrière permettant d'éliminer la fluorescence du fer. Les fenêtres avant et arrière ont été fixées à 2mm, plus une fente supplémentaire à l'arrière de 0,2 mm. Les paramètres choisis sont une faible vitesse de rotation (0,01 °.s⁻¹) avec un pas de 0,02 ° et un temps assez long pour obtenir des raies bien définies. Le domaine observé de l'angle est compris entre 3.5 et 70 °.

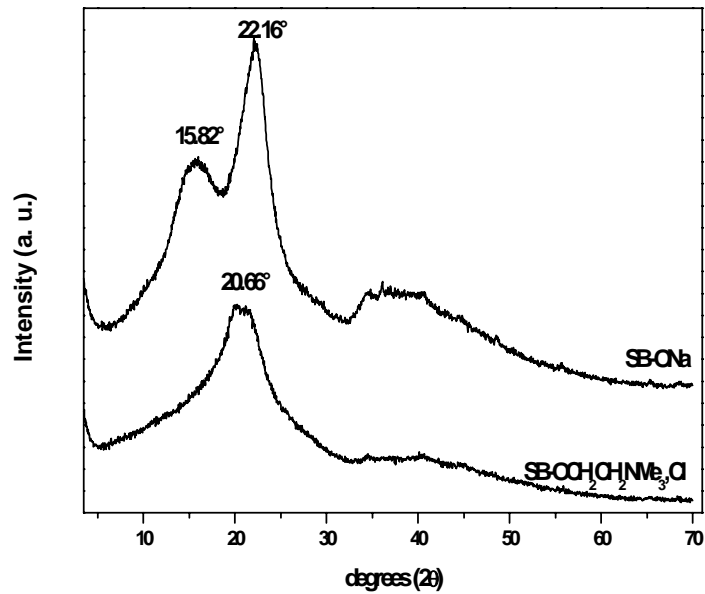


Figure A.II. 6 : Diffractogramme DRX de SB-ONa et (SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl).

Les structures de **SB-ONa** et **SB-OCH₂CH₂NMe₃,Cl** ont été analysées par diffraction aux rayons X et l'analyse des diffractogramme (Figure A.II.6) du déchet lignocellulosique avant et après l'incorporation des groupements choline démontre clairement la dé cristallisation de la cellulose après la modification chimique. Ainsi, sur le spectre de diffractométrie aux rayons X du matériau précurseur **SB-ONa** on observe deux pics situés à $2\theta = 15.82^\circ$ et 22.16° témoignant de la cristallinité de la cellulose. Néanmoins, à l'issue de son étherification avec les groupements choline, on constate le décalage du premier pic vers $2\theta = 20.66^\circ$ et la disparition du second centré à $2\theta = 15.82^\circ$.

CHAPITRE A-III : APPLICATION DU MATERIAU SYNTHETISE DANS L'ELIMINATION DES COLORANTS ANIONIQUE (CARMIN INDIGO) ET CATIONIQUE (BLEU DE METHYLENE).

Introduction

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo.

En 1856 William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, a découvert la première matière colorante synthétique. Il l'appela "mauve", c'est l'aniline qui est un colorant basique.

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [58,59].

Ces rejets, composés de surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et métaux traces, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles.

A.III.1. Les colorants synthétiques

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation auxochromes.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). 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 chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau A.III.1 [60] donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires.

La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [61].

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

Tableau A.III. 1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [62].

A.III.2. Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc...)

A.III.2.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore [60].

A.III.2.1.1. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [63,64]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [64].

Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [62].

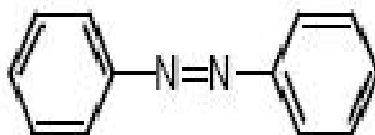


Figure A.III. 1 : Structure générale des colorants azoïque.

A.III.2.1.2. Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [65-67].

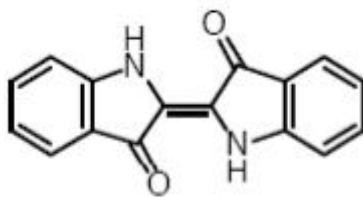


Figure A.III. 2 : Structure générale des colorants azoïque.

A.III.2.1.3. Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester.

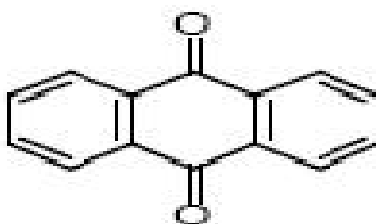


Figure A.III. 3 : Structure générale des colorants anthraquinoniques.

Il existe d'autre classification parmi eux : les colorants triphénylméthane, les colorants xanthènes, les colorants nitrés et nitrosés...etc.

A.III.2.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [68].

A.III.2.2.1. Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide.

L'affinité colorant fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [68].

A.III.2.2.2. Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [68].

A.III.3. Toxicité des colorants synthétiques

A.III.3.1. Toxicité des colorants azoïques

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [69].

Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [63,70-73].

L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme [74] et ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays.

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines [70]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique, des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène [70,74].

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl).

Selon l'EPA [74], l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

A.III.3.2. Toxicité des colorants Indigoïdes

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques, leur contact peut causer des irritations de peau et d'œil, Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive. La consommation de ses colorants peut être fatals, car ils sont cancérrogènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aiguée [75].

On a également établi que ces colorants mènent à des tumeurs à l'emplacement de leur application [76]. L'indigo carmine, en injection intraveineuse pour le diagnostique du système urinaire, peut causer des hypertensions graves, effets cardiovasculaires et respiratoires pour les patients [77–78]. Il peut également causer des irritations gastro-intestinales avec la nausée, vomissement et diarrhée [80,81]. Des essais de toxicité du colorant ont indiqué une toxicité à long terme chez les souris [82] et une toxicité à court terme chez le porc [83].

A.III.4. Les différentes méthodes de traitements des colorants

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

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 d'après Barclay et Buckley [84] et kurbus et al. [85] se divisent en trois types :

- **Traitement biologique**
 - Traitement aérobie;
 - Traitement anaérobie.

➤ **Traitement chimique**

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂);
- Méthode complexométrique.

➤ **Traitement physico-chimique**

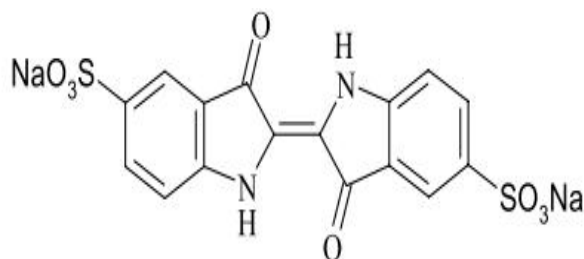
- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation);
- Adsorption (sur charbon actif);
- Osmose inverse;
- filtration sur membrane.

A.III.5. Choix des molécules étudiées

Les molécules choisies sont présentes dans de nombreuses eaux résiduaires issues d'industries diverses, leur toxicité même à faible concentration, et leur non biodégradabilité est un obstacle à leur utilisation ou au recyclage de l'eau. Le Carmin indigo et le Bleu de méthylène, qui correspondent à ces diverses caractéristiques.

A.III.5.1. Carmin Indigo

Le carmin indigo est un composé organique synthétique soluble dans l'eau extrait de l'indigotier, une plante des régions chaudes. Le Carmin indigo est utilisé dans l'industrie textile pour la teinture de vêtements (jeans) et d'autres denims bleus, dans les industries cosmétiques, en médecine comme une aide au diagnostic (dans la détection des néoplasies qui sont des cellules cancéreuses) [86]. Il a également été employé comme indicateur d'oxydoréduction en chimie analytique et en tant qu'une tache microscopique dans le domaine biologique [87]. Toutefois, le carmin indigo provoque une irritation du tube digestif conduisant à des nausées, des vomissements et la diarrhée [88]. Il peut également causer une irritation des voies respiratoires. Les symptômes peuvent inclure la toux et l'essoufflement [89]. Les effluents contenant le C.I sont générés à partir de l'industrie de textiles, impression et peinture, papier, produits cosmétiques, les industries plastiques, etc.

A.III.5.1.1. Propriétés physico-chimique**Figure A.III. 4** : Structure chimique de Carmin Indigo [90].

Formule brute: $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$

$\lambda = 610\text{nm}$

Nomenclature chimique : [3,3'-dioxo-1,3,1',3'-tetrahydro- [2,2']-bi-indolylidene-5,5'-disulfonic acid disodium].

Masse molaire : 466.35 g/mole.

Couleur : bleu foncé.

Odeur : inodore.

Etat physique : solide.

Aspect : poudre.

A.III.6. Matériels et méthodes**A.III.6.1. Etude d'élimination de Carmin Indigo****A.III.6.1.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage**

Les analyses des solutions de Carmin Indigo sont effectuées par spectrophotomètre UV-visible au moyen d'un spectrophotomètre UV visible HATCH DR/4000. La longueur d'onde utilisée pour le Carmin Indigo est de 610 nm, à cette valeur de $\lambda_{(\text{max})}$ nous avons établi la courbe d'étalonnage de Carmin Indigo dans un domaine de concentration compris entre 0 et 20 mg/l.

L'équation de la droite donnant la concentration de Carmin Indigo en fonction de l'absorbance A est: $C = 26.058A$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,999$ ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution inconnue du Carmin Indigo.

A.III.6.1.2. L'étude cinétique

Nous avons effectué une étude de la cinétique afin de déterminer le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre. A plusieurs aliquotes de 25 ml de solutions contenant une concentration initiale en colorant Carmin Indigo de 25 mg/l on ajoute une masse de 50 mg de **SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃Cl**. Les mélanges sont mis sous agitation magnétique pendant des durées variant de 10 à 240 minutes.

Les suspensions sont ensuite séparées par centrifugation. Le filtrat contenant les concentrations résiduelles en colorant Carmin Indigo est analysé à 610 nm par spectrophotomètre UV-visible.

A.III.6.1.3. Effet du pH

L'étude de l'influence du pH a été réalisée avec une concentration de 100 mg/l de colorant Carmin Indigo dans 25 ml de solution, et une quantité de 50 mg du matériau **SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃Cl** à différentes valeurs de pH : 2, 4, 6, 8 et 10, avec un temps d'équilibre de 160 minutes.

A.III.6.1.4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été établies en utilisant une quantité de 50 mg de **SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃Cl** dans 25 ml de solutions dont la concentration en colorant Carmin Indigo varie entre 50 et 1200 mg/l. pendant un temps de contact de 160 minutes à pH naturel.

A.III.6.1.5. L'étude de l'effet de la température

L'effet de la température sur l'élimination de colorant Carmin Indigo a été établi à trois températures différentes 25, 35 et 45 °C.

Des flacons contenant 50 mg de **SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃Cl** et 25 ml de solution de colorant Carmin Indigo à une concentration de 100 mg/l à pH naturel sont placés dans un bain-marie réglé successivement à 25, 35 et 45°C pendant 160 minutes d'agitation.

A.III.6.1.6. L'Influence de la force ionique sur le processus d'adsorption de Cl par

SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃Cl

Les eaux usées provient des industries de textiles contiennent habituellement des sels minéraux pour améliorer le processus de transfert de colorant dans les tissus [91].

L'utilisation de sels peut modifier les propriétés de la charge de surface d'adsorbant et l'adsorbant tels que sa solubilité, de la nature ionique, ce qui en fin de compte influe sur le processus d'adsorption, soit en augmentant ou en diminuant la capacité d'adsorption [92-93].

L'étude de l'influence de la concentration de NaCl variant de 0.1 à 0.4 a été réalisée avec une concentration de 50 mg/l de colorant Carmin Indigo dans 25 ml de solution, et une quantité de 50mg du matériau **SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl** avec un temps d'équilibre de 160 minutes.

A.III.6.1.7. Régénération et réutilisation du matériau

Le matériau **SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl** saturé en colorant Carmin Indigo a été obtenu en utilisant une suspension de 500 mg de matériau **SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl** dans 250 ml de solution à 100 mg/l de colorant Carmin Indigo avec un rapport solide/solution de 2 g/l.

Après 160 minutes de temps de contact, la suspension est centrifugée et la concentration en colorant déterminée par spectrophotomètre UV-visible.

Le matériau récupéré est séché dans l'étuve à une température de 80 °C puis remis en suspension dans 250 ml de solution d'hydroxyde de sodium (1M). La suspension est agitée pendant 60 min. Après filtration, le support solide est lavé avec de l'eau distillée. Puis séché à 80°C, le matériau est réutilisé pour la sorption de colorant Carmin Indigo. La même procédure est appliquée trois fois de suite.

A.III.7. Résultats et discussions

A.III.7.1. Résultats et discussion de Carmin Indigo

A.III.7.1.1. L'étude cinétique

Le processus d'adsorption est un transfert de masse de la phase liquide ou gaz vers un solide. D'une manière générale, ce transfert se fait en un temps court sauf dans certains cas probablement à cause de la taille des molécules du soluté.

Les quantités x/m de colorant adsorbées par gramme de matériau ont été déterminées par la différence entre les deux concentrations initiales et finales.

$$x / m \text{ (mg / g)} = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m}$$

Où

C_i et C_e (mg/l) sont respectivement les concentrations initiales et finales de colorant.

V (l) le volume de solution.

m (g) la masse de matériau **SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl**.

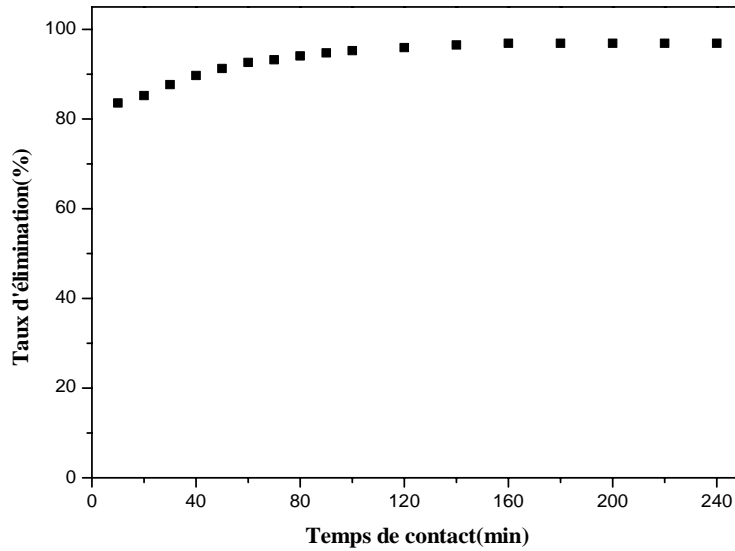


Figure A.III. 5 : Cinétique d'élimination du colorant Carmin Indigo par **SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl**.

Le suivi des taux d'élimination de colorant Carmin Indigo par **SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl** en fonction du temps d'agitation est tracé sur le graphe de la figure A.III.5.

D'après l'allure du graphe, on remarque que le phénomène d'adsorption est assez rapide puisque pas moins de 80% du colorant présent dans la solution est séquestré à la surface du support adsorbant au bout de 10 min.

Le processus d'élimination du carmin Indigo progresse de façon monotone avec le temps jusqu'à une quasi-totalité d'élimination. Ainsi, l'équilibre est atteint au bout de 160 minutes de temps de contact.

Les expériences de la cinétique d'adsorption ont montré qu'un temps de contact de 160 minutes est largement suffisant pour l'établissement de l'équilibre. Ce temps nous renseigne sur la prépondérance de sites favorables à l'adsorption du polluant et qui sont représentés par les groupements choline (amine quaternaires) greffés à la surface du matériau lignocellulosique.

Pour la suite de notre travail, nous avons mené nos expériences d'élimination de colorant Carmin Indigo en prenant soin de les soumettre à un temps de contact de 160 minutes.

A.III.7.1.1.1. La modélisation de la cinétique :

A.III.7.1.1.1.a- Modèles cinétiques du pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre est souvent formulé par l'équation de Lagergreen de la forme [94]:

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

Après intégration et l'application des conditions aux limites ($t=0, q_t=0$) et ($t=t, q=q_t$), l'équation devient :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}q_e - \frac{k_1}{2.303}t$$

q_t : quantité adsorbée (mg/g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant au temps t

q_e : quantité adsorbée (mg/g) du soluté a la saturation en monocouche.

t : temps de contact (min).

k_1 : Constante de la vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre (min^{-1}).

La variation de $\log (q_e - q_t)$ en fonction du temps (t) représenté sur la figure A.III.6 donne une droite linéaire de pente ($-k_1/2.303$) et d'ordonnée à l'origine $\log q_e$. Ces valeurs nous permettent de déduire les valeurs de la constante de vitesse k_1 et de la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e .

Ces paramètres cinétiques sont déterminés pour la sorption de Carmin Indigo sur **SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃Cl**.

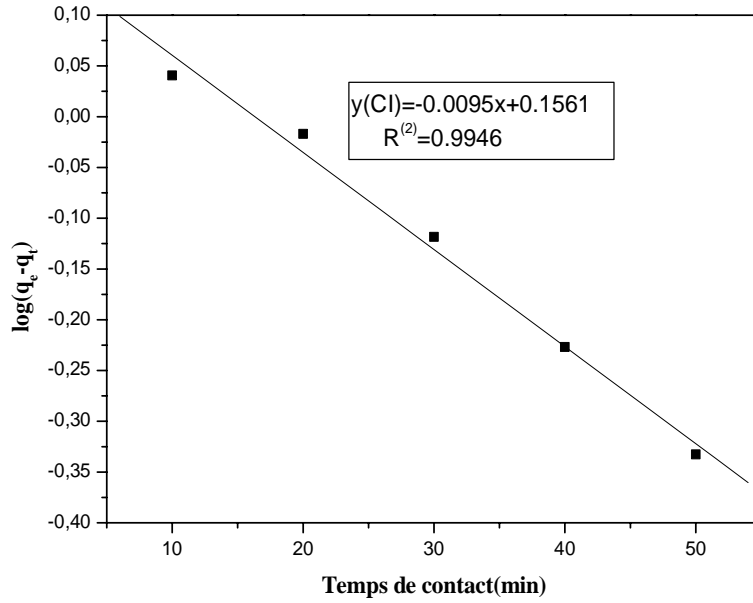


Figure A.III. 6 : Cinétique du pseudo-premier ordre d'élimination du colorant Carmin Indigo par SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl.

A.III.7.1.1.1.b -Modèles cinétiques du pseudo-second ordre

Le modèles cinétiques du pseudo-second ordre peut être exprime par une équation de la forme suivent [95]:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (1)$$

Après intégration suivie d'une linéarisation, l'équation (1) devient sous la forme suivante:

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

q_e et q_t : représentent les quantités adsorbées (mg/g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps t .

t : temps de contact (min)

k_2 : constante de vitesse d'adsorption du pseudo deuxième ordre (g/mg⁻¹min⁻¹)

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t , représenté sur la figure A.III.7 donne une droite linéaire de pente $1/q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/k_2 q_e^2$. La connaissance de ces valeurs permet de déduire les valeurs de la constante de vitesse k_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e .

Ces paramètres cinétiques sont déterminés pour la sorption de Carmin Indigo sur **SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl**.

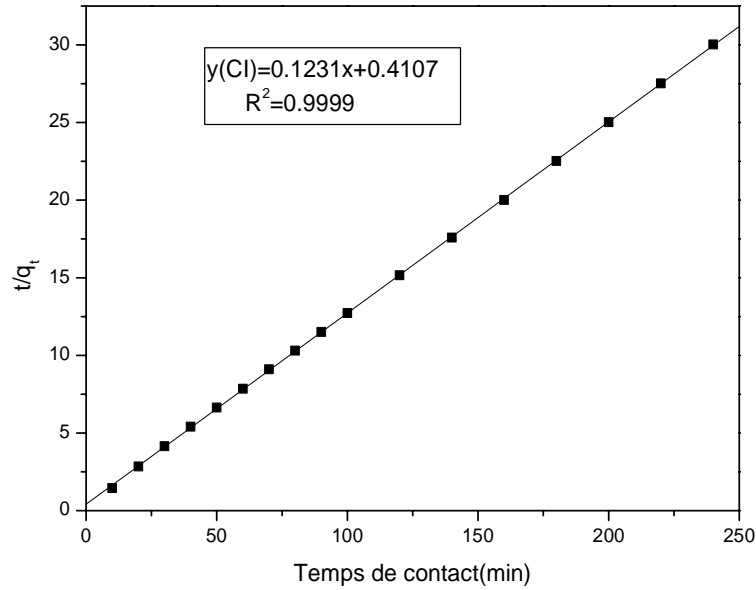


Figure A.III. 7 : Cinétique du pseudo-second ordre d'élimination du colorant Carmin Indigo par SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃.Cl.

Comme le montrent les figures A.III.6-7, la cinétique d'élimination de Carmin Indigo s'accorde avec les deux modèles, mais le modèle de McKay et Ho (pseudo-second ordre) reste mieux que le modèle de Lagergren (pseudo-premier ordre). La valeur du coefficient de corrélation R^2 pour le modèle de McKay et Ho est de l'ordre de l'unité.

D'après les calculs des paramètres cinétiques du premier et second ordre représentés dans le tableau A.III.2 on remarque que la constante de vitesse de pseudo-second ordre est supérieure à celle du premier ordre.

Cependant, la capacité d'adsorption à l'équilibre calculée $q_{e (cal)}$ est presque égale à la capacité d'adsorption à l'équilibre expérimentale avec un écart inférieur à 1%. En résumé, bien que les deux modèles cinétiques soient bien représentés par nos résultats expérimentaux, il y a toutefois lieu de spécifier que le modèle cinétique de second ordre demeure le modèle le mieux adapté pour décrire les résultats expérimentaux.

Matériau	Ci (mg/l)	qe exp (mg/g)	1 ^{ier} ordre			2 ^{eme} ordre		
			qe cal (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	qe cal (mg/g)	K ₂ g/(mg.min)	R ²
SBO-CH ₂ -CH ₂ - N(Me) ₃ , Cl	25	7.9934	1.4321	0.0207	0.9946	08.1300	0.0369	0.9999

Tableau A.III. 2 : Comparaison des valeurs expérimentales et calculées des paramètres cinétiques du premier et second ordre d'élimination de CI par SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl.

A.III.7.1.2. Effet du pH

Le tracé de taux d'élimination de Carmin Indigo par SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl en fonction du pH initial est représenté dans la figure A.III.8.

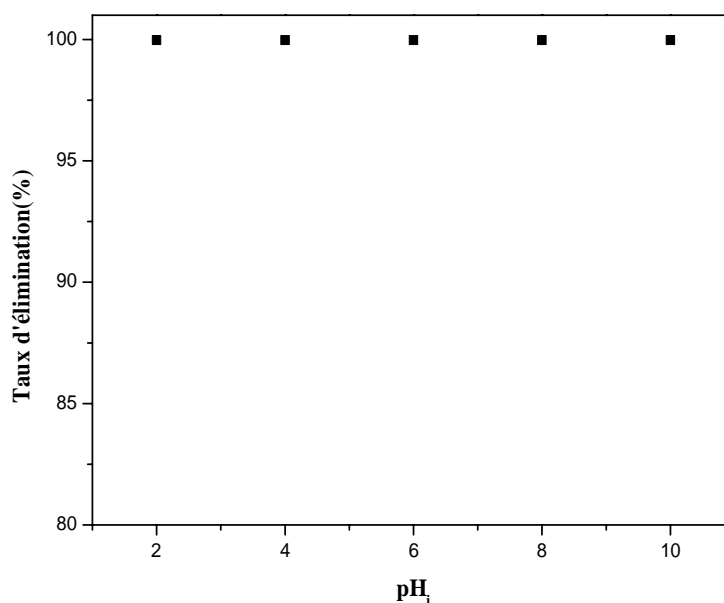


Figure A.III. 8 : Effet du pH initial sur l'élimination de Carmin Indigo par SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl.

La figure A.III.8 représente le taux d'élimination du Carmin Indigo en fonction du pH et montre que ce taux reste constant dans le domaine du pH étudié. Ce résultat suggère que le mécanisme d'élimination est un processus d'échange ionique.

A.III.7.1.3. Les isothermes d'adsorption

L'adsorption est régie par une équation mathématique mettant en relation la quantité adsorbée et la concentration à l'équilibre du soluté. Ainsi, la quantité adsorbée (par unité de masse) tracée en fonction de la concentration à l'équilibre du soluté et à température constante représente l'isotherme d'adsorption.

La figure A.III.9 représente la variation des quantités de Carmin Indigo adsorbées par gramme de SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃Cl (x/m) en fonction de concentration à l'équilibre (C_e).

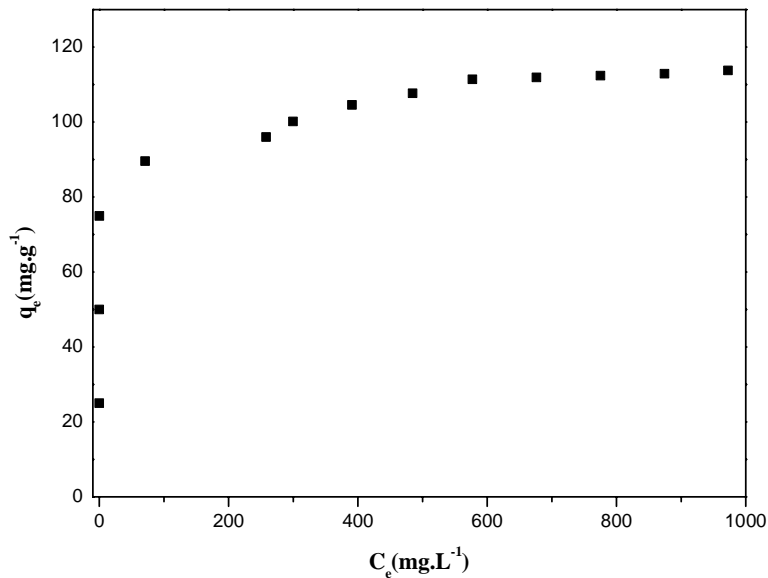


Figure A.III. 9 : l'isotherme d'adsorption de Carmin Indigo par SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃Cl.

On constate d'après la figure A.III.9 qui représente l'isotherme d'adsorption de Carmin Indigo par SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃Cl que le tracé suit une isotherme de type I. Elle traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant et la saturation des sites d'adsorption se fait progressivement jusqu'à atteindre un palier de saturation. Les données expérimentales de sorption à l'équilibre obtenues dans cette étude sont analysées par l'utilisation des modèles d'isothermes de Freundlich et de Langmuir.

A.III.7.1.3.a- Isotherme de Langmuir :

Le modèle d'isotherme proposé par Langmuir est le plus simple, il repose sur l'hypothèse d'une surface parfaitement homogène, chaque site donne lieu à l'adsorption d'une

molécule d'adsorbat, et le nombre de molécules qui arrivent à la surface est égal au nombre de molécules qui quittent la surface (adsorption réversible).

L'isotherme de Langmuir est présentée par l'équation suivante:

$$\frac{x}{m} = q_{\max} \left(\frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \right)$$

Avec :

C_e : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/l).

x/m : Quantité adsorbée du soluté par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

q_{\max} : Capacité maximale d'adsorption du solide (mg/g) ou capacité maximale de sorption du solide.

b : Constante de Langmuir est une fonction de l'énergie d'adsorption dépend de la température et croit avec la force de l'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant (l/g ou dm^3/g).

L'ajustement de points expérimentaux avec une relation type Langmuir ne signifie pas forcément que les hypothèses qui sous tendent le modèle sont satisfaites.

Il permet malgré tout de déterminer empiriquement une capacité d'adsorption maximale d'une surface donnée pour une espèce donnée.

La linéarisation de l'équation du modèle de Langmuir peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{(x/m)} = \frac{1}{q_{\max} \cdot b} + \frac{C_e}{q_{\max}}$$

Le tracé de la courbe $C_e/(x/m) = f(C_e)$ représenté sur la figure A.III.10 permet de déterminer les valeurs de q_{\max} et b .

Ces paramètres d'isotherme sont déterminés pour la sorption de Carmin Indigo sur **SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl**.

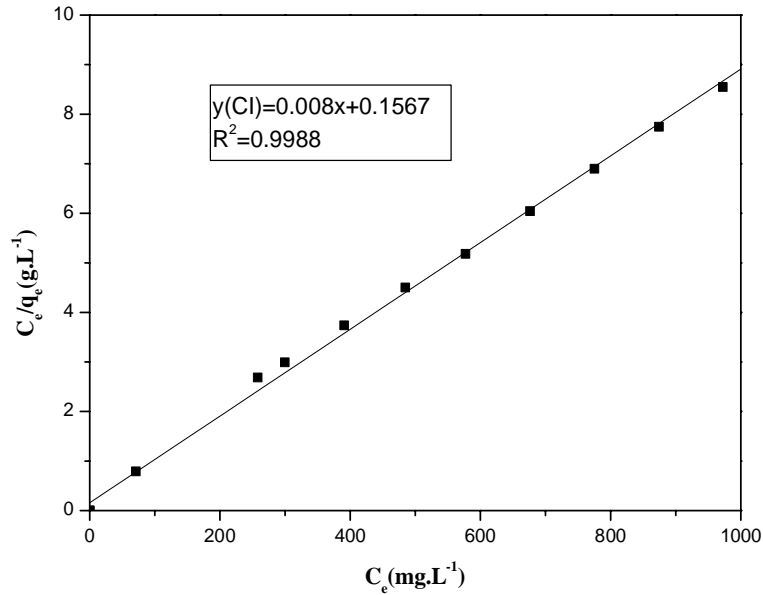


Figure A.III. 10 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de Carmin Indigo par SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃.Cl.

A.III.7.1.3.b- Isotherme de Freundlich :

Le modèle de Freundlich a été représenté au cours des études d'adsorption [96-97]. La relation empirique de l'isotherme de Freundlich s'écrit sous de la forme suivante [98] :

$$\frac{x}{m} = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

Avec :

C_e : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/l).

x/m : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

K et n Constantes de Freundlich dépendant de la température, K représente la quantité adsorbée (mg/g) pour une concentration unitaire en soluté dans la solution à l'équilibre.

$1/n$: est le paramètre d'intensité de la réaction d'adsorption de l'isotherme, reflétant le degré de son linéarité de l'isotherme; La valeur de n permet d'estimer l'efficacité de l'adsorption ainsi pour $1/n < 1$ on a une fixation qui suit un phénomène d'adsorption.

La linéarisation de l'équation du modèle de Freundlich peut être donnée selon l'équation suivant:

$$\text{Log} \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \cdot \text{Log} C_e + \text{Log} K$$

Le tracé de la courbe $\text{Log}(x/m) = f(\text{Log } C_e)$ représenté sur la figure A.III.11 permet de déterminer les valeurs des constantes K et n de Freundlich.

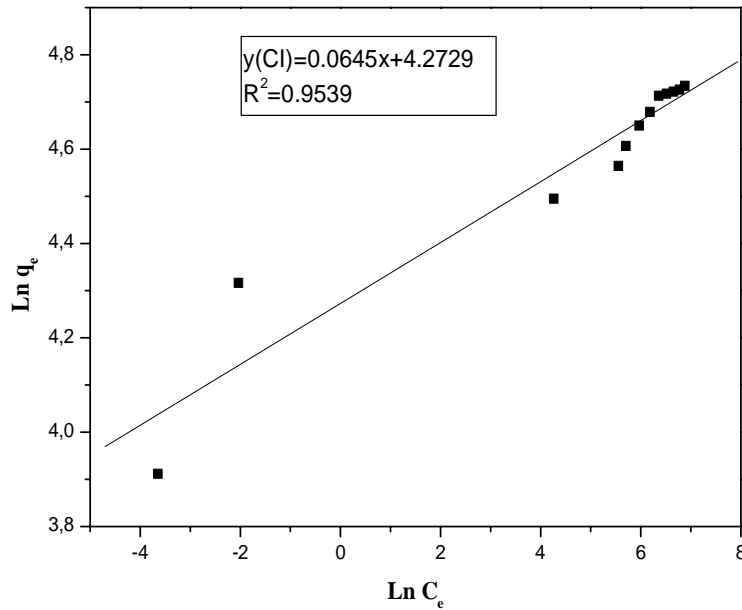


Figure A.III. 11 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de Carmin Indigo par $\text{SBO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(Me)}_3\text{,Cl}$.

Les tracés des résultats selon les modèles linéaires de Freundlich et de Langmuir sont présentés dans les figures respectivement A.III.10-11. Les observations faites révèlent que les résultats expérimentaux sont bien décrits par le modèle de Langmuir avec un excellent coefficient de corrélation (0.9988).

La capacité d'adsorption maximale de $\text{SBO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(Me)}_3\text{,Cl}$ du Carmin Indigo est de 125 mg/g. Ce résultat est nettement meilleur que ceux de nombreux matériaux rapportés dans la littérature pour l'élimination de Carmin indigo par un adsorbant issu des boues d'épuration (30.82 mg/g) [99] ou encore un charbon préparé par pyrolyse des boues d'épuration avec une capacité d'adsorption de 92.83mg/g [100].

Les paramètres des deux modèles ont été déterminés et regroupés dans le tableau A.III.3.

Matériau	Paramètres de Langmuir			Paramètres de Freundlich		
	$q_{\max}(\text{mg/g})$	$b (\text{l/mg})$	R^2	K_F	N	R^2
SBO-CH ₂ -CH ₂ -N(Me) ₃ , Cl.	125	0.0510	0.9988	$5 \cdot 10^{-5}$	15.52	0.910

Tableau A.III. 3 : Les paramètres d'isotherme de Langmuir et Freundlich de la sorption de Carmin Indigo par SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl.

A.III.7.1.4. L'étude de l'effet de la température :

L'étude de l'influence de la température sur l'adsorption de VM et BM nous permet de déterminer les paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°) en combinant la relation thermodynamique de Gibbs $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ et l'équation de Vant'Hoff

$$\Delta G^\circ = -RT (\ln K_d)$$

En remplaçant l'équation de Vant'Hoff dans la relation thermodynamique de Gibbs, on obtient l'équation :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} + \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

K_d représente le coefficient de distribution, il est défini comme étant le rapport de la concentration du soluté (VM et BM) dans le solide exprimée en mg/g sur celle du même soluté dans la solution exprimée en mg/cm³. Il se calcule par l'équation suivante :

$$K_d = \frac{(x/m)}{C_e}$$

R étant la constante des gaz parfait et T la température de l'isotherme d'adsorption en degré Kelvin (K).

Le tracé de droite $\ln k_d = f(1000/T)$ présentée sur la figure A.III.9 permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS° et ΔH° à partir de l'ordonnée ($\Delta S/R$) et de la pente ($-\Delta H^\circ/R$) respectivement.

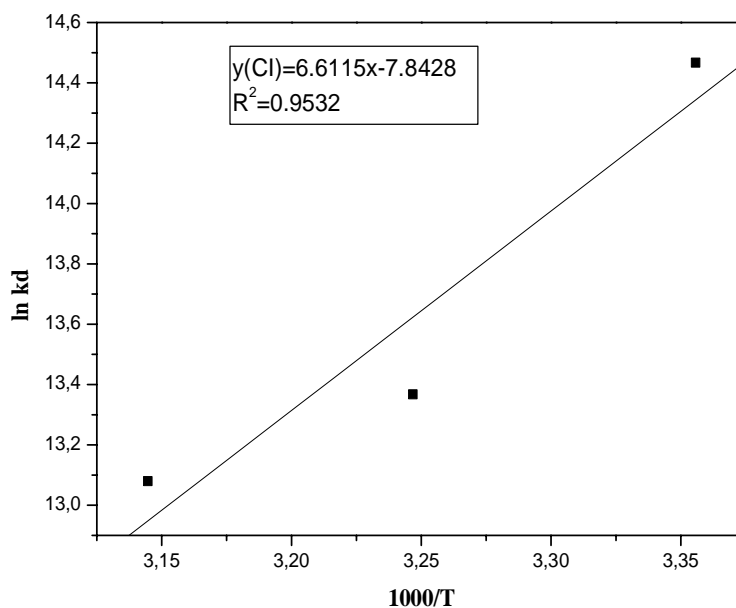


Figure A.III. 12 : Effet de la température sur la sorption de Carmin Indigo par SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl.

L'évolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ figure A.III.12 montre que la variation est linéaire, avec une pente positive. Le calcul des paramètres thermodynamiques à partir de la pente et l'ordonnée (tableau A.III.4) fait ressortir que l'élimination du Carmin Indigo est exothermique avec la valeur négative de ΔH^0 . Les valeurs négatives ΔG^0 ($\Delta G^0 < 0$) indiquent que le processus d'élimination est spontané. De plus, ΔG^0 décroît quand la température augmente montrant ainsi que l'élévation de la température favorise l'élimination de Carmin Indigo mais avec une perte minime.

ΔS^0 peut être utilisé pour décrire le désordre dans l'interface solide-solution durant le processus d'élimination.

Ci (mg/l)	ΔS^0 (J/mol,k)	ΔH^0 (KJ/mol)	qe (mg/g)			ΔG^0 (KJ/mol)		
			298 K	308K	318K	293 K	308K	318K
100	-65.1744	-54.9415	49.9869	49.9609	49.9478	-35.51	-34.867	-34.534

Tableau A.III. 4 : Valeurs des paramètres thermodynamiques de la sorption de Carmin Indigo par SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl.

A.III.7.1.5. L'Influence de la force ionique sur le processus d'adsorption de CI par $SBO-CH_2-CH_2-N(Me)_3, Cl$

La figure A.III.13 montre l'influence de la concentration de NaCl variant de 0,1 à 0,4 mol/l sur la l'efficacité d'élimination de solution de colorant Carmin Indigo à une concentration de 50 mg/l en utilisant le matériaux $SBO-CH_2-CH_2-N(Me)_3, Cl$.

Les résultats montrent que l'adsorption de Carmin Indigo par $SBO-CH_2-CH_2-N(Me)_3, Cl$ n'a pas été affectée par la présence de NaCl dans l'ensemble de la concentration en sel.

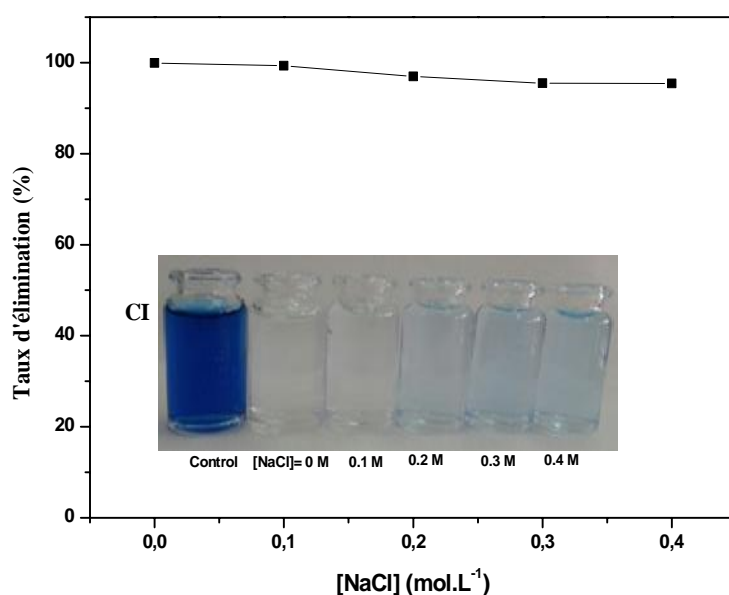


Figure A.III. 13 : Effet de la concentration de NaCl sur la sorption de Carmin Indigo par $SBO-CH_2-CH_2-N(Me)_3, Cl$.

A.III.7.1.6. Régénération et réutilisation du matériau

L'efficacité d'adsorption de Carmin Indigo par $SBO-CH_2-CH_2-N(Me)_3, Cl$ à été examinée pour trois cycles de régénération figure A.III.14.

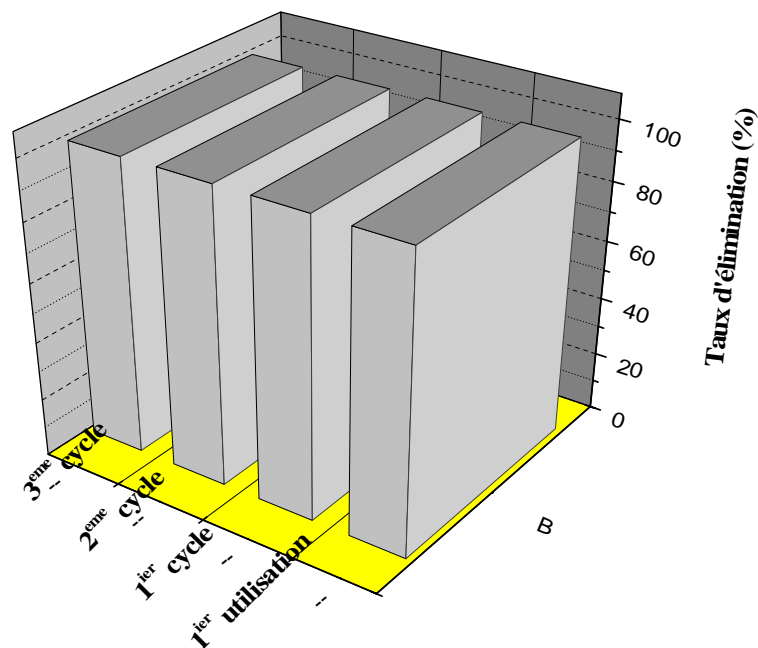


Figure A.III. 14 : Comparaison du pourcentage d'élimination de Carmin Indigo par SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl après première utilisation et 3 cycles de régénération.

Le matériau synthétisé (SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl) chargé en colorant peut être aisément régénéré avec une solution d'hydroxyde de sodium (1M).

L'élimination de colorant Carmin Indigo par (SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl) a donné un taux maximal égal à 99.97% lors de la première utilisation. La régénération de notre matériau (SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl) chargé en colorant s'effectue à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (1M). Dans ce cas, la désorption est pratiquement totale et la soumission subséquente du matériau régénéré à des tests d'élimination de Carmin Indigo donne des résultats extrêmement prometteurs puisqu'au terme de la troisième réutilisation, le matériau conserve constamment son pouvoir adsorbant et permet d'obtenir un taux d'élimination Carmin Indigo avoisinant les 99%. En conclusion, on remarque clairement que les trois tests successifs d'adsorption-désorption-réadsorption ne conduisent à aucune perte dans les propriétés d'adsorption du matériau.

A.III.5.2. Bleu de Méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant réagissant spécifiquement avec une muqueuse, il permet d'une part de connaître un épithélium intestinal de siège anormal sur l'estomac ou l'œsophage d'autre part de mieux dessiner la muqueuse intestinale. On trouve le bleu de méthylène dans toutes les bonnes pharmacies, on peut l'avoir en cristaux (ça se conserve indéfiniment) ou en solution [101]. Le bleu de méthylène est largement utilisé dans le domaine des textiles comme colorant, et est utilisé spécialement dans les décors. On peut l'utiliser en prévention contre toutes les maladies dues à un champignon (par exemple l'ichtyophiriose et points blancs). On peut aussi l'utiliser pour protéger les poissons contre les changements de température qui provoquent souvent l'apparition de maladies dues à des champignons.

La dose à utiliser est de 0.15 à 0.2 mg par litre. La dose toxique pour les poissons est de dix fois la précédente; ce qui le rend un produit peu dangereux à manipuler.

Autres informations toxicologiques: L'ingestion de quantités élevées provoque l'apparition d'irritation des voies respiratoires. Dans des conditions de manipulation appropriées un danger n'est cependant pas probable [101].

A.III.5.2.1. Propriétés physico-chimique

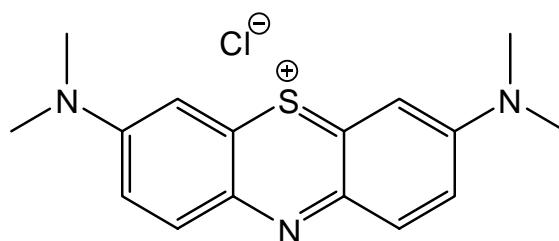


Figure A.III. 15 : Structure chimique de Bleu de Méthylène.

La formule brute: C₁₆H₁₈ClN₃S

$\lambda = 663$ nm.

Nomenclature chimique : chlorure de méthylthionium ou thiazine.

Masse molaire : 319.86 g/mole.

Couleur : bleu foncé.

Odeur : inodore.

Etat physique : solide.

Aspect : poudre.

A.III.6.2. Etude d'élimination de Bleu de Méthylène

A.III.6.2.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Les analyses des solutions de Bleu de Méthylène sont effectuées par spectrophotomètre UV-visible. La longueur d'onde utilisée pour le Bleu de Méthylène est de 663nm, à cette valeur de $\lambda_{(\max)}$ nous avons établi la courbe d'étalonnage de Bleu de Méthylène dans un domaine de concentration compris entre 0 et 20 mg/l.

L'équation de la droite donnant la concentration de Bleu de Méthylène en fonction de l'absorbance A est: $C = 7.806A$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,995$ ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution inconnue du Bleu de Méthylène.

A.III.6.2.2. L'étude cinétique

Nous avons effectué une étude de la cinétique afin de déterminer le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre. A plusieurs aliquotes de 25 ml de solutions contenant une concentration initiale en colorant Bleu de Méthylène de 25 mg/l à pH naturel et pH=8, on ajoute une masse de 75 mg de **SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl**. Les mélanges sont mis sous agitation magnétique pendant des durées variant de 10 à 360 minutes.

Les suspensions sont ensuite séparées par centrifugation. Le filtrat contenant les concentrations résiduelles en colorant Carmin Indigo est analysé à 663 nm par spectrophotomètre UV-Visible.

A.III.6.2.3. Effet du pH

L'étude de l'influence du pH a été réalisée avec une concentration de 25mg/l de colorant Bleu de Méthylène dans 25ml de solution, et une quantité de 75mg du matériau **SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl** à différentes valeurs de pH : 2, 4, 6, 8 et 10, avec un temps d'équilibre de 180 minutes.

A.III.6.2.4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été établies en utilisant une quantité de 75 mg de **SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl** dans 25 ml de solutions dont la concentration en colorant Bleu de Méthylène varie entre 50 et 500 mg/l à pH=8 pendant un temps de contact de 180 minutes.

A.III.6.2.5. L'étude de l'effet de la température

L'effet de la température sur l'élimination de colorant Bleu de Méthylène a été établi à trois températures différentes 25, 35 et 45 °C.

Des flacons contenant 75 mg de **SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl** et 25 ml de solution de colorant Bleu de Méthylène à une concentration de 25mg/l à pH=8 sont placés dans un bain-marie réglé successivement à 25, 35 et 45°C pendant 180 minutes d'agitation.

A.III.6.2.6. L'Influence de la force ionique sur le processus d'adsorption de BM par SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl

L'étude de l'influence de la concentration de NaCl variant de 0.1 à 0.4 mol/l a été réalisée avec une concentration de 50 mg/l de colorant Bleu de Méthylène dans 25 ml de solution a pH=8, et une quantité de 75 mg du matériau **SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl** avec un temps d'équilibre de 180 minutes.

A.III.6.2.7. Régénération et réutilisation du matériau

Le matériau **SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl** saturé en colorant Bleu de Méthylène a été obtenu en utilisant une suspension de 450 mg de matériau **SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl** dans 150ml de solution à 25 mg/l de colorant Bleu de Méthylène avec un rapport solide/solution de 3 g/l. Après 180 minutes de temps de contact, la suspension est centrifugé et la concentration en colorant déterminée par spectrophotomètre UV-Visible.

Le matériau récupéré est séché dans l'étuve à une température de 80 °C puis remis en suspension dans 150 ml de solution d'hydroxyde de sodium (1M). La suspension est agitée pendant 60min. Après filtration, le support solide est lavé avec de l'eau distillée. Puis séché à 80°C, le matériau est réutilisé pour la sorption de colorant Bleu de Méthylène. La même procédure est appliquée trois fois de suite.

A.III.7.2. Résultats et discussions de Bleu de Méthylène

A.III.7.2.1. L'étude cinétique

Le suivi des quantités adsorbées de colorant Bleu de Méthylène par **SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl** en fonction du temps d'agitation est tracé sur le graphe de la figure A.III.16. D'après l'allure des deux graphes, on remarque que le phénomène d'adsorption est rapide.

Le processus d'élimination du colorant Bleu de Méthylène progresse de façon monotone avec le temps jusqu'à un taux d'élimination de 96.50% pour un pH=8 et 87.84% pH=6.7 (pH naturel).

Cependant à pH=8, on constate que le temps d'équilibre est atteint rapidement et ceci est écourté quasiment de moitié par rapport aux expériences menées au pH naturel. Ainsi, le temps d'équilibre est atteint au bout de 180 min pour pH 8 alors qu'il est de 260 min pour pH 6.7.

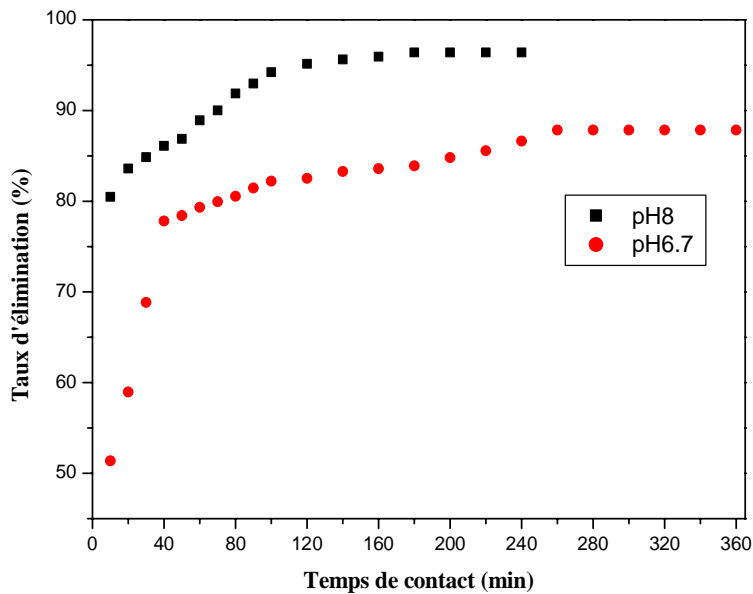


Figure A.III. 16 : Cinétique d'élimination du colorant Bleu de méthylène par SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl.

A.III.7.2.1.1. Modélisation de la cinétique :

A.III.7.2.1.1.a- Modèles cinétiques du pseudo-premier ordre

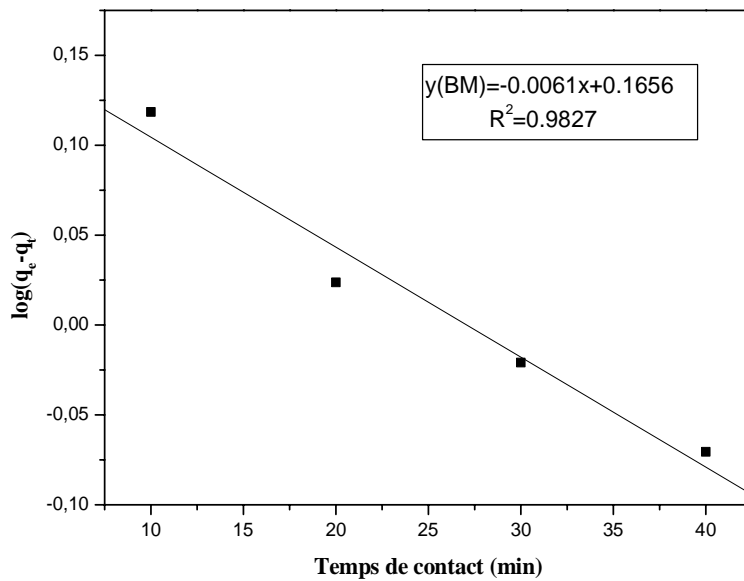


Figure A.III. 17 : Cinétique du pseudo-premier ordre d'élimination du colorant Bleu de Méthylène par SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl.

A.III.7.2.1.1.b Modèles cinétiques du pseudo-second ordre :

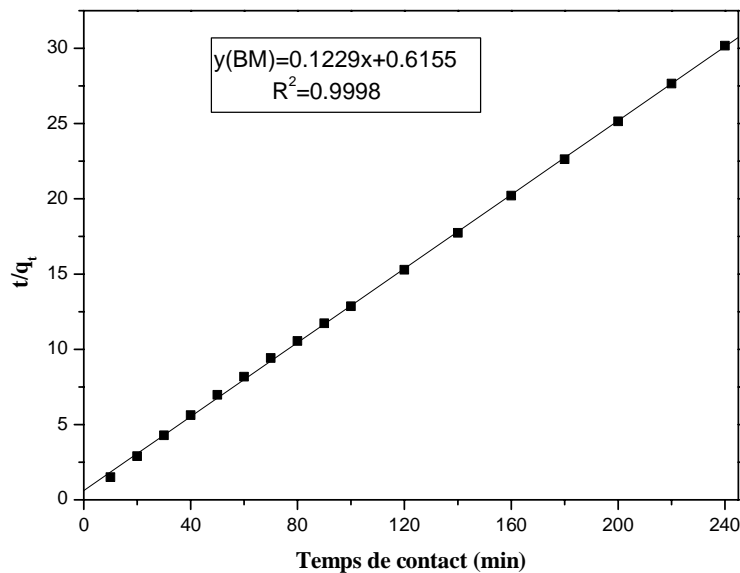


Figure A.III. 18 : Cinétique du pseudo-second ordre d'élimination du colorant Bleu de Méthylène par SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl.

Les valeurs de la capacité de sorption à l'équilibre (q_e), et de la constante de vitesse (K), ont été calculées à partir des paramètres des droites de la figure A.III.17-18. Une parfaite corrélation est observée entre les données expérimentales et le modèle cinétique du pseudo-second ordre, avec une valeur du coefficient de détermination presque à l'unité. En outre, les résultats obtenus montrent que la capacité de sorption calculée est presque la même que l'expérimentale. Les paramètres des deux modèles ont été déterminés et regroupés dans le tableau A.III.5.

Matériau	Ci (mg/l)	qe exp (mg/g)	1 ^{er} ordre			2 ^{ème} ordre		
			qe cal (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	qe cal (mg/g)	K ₂ g/(mg.min)	R ²
SBO-CH ₂ -CH ₂ -N(Me) ₃ .Cl.	25	7.9537	1.46	0.0140	0.9946	08.1366	0.0245	0.9998

Tableau A.III. 5 : Comparaison des valeurs expérimentales et calculées des paramètres cinétiques du premier et second ordre d'élimination de Bleu de Méthylène par SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃.Cl.

A.III.7.2.2. Effet du pH

Le tracé de taux d'élimination de Bleu de Méthylène par SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃.Cl en fonction du pH initial est représenté dans la figure A.III.19.

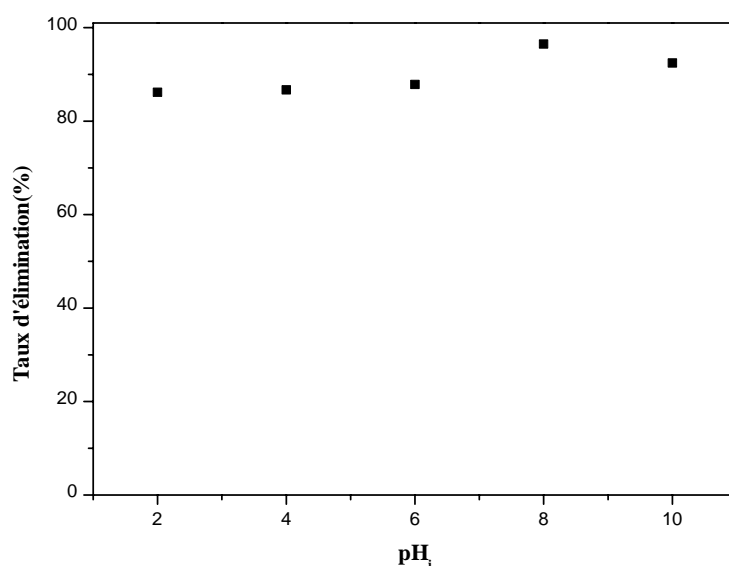


Figure A.III. 19 : Effet du pH initial sur l'élimination de Bleu de Méthylène par SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃.Cl.

D'après la figure A.III.19 on remarque que la modification du pH n'a pas d'effet spectaculaire sur la sorption de BM de telle sorte que le pourcentage d'élimination varie peu avec le pH initial de la solution. Aux faibles valeurs du pH, les pourcentages de sorption sont de l'ordre de 86%. Cependant dans l'intervalle de pH 4-12, ces taux d'élimination augmentent légèrement pour atteindre des valeurs maximales de 90%. Ces résultats suggèrent que le mécanisme le plus approprié dans l'élimination du colorant est un processus d'échange ionique.

A.III.7.2.3. Les isothermes d'adsorption

La figure A.III.20 représente la variation des quantités de Bleu de Méthylène adsorbées par gramme de SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl (x/m) en fonction de concentration à l'équilibre (C_e).

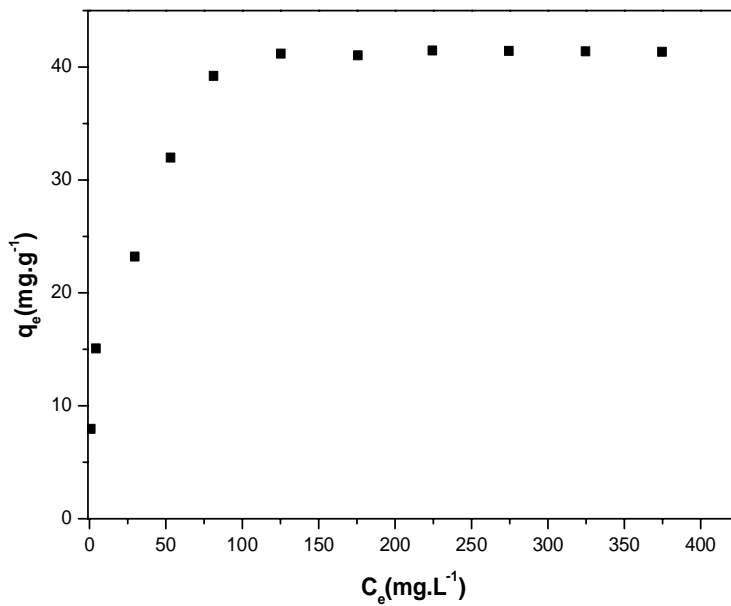


Figure A.III. 20 : l'isotherme d'adsorption de Bleu de Méthylène par SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl.

Les résultats d'élimination du Bleu de Méthylène par SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl sont tracés dans la figure A.III.20, il en ressort que le tracé suit une isotherme de type I. C'est pourquoi nous avons testé les modèles de Freundlich et Langmuir pour déterminer l'adéquation ou non de nos résultats.

A.III.7.2.3.a- Isotherme de Langmuir :

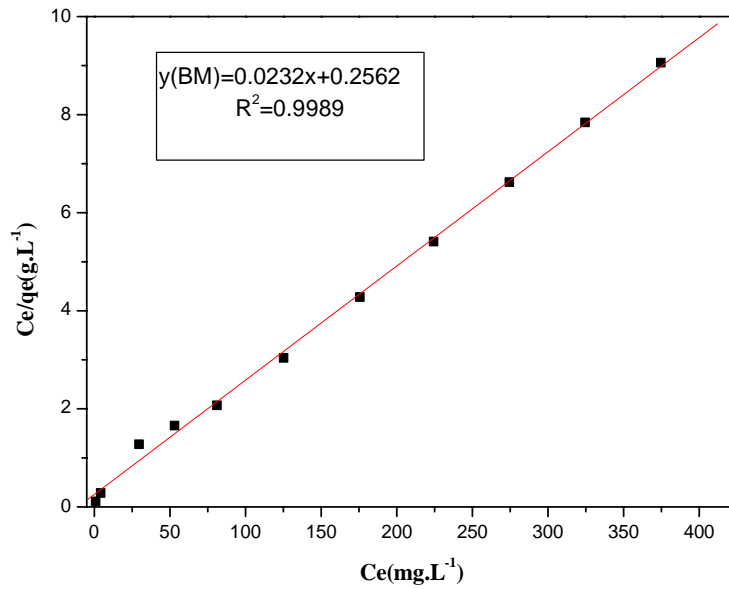


Figure A.III. 21 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de Bleu de Méthylène par SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl.

A.III.7.2.3.b- Isotherme de Freundlich :

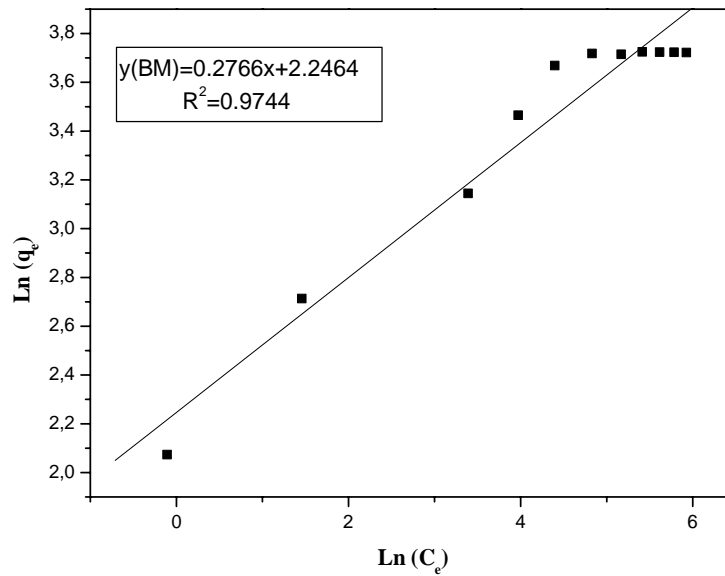


Figure A.III. 22 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de Bleu de Méthylène par SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl.

Les observations faites à partir des figures A.III.21-22 pour **SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl** révèlent que les résultats expérimentaux sont bien décrits par les deux modèles, mais le modèle de Langmuir convient le mieux pour ce type de sorption. La valeur du coefficient de détermination pour le modèle de Langmuir 0.9989 est plus élevée que celle du modèle de Freundlich (0.974). La capacité d'adsorption maximale de **SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃, Cl** du Bleu de Méthylène est de 43.10 (mg/g). Les paramètres des deux modèles sont regroupés dans le tableau A.III.6.

Matériau	Paramètres de Langmuir			Paramètres de Freundlich		
	q _{max} (mg/g)	b (l/mg)	R ²	K _F	N	R ²
SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl.	43.103	0.0905	0.9989	7.753	3.615	0.9744

Tableau A.III. 6 : Les paramètres d'isotherme de Langmuir et Freundlich de la sorption de Bleu de Méthylène par SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl.

A.III.7.2.4. L'étude de l'effet de la température

Le tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$ figure A.III.23 donne une droite linéaire avec une pente négative.

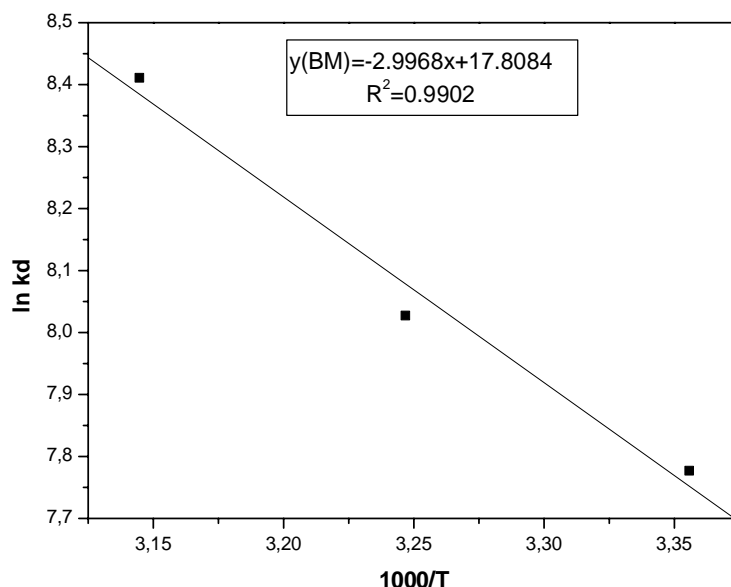


Figure A.III. 23 : Effet de la température sur la sorption de Bleu de Méthylène par SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl.

L'évolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ Figure A.III.23 montre que la variation est linéaire, avec une pente négative. Le calcul des paramètres thermodynamiques à partir de la pente et l'ordonnée les résultats sont regroupé dans le Tableau A.III.7.

La valeur négative de ΔG° indique que le processus d'élimination est spontané pour l'élimination de Bleu de Méthylène. Les valeurs positives de ΔH , montrent que les réactions sont endothermiques. On remarque aussi, que, ΔG augmente avec l'augmentation de la température de la solution. La valeur positive de ΔS° suggère l'aspect aléatoire accru à l'interface solide/solution pendant l'adsorption du colorant sur SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl.

Ci (mg/l)	ΔS° (J/molK)	ΔH° (KJ/mol)	qe (mg/g)			ΔG° (KJ/mol)		
			298 K	308K	318K	298 K	308K	318K
100	147.9878	24.9034	23.2112	23.2628	23.8295	-19.196	-20.676	-22.156

Tableau A.III. 7 : Valeurs des paramètres thermodynamiques de la sorption de Bleu de Méthylène par SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl.

A.III.7.2.5. L'Influence de la force ionique sur le processus d'adsorption de BM par SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃, Cl

La figure A.III.24 montre l'influence de la concentration de NaCl variant de 0,1 à 0.4 mol L⁻¹ sur la l'efficacité d'élimination de solution de colorant Bleu de Méthylène à une concentration de 50 mg/l en utilisant le matériaux SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl.

Les résultats montrent que l'adsorption de Bleu de Méthylène par SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl n'a pas été affectée par la présence de NaCl dans l'ensemble de la concentration en sel étudiée.

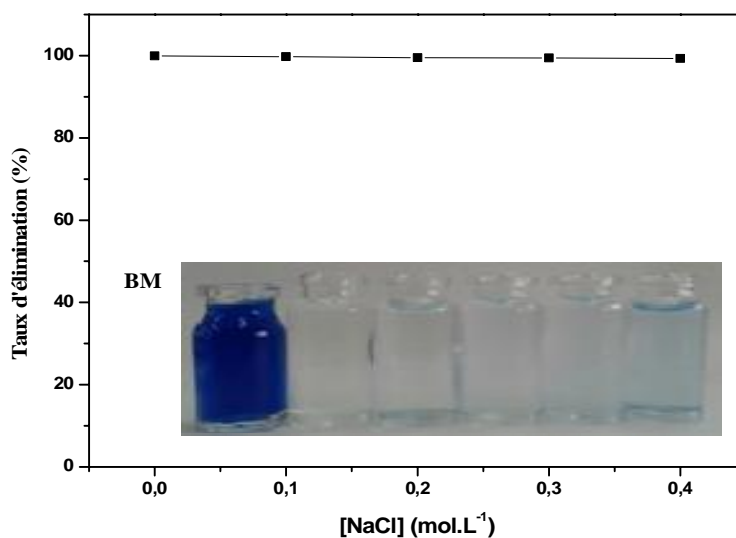


Figure A.III. 24 : Effet de la concentration de NaCl sur la sorption de Bleu de méthylène par SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl.

A.III.7.2.6. Régénération et réutilisation du matériau

L'efficacité d'adsorption de Bleu de méthylène par SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl. à été examinée pour trois cycles de régénération figure A.III.25.

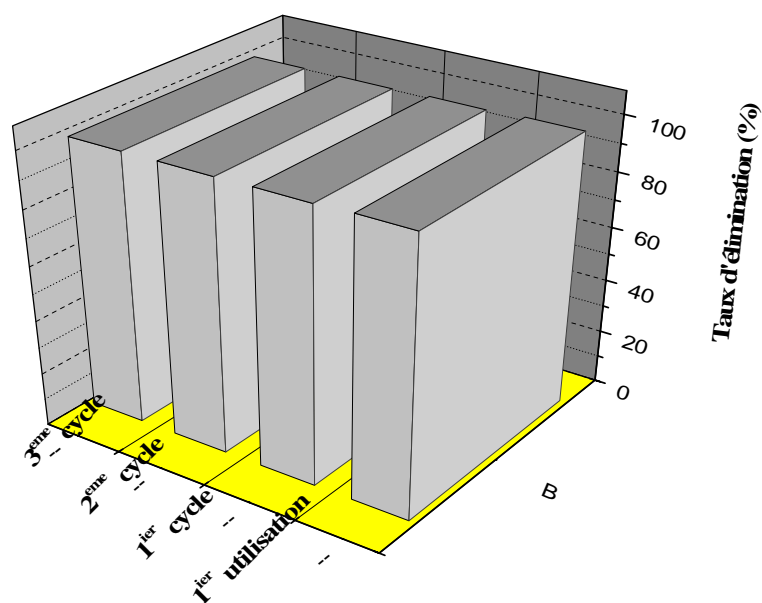


Figure A.III. 25 : Comparaison du pourcentage d'élimination de Bleu de Méthylène par SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl après première utilisation et 3 cycles de régénération.

Le matériau synthétisé **SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃Cl** est régénérée avec une solution d'hydroxyde de sodium (1M).

La solution de NaOH s'est avérée efficace dans la désorption totale du colorant de la **SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃Cl** Comme le montre dans la figure A.III.22, la première réutilisation conduit à seulement (0.6%) de diminution de la capacité de sorption du matériau pour BM. Ce changement mineur dans la performance du sorption indique que sa réutilisation est tout à fait possible. Le matériau **SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃Cl** peut être entièrement régénéré, en utilisant une solution de NaOH et son utilisation après régénération ne présente aucun changement dans sa capacité de sorption. La récupération du matériau après sa régénération nous permet de considérer ce matériau à faible coût comme un candidat prometteur pour l'élimination des colorants avec la possibilité d'un usage répété.

CONCLUSION DE LA PARTIE A

Au terme de cette étude sur l'adsorption des polluants organique Carmin Indigo et Bleu de Méthylène, il apparaît de façon claire et évidente que le matériau préparé à base de déchet lignocellulosique (sciure de bois) s'est avéré efficace dans l'élimination de ces polluants.

Nous avons montré qu'il était possible de synthétiser, à partir de la sciure de bois, un nouveau support adsorbant, par un simple traitement alcalin qui se suit une modification chimique par le chlorure d'acétylcholine.

Le matériau synthétisé à été caractérisé et utilisé pour l'élimination des colorants anioniques et cationiques dans des solutions aqueuses. Les résultats des études de cinétique et de sorption sont respectivement en bon accord avec le modèle cinétique du pseudo second ordre et le modèle de Langmuir avec de très bonnes valeurs des coefficients de détermination.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques indiquent que le processus d'élimination est spontané avec ($\Delta G^0 < 0$) pour les deux colorants CI et BM. Mais pour $\Delta H^0 < 0$ (exothermique) pour CI et endothermique pour BM.

Les capacités d'adsorption obtenues pour Carmin Indigo et bleu de méthylène (125mg/g et 43.103 mg/g respectivement).

L'étude de l'influence de la force ionique par le sel NaCl n'a aucune influence sur les capacités de sorption des deux colorants CI et BM.

La régénération du matériau **SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃,Cl** après avoir été soumis aux expériences de sorption des colorants CI et BM est remarquablement accomplie au bout de trois cycles successifs. Les résultats obtenus nous ont permis de conclure que les cycles multiples de régénération sont faisables sans conduire pour autant à une quelconque atténuation dans l'efficacité de sorption du matériau. Enfin, nous avons prouvé que la sciure de bois est un matériau précurseur prometteur pouvant donner accès à des matériaux régénérables ayant un fort pouvoir adsorbant moyennant une légère modification chimique dans sa structure chimique.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE LA PARTIE A

- [1] Dogan, M., Alkan, M., *Chemosphere* 50 (2003) 517-528.
- [2] Annadurai, G., Juang, R. S., Lee, D. J., *J. Hazard. Mater.* 92 (2002) 263-274.
- [3] Jenkins C. L., *Arch. Environ. Health* 40 (1978) 7-12.
- [4] Damodar, R. A., Jagannathan, K., Swaminathan, T., *Sol. Energy* 81 (2007) 1-7.
- [5] S.V. Dimitrova, D.R. Mehandgiev, Lead removal from aqueous solution by granulated blast-furnaceslag, *Water Res.* 32 (1998) 3289–3292.
- [6] H. Ma, C. Burger, B.S. Hsiao, B. Chu, Nanofibrous microfiltration membrane based on cellulose nanowhiskers, *Biomacromolecules* 13 (2012) 180–186.
- [7] E. Abadulla, T. Tzanov, S. Costa, K.H. Robra, A. Cavaco-Paulo, G.M. Gubitz, Decolorization and detoxification of textile dyes with a Laccase from *Trametes hirsute*, *Appl. Environ. Microb.* 66 (8) (2000) 3357–3362.
- [8] C. Fernandez-Sanchez, A. Costa-Garcia, Voltammetric studies of indigo adsorbed on pre-treated carbon paste electrodes, *Electrochem. Commun.* 2 (11) (2000) 776–781.
- [9] B. Benalioua, M. Mansour, A. Bentouami, B. Boury, E.H. Elandaloussi, The layered double hydroxide route to Bi–Zn co-doped TiO₂ with high photocatalytic activity under visible light, *J. Hazard. Mater.* 288 (2015) 158–167.
- [10] N. Barka, A. Assabbane, A. Nounah, Y. Aît Ichou, Photocatalytic degradation of indigo carmine in aqueous solution by TiO₂-coated non-woven fibres, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 1054–1059.
- [11] C. Hachem, F. Bocquillon, O. Zahraa, M. Bouchy, Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process, *Dyes Pigm.* 49 (2) (2001) 117–125.
- [12] O. Tahiri Alaoui, Q.T. Nguyen, C. Mbareck, T. Rhlalou, Elaboration and study of poly(vinylidene fluoride)–anatase TiO₂ composite membranes in photocatalytic degradation of dyes, *Applied Catalysis A General* 358 (2009) 13–20.
- [13] Y.Djilali, E.Elandaloussi, A. Aziz, L.de Ménorval, Alkaline treatment of timber sawdust: A straightforward route toward effective low-cost adsorbent for the enhanced removal of basic dyes from aqueous solutions by *Journal of Saudi Chemical Society* (2012) 1319-6103
- [14] Grégorio Crini. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005) 38–70.

- [15] Malik P.K. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of acid yellow 36 *Dyes and Pigments*, 56, (2003) 239-249.
- [16] Ferrero, F. Dye removal by low cost adsorbents: hazelnut shells in comparison with wood sawdust. *J. Hazard. Mater.* 142, (2007) 144–152.
- [17] Ozacar, M., Sengil, I.A. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Bioresour. Technol.* 96, (2005) 791–795.
- [18] Bouzaida, I., Rammah, M.B. Adsorption of acid dyes on treated cotton in a continuous system. *Mater. Sci. Eng., C* 21, (2002) 151–155.
- [19] Batzias, F.A., Sidoras, D.K., 2004. Dye adsorption by calcium chloride treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *J. Hazard. Mater.* 114, 167–174.
- [20] Aygun, A., Yenisoy-Karakas, S., Duman, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous Mesoporous Mater.* 66, (2003) 189–195.
- [21] Ho, Y.S., McKay, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Saf. Environ. Prot.* 76, (1998) 183–191.
- [22] Hamdaoui, O. Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *J. Hazard. Mater.* 135, (2006) 264–273.
- [23] Shukla, A., Zhang, Y.-H., Dubey, P., Margrave, J.L., Shukla, S.S. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *J. Hazard. Mater.* 95, (2002) 137–152.
- [24] Rodriguez-reinoso F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon* 36, (1998) 159-175.
- [25] K. Gergova, N. Petrov, S. Eser. *Carbon* 32, 4 (1994) 693-702.
- [26] Lambiotte, A. Process of continuous carbonation of cellulosic materials. US Patent 2, (1942) 289,917.
- [27] Laila B. Khalil. *Adsorption Sci. and Technol.*, Vol.17, No 9, (1999).
- [28] K. Gergova, N. Petrov, S. Eser. *Carbon* 32, 4 (1994) 693-702.
- [29] F. Rodriguez-Reinoso, J.M. Martin-Martinez, M. Molina-Sabio, I. Perz-Lledo, C. Prado-Burguete. *Carbon* 23, 1 (1985) 19-24.
- [30] Laine, J. and Calafat, A. Factors affecting the preparation of activated carbons from coconut shells catalyzed by potassium. *Carbon* 29, (1991) 949-953.
- [31] Mozammel, H.M. Marsahiro, O, and SC. B. Activated charcoal from coconut shell using ZnCl₂ activation. *Biomass and Bioenergy* 22, (2002) 397-400.

- [32] Rodriguez-Reinoso, F.J. and Molina-Sabio, M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: An overview. *Carbon* 30, (1992) 1111-1118.
- [33] Ahmadena, M., Marshall, W.E., and Rao, R.M. Granular Activated Carbons From Agricultural By-Products. Preparation, Properties, and Application in Cane Sugar Refining. Baton Rouge. LSU Ag Center Bulletin 809 (2001).
- [34] Shawabkeh, R., Rackstraw, D.A, and Bhada, R.K. Activated Carbon feedstock. US Patent, (2001) 6,225,256.
- [35] K.Mayeko, M.Wa muanda. Adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse sur charbon actif obtenu à partir des sciures végétales : préparation et caractérisation du charbon actif, *Revue Congolaise des Science Nucléaire*, Vol20, N°1/2, (2004) 216-223.
- [36] Allali. Hassani M, Dusart O, Mazet M, élimination des micropolluants par adsorption sur charbon actif dans l'eau: cas d'un charbon actif non ionique, influence de co-adsorbant, *wat.Res*, (1990), 24, 6, 699-708.
- [37] Haguenoer J.M, Furon D, toxicologie et hygiène industrielles, tome X, paris, (1983).
- [38] VALETIE P. DE CHOUDENS C., Le bois, la pâte, le papier, Ed. CTP Grenoble.
- [39] SJOSTROM E. Wood Chemistry. Fundamentals and Applications, Academic Press, Inc. London LTD (1981).
- [40] R Alén, Papermaking science and technology, chap1 Structure and chemical composition of wood, (2000), 3, pp11-57
- [41] GW McGraw ; TG Rials ; JP Steynberg ; RW Hemingway, Plant Polyphenols, RW Hemingway, PE Laks, Plenum Press, New York, (1992).
- [42] Kogel-Knabner I. The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter. *Soil Biology and Biochemistry*, 34, (2002) 139-162.
- [43] Molecular Cell Biology, Second Edition. J Darnell, H. Lodish, D. Baltimore. Scientific American Books, Distributed by W.H. Freeman and Company (1990).
- [44] Banoub, J. H. & Delmas, M. Structural elucidation of the wheat straw lignin polymer by atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry and matrix-assisted Laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry* 38, (2003) 900-903.
- [45] Lynch, J. M. (1992) « Substrate availability in the production of composts. In Science and Engineering of Composting » Design, Environmental, Microbiological and Utilization Aspects, the Ohio State University Press Eds. pp. 24-35, Columbus.

- [46] Chu, S.S.C., Jeffrey, G.A., *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* 24, (1968), 830-838.
- [47] French, A. D., Miller, D.P., Aabloo, A., *Int. J. Biol. Macromol.* 15 (1) (1993), 30-36.
- [48] LM Kroon-Batenburg ; B Bouma ; J Kroon, *Macromol.* 29, (1996) 5695-5699.
- [49] C. Lapiere, Module d'approfondissement de biologie, Institut National Agronomique Paris Grignon, (1994).
- [50] RC Sun ; JM Fang ; J Tomkinson ; CAS Hill, *J. Wood Chem. Technol.*, (1999), **19**, 287-306.
- [51] RL Whistler ; MS Feather, *Methods Carbohydr. Chem.*, (1965), **5**, 144-145.
- [52] A Isogai, *Wood and cellulosic chemistry*, 2nd Ed, revised and expanded, Ed. DNS Hon N Shiraishi, chap 14, *Chemical modification of cellulose*, 2000, pp599-625.
- [53] T.E. Timell, Recent progress in the chemistry of wood hemicelluloses, *Wood Sci. Technol.* 1 (1967) 45-70.
- [54] I.S. Goldstein, *Organic Chemical from Biomass*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1981.
- [55] Laine, J. and Calafat, A. 1991. Factors affecting the preparation of activated carbons from coconut shells catalyzed by potassium. *Carbon* 29 : 949-953.
- [56] B.Lanson, A.Bouchet. *Bulletin du centre de recherche, exploration et production* 19(1995)91.
- [57] S. Caillere, S. Henin, M. Rautureau (1982) "Minéralogies des argiles", vol 2, Masson, Paris.
- [58] H. Zollinger, *Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*. VCH, 1987.
- [59] P. Cooper, *Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists*, Oxford: Aden Press, 1995.
- [60] Guivarch E. *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton »*. Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat de l'université de Marne la-Vallée, 2004.
- [61] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, Culture et technique, 1999.
- [62] U. Pagga, D. Brown, *Chemosphere* 15(4) (1986) 479-491.
- [63] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), *Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes*, 2000.

- [64] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol. A: chem. 140 (2001) 87-92.
- [65] M. Stolte, M. Vieth, Acta Endosc. 31 (2) (2001) 125–130.
- [66] C.F.I. Jabs, H.P. Drutz, Am. J. Obstet. Gynecol. 185 (6) (2001) 1368–1373.
- [67] S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, Pharmacol. Rev. 43 (1991) 109–142.
- [68] Shore g. Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties. Volume1-colorants BTTG- shirly society of dyers and colourists Manchester, Angleterre, (1990).
- [69] L. Rehn, Arch. Klin Chir. 50 (1895) 588-600.
- [70] IARC (International Agency for research on cancer), Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human 29 (1982) Lyon, France.
- [71] R.D. Combes, R.B. Haveland-Smith, Mutation Research/Reviews in genetic toxicology, 98(2) (1982) 101-243.
- [72] M.A. Brown, S.C. Devito, Critical review in Environ. Sc. Techn. 12(3) (1993) 405-414.
- [73] S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, Mutation Research 465 (2000) 11-26.
- [74] EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzène CASRN 103-33-3, may 1998.
- [75] C.L. Jenkins, Arch. Environ. Health 40 (5) (1978) 7–12.
- [76] O. Yoshida, T. Harada, M. Miyagawa, T. Kato, Igaku No. Ayumi 79 (1971) 421–422.
- [77] D.L. Jeffords, P.H. Lance, W.C. Dewolf, Urology 9 (2) (1977) 180–181.
- [78] J.C. Erickson, B.A. Widmer, Anesthesiology 29 (1968) 188–189.
- [79] W.F. Kennedy, K. Wirjoatmadja, T.J. Akamatsu, J.J. Bonica, J. Urol. 100 (1968) 775–778.
- [80] T.Y. Ng, T.D. Datta, B.I. Kirimli, J. Urol. 116 (1976) 132–133.
- [81] K. Ikeda, Y. Sannohe, S. Araki, S. Inutsuka, Endoscopy 14 (4) (1982) 119–123.
- [82] J. Hooson, I.F. Gaunt, I.S. Kiss, P. Grasso, K.R. Butterworth, Food Cosmet. Toxicol. 13 (2) (1975) 167–176.
- [83] I.F. Gaunt, P. Grasso, I.S. Kiss, S.D. Gangolli, Food Cosmet. Toxicol. 7 (1969) 17–24.
- [84] S. Barclay, C. Buckley, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, 1 (2000).
- [85] T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, Dyes Pigments 54 (2002) 67-78.
- [86] J.-C. Saurin, Place des colorations dans la prise en charge des néoplasies colorectales, Gastroen. Clin. Biol. 33 (2009) 1-6.

- [87] I. Othman, R. M. Mohamed, I. A. Ibrahim, M. M. Mohamed, Synthesis and modification of ZSM-5 with manganese and lanthanum and their effects on decolorization of indigo carmine dye, *Appl. Catal. A.* 299 (2006) 95-102.
- [88] K. Ikeda, Y. Sannohe, S. Araki, S. Inutsuka, Intra-arterial dye method with vasomotors (PIAD method) applied for the endoscopic diagnosis of gastric cancer and the side effects of indigo carmine, *Endoscopy*, 14 (1982) 119-123.
- [89] W.F. Kennedy, K. Wirjoatmadja, T.J. Akamatsu, J.J. Bonica, Cardiovascular and respiratory effects of indigo carmine, *J. Urology* 100 (1968) 775–778.
- [90] B.Sadeghi, M.Mangeli Hydrothermal synthesis of nano cavities of Al-MCF for adsorption of indigo carmine from aqueous solution. Chemistry Department, Islamic Azad University, Yazd Branch, Yazd 89195-155, Iran (2014).
- [91] I. Arslan, I.A. Balcioglu, D.W. Bahnemann, Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂-photocatalysts, *Appl. Catal. B* 26 (2000) 193–206.
- [92] H.A. Arafat, M. Franz, N.G. Pinto, Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon, *Langmuir* 15 (1999) 5997–6003.
- [93] M.I. Bautista-Toledo, J.D. Mendez-Diaz, M. Sanchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, M.A. Ferro-Garcia, Adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate on activated carbons: Effects of solution chemistry and presence of bacteria, *J. Colloid Interface Sci.* 317 (2008) 11–17.
- [94] S.Lagergren, About The theory of so-called adsorption of soluble substance, *Handlingar*, Vol.16(1998) 1-39.
- [95] Julien Reungoat. Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone: Application au traitement d'effluents aqueux industriels. Thèse de doctorat. Institut national des sciences appliquées de Toulouse, Université de Toulouse (2007).
- [96] T. Khafif, C. M. Coste, J. Bastide. Degradation reactions of a carbamate herbicide, effect of soil factors. *J. Environ. Sci. Health B*, 17, (1982) 153-170.
- [97] J. H. Smelt, M. Leistra. Conversion of Metham-sodium to methyl Isothiocyanate and Basic Data on the Behaviour of Methyl Isothiocyanate in soil. *Pestic.Sci.*, 5, (1974) 401-407.
- [98] H. Freundlich, Uber die Adsorption in Losungen. *Z. Physik. Chem.*, 57, (1907) 385-470.

- [99] E. Gutiérrez-Segura, M. Solache-Ríos, A. Colín-Cruz, Sorption of indigo carmine by a Fe-zeolitic tuff and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 1227–1235.
- [100] M. Otero, F. Rozada, L.F. Calvo, A.I. García, A. Morán, Elimination of organic water pollutants using adsorbents obtained from sewage sludge, *Dyes Pigments* 57 (2003) 55–65.
- [101] Lisheng Z and Dobias B. (1992), *Water treatment*. 7. 221-232.

PARTIE B

CHAPITRE B-I : GENERALITES ET APERÇU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES DENDRIMERES (POLYMERE HYPERBRANCHE)

Introduction

Il est maintenant reconnu que l'élimination de polluants à l'aide d'adsorbants moins onéreux (LCAs) "*low-cost adsorbents*" est une méthode effective et économique pour la décontamination des eaux. Récemment, plusieurs des études ont montré l'efficacité des nanomatériaux dendritiques pour le traitement de l'eau en raison de leur capacité d'élimination exceptionnelle, plus de surface et un grand nombre de sites actifs pour l'interaction avec les polluants [1-3]. En 1978, le chimiste allemand Fritz Vögtle a publié la synthèse de plusieurs amines cycliques et branchées [4]. Créés par un processus itératif à deux étapes, il les nomma simplement "molécules cascades". Entre temps, le chercheur Donald A. Tomalia, alors employé de la compagnie Dow Chemicals, cherchait à mettre au point des polymères plus contrôlés, ayant un indice de polydispersité plus faible. Ses recherches aboutirent à la création du poly-amido-amine, soit PAMAM en 1985 [5]. Amateur d'horticulture, c'est Tomalia qui inventa le mot dendrimère à partir de la racine grecque du mot arbre : "dendr".

Ces travaux connurent un grand succès dans la communauté scientifique et rapidement Vögtle créa la version dendritique de ses molécules cascades, soit le poly(propylène imine) ou PPI. Très peu de temps après, George Newkome et son équipe construisirent leur propre dendrimère [6], le premier ayant trois nouvelles branches à chaque embranchement. En 1989, Jean-Marie-Jean Fréchet a développé la synthèse convergente [7]. Depuis la publication de ces travaux, l'intérêt pour les dendrimères n'a jamais cessé de croître, notamment avec l'apparition d'autres types de dendrimères comme les dendrimères à cœur diaminobutane (DAB) développés par Meijer [8] et Mülhaupt [9].

B.I.1. L'architecture dendritique

Selon Tomalia et Fréchet [10], les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et, plus récemment, les polymères dendritiques figure B.I.1.

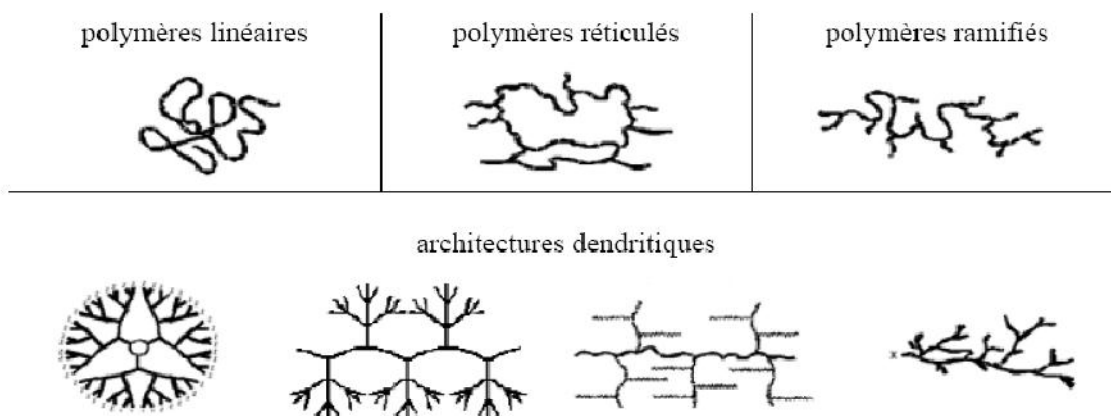


Figure B.I. 1 : Classification des architectures macromoléculaires [10].

Les polymères d'architecture linéaire sont essentiellement obtenus par des techniques de polymérisation en chaîne « vivante », ou des réactions de polymérisation par étapes par condensation (entre monomères strictement difonctionnels). Les architectures ramifiées sont générées par des réactions de greffage. Dans tous les cas, ces architectures linéaires ou ramifiées définissent le domaine des thermoplastiques.

L'introduction de liaisons covalentes entre chaînes de polymères linéaires ou ramifiés aboutit à la troisième famille, les polymères réticulés ou «crosslinked polymers». Paul Flory a étudié le premier ces nouvelles architectures dès le début des années 1940. Elles définissent aujourd'hui le domaine communément appelé des thermodurcissables. Les caoutchoucs est un exemple de système polymères réticulés.

Les systèmes dendritiques qui constituent la quatrième famille d'architecture macromoléculaire peuvent être subdivisés en différentes classes de composés : les dendrimères, les polymères dendronisés, les polymères hyperbranchés et les polymères arborescents.

B.I.1.1. Les dendrimères

Les dendrimères et les dendrons sont des macromolécules arborescentes assimilables à des polymères mais dont la taille, la masse molaire, la solubilité et la réactivité peuvent être rigoureusement contrôlées au cours de la synthèse.

Elles sont classées parmi les polymères tridimensionnels hautement ramifiés, caractérisé par une forme compacte et ont de nombreux groupes terminaux fonctionnels réactifs et une cavité entre les branches pour prendre des molécules invitées [10]. Les dendrimères et les dendrons sont ainsi composés d'un cœur (ou d'un point focal dans le cas du dendron) sur lequel sont attachées des branches comportant des points de divergence [11] ainsi des groupements fonctionnels terminaux, généralement localisés à l'extérieur de la macromolécule et qui joue un rôle clé dans les propriétés physico-chimiques et chimiques du dendrimère [12] (figure B.I.2).

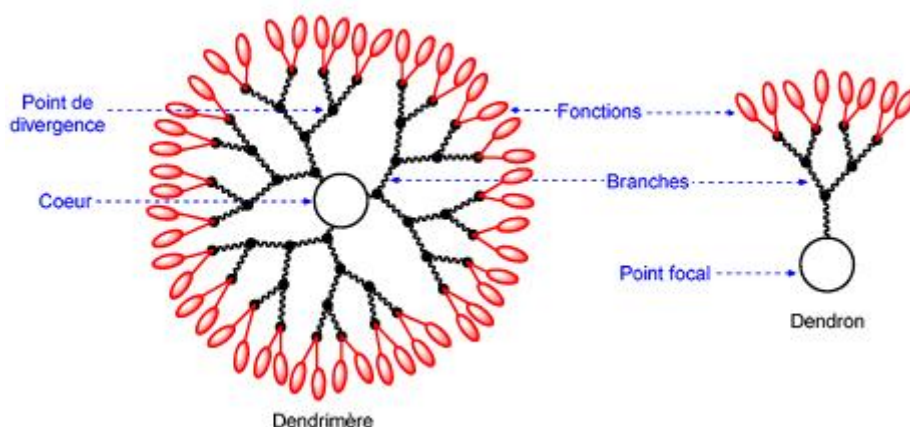


Figure B.I. 2 : Représentation schématique d'un dendrimère et d'un dendron [11].

Les différentes générations de dendrimères peuvent être obtenues, chacune d'elle étant définie par le nombre de répétitions d'unités branchées et donc le nombre de fonctions de surface possibles. Le passage d'une génération à la suivante s'effectue par addition sur chacune des branches, d'une nouvelle couche de points de divergence.

B.I.1.2. Les polymères dendronisés

Les polymères dendronisés mentionnés pour la première fois par Tomalia [13] en 1987, les premiers travaux sur ces macromolécules ont vraiment débuté à partir du milieu des

années 1990 [14]. Les polymères dendronisés sont constitués d'un squelette de polymère linéaire sur lequel sont fixés de manière régulière des dendrons (figure B.I.3).

Ils sont synthétisés soit par addition des dendrons sur une chaîne polymère, soit par polymérisation d'un monomère dendritique.



Figure B.I. 3 : Représentation schématique d'un polymère dendronisés de 2^{ème} génération.

B.I.1.3. Les polymères hyperbranchés

Les polymères hyperbranchés (figure B.I.4) constituent la troisième classe des composés à architecture dendritique. Kim et Webster [15] les ont dénommés ainsi en raison de leur polymolécularité élevée et de leur architecture contenant à la fois des segments linéaires et dendritiques. Les polymères hyperbranchés sont d'ores et déjà commercialisés, en particulier pour l'industrie pétrolière [16].

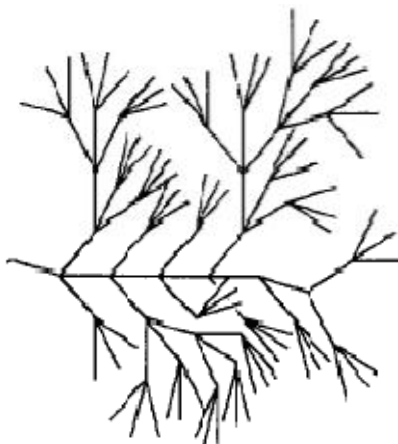


Figure B.I. 4 : Représentation schématique d'un polymère hyperbranché.

A.I.1.4. Les polymères arborescents

Les polymères arborescents constituent la dernière classe des systèmes dendritiques. Les premières synthèses ont été décrites en 1991 par Tomalia [17] et par Gauthier et Möller [18]. Ces polymères combinent les caractéristiques des dendrimères et des polymères hyperbranchés.

Leur mode de construction (figure B.I.5) est similaire à celui des dendrimères, chaque étape de greffage correspond à une génération ; mais ici les éléments de construction ne sont plus des petites molécules, mais des chaînes oligomères élaborées généralement par polymérisation anionique. Des polymères branchés de très grande masse molaire peuvent ainsi être produits en quelques étapes.

Comme le processus de greffage est le plus souvent aléatoire, la structure branchée est analogue à celle des polymères hyperbranchés.

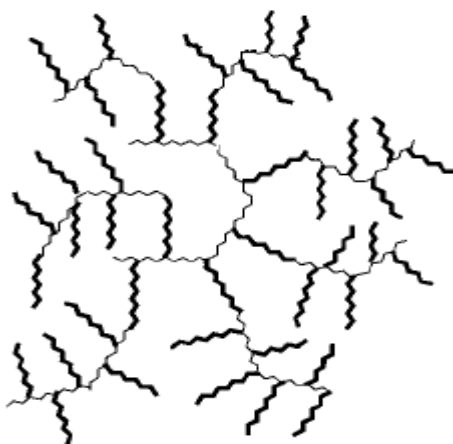


Figure B.I. 5 : Représentation schématique des polymères arborescents.

B.I.2. Principales stratégies de synthèse

Les dendrimères sont principalement synthétisés selon deux méthodes principales : divergente et convergente [19].

B.I.2.1. Synthèse divergentes

Les méthodes les plus utilisées sont les méthodes divergentes [20] (figure B.I.6), dans lesquelles la synthèse s'effectue du cœur vers la périphérie, en greffant un nombre de plus en plus grand de petites molécules, appelées "monomères", sur la surface multifonctionnelle du dendrimère. Dans ce cas, la croissance dendritique est limitée par l'encombrement stérique en surface pour les générations élevées [21].

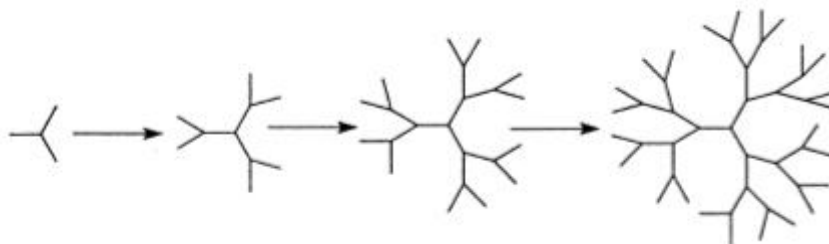


Figure B.I. 6 : Synthèse divergente du dendrimère [20].

Le premier dendrimère, décrit par Vögtle et coll [4], en 1978, a été synthétisé selon une méthode divergente, jusqu'à la deuxième génération (figure B.I.7). Chaque génération nécessite deux étapes, dont une étape de réduction qui est difficile à réaliser proprement pour des générations plus élevées à cause du grand nombre de fonctions de surface. Cette méthode de synthèse a été reprise et optimisée par Meijer et coll [8].

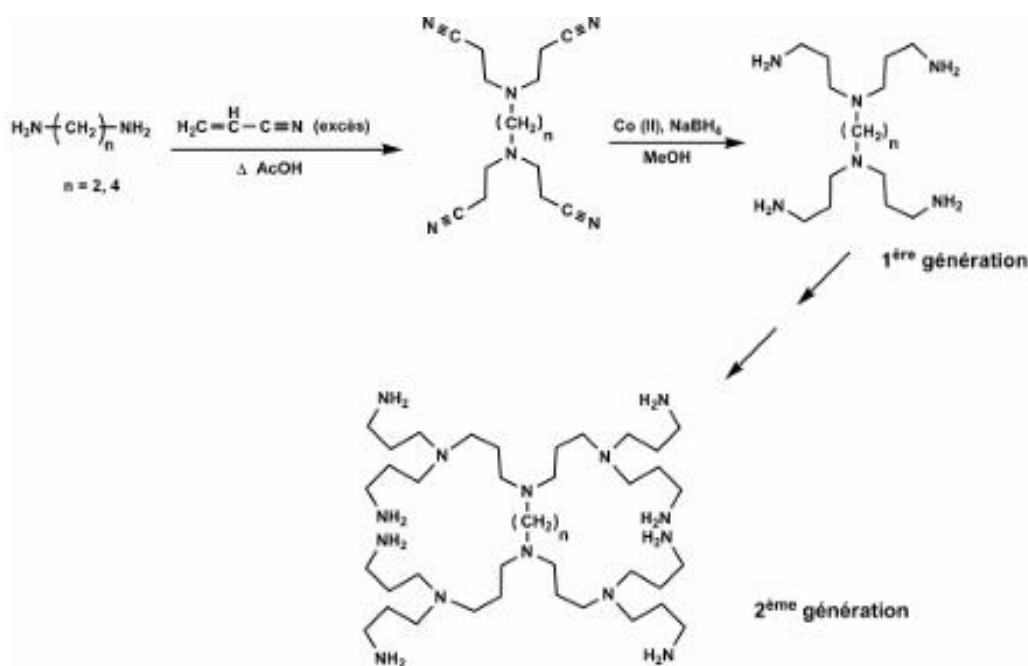


Figure B.I. 7 : Synthèse du premier dendrimère par Vögtle et coll [4].

Le dendrimère le plus utilisé au monde, le PAMAM pour PolyAMidoAMine, est également synthétisé selon une méthode divergente (figure B.I.8).

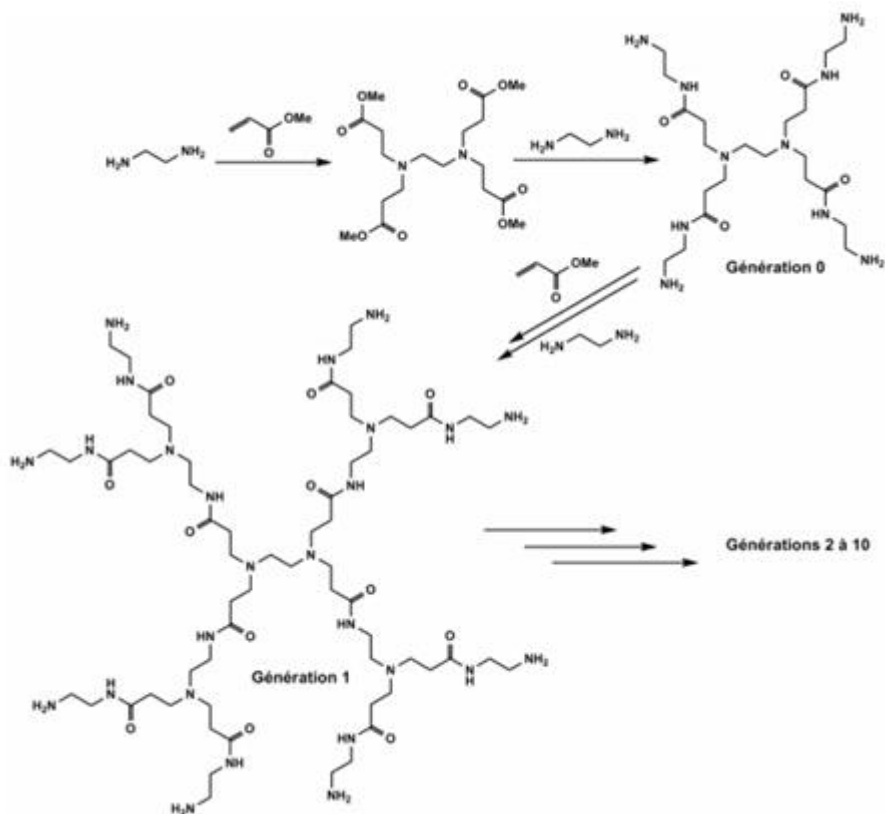


Figure B.I. 8 : Synthèse du dendrimère PAMAM [5,22].

Dans cette méthode divergente de synthèse, la multiplication du nombre de groupements périphériques dépend de la multiplicité des monomères employés dans les points de branchement. Ainsi le dendrimère peut être construit étape par étape jusqu'à ce que l'encombrement stérique empêche les réactions sur les groupements terminaux [23]. D'autres problèmes sont également présents dans la méthode divergente. Etant donné que le nombre de groupements terminaux augmente de manière exponentielle, il est de plus en plus difficile d'avoir une transformation complète de tous les groupements terminaux avec la croissance dendritique. Malgré ces désavantages, la méthode divergente reste actuellement l'approche préférée pour préparer des dendrimères point de vue industriel [24].

B.I.2.2. Synthèse convergente

La méthode de synthèse convergente a été inventée par Fréchet et Coll en 1990. A l'inverse de la méthode divergente, la synthèse convergente s'effectue de la périphérie vers le cœur, en associant entre elles des molécules de plus en plus grosses, ces molécules sont généralement appelées "dendron", elles peuvent être finalement greffées sur un cœur plurifonctionnel, donnant ainsi un dendrimère (figure B.I.9).

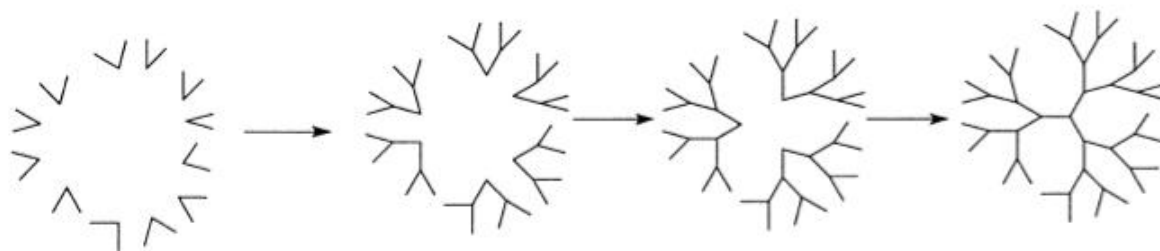


Figure B.I. 9 : Synthèse convergente [20].

Cette méthode permet d'éviter un large excès de monomères comme c'est le cas de la méthode divergente. Elle facilite également l'élimination des produits secondaires. Néanmoins, elle atteint beaucoup plus rapidement la limite de générations que la méthode divergente du fait des problèmes d'encombrement stérique au niveau du cœur. Ce problème pourrait être moins significatif avec des monomères de structure plus flexible.

Un exemple de synthèse dendritique convergente est celle du dendrimère de type Fréchet (figure B.I.10).

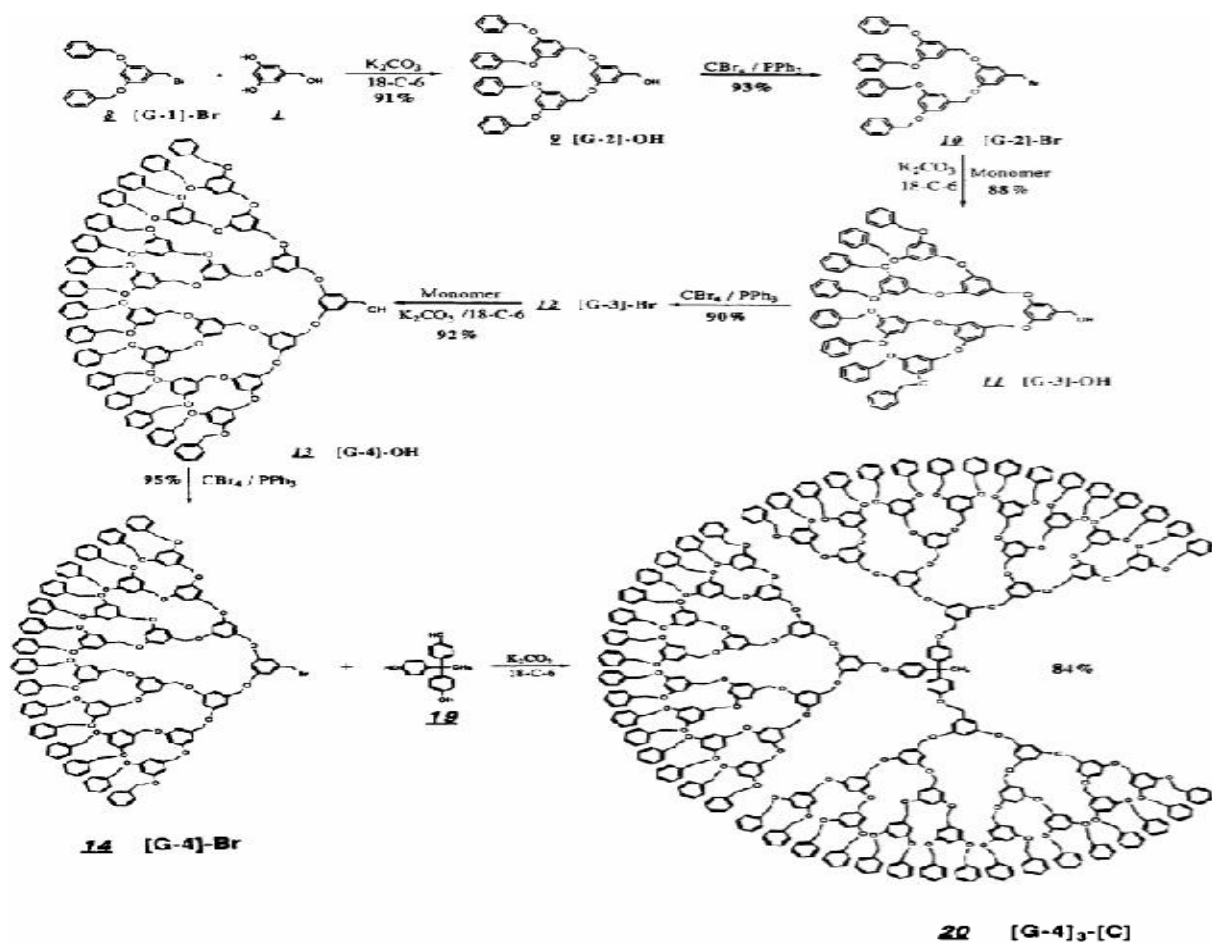


Figure B.I. 10 : Première synthèse convergente de dendrimère [7].

Grace a ces deux méthodes de synthèse, plusieurs de dendrimères sont synthétisé aujourd'hui, les plus courants étant les carbosilanes de van Leeuwen [25] (figure B.I.11), les poly(propylèneimine) (PPI) proposés par Vögtle [4] (figure B.I.12), les dendrimères poly(éteramide) (PEA) présentés par Newkome [26] (figure B.I.13) et les polyéthers de benzyle synthétisés (PBzE) par Fréchet [7] (figure B.I.14).

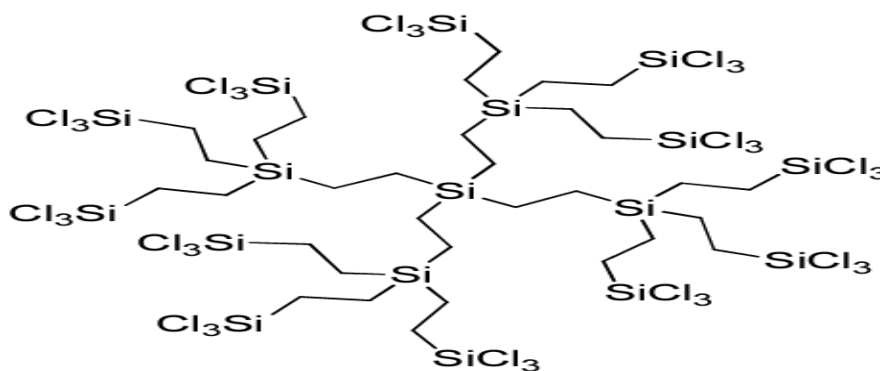


Figure B.I. 11 : Dendrimère carbosilane de deuxième génération.

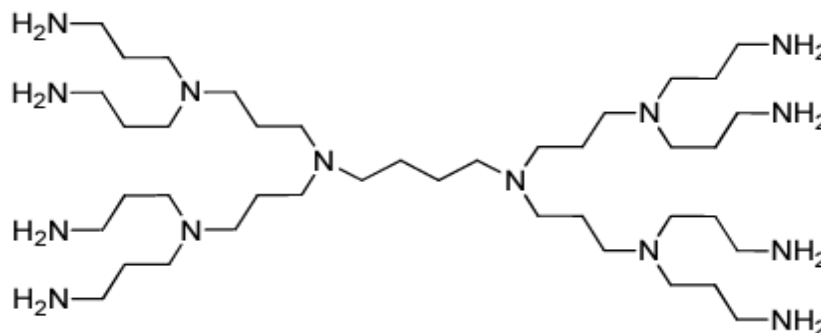


Figure B.I. 12 : Dendrimère poly-propylèneimine (PPI) de deuxième génération.

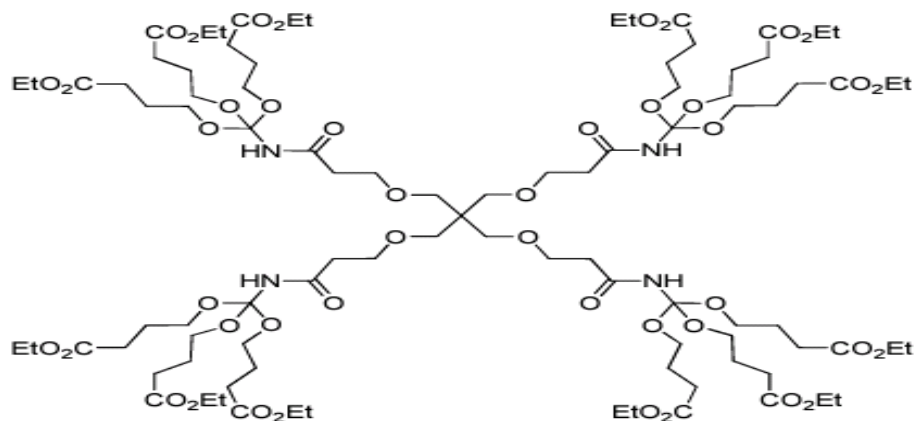


Figure B.I. 13 : Dendrimère poly-étheramide (PEA) de première génération.

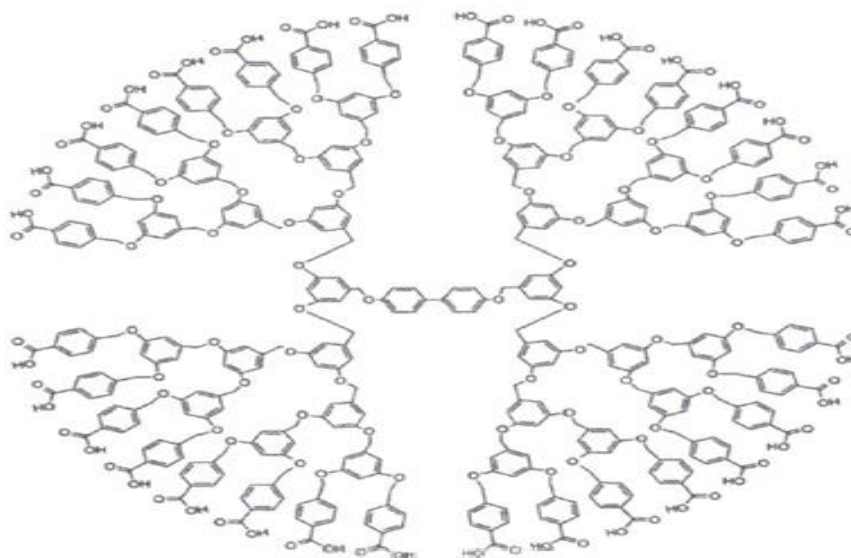


Figure B.I. 14 : Polyéthers de benzyle synthétisés (PBzE).

Il existe d'autres dendrimères présentés en théorie, avec une architecture et une structure chimique parfaites et une masse moléculaire prédictible (figure B.I.15)

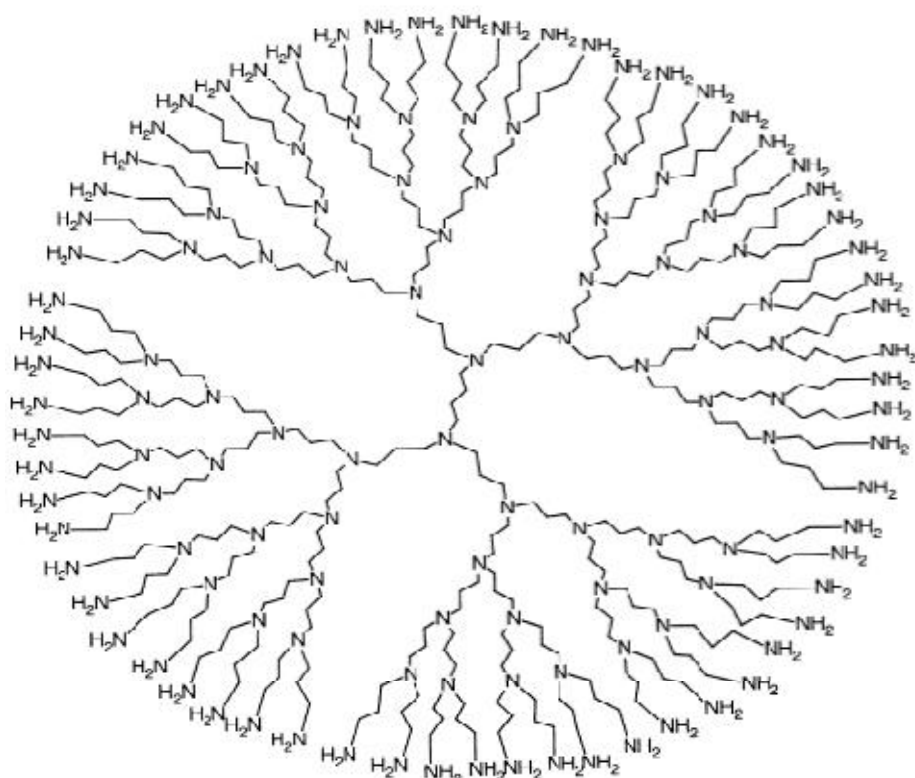


Figure B.I. 15 : Structure moléculaire d'un dendrimère de 5^{ème} génération renfermant 64 groupements amine primaires à sa périphérie [20].

B.I.3. Les domaines d'utilisation de dendrimères

De nombreux dendrimères sont maintenant synthétisés à l'échelle industrielle et grâce à leur structure particulière, les dendrimères ont trouvé de nombreuses applications (biologie, photophysique, catalyse, matériaux) [11,26]. L'une des premières applications qui reste encore aujourd'hui la principale, est l'utilisation de ligands ou de complexes dendritiques pour promouvoir des réactions catalytiques [27-29].

L'utilisation de structures dendritiques [8] permettait d'augmenter la biofonctionnalisation des surfaces par rapport à des structures linéaires [9].

Les dendrimères Polyamidoamine (PAMAM) ont également été rapportés comme des candidats prometteurs pour différentes applications, y compris la purification de l'eau [30-31] et le domaine biomédical [32] notamment et d'autres applications dans le domaine des revêtements, de l'électronique et de la catalyse [33].

Burkinshaw et al. ont utilisé un dendrimère contenant des groupes amine primaires pour le prétraitement du coton en vue de renforcer la vivacité de couleur de la fibre avec des colorants réactifs [34]. Les dendrimères se sont avérés très efficaces pour teindre les fibres.

Le même principe d'encapsulation de colorant a été appliqué par Cooper et al. [35] pour l'extraction d'un colorant acide par un dendrimère modifié dans CO₂ liquide. L'un des principaux facteurs qui influent sur les performances des adsorbants polymères est la nature des groupements fonctionnels disponibles sur leur surface pour les interactions avec les colorants. Ces groupements fonctionnels déterminent la capacité d'élimination, la stabilité et la réutilisation du matériau adsorbant. D'après la littérature [36-38], l'utilisation des résines échangeuses d'ions commerciale pour éliminer les colorants acides de l'eau a été complètement étudiée. Ces résines ont montré fort potentiel d'adsorption des colorants anioniques et une excellente capacité d'adsorption en raison de leur contenu élevé de groupes fonctionnels chargés positivement. Par ailleurs, toutes la régénération, sans perte de leur capacité d'absorption peut être réalisée en milieu alcalin [39-40].

Il existe d'autres champs d'applications des dendrimères tels que la capture d'énergie lumineuse [41].

B.I.3.1. Utilisation de dendrimères pour l'extraction de colorants

Parmi d'autres applications testées avec succès est l'extraction de colorants au moyen de dendrimères dans des systèmes liquide-liquide ou liquide-solide. Le concept du piégeage des molécules de colorants repose sur l'attraction de ces dernières par le dendrimère. En effet, Baars et al. [42] ont rapportés l'extraction de colorants acides à partir de solution aqueuse par des amines en solution dans un solvant apolaire. Ils ont utilisé un dendrimère à base de poly(propylène imine) renfermant des groupements périphériques modifiés en amides d'acides gras. La modification de ces groupements terminaux a ainsi conduit à un dendrimère de structure micellaire particulièrement soluble dans des milieux apolaires (Figure A.II.16). La structure interne du dendrimère est constituée de groupements amine tertiaires capables de générer une interaction de type acido-basique avec les molécules de colorants acides à des pH suffisamment bas.

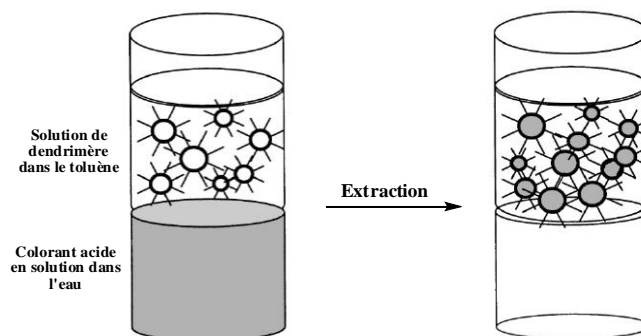


Figure B.I. 16 : Extraction d'un colorant acide à partir d'une solution aqueuse par un dendrimère modifié en solution dans le toluène [20].

Les auteurs ont montré que ce type de dendrimère peut opérer comme un système hôte pour une quantité stœchiométrique de molécules de divers colorants acides. En d'autres termes, un dendrimère de quatrième génération renfermant 30 groupements amine tertiaires peut ainsi absorber jusqu'à 30 molécules de colorants. Le processus est complètement réversible et dépend largement du pH. Ainsi, à pH élevé, le colorant absorbé est entièrement détalé de la surface du dendrimère. Ce principe d'extraction a également été appliqué avec succès par d'autres auteurs [35] pour l'extraction d'un colorant acide à l'aide d'un dendrimère modifié par des groupements fluoroalkyle dans le dioxyde de carbone supercritique.

CHAPITRE B-II : PREPARATION ET CARACTERISATION DE POLYMERE DENDRITIQUE

B.II.1. Synthèse et caractérisation de polymère hyperbranché QTEAS

Introduction

L'objectif de cette partie est de synthétiser un polymère hyperbranché pour son utilisation dans l'extraction solide-liquide de colorants acides. Le polymère hyperbranché **QTEAS** a été synthétisé par copolymérisation de monomères multifonctionnels A₃ et B₂ à savoir, la triéthanolamine et le chlorure de sébacoyl respectivement, suivie d'une perméthylation des groupements amine tertiaire avec l'iodure de méthane. La quaternisation des groupements amine tertiaire s'avère nécessaire pour obtenir un matériau ayant une surface riche en sites chargés positivement. Ceci nous permettra d'éviter l'ajustement du pH dans nos études de sorption.

Le monomère sébacoyl a été choisi pour sa longueur de chaîne (8 atomes de carbone sp³) afin d'obtenir suffisamment d'espace entre les branches du matériau hyperbranché **QTEAS** en vue de rendre possible l'encapsulation des molécules hôtes. Le matériau synthétisé **QTEAS** possédera ainsi de nombreuses caractéristiques et propriétés similaires aux dendrimères telles que : l'architecture tridimensionnelle globulaire et l'abondance des groupements amine quaternaire nécessaires à l'élimination des colorants étudiés par interactions électrostatiques.

B.II.1.1. Synthèse du polymère hyperbranché QTEAS

Tous les réactifs utilisés sont des produits chimiques de grande qualité analytique qui ont été utilisés directement sans purification supplémentaire. Le mode opératoire pour la préparation du polymère hyperbranché **QTEAS** à partir des monomères A₃ et B₂ (rapport molaire 2:3) est représenté sur la figure B.II.1.

Dans un ballon tricol de 1 litre surmonté d'un réfrigérant et équipé d'un agitateur mécanique, on prépare une solution de 5.60 g de triéthanolamine (37.50 mmol) dans 500 ml d'un mélange toluène/pyridine (V/V). Après refroidissement à 0°C, on introduit lentement 12 ml (56,25 mmol) de chlorure de sébacoyl. Au terme de l'addition (30 min environ) on laisse

la température remonter graduellement jusqu'à 10°C et l'agitation est maintenue à cette température pendant 2 h. Pendant ce temps, un solide de couleur brun foncé se forme sur les parois de la tige d'agitation, on ajoute ensuite 20 ml d'iodométhane (large excès) et on chauffe ensuite le mélange réactionnel à 40°C pendant 2 h. Après refroidissement, le solide est filtré, abondamment lavé avec de l'eau chaude, puis avec de l'acétone. Le produit est enfin extrait au Soxhlet par de l'acétone durant 2 jours puis séché à 100 °C dans l'étuve pendant 24 h. On obtient 12,76 g de matériau **QTEAS** sous forme de solide brun foncé que l'on passe sur un tamis de 250 µm de diamètre.

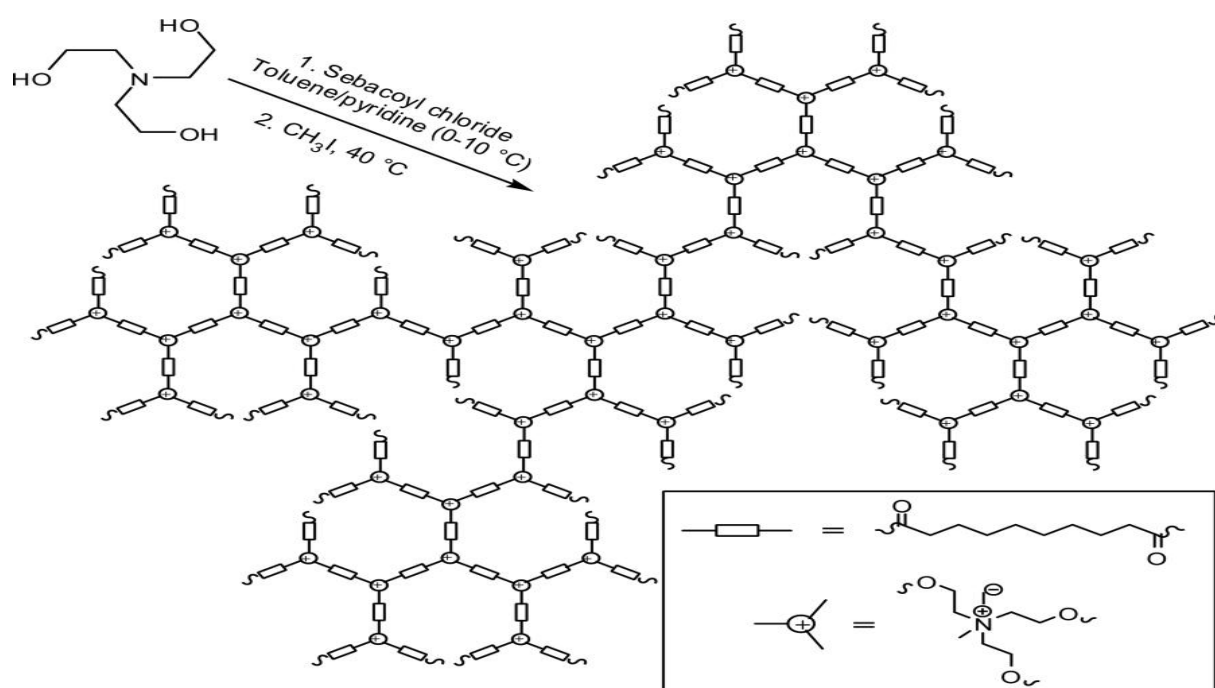


Figure B.II. 1 : Synthèse du polymère hyperbranché QTEAS à partir des deux monomères A3 et B2.

B.II.2. Caractérisation physico-chimique du polymère hyperbranché

Le polymère hyperbranché synthétisé est totalement insoluble dans une large gamme de solvants, y compris dans des solvants aprotiques polaires ayant des point d'ébullition élevés tels que le DMF et le DMAC. En raison des difficultés de processabilité du matériau, nous n'avons pas réussi à caractériser le matériau par les techniques courantes de spectrométrie de

masse telles que MALDI-TOF, et ce afin de déterminer le degré de polymérisation, la pureté et l'intégrité structurale du polymère.

B.II.2.1. Caractérisation texturale par microscopie électronique à balayage

Par microscopie à balayage (MEB), nous avons pu observer la surface externe et évaluer la composition chimique majoritaire de notre matériau synthétisé. Le matériel utilisé pour les analyses est un microscope électronique à balayage, un modèle Philips 505. Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon.

L'échantillon est balayé par un faisceau d'électron issu d'un filament de tungstène parcouru par un courant électrique. Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (spot), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire. Lorsque le faisceau d'électron bombarde l'échantillon, une partie des électrons le traverse, le reste étant réémis sous forme d'électrons secondaires et rétro diffusés ; ces derniers serviront à construire l'image de la surface grâce aux détecteurs.

Par microscopie électronique à balayage (MEB), nous avons pu observer la surface externe du polymère hyperbranché synthétisé **QTEAS**.

Le cliché MEB (figure B.II.2.a) montre la morphologie granulaire du matériau synthétisé. Cet échantillon présente une structure architecturale typique des macromolécules tridimensionnelles hyper-ramifiées. Le diamètre moyen des particules de **QTEAS** est estimé dans l'intervalle 300-350 μ m. Les figures B.II.2.b et B.II.2.c montrent des vues plus détaillées du matériau et mettent en évidence la morphologie mésoporeuse de type spongieuse du polymère hyperbranché et donnent un aperçu sur le degré de la polymérisation.

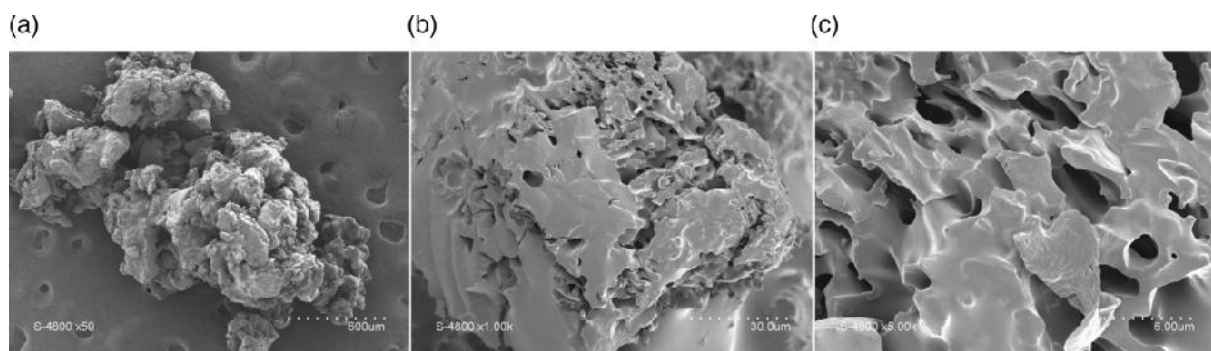


Figure B.II. 2 : Clichés MEB du polymère hyperbranché QTEAS.

L'image plus détaillée (Figure B.II.2.c) met en évidence la surface parfaitement lisse du matériau composé de pores de tailles et de formes différentes irrégulièrement répartis et liés entre eux dans un réseau tridimensionnel. L'orientation aléatoire des pores à l'intérieur du réseau polymérique suggère fortement la présence de défauts de croissance enregistrés lors de la polycondensation en raison de l'encombrement stérique engendré par les branches constitutives du réseau tridimensionnel.

B.II.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Le diffractogramme du polymère hyperbranché **QTEAS** est présenté dans la figure B.II.3.

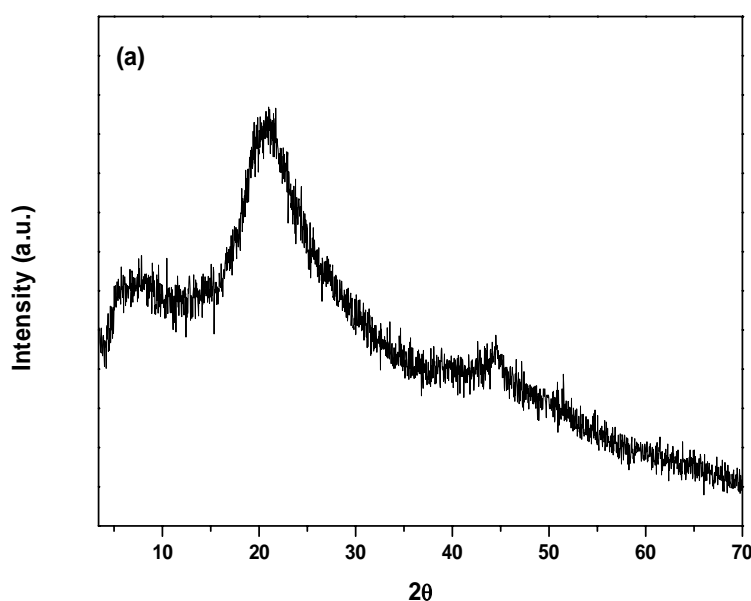


Figure B.II. 3 : Diffractogramme du polymère hyperbranché QTEAS.

La présence d'un pic large étalé dans la région des angles comprise entre $2\theta = 15-32^\circ$ et centré à $20,7^\circ$ renseigne sur la nature amorphe du matériau **QTEAS**.

B.II.2.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Le polymère hyperbranché **QTEAS** a été caractérisé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) dans l'intervalle 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} (figure B.II.4).

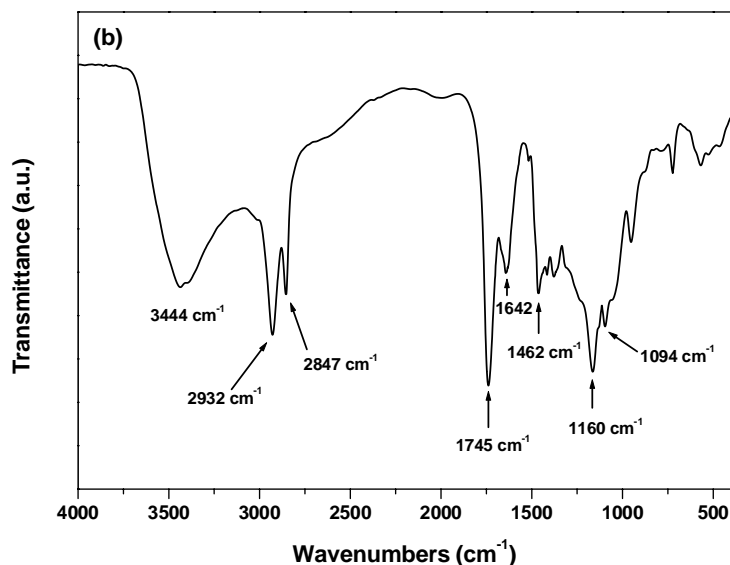


Figure B.II. 4 : Spectre infrarouge du polymère hyperbranché QTEAS.

Comme le montre la figure B.II.4, le spectre du polymère hyperbranché QTEAS fait apparaître une forte bande d'absorption carbonyle-carboxylique située à 1745 cm^{-1} , provenant du nombre important de groupements carbonyle des esters et des groupements acide carboxylique terminaux.

Nous notons également l'existence des bandes de vibration de valence des groupements alkyle à 2932 cm^{-1} et 2847 cm^{-1} . Le spectre IRTF montre aussi la présence de la bande de vibration de valence de la fonction hydroxyle vers 3444 cm^{-1} qui peut être attribuée à la fois à l'acide carboxylique et aux groupements alcool terminaux.

Nous observons la présence des bandes de vibration de valence de la liaison C-O à 1160 cm^{-1} et C-O-C à 1094 cm^{-1} . En outre, la figure B.II.4 montre deux bandes d'absorption distinctes, l'une apparaissant à 1462 cm^{-1} attribuée aux carbonnes sp^3 C-H des groupements méthylène liés à l'amine quaternaire et un épaulement autour de 1523 cm^{-1} , appartenant aux groupements C-N⁺ [40].

Enfin, la bande centrée à 1642 cm^{-1} peut être attribuée à une vibration de déformation symétrique de l'ammonium quaternaire, ce qui met en évidence la quaternisation des groupes amines tertiaires du polymère hyperbranché [43].

Pour obtenir plus d'informations structurales sur le polymère hyperbranché QTEAS, nous avons complété cette analyse par CP-MAS ^{13}C à l'état solide.

B.II.2.4. Caractérisation par RMN du solide

Le spectre de RMN du solide (figure B.II.5) a été enregistré sur un spectromètre Bruker 300 (Digital RMN Avance)

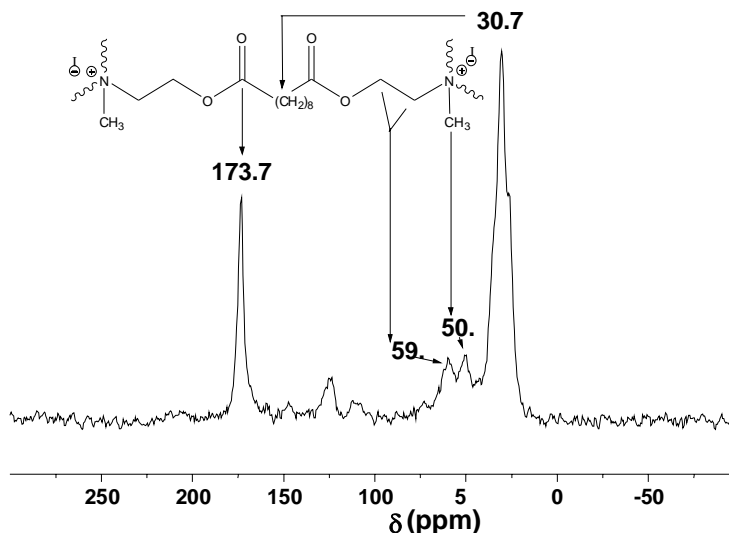


Figure B.II. 5 : Spectre RMN ^{13}C du solide du polymère hyperbranché QTEAS.

L'examen du spectre (figure B.II.5) montre la bonne résolution de celui-ci. Nous notons la présence d'un signal fort et intense à 173,7 ppm, ce qui est cohérent avec les atomes de carbone du groupe carbonyle $\text{C}=\text{O}$ (ester et acides) des groupements carboxyliques. L'efficacité de la réaction de polymérisation est également confirmée par l'apparition de deux signaux larges de faible intensité assignés autour de 59,9 et 50,4 ppm caractéristiques respectivement des groupements éthylène de la triéthanolamine et des groupements méthyle du sel d'ammonium. Enfin, le signal centré à 30,7 ppm est attribuable aux 8 carbones sp^3 des branches de sébacyle.

B.II.2.5. Analyse thermogravimétrique ATG et DTG :

L'analyse thermogravimétrique permet de déterminer les pertes de masse résultant de la déshydratation et dans certains cas, de dégagement de constituants volatils.

Elle consiste à suivre en continu la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. La montée de la température est de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{minute}$.

La DTG consiste à suivre en continu la variation de la dérivée de la courbe de perte de masse d'un échantillon en fonction de la température. Elle nous permet de connaître la température maximale où se passe la réaction de la perte. Les analyses thermiques ont été réalisées par un appareil le NETZSCH STA 409PC/PG.

La stabilité thermique des polymères hyperbranchés a été évaluée par analyse thermogravimétrique.

Nous pouvons observer sur le thermogramme obtenu (Figure B.II.6) que la première dérivée de la courbe TG (DTG) est proportionnelle à la vitesse de décomposition et représente la température correspondante au taux maximal de perte de poids (T_{max}). Comme on peut le constater sur la figure B.II.6, la dégradation du polymère se produit en plusieurs étapes dans l'intervalle de températures allant de 78 à 426°C. La température de décomposition initiale (T_{Di}) est d'environ 158°C. Lors du chauffage initial, la perte graduelle de la masse (1,71%) a procédé à une TD de 78°C, ce qui est probablement dû à la perte de l'eau adsorbée physiquement et / ou au solvant résiduel de la réaction, piégé dans le réseau polymère.

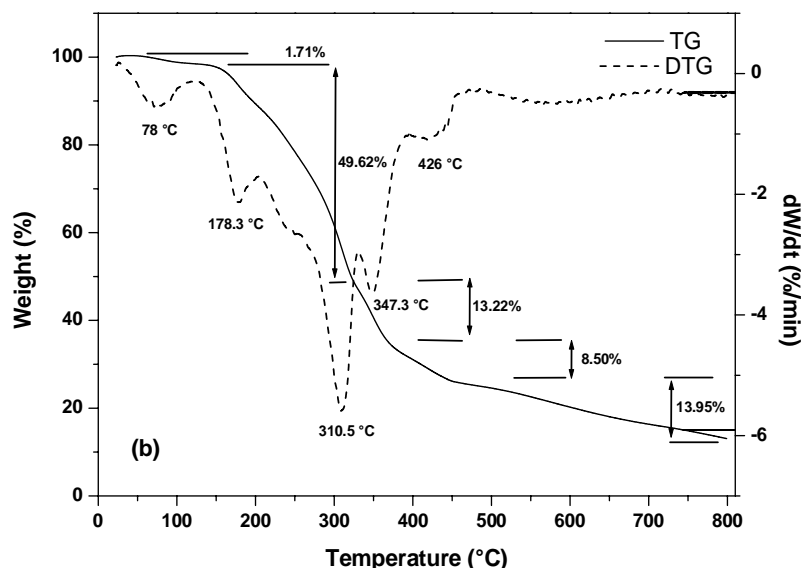


Figure B.II. 6 : Courbes d'ATG et DTG du polymère hyperbranché QTEAS.

A 178,3°C, la perte de masse peut être attribuée à la dégradation des acides carboxyliques et alcools suivie d'une perte à 310,5°C correspondant à la rupture des liaisons ester dans les branches du **QTEAS**.

Au-dessus de 300°C, une perte de masse de 73% à environ 455°C démontre une scission des longues chaînes et ainsi la décomposition du **QTEAS**.

Les résultats de la caractérisation par ATG montrent que seulement 13% de la masse totale de l'échantillon reste après traitement thermique à la température la plus élevée (800°C).

CHAPITRE B-III : APPLICATION DE MATERIAU SYNTHETISE QTEAS DANS L'ELIMINATION DES COLORANTS ANIONIQUE (CARMIN INDIGO ET BLEU EVANS).

B.III.1. Choix des molécules étudiées

Pour cette étude, notre choix a été porté sur deux colorants anioniques; le Carmin Indigo (CI) un anion divalent et un colorant diazoïque avec une structure moléculaire étendue; le Bleu Evans (BE), un anion tétravalent (tableau B.II.1).

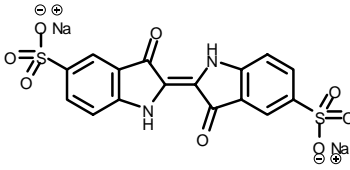
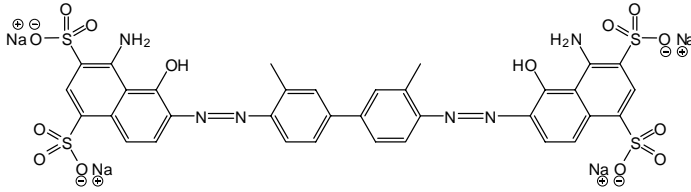
Colorants	structure moléculaire	M (g mol ⁻¹)	λ _{max} (nm)	Charges sur surface
Carmin Indigo (CI)		466.35	610	-2
Bleu Evans (BE)		960.81	610	-4

Tableau B.III. 1 : structures Moléculaires des colorants éliminés par le polymère hyperbranché.

B.III.2. Matériels et méthodes

B.III.2.1. Etude d'élimination de Carmin Indigo et Bleu Evans

B.III.2.1.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Les analyses des solutions de Carmin Indigo et Bleu Evans sont effectuées par spectrophotomètre UV-visible au moyen d'un spectrophotomètre UV visible HATCH DR/4000. Pour la courbe d'étalonnage de colorant Carmin Indigo et déjà cité à la première partie de l'élimination de CI et BM par **SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃, Cl**.

La longueur d'onde utilisée pour le Bleu Evans est de 610 nm, à cette valeur de $\lambda_{(\max)}$ nous avons établi la courbe d'étalonnage de Bleu Evans dans un domaine de concentration compris entre 0 et 20 mg/l.

L'équation de la droite donnant la concentration de Bleu Evans en fonction de l'absorbance A est: $C = 12.02A$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,999$ ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution inconnue du Bleu Evans.

B.III.2.1.2. L'étude cinétique

Les expériences ont été effectuées dans un domaine très restreint de conditions opératoires. Leur objectif est de vérifier le pouvoir d'élimination des produits préparés. La cinétique d'élimination nous a permis de déterminer le temps de contact (temps optimum) pour que l'équilibre soit quasiment atteint et au delà duquel le taux d'élimination n'évolue plus, et éventuellement de déterminer l'ordre apparent de la vitesse d'élimination.

L'étude cinétique a été réalisée sur une série de suspension de 50 mg de matériaux QTEAS respectivement dans 50 ml d'une solution de colorants (CI et BE) de concentration 50 mg/l.

Les suspensions sont mises sous agitation constante pendant des durées allant de 10 à 1440 minutes à température ambiante.

Les suspensions sont ensuite séparées par centrifugation. Le filtrat contenant les concentrations résiduelles en colorant Carmin Indigo et Bleu Evans sont analysé à 610 nm par spectrophotomètre UV-visible.

B.III.2.1.3. Effet du pH

L'effet du pH a été étudié dans la gamme de 2 à 10 sur des suspensions de 50 mg de matériaux dans 50 ml d'une solution de colorant de concentration 50 mg/l. Les suspensions sont mises sous agitation pendant 3h et 6h pour Carmin Indigo et Bleu Evans respectivement.

Une fois le temps de contact épuisé, le solide est séparé par centrifugation et les concentrations à l'équilibre en colorant dans les surnageant, sont déterminées par spectrophotométrie.

Les taux d'élimination du colorant sont déduits par la formule:

$$R\% = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \cdot 100$$

Où :

C_i : concentration initiale du soluté (mg/l).

Ce : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre (mg/l).

B.III.2.1.4. Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorptions ont été établies en utilisant une quantité de 50 mg de matériau **QTEAS** dans 50 ml de solutions dont la concentration en CI et BE varie entre 50 et 500 mg/l à pH naturel pendant un temps de contact de 3 et 6 heures pour CI et BE, respectivement.

B.III.2.1.5. L'étude de l'effet de la température

L'effet de la température sur l'élimination de CI et BE a été établi à trois températures différentes 25, 35 et 45 °C.

Des flacons contenant 50 mg de matériau **QTEAS** et 50 ml de solution de colorant à une concentration de 50 mg/l à pH naturel sont placés dans un bain-marie réglé successivement à 25, 35 et 45°C pendant 3 et 6 heures d'agitation pour CI et BE, respectivement une fois le temps épuisé les surnageant sont séparés par centrifugation et analysés par nm par spectrophotomètre UV-visible.

B.III.2.1.6. L'Influence de la force ionique sur le processus d'adsorption de CI et BE par QTEAS

L'étude de l'influence de la concentration de NaCl variant de 0.1 à 1 mol/l a été réalisée avec une concentration de 50 mg/l de colorants Carmin Indigo et Bleu Evans dans 50ml de solution, et une quantité de 50mg du matériau **QTEAS** avec un temps d'équilibre de 3 et 6 heures pour CI et BE, respectivement.

B.III.2.1.7. Régénération et réutilisation du matériau

Le polymère hyperbranché **QTEAS** saturé en colorants Carmin Indigo et Bleu Evans a été obtenu en utilisant une suspension de 250 mg de polymère hyperbranché **QTEAS** dans 250 ml de solution à 50 mg/l de colorant Carmin Indigo et Bleu Evans avec un rapport solide/solution de 1 g/l. Après 3h et 6h de temps de contact CI et BE respectivement, la suspension est centrifugé et la concentration en colorant déterminée par spectrophotomètre UV-visible.

Le matériau récupéré est séché dans l'étuve à une température de 80 °C puis remis en suspension dans 250 ml de solution d'hydroxyde de sodium (1M). La suspension est agitée pendant 15 min. Après filtration, le support solide est lavé avec de l'eau distillée. Puis séché à 80°C, le support est réutilisé pour la sorption de colorant CI et BE. La même procédure est appliquée trois fois de suite.

B.III.3. Résultats et discussions

B.III.3.1. Résultats et discussions de l'élimination de CI et BE

B.III.3.1.1. L'étude cinétique

Les suivis des quantités adsorbées de colorants Carmin Indigo et Bleu Evans par le polymère hyperbranché QTEAS en fonction du temps d'agitation est tracé sur le graphe de la figure B.III.1.

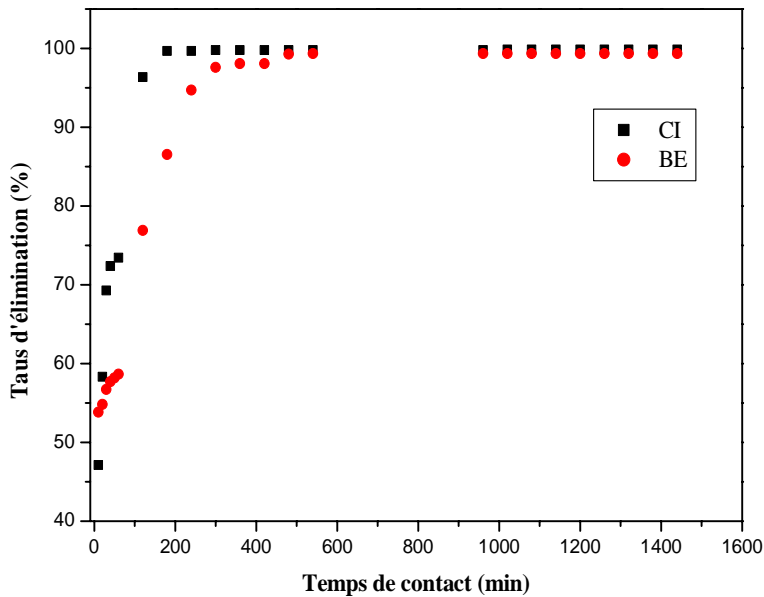


Figure B.III. 1 : Cinétique d'élimination de CI et BE par le polymère hyperbranché QTEAS.

Pour une concentration initiale en colorant de 50 mg/l, les résultats ont révélé que le processus d'élimination est plutôt rapide pour CI que pour BE. Ainsi, une sorption assez rapide de CI se produit au cours de la première heure du processus de sorte que 83% de colorant est séquestré de la solution (contre 59% pour BE). Ensuite les taux de sorption continuent d'augmenter jusqu'à ce que l'élimination totale des colorants soit atteinte. Cela a été accompli après environ 3 et 6 h pour respectivement CI et BE.

Un comportement similaire a été observé pour la sorption de CI direct Bleu 86 et C.I. direct Rouge 23 sur des nanotubes de carbone à parois multiples modifiés par un dendrimère polypropylèneimine [44]. Les auteurs ont constaté que l'élimination des colorants

directs par le matériau dendritique est initialement rapide, suivie d'un ralentissement, puis devient stagnante au cours du temps.

Les molécules de colorant sont encapsulées par le matériau dendritique par des réactions d'échange de surface (mécanisme d'encapsulation) jusqu'à ce que les sites fonctionnels sur la surface soient entièrement occupés [45-47].

Par conséquent, la présence abondante des sites de sorption au niveau de chaque point de ramification du matériau hyperbranché suggère que le processus d'élimination est probablement régi par de fortes interactions ioniques entre les groupements amine chargés positivement (amine quaternaire) sur la surface du matériau QTEAS et les colorants anioniques en solution.

Pour la suite de notre travail, nous avons mené nos expériences d'élimination de colorants Carmin Indigo et Bleu Evans en prenant soin de les soumettre à un temps de contact de 3h et 6h CI et BE respectivement.

B.III.3.1.1.1. La modélisation de la cinétique :

B.III.3.1.1.1.a- Modèles cinétiques du pseudo-premier ordre

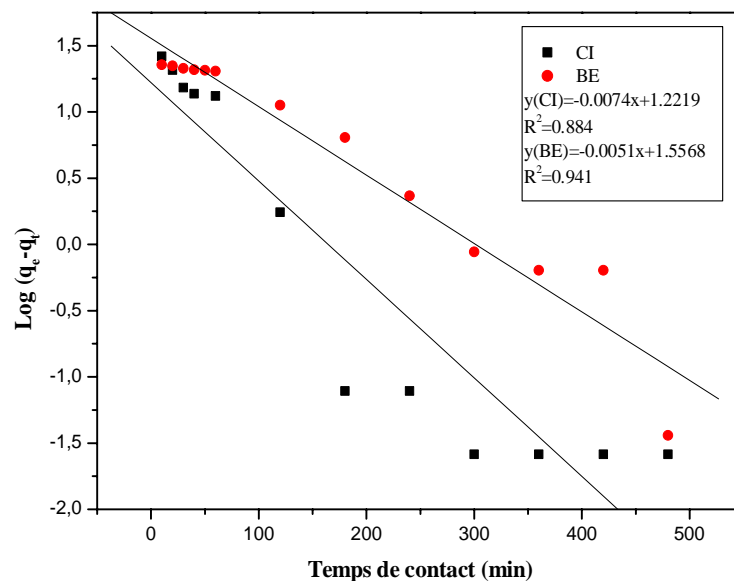


Figure B.III. 2 : Cinétique du pseudo-premier ordre d'élimination du colorants CI et BE par le polymère hyperbranché QTEAS.

B.III.3.1.1.1.b- Modèles cinétiques du pseudo-second ordre

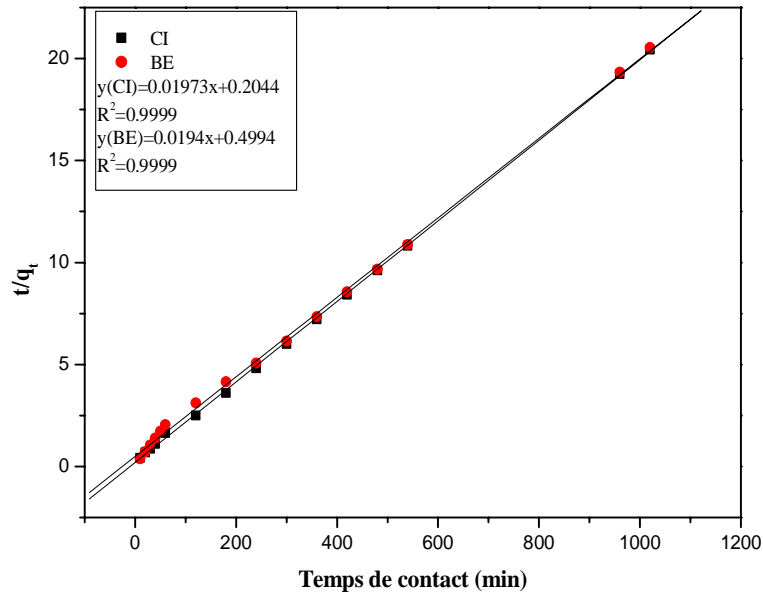


Figure B.III. 3 : Cinétique du pseudo-second ordre d'élimination des colorants CI et BE par le polymère hyperbranché QTEAS.

Les figures B.II.2 et 3, montrent respectivement les tracés linéaires des modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre. Les valeurs des capacités d'équilibre de sorption (q_e), les constantes de vitesse (K_1 , K_2) et les coefficients (R^2), ont été calculées à partir des équations linéaires. Les paramètres obtenus pour les deux modèles sont présentés dans le tableau B.III.2. D'après les résultats obtenus on constate que les données expérimentales s'accordent parfaitement avec le modèle cinétique pseudo-second ordre avec un excellent coefficient de corrélation de l'ordre l'unité. En outre, les valeurs de la capacité de sorption (q_e) calculées du modèle seconde-ordre étaient totalement en accord avec les valeurs expérimentales.

Dans la littérature, de nombreuses études ont montré que la cinétique d'adsorption de nombreux colorants sur divers adsorbants à base de polymères est bien décrite par le modèle de pseudo-second ordre. Par exemple, Renault et al. [48] ont constaté que le pseudo-second ordre était le meilleur modèle pour décrire la cinétique d'adsorption de colorant AB 25 sur une résine échangeuse d'ions à base d'amidon réticulé.

colorants	Modèle Pseudo- premier ordre				Modèle du pseudo-second ordre		
	$q_{e, exp}$ (mg.g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	$q_{e, cal}$ (mg.g ⁻¹)	R^2	k_2 (g.mg ⁻¹ min ⁻¹)	$q_{e, cal}$ (mg.g ⁻¹)	R^2
CI	49.92	0.025	30.48	0.884	$4.03 \cdot 10^{-3}$	50.15	1
BE	49.67	0.011	32.77	0.941	$8.93 \cdot 10^{-4}$	50.65	1

Tableau B.III. 2 : Comparaison des valeurs expérimentales et calculées des paramètres cinétiques du premier et second ordre de l'élimination de CI et BE par le polymère hyperbranché QTEAS.

B.III.3.1.2. Effet du pH

Les tracés du taux d'élimination de Carmin Indigo et Bleu Evans par le polymère hyperbranché QTEAS en fonction du pH initial est représenté dans la figure (B.II.9).

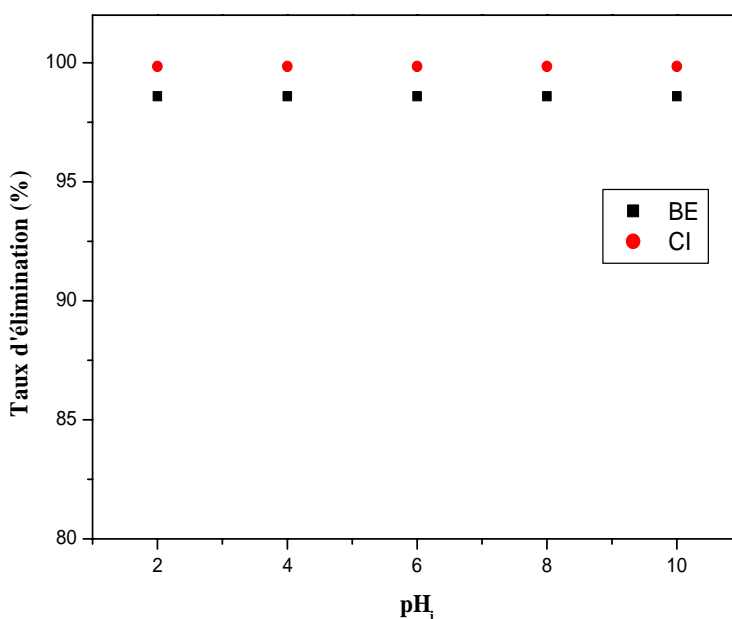


Figure B.III. 4 : Effet du pH initial sur l'élimination du colorants CI et BE par le polymère hyperbranché QTEAS.

Le pH de la solution est un facteur clé pour évaluer l'efficacité d'élimination des colorants sur la variation de pH. L'influence de pH a été examinée à des valeurs cibles de pH fixées entre 2 et 10.

Premièrement, il convient de souligner que le pH de la solution n'a pratiquement pas d'effet sur les quantités de colorants adsorbées par le polymère hyperbranché **QTEAS**.

En effet, dans la large gamme de pH (2 à 10) des solutions de colorants, l'efficacité de sorption de CI et BE sur **QTEAS** est démontrée avec des pourcentages d'élimination stables et supérieurs à 98% sur toute la plage de pH. Des résultats similaires ont déjà été rapportés par Grelluk & Hubicki [49] pour la sorption du colorant acide Orange 7 par une résine à base de groupements ammonium quaternaires.

L'adsorbant **QTEAS** renferme un nombre important de sites chargés positivement de telle sorte que sur toute la gamme de pH étudiée, le matériau exhibe une performance élevée dans l'adsorption de CI et BE. Ces résultats suggèrent que le mécanisme le plus approprié dans l'élimination de ces colorants est vraisemblablement un processus d'échange d'ions.

Cependant, l'analyse des données de la littérature montre que le mécanisme prédominant lors de l'adsorption des anions organiques par des résines à base de groupements ammonium quaternaires n'est pas uniquement un échange ionique mais d'autres mécanismes d'adsorption coopératifs peuvent avoir lieu par le biais d'interactions de type liaisons hydrogène ou d'interactions hydrophobes [50].

Bien que la surface de l'adsorbant **QTEAS** soit très fournie en groupements ammonium quaternaires positivement chargés pouvant interagir avec les colorants anioniques, la présence de fonctions alcool ou acide carboxylique terminaux dans le polymère pourrait toutefois participer au processus d'élimination à travers des forces coulombiennes, liaison hydrogène ou de faibles forces de van der Waals avec les groupements fonctionnels (-OH, -NH₂, -SO₃Na, -N=N-) présents dans les colorants.

Pour faire la lumière sur le mécanisme d'adsorption des colorants anioniques sur le matériau **QTEAS**, une expérience d'adsorption sélective a été réalisée en utilisant un mélange de colorants cationique et anionique en solution aqueuse. La figure B.III.5 montre que des tests préliminaires ont révélé que **QTEAS** n'a pas été en mesure d'éliminer le colorant cationique rhodamine B (Rhb) à une concentration de 50 mg/l après 16 h de temps de contact.

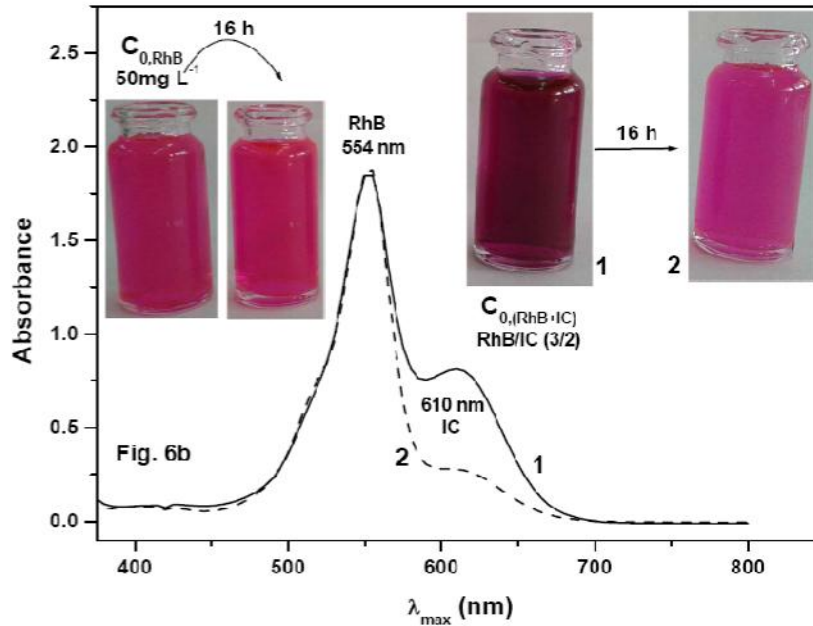


Figure B.III. 5 : les spectres UV-vis des solutions aqueuses de Rhb de / CI (03/02) (colorant anionique à CI (100 mg/l), un colorant cationique, Rhb (100 mg/l) du mélange) avant et après le procédé d'adsorption.

La figure B.III.5 montre également le spectre UV-Vis. Les spectres des solutions aqueuses de RhB / CI (03/02), (le colorant cationique (RhB (100 mg /l); et le colorants anioniques CI (100 mg/l) mélange) avant et après le procédé d'adsorption. Comme on le voit sur la figure B.III.5, après 16 h de temps de contact, CI était presque complètement éliminé du mélange par l'adsorbant **QTEAS**, tandis que Rhb reste intact en solution. Ces résultats suggèrent que le processus d'élimination des colorants anioniques par **QTEAS** pourrait être un mécanisme d'échange d'ions et également confirmer que l'adsorbant **QTEAS** possède une propriété d'adsorption sélective pour les colorants anioniques et pourraient avoir un potentiel d'application dans la purification des colorants cationiques des colorants anioniques.

B.III.3.1.3. Les isothermes d'adsorption

La figure (B.III.6) représente la variation des quantités de Carmin Indigo et Bleu Evans adsorbées par gramme de polymère hyperbranché QTEAS (x/m) en fonction de concentration à l'équilibre (C_e).

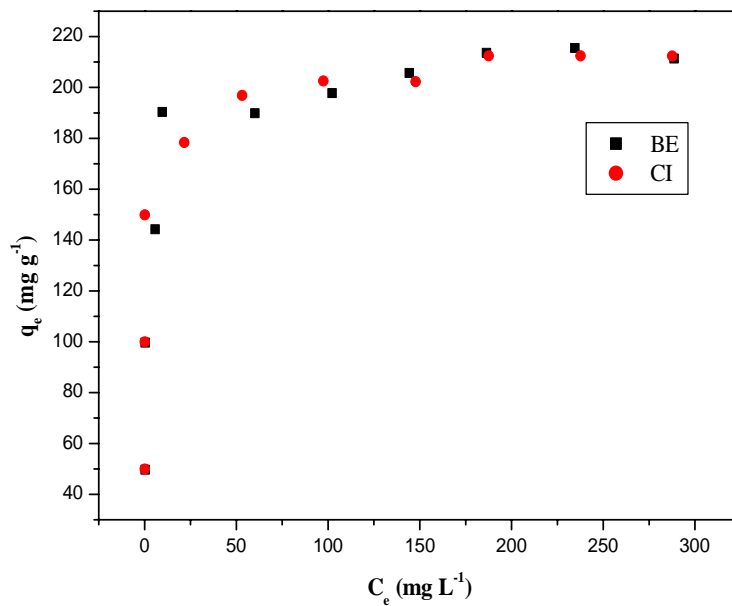


Figure B.III. 6 : Les isothermes d'adsorption de CI et BE par le polymère hyperbranché QTEAS.

Les isothermes présentés dans la figure B.III.6 sont superposés et caractérisés par une forme régulière avec une forte pente initiale qui est concave par rapport à l'axe de concentration.

La grande affinité du matériau **QTEAS** pour les colorants est suggérée par l'élimination quantitative aux faibles concentrations de colorants. L'adsorption des CI et BE sur **QTEAS** augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant pour atteindre l'équilibre. Les données expérimentales de sorption à l'équilibre obtenues dans cette étude sont analysées par l'utilisation des modèles d'isothermes de Freundlich et de Langmuir.

B.III.3.1.3.a- Isotherme de Langmuir :

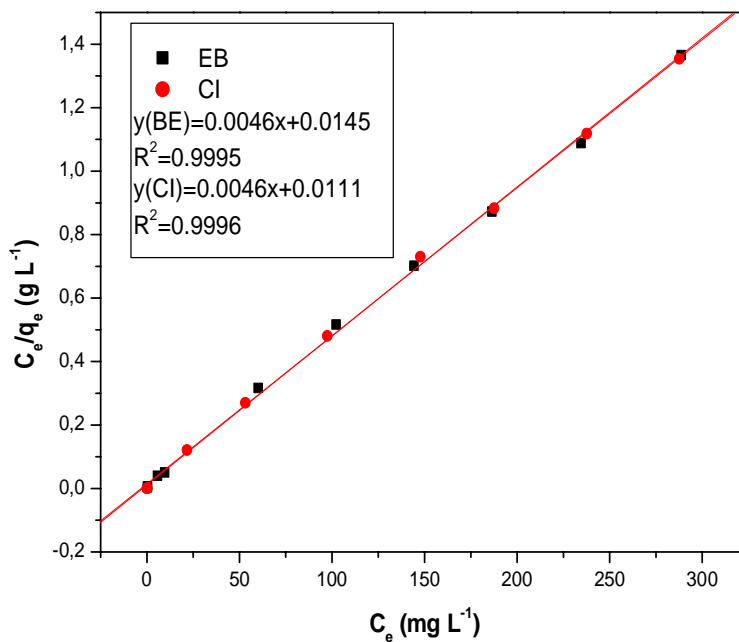


Figure B.III. 7 : Les isothermes de Langmuir pour l'adsorption de CI et BE par le polymère hyperbranché QTEAS.

B.III.3.1.3.b - Isotherme de Freundlich :

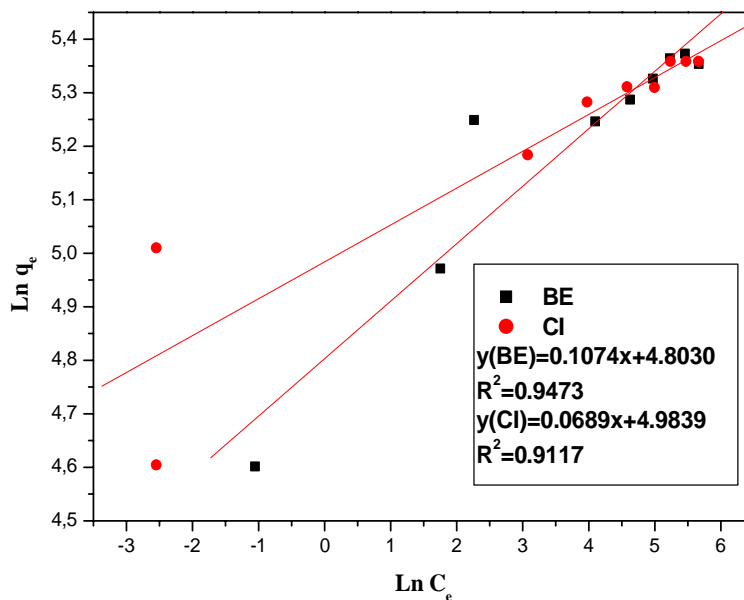


Figure B.III. 8 : Les isothermes de Freundlich pour l'adsorption de CI et BE par le polymère hyperbranché QTEAS.

Les figures B.III.7 et B.III.8 représentent les données expérimentales de sorption à l'équilibre des colorants CI et BE par **QTEAS** en utilisant les équations des isothermes Freundlich et Langmuir. Les formes linéarisées des deux isothermes Freundlich et de Langmuir ont été trouvées pour être linéaire sur une large gamme de concentration avec un excellent coefficient de corrélation (voir le tableau B.III.3). Ces résultats indiquent clairement que les deux modèles décrivent de manière adéquate les données expérimentales de l'élimination des colorants par le matériau **QTEAS**. Comme on le voit dans le tableau B.III.3, les deux colorants sont éliminés avec le même ordre de grandeur par le polymère hyperbranché. Le matériau adsorbant possède une excellente affinité pour les colorants CI et BE et est confirmée par les valeurs des capacités d'adsorption. En dépit de sa structure moléculaire étendue, BE est adsorbé par **QTEAS** avec une efficacité assez similaire (0,891 meq.g⁻¹ pour BE contre 0,914 meq.g⁻¹ pour CI). Ces résultats suggèrent que BE a un accès plus facile à la surface de **QTEAS** sans pour autant induire une saturation rapide des sites de sorption en dépit de sa grande taille spaciale et montrent clairement que l'élimination de colorants est étroitement liée au nombre total de charges que renferment les molécules de colorants.

Toutefois, la valeur la plus élevée de *b* trouvée pour CI (0,42 contre 0,32 pour BE) indique que **QTEAS** montre une légère préférence pour l'anion bivalent CI que le tétravalent BE. Enfin, ces résultats confirment également la présence de sites de sorption facilement accessibles et suggèrent fortement la répartition homogène des groupements actifs d'ammonium quaternaire sur la surface de polymère hyperbranché.

colorants	Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich		
	q_{max} (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R^2	K_F (L g ⁻¹)	$1/n$	R^2
CI	213.22	0.42	0.999	146.05	0.07	0.911
BE	214.13	0.32	0.999	121.88	0.11	0.947

Tableau B.III. 3 : Les paramètres d'isotherme de Langmuir et Freundlich de CI et BE adsorbé par le polymere hyperbranché QTEAS.

Le polymère hyperbranché **QTEAS** présente des capacités de sorption pour les deux colorants CI et BE meilleures que celles d'autres adsorbants pour l'élimination de ces deux colorants rapportés jusqu'ici dans la littérature (voir tableau B.III.4).

Les adsorbents	Colorants	q_{\max} (mg g ⁻¹)	Reference
échangeur d'anions (Lewatit MonoPlus M-600)	CI	43.6	[51]
matériau carboné	CI	92.83	[52]
boues d'épuration pyrolysées	CI	30.82	[53]
QTEAS	CI	213.22	Notre travail
QTEAS	BE	214.13	Notre travail
charbon actif commercial (CAP)	BE	135.2	[54]
bentonite naturelle	BE	160.45	[55]
Mg-Al-CO ₃ HDL	BE	107.5	[56]

Tableau B.III. 4 : Les capacités de sorption pour les colorants CI et BE par divers adsorbants.

B.III.3.1.4. L'étude de l'effet de la température

L'élimination des colorants Carmin Indigo et bleu Evans par l'adsorbant **QTEAS** a été étudié à trois températures pour déterminer les paramètres thermodynamiques, et les résultats sont résumés dans le tableau B.III.5.

Colorants	ΔH (KJ mol ⁻¹)	ΔS (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG (KJ mol ⁻¹)		
			298 K	308 K	318 K
CI	- 50.495	- 62.893	- 31.752	- 31.123	- 30.495
BE	- 87.714	- 193.715	- 29.986	- 28.049	- 26.112

Tableau B.III. 5 : Les paramètres thermodynamiques pour CI et BE adsorbé par le polymere hyperbranché QTEAS.

Les valeurs négatives de ΔG (-31,75 à -26,11 kJ.mol⁻¹) à chaque température impliquent un processus d'adsorption favorable et spontané et ce résultat confirme l'affinité du matériau **QTEAS** pour l'élimination des colorants CI et BE. En général, la variation d'énergie libre pour la physisorption se situe entre -20 et 0 kJ.mol⁻¹, tandis que pour la chimisorption, elle est comprise entre -80 et 400 kJ.mol⁻¹[57].

La valeur négative de ΔH indique que l'adsorption est exothermique et suggère également que le procédé de sorption est une adsorption physique renforcée par des interactions chimiques entre les colorants anioniques et l'amine quaternaire par le biais de groupes d'échange d'ions.

B.III.3.1.5. L'Influence de la force ionique sur le processus d'adsorption de CI et BE par le polymère hyperbranché QTEAS

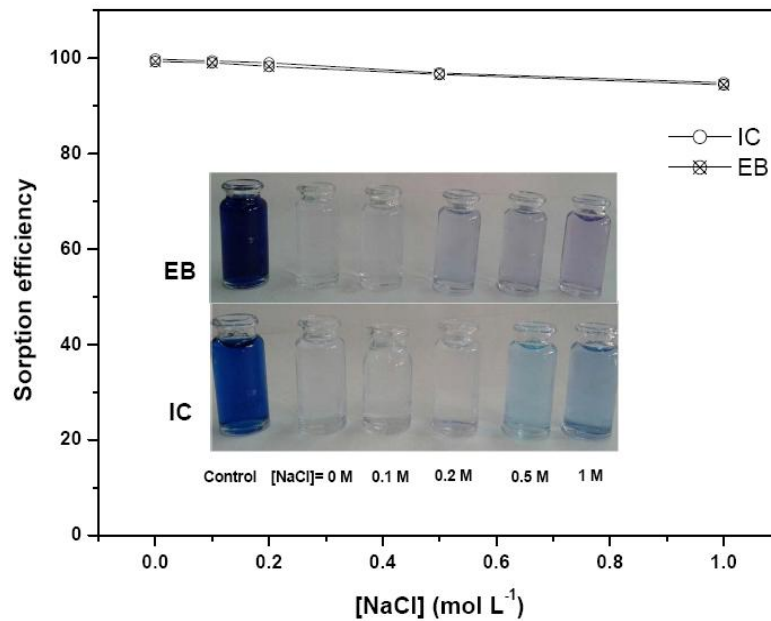


Figure B.III. 9 : Effet de la concentration de NaCl sur la sorption des colorants CI et BE par le polymère hyperbranché QTEAS.

La figure B.III.9 montre l'influence de la concentration de NaCl variant de 0,1 à 1 mole.l⁻¹ sur l'efficacité d'élimination des colorants CI et BE en solutions avec une concentration de 50 mg.l⁻¹ par le polymère hyperbranché QTEAS. Comme le montre la figure B.III.9, les deux colorants sont éliminés quantitativement ($R > 95\%$), même lorsque la concentration de NaCl est à 1 mol L⁻¹.

Les résultats montrent que l'adsorption de CI et BE sur le polymère hyperramifiés QTEAS n'est pas affectée par la présence de NaCl quelque soit la concentration en sel. Des résultats similaires ont été rapportés par Karcher et al. [39,58] sur l'effet des sels inorganiques sur l'adsorption des colorants réactifs par des résines échangeuses d'anions.

B.III.3.1.6. Régénération et réutilisation des matériaux

L'efficacité d'adsorption du Carmin Indigo et du Bleu Evans par le polymère hyperbranché QTEAS a été étudiée pour trois cycles de régénération (figure B.III.10).

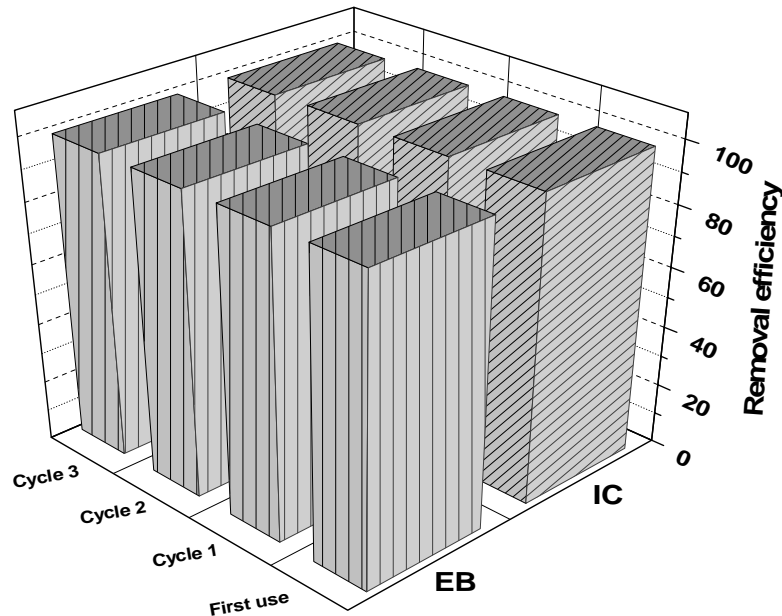


Figure B.III. 10 : Comparaison du pourcentage d'élimination de CI et BE par le polymère hyperbranché QTEAS après première utilisation et 3 cycles de régénération.

Le matériau hyperbranché **QTEAS** peut être aisément régénéré avec une solution aqueuse de NaOH 0,1M. Ainsi, des taux de désorption quantitatifs sont obtenus pour les deux colorants sur trois cycles répétés de sorption-désorption. Les colorants CI et BE sont immédiatement détalés dès que le matériau chargé en colorant est mis en contact avec la solution alcaline. Ceci est illustré par la décoloration instantanée de la solution. Néanmoins, le matériau chargé en colorant est laissé en contact avec la solution alcaline pendant 15 min, une période considérée comme suffisante pour une désorption totale, et ce faisant éviter l'hydrolyse alcaline du polymère hyperbranché.

Comme on le voit sur la figure B.III.10, la troisième réutilisation du matériau **QTEAS** pour l'élimination des colorants CI et EB ne montre aucun signe de détérioration ou une infime atténuation dans sa capacité pour la sorption des colorants. En conséquence, la haute performance de l'échangeur d'ions **QTEAS** indique clairement que sa réutilisation est tout à fait réalisable.

CONCLUSION DE LA PARTIE B

Dans cette étude, le polymère hyperbranché QTEAS a été caractérisé et mis en œuvre dans la sorption des colorants acides en solution aqueuse. Les résultats ont montré que le polymère hyperbranché est efficace dans une large plage de pH. A partir des études cinétiques, on a constaté que le procédé de sorption est adéquat avec le modèle de pseudo-second ordre.

Les isothermes de sorption ont été convenablement ajustées par le modèle d'isotherme de Langmuir et le processus d'adsorption s'est avéré avoir lieu par le biais d'attraction électrostatique entre les charges positives des groupements ammonium quaternaires du polymère hyperbranché et les charges négatives des colorants.

Néanmoins, la force ionique n'affecte pas l'efficacité d'élimination des colorants par le polymère hyperbranché. De plus, la capacité d'élimination est étroitement liée au nombre total de groupements sulfonate présents sur la surface des colorants. Les paramètres thermodynamiques calculés indiquent que le processus d'élimination est exothermique et spontané.

Enfin, la troisième réutilisation du matériau QTEAS pour l'élimination des colorants n'a montré aucune diminution dans sa capacité de sorption des colorants. Ces résultats montrent clairement que QTEAS peut être utilisé comme échangeur d'ions pour l'élimination des colorants anioniques.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE LA PARTIE B

- [1] S. Zhou, A. Xue, Y. Zhang, M. Li, K. Li, Y. Zhao, W. Xing, Novel polyamidoamine dendrimer-functionalized palygorskite adsorbents with high adsorption capacity for Pb²⁺ and reactive dyes, *Applied Clay Science* 107 (2015) 220–229
- [2] R. Qu, Y. Niu, C. Sun, C. Ji, C. Wang, G. Cheng, Syntheses, characterization, and adsorption properties for metal ions of silica-gel functionalized by ester and amino terminated dendrimer-like polyamidoamine polymer, *Microporous Mesoporous Mater.* 97 (2006) 58–65.
- [3] K. Saeed, S. Haidera, T.J. Oh, S.Y. Park, Preparation of amidoxime modified polyacrylonitrile (PANoxime) nanofibers and their applications to metal ions adsorption, *J. Membrane Sci* 322 (2008) 400–405.
- [4] Buhleier, E.; Wehner, W.; Vogtle, F. *Synthesis* 1978, 155.
- [5] Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Polym. J. (Tokyo, Jpn.)* 1985, 17, 117.
- [6] Newkome, G R.; Yao, Z. Q.; Baker, G. R.; Gupta, V. K. *Abstr. Papers Am. Chem. Soc.* 1985, 189, 166.
- [7] Hawker, C. J.; Frechet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 7638.
- [8] E. M. M. Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int Ed.*, 1993, 32, 1308.
- [9] C. Wörner, R. Mülhaupt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1993, 32, 1306.
- [10] Tomalia, D. A., Fréchet, J. M. J. *Dendrimers and other Dendritic Polymers*; Wiley, New York, 2001.
- [11] A. M. Caminade, C. O. Turrin, R. Laurent, A. Ouali, B. Delavaux-Nicot, *Towards Catalytic, Dendrimers Materials and Biomedical Uses*, Wiley, 2011.
- [12] Caminade A.-M., Laurent R. and Majoral J.-P. *Advanced Drug Delivery Reviews* 2005, 57, 2130.
- [13] Tomalia, D. A., Kirchoff, P. M. (Dow Chemical) 1987, US Patent 4,694,064.
- [14] Schlüter, A. D., Rabe, J. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 864-883. (b) Zhang, A., Shu, L., Bo, Z., Schlüter, D. *Macromol. Chem. Phys.* 2003, 204, 328-339.

- [15] Kim, Y. H., Webster, O. W. *Polym. Prepr.* 1988, 29, 310. (b) Kim, Y. H., Webster, O. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 4592.
- [16] Froehling, P. J. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2004, 42, 3110. 18.
- [17] Tomalia, D. A., Hedstrand, D. M., Ferritto, M. S. *Macromolecules* 1991, 24, 1435-1438.
- [18] Gauthier, M., Möller, M. *Macromolecules* 1991, 24, 4548-4553.
- [19] Tomalia D. A. and Fréchet J. M. J. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 2002, 40, 2719-2728
- [20] P.E. Froehling. *Dendrimers and dyes.* dSM research, Gleen, The netherland (2000).
- [21] De Gennes P. G., Hervet H. *J. Phys. Lett.* 1983, 44, 351.
- [22] Tomalia, D. A. Baker, H. Dewald, J. R. Hall, M. Kallos, G. Martin, S. Roeck, J. Ryder, J. Smith, P. *Polym. J. (Tokyo)* 1985, 17, 117-132; b) Tomalia, D. A. Baker, H. Dewald, J. R. Hall, M. Kallos, G. Martin, S. Roeck, J. Ryder, J. Smith, P. *Macromolecules* 1986, 19, 2466-2468
- [23] F. Vögtle and M. Fischer *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38, 884-905
- [24] Esfand R. and Tomalia D. A. *Drug Discovery Today* 2001, 6, 427.
- [25] A. W. van der Made, P. W. N. M. van Leeuwen, J. C. Dewilde, R. A. C. Brandes, *Adv. Mater.* 1993, 5, 466.
- [26] G. R. Newkome, X. F. Lin, *Macromolecules* 1991, 24, 1443.
- [27] D. Astruc, F. Chardec, *Chem. Rev.* 2001, 101, 2991.
- [28] A.-M. Caminade, V. Maraval, R. Laurent, J.-M. Majoral, *Current Org. Chem.* 2002, 6, 739.
- [29] B. Helms, J. M. J. Frechet, *Adv. Synth. Catal.* 2006, 348, 1125.
- [30] M.S. Diallo, L. Balogh, A. Shafagati, J.H. Johnson, W.A. Goddard, D.A. Tomalia, Poly(amidoamine) dendrimers: a new class of high capacity chelating agents for Cu(II) ions, *Environ. Sci Technol* 33 (1999) 820–824.
- [31] Y. Xu, D. Zhao, Removal of copper from contaminated soil by use of poly(amidoamine) dendrimers, *Environ. Sci Technol* 39 (2005) 2369–2375.
- [32] Venditto, V. J., Regino, C. A. S., Brechbiel, M. W. *Mol. Pharmacol.* 2005, 2, 302. (b) Tomalia, D. A. *Aldrichimica Acta* 2004, 37, 39-57. (c) Astruc, D. C. R. *Acad. Sci. Paris, Ser. Iib* 1996, 322, 757.
- [33] Astruc, D. C. R. *Chimie* 2005, 8, 1101-1107.

- [34] S.M. Burkinshaw, M Mignanelli, P.E. Froehling, M.J. Bide, The use of dendrimers to modify the dyeing behaviour of reactive dyes on cotton, *Dyes and Pigments* 47 (2000) 259–267.
- [35] A.I. Cooper, J. D. Londono, G. Wignall, J.B. McClain, E.T. Samulski, J.S. Lin, A. Dobrynin, M. Rubinstein, A.L.C. Burke, J.M. Fréchet, J.M.J. DeSimone, Extraction of a hydrophilic compound from water into liquid CO₂ using dendritic surfactants, *Nature* 389 (1997) 368–371
- [36] M. Wawrzekiewicz, Z. Hubicki, Removal of tartrazine from aqueous solutions by strongly basic polystyrene anion exchange resins, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 502–509.
- [37] M. Wawrzekiewicz, Z. Hubicki, Kinetics of adsorption of sulphonated azo dyes on strong basic anion exchanger, *Environ. Technol.* 30 (2009) 1059–1071.
- [38] M. Wawrzekiewicz, Z. Hubicki, Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of acidic dye by the gel anion exchanger, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 868–874.
- [39] S. Karcher, A. Kornmüller, M. Jekel, Anion exchange resins for removal of reactive dyes from textile wastewaters, *Water Res.* 36 (2002) 4717–4724.
- [40] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, third ed., Academic Press, United Kingdom, 1990.
- [41] Adronov, A.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Commun.* 2000, 1701.
- [42] Maurice W.P.L. Baars, P.E. Froehling, E.W. Meijer, Liquid–liquid extractions using poly(propylene imine) dendrimers with an apolar periphery, *Chem. Commun.* (1997) 1959–1960.
- [43] H. Jin, Q. An, Q. Zhao, J. Qian, M. Zhu, Pervaporation dehydration of ethanol by using polyelectrolyte complex membranes based on poly (N-ethyl-4-vinylpyridinium bromide) and sodium carboxymethyl cellulose, *J. Membrane Sci.* 347 (2010) 183–192.
- [44] L. Eskandarian, M. Arami, E. Pajootan, Evaluation of adsorption characteristics of multiwalled carbon nanotubes modified by a poly(propylene imine) dendrimer in single and multiple dye solutions: isotherms, kinetics, and thermodynamics, *J. Chem. Eng. Data* 59 (2014) 444–454
- [45] P. E. Froehling, Dendrimers and dyes – a review, *Dyes and Pigments* 48 (2001) 187–195.
- [46] C. Yiyun, Y. Jiepin, Effect of polyamidoamine dendrimers in decolorizing triarylmetane dye effluent, *Color. Technol.* 121 (2005) 72–75.

- [47] N.M. Mahmoodi, B. Hayati, M. Arami, F. Mazaheri, Single and binary system dye removal from colored textile wastewater by a dendrimer as a polymeric nanoarchitecture: equilibrium and kinetics, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 4660–4668.
- [48] Renault, F., Morin-Crini, N., Gimbert, F., Badot, P.-M. & Crini, G. Cationized starch-based material as a new ionexchanger adsorbent for the removal of C.I. Acid Blue 25 from aqueous solutions. *Bioresour. Technol.* 99, (2008) 7573–7586
- [49] Greluk, M. & Hubicki, Z. Comparison of the gel anion exchangers for removal of Acid Orange 7 from aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 170, (2009) 184–193.
- [50] Wawrzekiewicz, M. & Hubicki, Z. a Removal of tartrazine from aqueous solutions by strongly basic polystyrene anion exchange resins. *J. Hazard. Mater.* 164, (2009) 502–509.
- [51] M. Wawrzekiewicz, Z. Hubicki, Kinetic studies of dyes sorption from aqueous solutions onto the strongly basic anion-exchanger Lewatit MonoPlus M-600, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 509–515.
- [52] E. Gutiérrez-Segura, M. Solache-Ríos, A. Colín-Cruz, Sorption of indigo carmine by a Fe-zeolitic tuff and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 1227–1235.
- [53] M. Otero, F. Rozada, L.F. Calvo, A.I. García, A. Morán, Elimination of organic water pollutants using adsorbents obtained from sewage sludge, *Dyes Pigments* 57 (2003) 55–65.
- [54] L.D.T. Prola, F.M. Machado, C.P. Bergmann, F.E. de Souza, C.R. Gally, E.C. Lima, M.A. Adebayo, S.L.P. Dias, T. Calvete, Adsorption of Direct Blue 53 dye from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon, *J. Environ. Manage* 130 (2013) 166–175.
- [55] I. K. Chandra, Y.-H. Ju, A. Ayucitra, S. Ismadji, Evans blue removal from wastewater by rarasaponin–bentonite, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 10 (2013) 359–370.
- [56] M. Bouraada, H. Bessaha, L.-C. de Ménorval, Removal of Evans Blue and Yellow thiazole dyes from aqueous solution by Mg-Al-CO₃ Layered Double Hydroxides as anion-exchanger, *Mediterr. J. Chem.*, 2014, 3(3) 894–906.
- [57] H.Y. Zhu, R. Jiang, L. Xiao, G.M. Zeng, Preparation, characterization, adsorption kinetics and thermodynamics of novel magnetic chitosan enwrapping nanosized γ -Fe₂O₃ and multi-walled carbon nanotubes with enhanced adsorption properties for methyl orange, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 5063–5069.

- [58] S. Karcher, A. Kornmüller, M. Jekel, Screening of commercial sorbents for the removal of reactive dyes, *Dyes Pigments* 51 (2001) 111–125.

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail nous avons étudié l'élimination des polluants organiques par des matériaux divers à base d'un déchet lignocellulosique et un polymère hyperbranché.

Notre travail peut être résumé en deux points :

1- La synthèse d'un matériau à partir d'un déchet lignocellulosique la sciure de bois que nous avons soigneusement fonctionnalisé par le greffage d'un espaceur choline portant un à son extrémité un groupement ammonium quaternaire. Ce type de fonctionnalisation nous a permis d'aboutir à un matériau renfermant davantage de sites favorables à l'adsorption des colorants cationiques et anioniques (Carmin Indigo et Bleu de Méthylène).

2- Préparation et caractérisation d'un polymère hyperbranché **QTEAS** par copolymérisation simple de monomères multifonctionnels A3 et B2, la triéthanolamine et le chlorure de sébacoyl, suivie d'une perméthylation des groupements amine et son application pour l'élimination des colorants acides (Carmin Indigo et Bleu Evans).

Nous avons fait une étude complète sur l'élimination des colorants qui commence par une étude cinétique, les isothermes de sorption, l'effet de la température, du pH et l'effet de la force ionique sur la capacité d'élimination de ces matériaux. Enfin, la troisième réutilisation des matériaux **QTEAS** et **SBO-CH₂-CH₂-N(Me)₃, Cl** pour l'élimination des colorants n'a montré aucune diminution dans leur capacité de sorption des colorants.

L'étude montre aussi que le mécanisme le plus approprié au phénomène d'adsorption observé est l'échange ionique.