

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Partie A : Application d'un biomatériau (sciure de bois) chimiquement modifié sur l'élimination des micropolluants organique en milieux aqueux.	
Introduction	5
Chapitre I : Rappels bibliographiques	
I-1- Généralités sur les adsorbants	7
I.1.1-Phénomène d'adsorption	7
I.1.2- Adsorbants.....	7
I.1.2.1- Zéolites	7
I.1.2.2- Alumines	8
I.1.2.3.-Argiles	8
I.1.2.4- Gels de silice	8
I.1.2.5- Adsorbants à base de polymères	8
I.1.2.6- Charbon actif.....	8
I.1.3- Description de la matière première bois.....	9
I.1.3.1- Composition Chimique Du Bois	9
I.1.3.2- Propriétés physiques du bois	9
I.1.4- Les polymères présents dans le bois	10
I-2- Généralités sur les colorants.....	15
I.2.1- Constitution et couleur	16
I.2.2- Classification des colorants.....	17
I.2.2.1- Classification chimique	17
I.2.2.2- Classification tinctoriale.....	19
I.2.2.2.1- Colorants solubles dans l'eau.....	19
I.2.2.2.2- Colorants insolubles dans l'eau.....	21
I.2.3- Utilisation des colorants.....	21
Chapitre II : Matériels et méthodes	
II.1- Elaboration des matériaux	22
II.1.1- Traitement basique de la sciure de bois	22
II.1.2- Traitement de la sciure de bois par l'acide acétique	22
II.1.3- Traitement de sciure de bois par le chlorure de sebacoyl par deux protocoles de synthèse	23

II.2- Technique de caractérisation	24
II-2-1- Spectroscopie infrarouge.....	24
II.2.2- Analyse thermogravimétrique.....	26
II-2-3- Caractérisation morphologique	27
II-3- Adsorption.....	29
II-3-1- Principe d'adsorption	29
II-3-2- Les différents types d'adsorption	29
II-3-2-1- Adsorption physique	30
II-3-2-2- Adsorption chimique.....	30
II.3.3. Classification des isothermes d'adsorption.....	31
II.3.4- Modèles d'adsorption	32
II.3.4.1 Modèle de Langmuir	33
II.3.4.2- Modèle de Freundlich	34
II.3.5- Coefficient de distribution	35
II.3.6- Etude des paramètres thermodynamiques.....	35
II.3.7- Modèles cinétiques	36
II.3.7.1- Modèles cinétiques du pseudo-premier ordre	36
II.3.7.2- Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre	36
II.4-Elimination des colorants	37
II.4.1-Elimination de vert de malachite (VM) et le rouge de méthyle (RM)	37
II.4.1.1-Etablissement de la courbe d'étalonnage	38
II.4.1.2-Effets du temps sur l'élimination des colorants VM, RM	39
II.4.1.3-Effet du pH	39
II.4.1.4-Isothermes d'adsorption	40
II.4.1.5-Etude de l'effet de la température	40
II.4.2- Elimination du jaune thiazole(JT) et du jaune brillant(JB)	40
II.4.2.1- Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	41
II.4.2.2- Effet du pH.....	42
II.4.2.3- Etude cinétique	42
II.4.2.4- Isothermes d'adsorption.....	43
II.4.2.5- Etude de l'effet de la température	43
II.4.3- Elimination de bleu de méthylène	43
II.4.3.1-Etablissement de la courbe d'étalonnage	44
II.4.3.2- Effet du pH.....	44
II.4.3.3- Effets du temps	44
II.4.3.4- Isothermes d'adsorption.....	45
II.4.3.5- Etude de l'effet de la température	45

II.5.- Adsorption et désorption	45
Chapitre III : Résultats et discussions	
III.A- Résultats obtenus de l'élimination du colorant vert de malachite (VM) et le rouge de méthyle (RM) par le matériau SB-sebacoyl (protocole 1).	
III.1-Effet du pH	46
III.2-Effet du temps	47
III.3- Isothermes d'adsorption	50
III.4-Effet de la température	52
III.5- Régénération et réutilisation du matériau	53
III.B- Résultats obtenus de l'élimination du colorant jaune thiazole (JT) et le jaune brillant (JB) par le matériau SB-Sebacoyl (protocole 2).	
III.6-Effet du pH	55
III.7- Etude cinétique	56
III.8- Modélisation de la cinétique.....	57
III.8.1- Modèle cinétique du pseudo premier ordre	57
III.8.2- Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre	58
III.9- Isothermes d'adsorption	60
III.10- Etude de l'effet de la température.....	62
III.11- Régénération et réutilisation du matériau.....	64
III.C- Les résultats obtenue de l'élimination de colorant bleu de méthylène (BM) par les matériaux SBTB et SBOH.	
II.12-- Effet du pH	66
III.13- Etude cinétique	67
III.14- Modélisation de la cinétique.....	68
III.15- Isothermes d'adsorption	70
III.15.1- Transformées linéaires de Freundlich et de Langmuir	71
III.16- Etude de l'effet de la température.....	72
Conclusion.....	76
Références bibliographiques	79
Partit B : Elaboration d'un matériau composite (SBOH /PAMA) à base de sciure de bois chimiquement modifier (SBOH) et le polyacide méthacrylique(PAMA),	
Introduction	85
Chapitre I Généralités sur les matériaux composites	
I-Généralités sur les matériaux composites	86
I.1- Définition	86
I.2. Les matrice organique MO	87
I.2.1. Les thermoplastiques	87

I.2.2- Les thermodurcissables	87
I.3- Les renforts	88
I.3.1- Les fibres de verre	88
I.3.2- Les fibres de carbone	89
I.3.3- Les fibres aramides	89
I.3.4- Les fibres céramiques.....	90
I.3.5- Les fibres synthétiques thermostables.....	91
I.3.6- Les autres types de fibres	91
I.4- Avantages et inconvénients des composites.....	92
I.5- Mise en œuvre des matériaux composites	93
Chapitre II : Synthèses et caractérisations	
II.1-Synthèse des matériaux composites.....	95
II.2- Caractérisation des composites.....	97
II.2.1- Analyse par spectroscopie infrarouge.....	97
II.2.2 Caractérisation morphologique	98
II.2.3-Analyse thermogravimétrique	102
II.3- Etude des propriétés de gonflements	103
II.4- Elimination de bleu de méthylène	104
II.4.1- Etablissement de la courbe d'étalonnage	105
II.4.2- Effet du pH.....	105
II.4.3- Effets du temps	105
II.4.4- Isothermes d'adsorption.....	106
II.4.5- Etude de l'effet de la température	106
Chapitre III : résultats et discussion	
III.1- Propriété de gonflement	107
III.2- Résultats obtenue de l'élimination de bleu de méthylène par les composites	111
III.2.1-. Effet du pH	111
III.2.2- Etude cinétique	112
III.2.3- Modélisation de la cinétique	114
III.2.4- Isothermes d'adsorption	116
III.2.4.1- Transformées linéaires de Freundlich et de Langmuir	117
III.2.5- Etude de l'effet de la température	119
Conclusion	121
Références bibliographique	123
Conclusion Générale	126

Listes des figures

Partie A

Figure I-1 : structure moléculaire de la cellulose (Motif de cellobiose)	10
Figure I-2: Liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires dans la cellulose	11
Figure I-3: schéma simplifié l'enchaînement de xylose.....	11
Figure I-4: Exemple d'une unité d'hémicellulose.....	12
Figure I-5: Structure des précurseurs de la lignine. (I) : Alcool p-coumarylique ; (II) : Alcool coniférylique ; (III) : Alcool sinapylique.....	12
Figure I-6: Structure moléculaire de la lignine	13
Figure I-7: Structure moléculaire de la phénylalanine	13
Figure I-8 : Structure d'un homogalacturonane (a), et d'un rhamnogalacturonane (b) : chaîne principale d'acide α -D-galacturonique avec insertion d' α -L-rhamnose.....	14
Figure I-8 : Squelette anthraquinonique.....	18
Figure I-9 : Squelette indigoïde.	18
Figure I-10 : Squelette de nitrosés.....	19
Figure I-11 : Squelette de Rouge Congo.....	19
Figure I-12 : Squelette de Bleu de Méthylène.	20
Figure II-1 : Schéma représentatif de la réaction de synthèse du SBTB.	22
Figure II-2 : Schéma représentatif de la réaction de synthèse du SBOH.	22
Figure II-3: Schéma représentatif de la réaction de synthèse du SB-Sebacoyl (protocole 1).....	23
Figure II-4: Schéma représentatif de la réaction de synthèse du SB-Sebacoyl (protocole 2).....	24
Figure II.5: Spectre FTIR de SBOHn brute(en rouge) et SBTB(en noir) et SB-sebacoyl(en vert) protocole 1.....	24
Figure II-6: Les Spectres FTIR de la sciure de bois brute avant et après traitement chimique (protocole 2).	25
Figure II-7 Thermogrammes des matériaux SBOH et SB-Sebacoyl.	26
FigureII-8: photo MEB du SBOH (a) et SB-Sebacoyl (b).....	28
Figure II.9: classification des isothermes d'adsorption	31
Figure III-1: Effet du pH initial sur l'élimination des colorants VM, RM.	46
Figure III-2: Effet du temps de contact sur l'élimination des colorants VM, RM.....	47
Figure III-3: Cinétique du pseudo premier ordre d'élimination des colorants VM, RM à concentration initiale de 100 mg/l	48

Figure III-4: Cinétique du pseudo second ordre d'élimination des colorants VM, RM à une concentration initiale de 100 mg/l.	49
Figure III-5: Isothermes de sorption des colorants VM, RM.	50
Figure III-6: Transformées linéaires de l'isotherme de Langmuir (VM, RM).	51
Figure III-7: Transformées linéaires de l'isotherme de Freundlich (VM, RM).	51
Figure III-8: Effet de la température sur la sorption de VM et RM.	52
Figure III-9: Comparaison du pourcentage d'élimination des colorants après première utilisation et les cycles de régénération.	53
Figure III-10: Effet du pH initial sur l'élimination des colorants JT, JB.	55
Figure III-11: Effet du temps de contact sur l'élimination des colorants JT, JB.	56
Figure III-12 : Cinétique du pseudo premier ordre d'élimination des colorants JT, JB à concentration initiale de 150mg/l.	58
Figure III-13: Cinétique du pseudo second ordre d'élimination des colorants JT, JB à une concentration initiale de 150mg/l.	59
Figure III-14 : Isothermes de sorption des colorants JT, JB.	60
Figure III-15 : Transformées linéaires de l'isotherme de Freundlich.	61
Figure III-16 : Transformées linéaires de l'isotherme de Langmuir.	62
Figure III-17: Effet de la température sur la sorption de jaune thiazole.	63
Figure III-18: Effet de la température sur la sorption de jaune brillant.	63
Figure III-19: Comparaison du pourcentage d'élimination des colorants (JT, JB) après première utilisation et 3 cycles de régénération.	65
Figure III-20: Effet du pH initial sur l'élimination de bleu de méthylène.	66
Figure III-21: Effet du temps de contact sur l'élimination de colorant bleu de méthylène.	67
Figure III-22 : Cinétique du pseudo premier ordre.	68
Figure III-23: Cinétique du pseudo second ordre.	69
Figure III-24 : Isothermes de sorption de colorants bleu de méthylène.	70
Figure III-25 : Transformées linéaires de l'isotherme de Langmuir.	71
Figure III-26 : Transformées linéaires de l'isotherme de Freundlich.	71
Figure III-27: Effets de la température sur la sorption de bleu de méthylène par SBTB.	72
Figure III-28: Effets de la température sur la sorption de bleu de méthylène par SBOH.	73

Partie B

Figure : II.1- Schéma représentatif de la réaction de synthèse, du composite.	96
Figure II.2: Les Spectres FTIR des composites.	97
Figure II-3: Les photos MEB de grossissements 80 ×.	99
Figure II-4: Les photos MEB de grossissements 200 ×.	100
Figure II-5: Les photos MEB de grossissements 400 ×.	101
Figure II.6 Thermogrammes des matériaux composites et du SBOH.	102
Figure III-1 : variation des taux de gonflement en fonction du temps.	107
Figure III-2 : Cinétique de gonflement de premier ordre des composites.	108
Figure III-3 : Cinétique de gonflement de deuxième ordre des composites.	109
Figure III-4 : Cinétique de gonflement de pseudo deuxième ordre des composites.	110

Figure III-5: Effet du pH initial sur l'élimination de bleu de méthylène.....	112
Figure III-6: Effet du temps de contact sur l'élimination de colorant par les matériaux.....	113
Figure III-7 : Cinétique du pseudo premier ordre.....	114
Figure III-8: Cinétique du pseudo second ordre.....	115
Figure III-9 : Isothermes de sorption de colorants par les matériaux.	116
Figure III-10 : Transformées linéaires de l'isotherme de Langmuir.....	117
Figure III-11 : Transformées linéaires de l'isotherme de Freundlich.	118
Figure III-12: Effets de la température sur la sorption de bleu de méthylène.....	120

Liste des tableaux

Partie A

Tableau I-1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante ...	16
Tableau I-2. Couleurs absorbées en fonction de la longueur d'onde	17
Tableau II-1 : Caractéristiques des RM et VM étudiés.....	38
Tableau II-2 : Caractéristiques des polluants étudiés	41
Tableau III-1 Valeurs des paramètres cinétiques d'ordres 1 et 2 de l'élimination des colorants VM et RM	49
Tableau III-2 : Paramètres des isothermes de sorption des colorants (VM) et (RM) selon Les modèles de Freundlich et Langmuir :.....	51
Tableau III-3: valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption de VM, RM	52
Tableau III-4: Valeurs des paramètres cinétiques de l'élimination des colorants jaune brillant(JB) et jaune thiazole (JT).	59
Tableau III-5 : Paramètres des isothermes de sorption selon Les modèles de Freundlich et Langmuir ..	62
Tableau III-6: valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption de jaune thiazole	64
Tableau III-7: valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption de jaune brillant	64
Tableau III-8 : Valeurs des paramètres cinétiques d'ordres 1 et 2 de l'élimination de colorant	69
Tableau III-9 : Paramètres des isothermes de sorption selon les modèles de Freundlich et Langmuir	72
Tableau III-10: valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption du bleu de méthylène par le SBTB	73
Tableau III-11: valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption du bleu de méthylène par le SBOH	73
Tableau III- 12- Etudes comparatives de l'élimination de bleu de méthylène par différents adsorbants.	75

Partie B

Tableau II.1- : Conditions expérimentales de la polymérisation radicalaire d'AMA en présence du SBOH (solvant : THF, température 60°C et amorceur AIBN).	96
Tableau III-1 : Valeurs des paramètres cinétiques de gonflement d'ordres 1 et 2.	109
Tableau III-2 : Valeurs des paramètres cinétiques de gonflement pseudo d'ordre 2	111
Tableau III-3 : Valeurs des paramètres cinétiques d'ordres 1 et 2 de l'élimination de colorant.	115
Tableau III-4 : Paramètres des isothermes de sorption selon les modèles de Freundlich et Langmuir	118
Tableau III-5: valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption de colorant.....	120

Introduction générale

Introduction générale

Le Bois, l'ortie, le lin, la paille, la laine de mouton ... Ces « biomatériaux », appelé aussi matériaux « biosourcés », ont d'incontestables atouts. L'objectif de ce travail de thèse est de valoriser un biomatériau, en l'occurrence, la sciure de bois naturelle (SBOH)_n pour des fins environnementales. Par ailleurs, dans le but d'apporter une amélioration aux propriétés physicochimiques et à la facilité de mises en œuvre, nous avons synthétisé des matériaux composites à matrice organique notamment, le poly(acide méthacrylique) et à renfort de sciure de bois chimiquement modifier.

Aujourd'hui, la protection de l'environnement et les problèmes de la pollution sont devenus une préoccupation majeure dans les programmes de recherche ainsi que les décisions économiques et politiques. Les fléaux environnementales sont provoqués par les activités humaines souvent par ignorance, mais aussi par une vision égoïste et à court-terme.

En effet, Notre environnement est confronté à une augmentation des activités industrielles pouvant engendrer des catastrophes écologiques très importantes telles que la pollution des réserves d'eau potable, la surexploitation des ressources naturelles, combustion d'énergies fossile... Ces activités génèrent une grande diversité de polluants chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, telles que les polluants organiques qui proviennent de plusieurs industries utilisant des pigments pour colorer des produits, à titre d'exemple les effluents de l'industrie de papier, de plastique, de textiles, de bois et des industries du traitement minéral [1]. La présence de ces rejets dans l'eau, même à faibles concentrations, parfois inférieures à 1 mg.l⁻¹ [2] est fortement indésirable et peut causer de sérieux problèmes de pollution des eaux, La production des colorants est de 700 000 tonnes par année dont 140 000 tonnes sont rejetés dans les effluents [3].

D'autre part la consommation d'eau à l'échelle mondiale a considérablement augmenté. Elle est estimée à 400 milliard de m³ en 1900, elle s'élevait à 7000 milliard de m³ en 2001 [1].

Pour ces raisons et pour remédier à cette situation plusieurs techniques et procédés sont adoptés permettant la diminution de la charge polluante dans l'eau, telle que la floculation, la coagulation et l'adsorption sur certains matériaux adsorbants.

L'objectif de notre travail concerne la conception de matériaux novateurs et performants afin de les utiliser pour des applications dans le domaine environnementale en valorisant un biomatériau peu coûteux. Notre travail de recherche peut être considéré comme une contribution à la protection de l'environnement. Cette thèse est donc subdivisée en deux parties.

La première partie (partie A) de la thèse concerne la modification chimique d'un biomatériau en l'occurrence la sciure de bois naturelle (SBOH)_n qui est un sous-produit de l'industrie de bois par des agents chimiques telles que les acides, les bases et un chlorure d'acyle afin d'obtenir respectivement SBOH, SBTB et SB-Sebacoyl. Ces derniers sont utilisés par la suite pour éliminer des polluants organiques en milieu aqueux.

Le SB-Sebacoyl utilisé comme adsorbant est synthétisé selon deux modes opératoires, il est utilisé pour éliminer quatre colorants en milieux aqueux notamment trois colorants anioniques en l'occurrence le jaune thiazole (JT) et le jaune brillant (JB) et le rouge de méthyle (RM). et un colorant cationique le vert de malachite (VM). Le matériau issu du premier protocole est appliqué pour l'adsorption des colorants, vert de malachite (VM) et le rouge de méthyle (RM) par contre, le matériau obtenu du second protocole est utilisé pour l'élimination du jaune thiazole (JT) et le jaune brillant (JB). Par ailleurs, les matériaux SBOH, SBTB sont utilisés pour l'élimination d'un colorant cationique en milieu aqueux en l'occurrence le bleu de méthylène.

La partie A est divisée en trois chapitres.

Le premier chapitre de cette partie concerne une étude bibliographique relative aux différents types d'adsorbants et aux différents types de colorants.

Le second chapitre est dédié à la synthèse et à la caractérisation spectrale (infrarouge IR), thermique (Analyse thermogravimétrique ATG) et morphologique (microscopie électronique à balayage MEB) des matériaux SBTB, SBOH et SB sebacoyl.

Le troisième chapitre rassemble l'essentiel des résultats obtenus concernant l'étude de la sorption (adsorption/désorption) des colorant par les adsorbant SBTB, SBOH et SB sebacoyl. Enfin, cette partie est achevée par une conclusion.

La seconde partie de cette thèse (partie B) concerne l'élaboration d'une série de matériaux composites à base de sciure de bois chimiquement modifier (SBOH) et le poly (acide méthacrylique) (PAMA), en adoptant la méthode de la polymérisation radicalaire, et en utilisant l'azobisisobutyronitrile (AIBN) comme amorceur et tétraéthylèneglycoldiméthacrylate (TEGDMA) comme agent réticulant. Par ailleurs les différents matériaux composites sont obtenus en faisant varier le taux de SBOH en tant que renfort (10%, 50%, 70 %). Les matériaux composites obtenus sont appliqués par la suite à l'élimination du bleu de méthylène en solution aqueuse après une étude sur les propriétés du taux de gonflement. La partie B est répartie en trois chapitres.

Le premier chapitre concerne une étude bibliographique sur les matériaux composite.

Le second chapitre est consacré à la synthèse et la caractérisation des matériaux composites Synthétisés.

Le troisième chapitre résume tous les résultats obtenus suivi par une discussion concernant l'adsorption du bleu de méthylène par les matériaux composites élaborés.

Tous les produits synthèses ont été ensuite caractérisés par IR, ATG et par microscopie électronique à balayage (MEB).

Notre travail de thèse concerne également à examiner l'influence des différents paramètres régissant sur la sorption notamment la cinétique, l'effet du pH, les isothermes et la température afin de déterminer les conditions optimales de sorption des colorants sur les matériaux que nous avons élaboré. Enfin la régénération du matériau (SB sebacoyl) a été minutieusement examinée en soumettant ce dernier à plusieurs cycles d'adsorption-désorption et de ré-adsorption.

Enfin, ce manuscrit est achevé par une conclusion générale qui résume l'essentiel de nos résultats.

Références bibliographiques

- [1] J. 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)
- [2] V. V. Panic et S.J. Velickovic: Removal of model cationic dye by adsorption onto poly (methacrylic acid)/zeolite hydrogel composites: Kinetics, equilibrium study and image analysis, Separation, Purification; Technology, 122, (2014) 384–394
- [3] S.Chen, J. Zhang · C Zhang · Q. Yue · C. Li: Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from Phragmites australis, Desalination, 252, (2010) 149–156.

Partie A

**Application d'un
biomatériau (sciure de bois)
chimiquement modifié sur
l'élimination des
micropolluants organiques
en milieux aqueux.**

Application d'un biomatériau (sciure de bois) chimiquement modifié sur l'élimination des micropolluants organiques en milieux aqueux.

Introduction

Les polluants chimiques, principaux polluants de l'eau sont partout dans notre quotidien. Ils sont soit des composés créés par l'homme (comme les pesticides, les engrais, les tensioactifs, les colorants...), soit des composés naturels utilisés par l'homme (comme les métaux lourds et les hydrocarbures). Cependant, des procédés d'épuration ont permis l'élimination ces polluants tel que l'adsorption. En effet, l'utilisation des adsorbants permettent l'élimination presque totale de différentes substances polluantes. Aujourd'hui, l'adsorption est une technique utilisée dans des domaines très variés comme la chimie fine, la pétrochimie, l'agroalimentaire, mais aussi dans des applications liées à l'environnement comme le traitement d'effluents d'eau usée. Par exemple, dans les stations d'épurations industrielles et dans le traitement des eaux résiduaires. Le procédé de l'adsorption est mis en œuvre lorsque l'effluent n'est pas biodégradable ou lorsqu'il contient des éléments toxiques organiques susceptibles de perturber l'épuration biologique. Cette technique est utilisée également en traitement tertiaire, l'adsorbant fixe alors les composés organiques dissous, réfractaires au traitement biologique situé en amont. Elle permet ainsi d'éliminer une grande proportion de la demande chimique en oxygène (DCO) résiduelle, c'est-à-dire le « talon dur » de la pollution organique. [1,2]

Le développement des procédés d'adsorption a mené les chercheurs à élaborer des adsorbants de plus en plus efficaces et spécifiques. L'adsorbant non traité n'a pas de propriétés d'adsorption particulièrement intéressantes. Par contre un traitement adapté rend l'adsorbant très efficace. En effet, les modifications physique et chimique de surface lui octroient de nouvelles caractéristiques. Dans cette partie, nous décrirons d'abord l'adsorption en général, et les processus de transfert mis en jeu, puis nous aborderons le système adsorbant/adsorbat particulier [2].

En ce qui concerne l'élimination des colorants, les procédés les plus utilisés sont l'adsorption et l'échange ionique et les recherches de ces dernières années se sont orientées vers le développement de nouveaux matériaux peu coûteux et efficaces.

L'objectif, de la partie A, est l'élaboration d'un nouveau matériau lignocellulosique pour l'appliquer à l'élimination de colorants utilisés dans l'industrie. Notre première étude

concerne l'élimination des colorants anionique le rouge de méthyle (RM), le jaune thiazole (JT) et le jaune brillant (JB) et un colorant cationique le vert de malachite (VM) par un matériau que nous avons synthétisé en deux protocoles en l'occurrence le SB-Sebacoyl, le matériau issu du premier protocole appliqué pour l'adsorption des colorants vert de malachite (VM) et le rouge de méthyle (RM), le matériau du second protocole utilisé pour l'élimination du jaune thiazole (JT) et le jaune brillant (JB), et notre deuxième étude traite l'élimination d'un colorant cationique qui est le bleu de méthylène en utilisant les deux autres matériaux synthétisés « SBOH et SBTB ». Après un bref rappel sur l'adsorption, les différents adsorbants et les colorants, nous exposerons les travaux expérimentaux consacrés à la préparation des matériaux adsorbant issus de la sciure de bois. Les performances d'élimination de colorants par les supports préparés ont été établies par une analyse minutieuse des différents paramètres influençant l'adsorption tels que le temps de contact, le pH, la température et les isothermes d'adsorption.

Enfin un dernier volet de ce travail a consisté à vérifier la régénérabilité du matériau après plusieurs cycles de désorption et de réadsorption.

I.1-Généralités sur les adsorbants

I.1.1-Phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de Concentration à l'interface de deux phases non miscible : (liquide / solide) ou (gaz / solide) On parlera donc de couples (adsorbât / adsorbant). L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interphase [3]

I.1.2- Adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, atteignant même quelques milliers de $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ [4]. Certains adsorbants ont leurs surfaces fonctionnalisées par des groupements oxygénés permettant la formation de liaisons hydrogènes, tandis que d'autres possèdent une structure ionique responsable d'un champ électrique intense dans les pores. Les principaux adsorbants sont les alumines, les gels de silices, les zéolites, les argiles et les charbons actifs. Il en existe également d'autres : les résines, les polymères ...etc. [5]. Le réseau poreux d'un adsorbant est constitué de pores de tailles généralement différentes dont la distribution varie selon la nature du matériau. La classification des pores adoptée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) est fondée sur leur taille [6]. Il existe trois catégories de pores :

- Les micropores dont le diamètre sont inférieurs à 2 nm,
- Les mésopores dont le diamètre sont compris entre 2 et 50 nm,
- Les macropores dont le diamètre sont supérieurs à 50 nm.

I.1.2.1- Zéolites

Une zéolithe est un minéral appartenant à la famille des aluminosilicates hydratés. Deux sortes de zéolithes sont connues :

- les zéolithes naturelles.
- les zéolithes synthétiques.

Leur surface spécifique ne dépasse pas $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ce qui limite la capacité d'adsorption. Ainsi, les zéolithes sont moins sensibles à la chaleur que les charbons actifs. Le domaine d'application des zéolithes est très étendu.

I.1.2.2- Alumines

La déshydratation de la gibbsite, bayerite, conduit aux alumines. Ces derniers sont principalement microporeuses et leur surface spécifique atteint $350 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Les alumines se présentent commercialement sous forme de billes de quelques millimètres de diamètre. Elles adsorbent préférentiellement les espèces polaires contenues dans les gaz et les liquides.

I.1.2.3.-Argiles

Le terme d'argile désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$). En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse [7].

I.1.2.4- Gels de silice

Le gel de silice ($\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$) est un polymère d'acide silicique préparé à partir des silicates de sodium. La structure du gel de silice possède une surface spécifique d'environ 300 à 800 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Sa surface interne se répartie en un nombre infini des pores microscopique. Le gel de silice est principalement utilisé comme phase stationnaire pour la chromatographie en phase liquide, il peut également être utilisé comme desséchant ou comme réactif [8].

I.1.2.5- Adsorbants à base de polymères

Les adsorbants à base de polymères organiques tels que les polystyrènes, les esters polyacryliques ou les résines phénoliques. Ce sont généralement des matériaux mésoporeux qui ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques et la purification des eaux [9,10].

I.1.2.6- Charbon actif

Le charbon actif est un produit adsorbant obtenu à partir de matières premières riches en carbone. Il a une caractéristique essentielle qui est l'existence d'un réseau très développé de micropores, lesquels sont à l'origine de leur pouvoir adsorbant très important. Par conséquence, le charbon actif constitue l'adsorbant le plus fabriqué et le plus utilisé industriellement, il existe en deux forme charbon actif granulé (CAG) dont le diamètre moyen des grains de 2 à 8 mm et le diamètre moyen de pores est de $29 \text{ \AA}$, et les charbons

actifs en poudre (CAP) présentent une granulométrie inférieure à 100 µm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 µm [10 ,12].

I.1.3- Description de la matière première bois

I.1.3.1- Composition Chimique Du Bois

Les polysaccharides, la cellulose, l'hémicellulose, la lignine, la pectine et un faible pourcentage (de 1 à 1,5 %) d'éléments minéraux constituent l'essentielle des matériaux végétaux [11]. Ils contiennent également une part d'humidité variable.

Le pourcentage moyen des constituants est :

- Cellulose (environ 50 %)
- Lignine (20 à 30 %)
- Hémicellulose (15 à 25 %)
- Autres substances organiques : polysaccharides, pentosanes, hexosanes, résines,
- tannins, colorants, cires, alcaloïdes, etc.

I.1.3.2- Propriétés physiques du bois

a. La densité

La densité du bois nous renseigne sur la dureté et la résistance à la compression. Il faut distinguer entre la densité réelle ou absolue du bois (qui est la densité de la matière ligneuse) et la densité apparente de la masse du bois. Pour mesurer la densité réelle on réduit le bois en poudre impalpable. On constate alors que la densité de la matière ligneuse est sensiblement la même quelle que soit l'espèce considérée. Elle est comprise entre 1,40 et 1,50. C'est la densité dont on approche en réduisant à néant par compression, la porosité du bois.

La densité apparente est très variable et est fonction de l'espèce de bois, des conditions du climat, de la nature du sol, et de l'exposition à la lumière, des diverses parties du bois ainsi le cœur sera plus dense que l'aubier.

b. Couleur des bois

La couleur est variable d'essence à essence et nous trouvons une gamme très riche de coloris depuis les bois très blancs comme le houx, le marronnier, le sycomore jusqu'aux bois violets et bruns comme le palissandre, l'eucalyptus ou franchement noirs comme l'ébène ou rouges comme les acajous.

I.1.4- Les polymères présents dans le bois

a- La cellulose

La cellulose est une macromolécule formée de cycles enchaînés linéairement, c'est-à-dire environ 500 à 5000 unités monomères de glucose reliées les unes aux autres par des liaisons β (1 $\rightarrow$ 4) glycosidiques ; le motif est un motif de cellobiose. Les différentes chaînes placées côte à côte sont liées par de nombreuses liaisons hydrogène qui donne à ce matériau une très grande rigidité et qui explique qu'elle est la substance de soutien (parois) des cellules jeunes des végétaux [13].

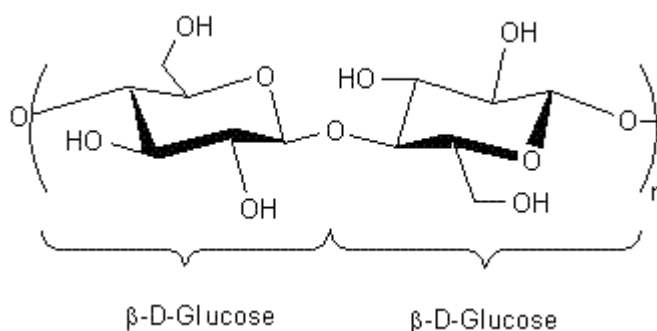


Figure I-1 : structure moléculaire de la cellulose (Motif de cellobiose) [13].

La cellulose présente sur sa chaîne de nombreux groupements hydroxyles qui sont responsables de son comportement physico-chimique. Ils sont capables de former deux types de liaisons hydrogènes selon leurs positions dans l'unité de glucose. Elles existent entre deux fonctions hydroxyle adjacentes présentes dans la même chaîne de cellulose (liaison intramoléculaires) et entre celles issues de deux chaînes adjacentes (liaisons intermoléculaires). Celles-ci sont imbriquées dans une matrice d'hémicellulose et de lignine pour constituer la paroi cellulaire [14].

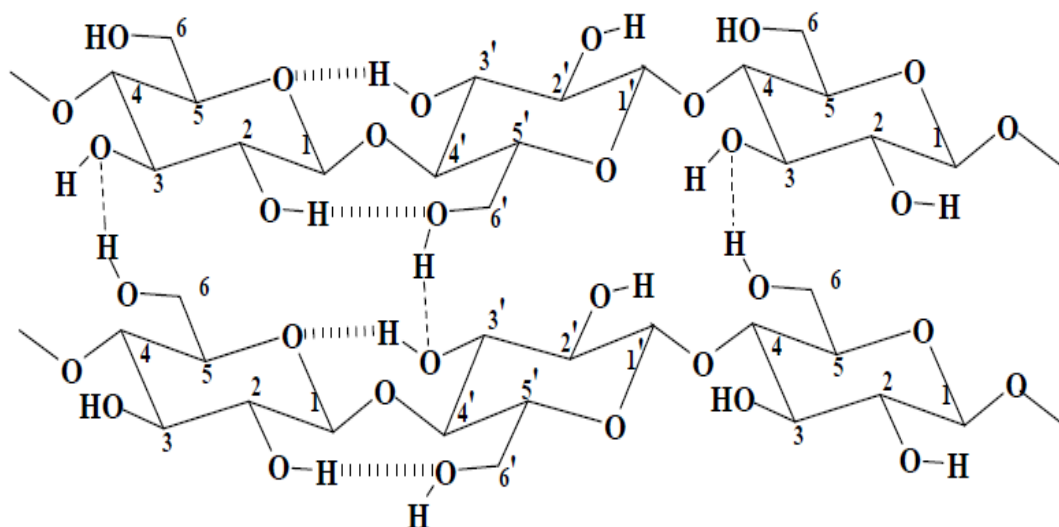


Figure I-2: Liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires dans la cellulose

b- Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polymères plus courts (masse molaire inférieure) ou ramifiés formés à partir de pentoses (oses à cinq atomes de carbone comme le xylose), ou d'hexoses

autres que le glucose (galactose par exemple). Quelle que soit l'espèce d'arbre on retrouve la même structure pour la cellulose alors que les hémicelluloses ont des compositions et des structures qui varient considérablement selon qu'elles proviennent de feuillus ou de résineux. Les hémicelluloses de feuillus sont généralement plus riches en pentoses, que celles des résineux qui habituellement contiennent davantage d'hexoses. Les xylanes par exemple que l'on trouve en abondance dans le bois de bouleau (*Betula pendula* et *betula lenta*) correspondent à des unités de xylopyrannose unies entr'elles par des liaisons β (1 $\rightarrow$ 4) glycosidiques, le schéma simplifié ci-dessous montre ces enchaînements de xylose [15].

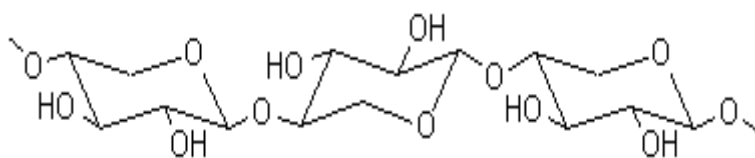


Figure I-3: schéma simplifié l'enchaînement de xylose.

Dans les xylanes il y a aussi des substituants latéraux d'acide glucuronique et des fonctions alcool (-OH) sont méthoxylées (transformées en -OCH₃).

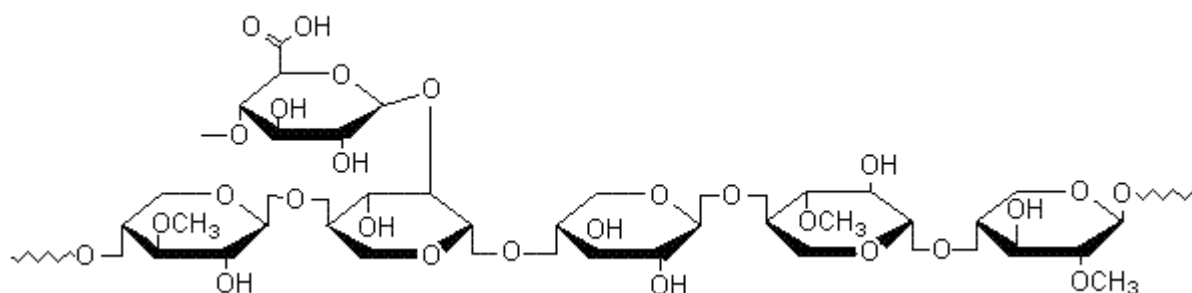


Figure I-4: Exemple d'une unité d'hémicellulose [16]

c- La lignine

C'est le troisième constituant de la paroi cellulaire (constituant de la paroi secondaire des cellules des végétaux), c'est un polymère réticulé (tridimensionnel) dont la structure complexe varie, comme pour les hémicelluloses, en fonction de l'espèce, de l'âge du végétal et des conditions climatiques. On peut cependant dégager une structure de base commune dite "phénol propane"[16].

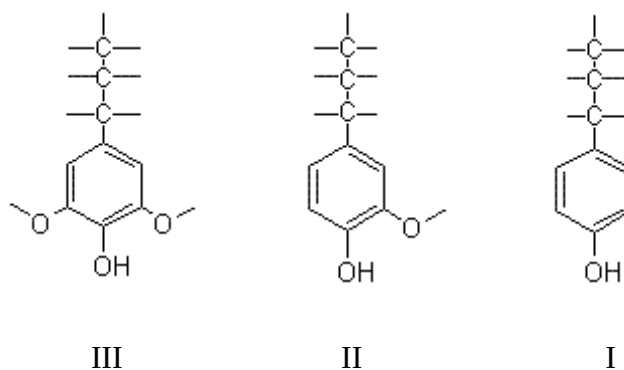


Figure I-5: Structure des précurseurs de la lignine. (I) : Alcool p-coumarylique ; (II) : Alcool coniférylique ; (III) : Alcool sinapylique [16].

La représentation ci-dessous donne un modèle de la structure de lignine de pin, d'après Adler (1977)

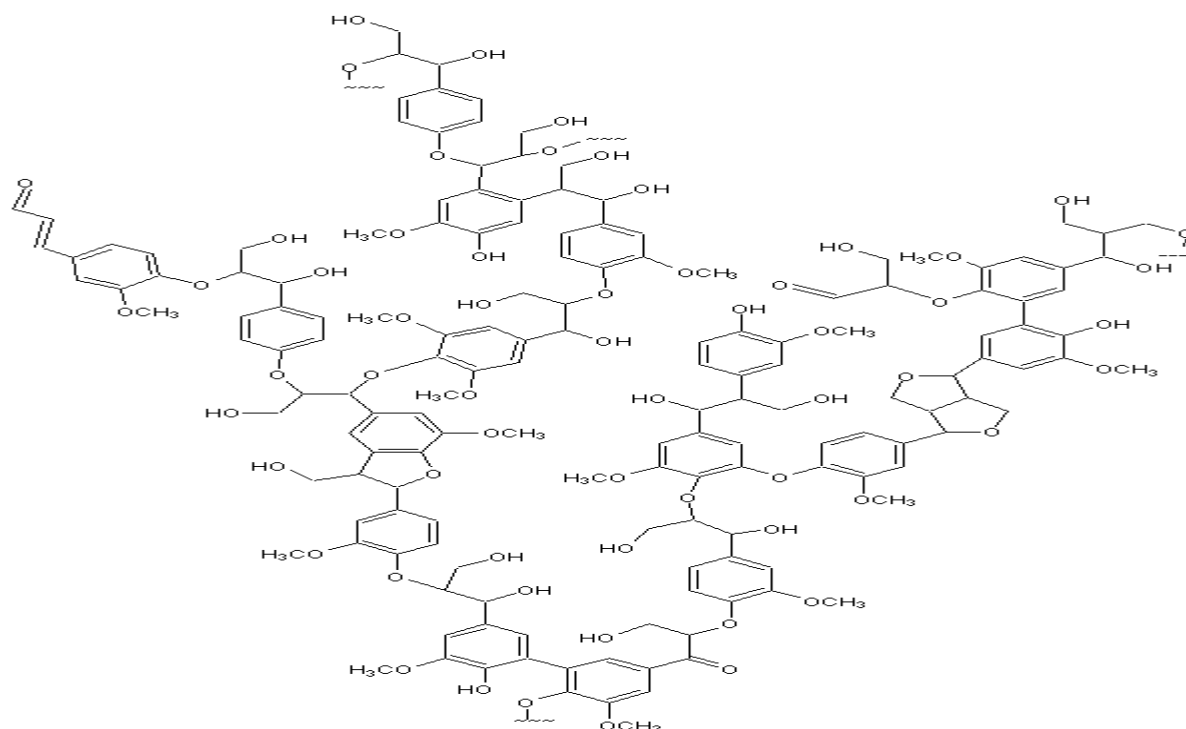


Figure I-6: Structure moléculaire de la lignine [17].

Insistons sur le fait que la représentation ci-dessus n'est qu'un modèle statistique issu de données analytiques fragmentaires pour le pin ; on ne peut en effet considérer la structure de ce polymère comme résultant de la répétition régulière d'un motif.

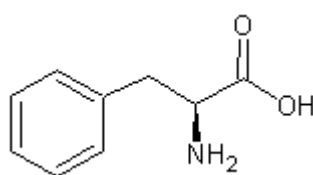


Figure I-7: Structure moléculaire de la phénylalanine.

La biosynthèse des lignines se fait à partir de la phénylalanine dont dérivent des précurseurs appelés monolignols (alcools p-coumarylique, coniférylique et sinapylique qui sont des alcools p-hydroxycinnamiques différant par leur degré de méthylation, voir figure I-6) par trois groupes de réactions.

La désamination de la chaîne latérale avec formation d'un double liaison, puis l'hydroxylation du cycle benzénique en position para de la chaîne latérale et enfin la thioestérification du groupe carboxyle par le coenzyme A avec formation du p-coumaroyl-CoA. Réduction de la fonction thioester en aldéhyde (grâce à l'enzyme cinnamoyl-CoA réductase CCR) puis en alcool (par l'enzyme cinnamylalcool déshydrogénase CAD).

La lignine est un élément rigidifiant à l'intérieur des fibres. Elle agit comme un ciment entre les fibres du bois. Les lignines des feuilles possèdent plus de groupements méthoxy, elles présentent moins de liaisons intermoléculaires (liaisons hydrogène) et elles sont par conséquent plus facilement dissoutes [17].

d- Les pectines

les pectines sont constituées d'un groupe d'hétéropolysaccharides. Très peu présentes dans le bois, elles représentent environ un tiers de la masse d'écorces. Elles possèdent une structure polymérique dont la chaîne principale est formée par la liaison d'unités acide α -D-galacturonique et sur laquelle s'insèrent des résidus α -L-rhamnosyles donnant naissance à des « coudes pectiques » (Figure I-8) [17-19].

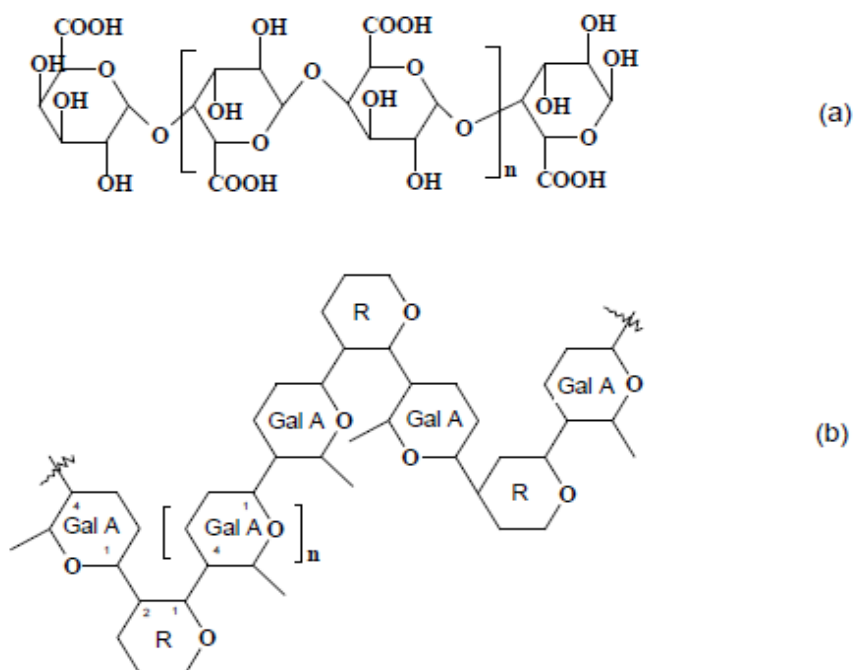


Figure I-8 : Structure d'un homogalacturonane (a), et d'un rhamnogalacturonane (b) : chaîne principale d'acide α -D-galacturonique avec insertion d' α -L-rhamnose.

I.2-Généralités sur les colorants

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 I.1 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. Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autres corps. Il est souvent un composé organique insaturé et aromatique. Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude..) ou même animales (carmin tiré de la cochenille). A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille. Les colorants occupent une place importante dans les composés organiques synthétiques. Ils sont utilisés en grande quantité dans les industries : textile, encre, plastique, cosmétique, tannerie, et sont de ce fait des polluants industriels communs. Leurs rejets dans les systèmes aquatiques causent des dommages environnementaux à cause de leur grande toxicité, ce qui impose leur traitement. Mais la complexité de leur élimination réside dans le fait que leur couleur affecte énormément l'efficacité des traitements classiquement appliqués. [20-23].

Tableau I-1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

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

I.2.1- Constitution et couleur

L'irradiation d'une matière par la lumière blanche se traduit, selon la structure de cette matière et l'état de sa surface, par les phénomènes suivants :

- Toutes les radiations incidentes sont réfléchies ou diffusées, la matière nous apparaît alors « blanche ».
- Toutes les radiations sont absorbées, la matière nous apparaît « noire ».
- Une partie des radiations est absorbée sélectivement, la matière nous apparaît « colorée ». A l'intérieur du domaine visible, des bandes plus étroites de longueurs d'onde bien définies.

Ces couleurs peuvent s'obtenir non seulement en produisant de la lumière d'une longueur d'onde bien déterminée mais aussi à partir de la lumière blanche, par absorption de « couleurs complémentaires ». Apparaissent les perçus des substances qui nous entourent. Le tableau I-2 indique les couleurs absorbées et perçues en fonction des longueurs d'ondes de la lumière absorbée [22].

Tableau I-2. Couleurs absorbées en fonction de la longueur d'onde

Longueur d'onde absorbée en (nm).	Couleur perçue	Couleur absorbée.
400-435.	Jaune vert.	Violet.
435-480.	Jaune.	Bleu.
480-490.	Orangé.	Vert bleu.
490-500.	Rouge.	Bleu-vert.
560-580.	Violet.	Jaune vert.
580-595.	Bleu.	Jaune.
595-605.	Vert bleu.	Orangé.
605-750.	Bleu-vert.	Rouge.

I.2.2- Classification des colorants

Les principales classifications les plus couramment rencontrées dans l'industrie, sont basées sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc....).

I.2.2.1- Classification chimique

Le classement des colorants selon leurs structures chimiques repose sur la nature du groupe chromophore.

a-Colorants anthraquinoniques

Ils sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène (Figure I-9) montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [24].

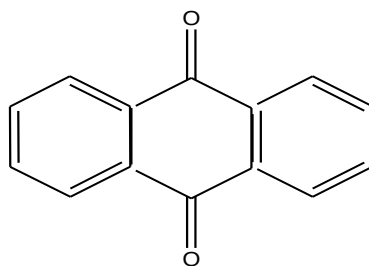


Figure I-8 : Squelette anthraquinonique.

b- Colorants azoïques

Les colorants azotés sont les colorants les plus couramment utilisés dans l'industrie textile. Ce sont des composés organiques contenant un groupe azoté qui s'avèrent être stables comme colorants de textile [25]. Les colorants azotés sont résistants à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène qui font que leur utilisation dans l'industrie textile soit très répandue.

c- Colorants du diphenylméthane et du triphénylméthane

Ces colorants représentent une catégorie beaucoup moins importante que celle des composés azoïques et anthraquinoniques. La principale application est la coloration du papier pour laquelle le caractère du résultat obtenu n'est pas un handicap majeur [26, 28].

d- colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléné, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise (Figure I-9) [29].

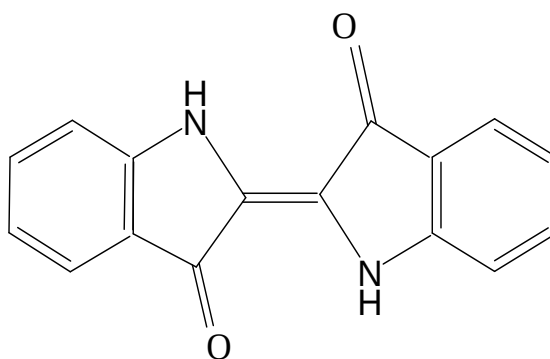


Figure I-9 : Squelette indigoïde.

e- colorants nitrés et nitrosés

Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire (Figure I-10) . Ils sont caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [29, 30].

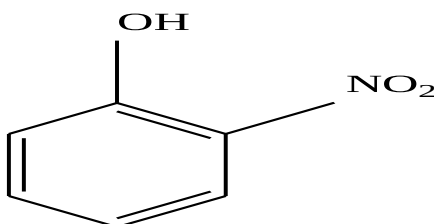


Figure I-10 : Squelette de nitrosés.

I.2.2.2- Classification tinctoriale**I.2.2.2.1- Colorants solubles dans l'eau****a- colorants acides ou anioniques**

Ce sont des colorants solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonâtes ou carboxylates (Figure I-11), 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 groupes amino des fibres textile [23,29]

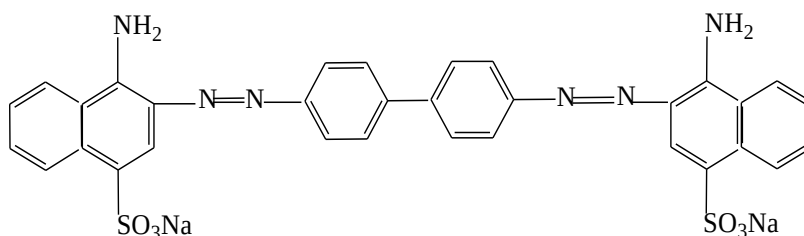


Figure I-11 : Squelette de Rouge Congo



b- colorants basiques ou cationiques

Ce sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du cationiques, mais présentent des structures différentes [25,29].

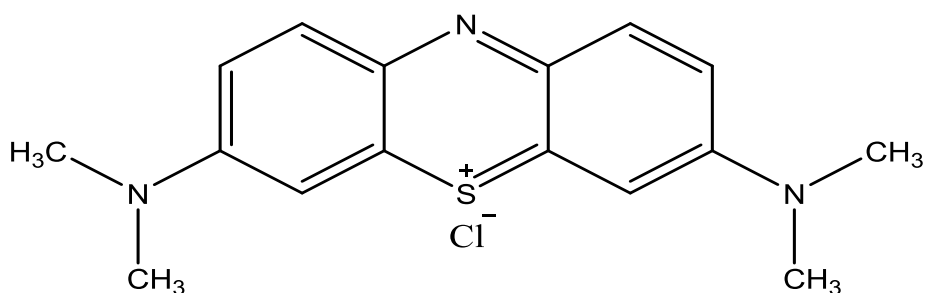


Figure I-12 : Squelette de Bleu de Méthylène.

c- colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques. Ils sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium[29]. Ces sels sont appelés des mordants. Un mordant est donc un composé chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, Durant le processus de teinture, le complexe insoluble se forme au sein des pores de la fibre, ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre

d- colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [23,30,31].

I.2.2.2- Colorants insolubles dans l'eau

Ils sont désignés par le terme de colorants plastosolubles. Ces colorants ont été créés après les difficultés rencontrées avec la teinture des acétates de cellulose. Il existe d'ailleurs plusieurs autres classes de colorants insolubles dans l'eau, exemple : colorants de cuve, colorants au soufre, et colorants d'oxydation [27,32].

I.2.3- Utilisation des colorants

Pour se convaincre de l'importance des matières colorantes, il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés soumis à une opération de coloration. Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants :

- Textile : 60%
- Papier : 10%
- Matières plastiques et élastomères : 10%
- Cuirs et fourrures : 3%

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, et la photographie.

II.1- Elaboration des matériaux

II.1.1- Traitement basique de la sciure de bois

Dans un erlenmeyer de 1000 ml on prépare une solution de NaOH 20% en poids et on ajoute une masse de 30 g de sciure de bois brute (SBOH)_n tamisée ayant un diamètre de 250µm. Le mélange est agité à température ambiante pendant 4 heures. Une fois la suspension filtrée, le matériau obtenu est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre et enfin séché dans l'étuve à une température de 80°C pendant 12 heures. Le matériau obtenu est le SBTB. La figure II-1 représente le schéma de la réaction de synthèse [32,33].

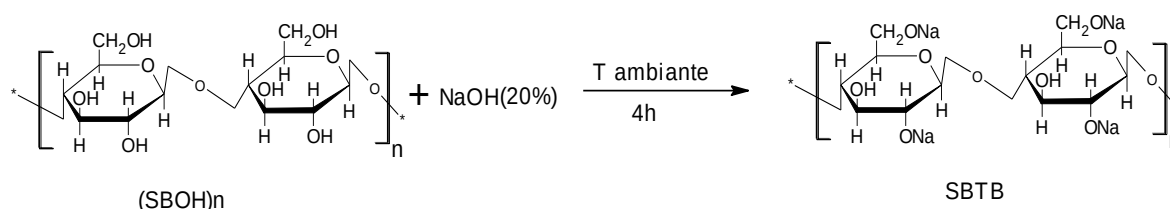


Figure II-1 : Schéma représentatif de la réaction de synthèse du SBTB.

II.1.2- Traitement de la sciure de bois par l'acide acétique

Dans un erlenmeyer de 1000 ml on prend un volume total de 500 ml, 30% d'acide acétique (150 ml), et 70% d'acétone (350 ml) et on ajoute une masse de 20g de SBTB. Le mélange subit une agitation pendant 4 heures à température ambiante. Après filtration le matériau obtenu est lavé plusieurs fois par l'eau distillée jusqu'à pH neutre puis séché dans l'étuve pendant 12 heures à une température de 80°C. Le matériau obtenu est le SBOH. La figure II-2 représente le schéma de la réaction de synthèse.

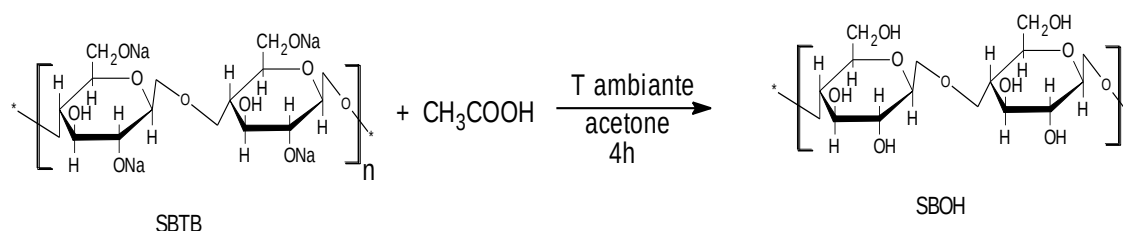


Figure II-2 : Schéma représentatif de la réaction de synthèse du SBOH.

II.1.3- Traitement de sciure de bois par le chlorure de sebacoyl par deux protocoles de synthèse

Le but de cette synthèse est la fonctionnalisation en utilisant le chlorure de sebacoyl des deux matériaux le (SBTB) issus de la sciure de bois par le traitement basique et le (SBOH) obtenu par l'acide acétique. Le premier protocole consiste à mettre dans un erlenmeyer de 500 ml un volume de 100 ml de tétrahydrofuranne (THF) utilisé comme solvant et on y ajoute une masse de 10 g de sciure de bois traité par la soude (SBTB), le mélange subit une agitation pendant une nuit à température ambiante, puis on verse un volume de 10 ml de chlorure de sebacoyl. Le mélange subit une agitation pendant 18 heures à température ambiante. La suspension est ensuite filtrée, le matériau obtenu est lavé avec de l'eau distillée plusieurs fois puis avec l'acétone, il est ensuite séché dans l'étuve à une température de 100 °C pendant une nuit. Le seconde protocole consiste à mettre dans un erlenmeyer de 1000 ml un volume de 500 ml de toluène, et on y ajoute une masse de 13g de sciure de bois traité par l'acide acétique (SBOH), le mélange obtenu subit une agitation pendant 48 heures à température ambiante. Puis on y ajoute 150 ml de pyridine et on agite la suspension pendant 12 heures. Ensuite on ajoute au mélange 27ml de chlorure de sebacoyl et 27ml de toluène, le tout subit une agitation pendant 16 heures à température ambiante. Puis la suspension est filtrée et le matériau obtenu est lavé avec de l'eau distillée plusieurs fois puis avec l'acétone, ensuite séché dans l'étuve. Enfin, Le matériau obtenu est le SB-Sebacoyl. Les figures II-3, II-4 représentent les schémas des réactions de synthèse.

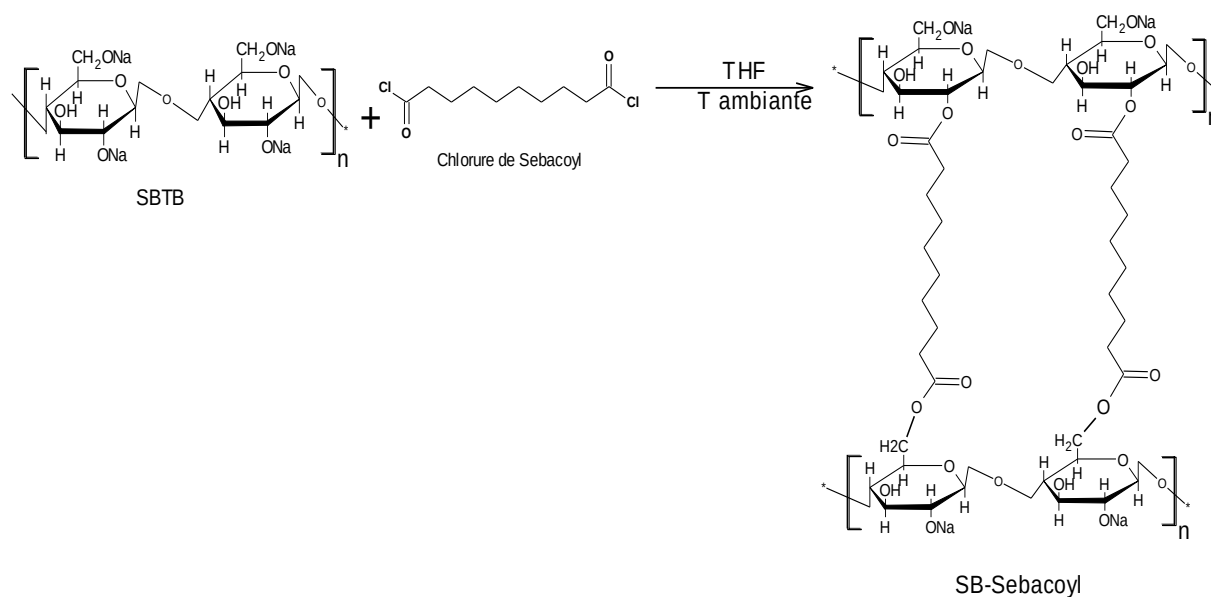


Figure II-3: Schéma représentatif de la réaction de synthèse du SB-Sebacoyl (protocole 1).

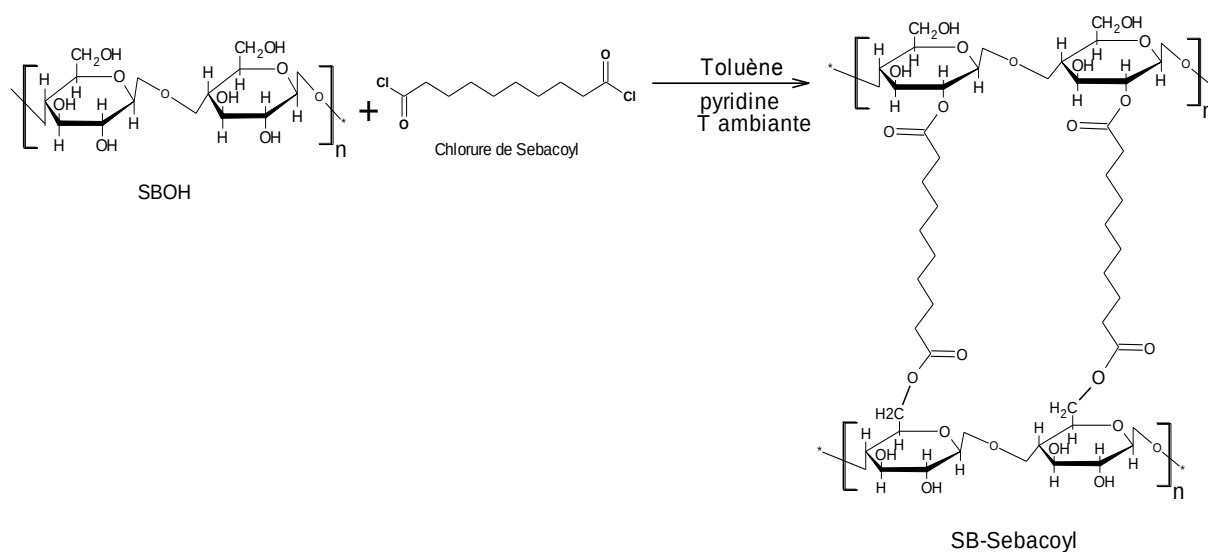


Figure II-4: Schéma représentatif de la réaction de synthèse du SB-Sebacoyl (protocole 2).

II.2- Technique de caractérisation

II.2.1- Spectroscopie infrarouge

Les figures II-5, II-6 représentent les spectres infrarouge des matériaux obtenus.

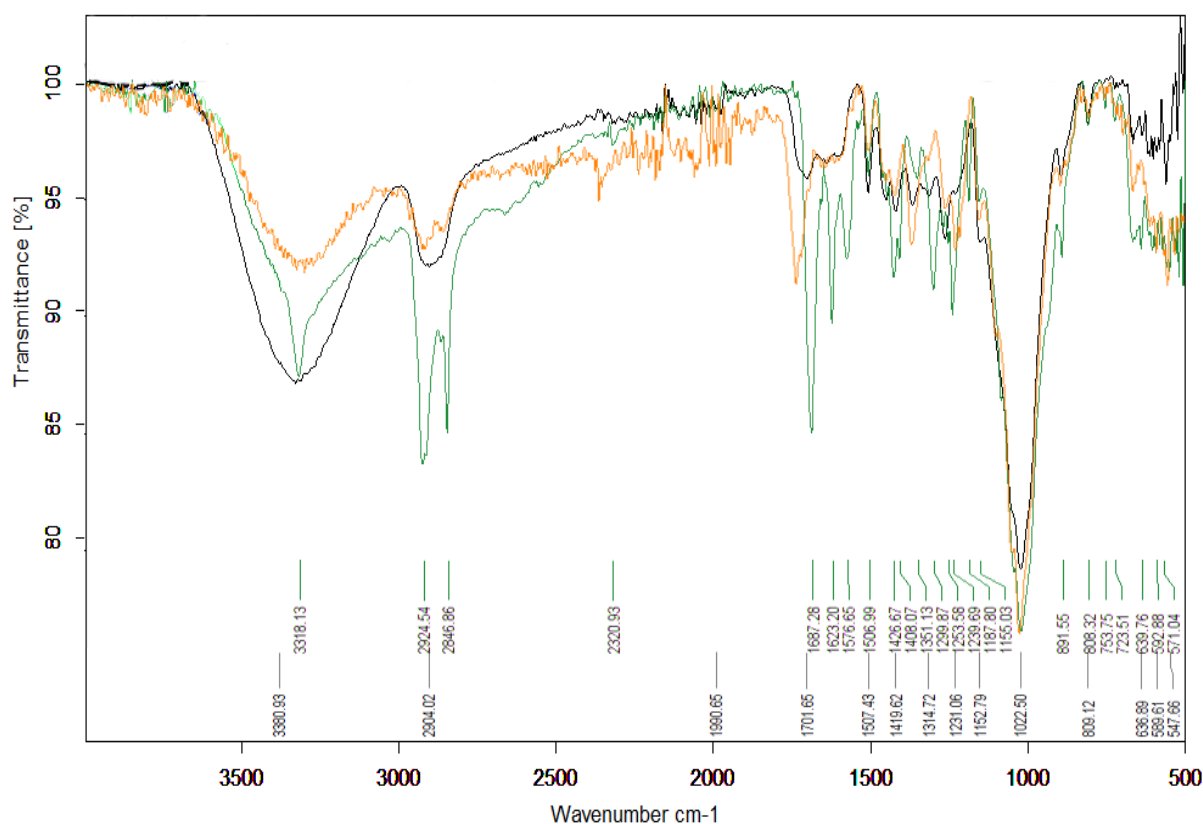


Figure II.5: Spectre FTIR de SBOH_n brute(en rouge) et SBTB(en noir) et SB-sebacoyl(en vert) protocole 1.

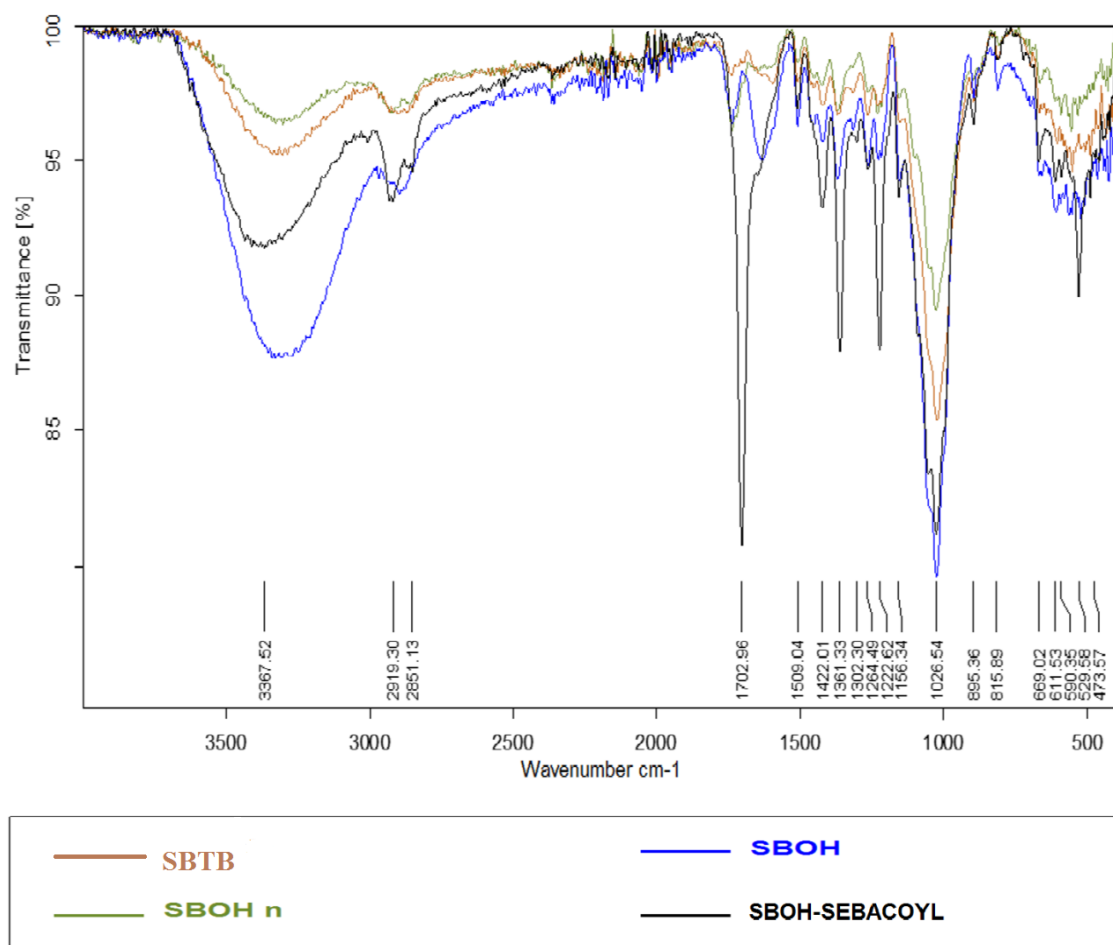


Figure II-6: Les Spectres FTIR de la sciure de bois brute avant et après traitement chimique (protocole 2).

L'examen du spectre infrarouge (figure II-6) de la sciure de bois naturelle (SBOH)n et de la sciure de bois modifiée par un traitement alcalin SBTB révèle la disparition de la bande d'absorption à 1702 cm^{-1} présente dans le spectre de (SBOH)n. Cette bande est caractéristique de l'absorption des groupements carbonyles des fonctions aldéhyde, acide carboxylique, et esters, présents dans la lignine. Toutes les substances minérales et extractibles, la pectine et les hémicelluloses ont été complètement éliminées, ce qui a permis la solubilisation d'une grande partie de la lignine. L'allure du spectre de SBTB est tout à fait similaire à celui de la cellulose [33] et de la SBOH. Les deux bandes d'absorption apparues à 2919 et 2851 cm^{-1} sont principalement dues à la vibration d'étirement des atomes de carbone sp^3 des groupes alkyle. De plus, la bande centrée à 3367 cm^{-1} est caractéristique de la bande d'étirement OH des groupes terminaux alcools, cette bande est très intense et très large dans le spectre du SBOH

Par rapport aux autres spectres dus à l'existence majoritaire des fonctions hydroxyles. L'apparition des bandes d'absorption à 1702, 1222 et 1026 cm^{-1} dans le spectre IR de SB-Sebacoyl sont attribuées à C=O, caractérisées par de fortes liaisons carbonyle et un étirement antisymétrique C–O et un étirement des liaisons C–O–C; respectivement, était une indication d'une estérification efficace. Les deux nouvelles bandes d'absorption qui apparaissent à 1361 et 1422 cm^{-1} sont attribuées à la C – H de l'acide sébacique. Le fort pic observé à 1026 cm^{-1} pourrait représenter le C–O–C des cycles de la cellulose. Cependant nous constatons que les spectres infrarouge (figure II-5 et figure II-6) sont similaires, à l'exception de la bande centrée à 3318 cm^{-1} dans le spectre du SB-sebacoyl (figure II-5) caractéristique de la bande d'étirement OH des groupes terminaux alcool clairement n'est pas large, elle est sous forme d'une forte bande fine, ceci est peut-être expliqué par l'absence des liaisons hydrogènes entre les groupes hydroxyles (OH libre), la majorité de ces derniers sont probablement transformés à des fonctions ester [14] (voir Figure I-2 Liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires dans la cellulose). Ce résultat, nous permet de dire que le premier protocole de synthèse du SB-sebacoyl est peut-être le plus efficace.

II.2.2- Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique est une technique de mesure de la variation de la masse d'un échantillon subissant un régime de température sous atmosphère contrôlée, la thermobalance : est une mesure de la perte et/ou gain de masse en fonction du temps et/ou de la température.

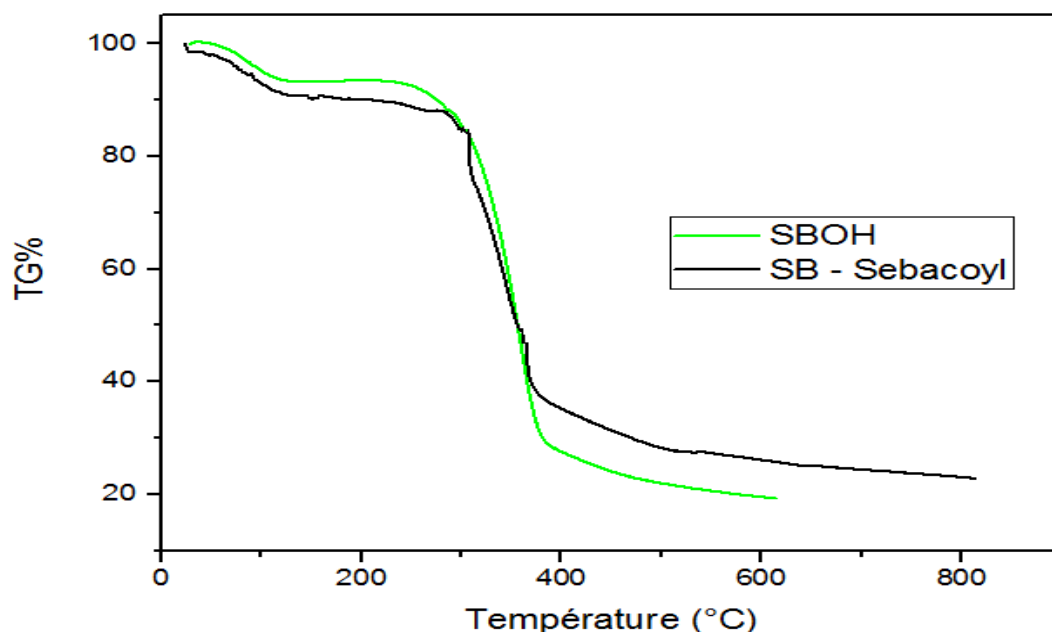
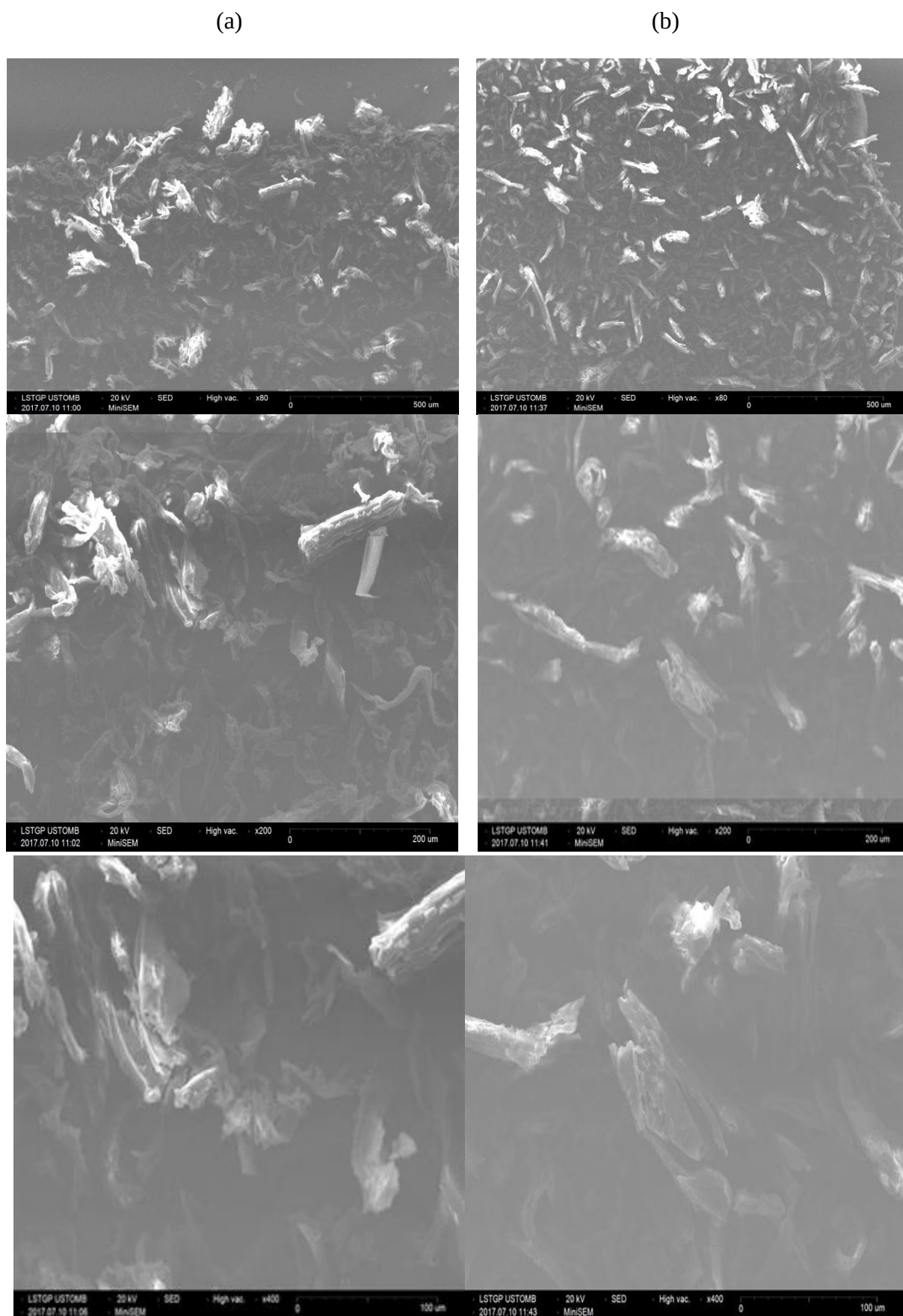


Figure II-7 Thermogrammes des matériaux SBOH et SB-Sebacoyl.

Les thermogrammes illustrés par la figure II.8 représentent la dégradation thermique des matériaux SBOH et SB-Sebacoyl. Ces derniers se décomposent en deux étapes. La première étape se produit aux alentours de 100 °C, cette dégradation est attribuée à la perte d'eau avec une perte de poids totale de 10%. La dégradation de la deuxième étape se produit entre 250 et 400 °C avec une perte de poids totale de 70% en poids pour le SBOH et de 60% pour le SB-Sebacoyl. Par ailleurs, les thermogrammes révèlent une région presque plate sans perte de poids obtenue après chauffage, à une température supérieure à 450 °C et à 600 °C pour le SBOH et le SB-Sebacoyl, respectivement. Il y a une différence de 10% qui correspond au poids restant à la fin des 800°C. La comparaison des deux thermogrammes permet de constater que les comportements thermiques des deux matériaux sont légèrement différents, ils sont probablement dus à la modification chimique du SBOH par le chlorure de sebacoyl, le profil de dégradation de SBOH est modifié en fonction du changement structurel survenu. La dégradation maximale du SBOH est observée à 300°C et sa forme étroite traduit une dégradation d'un matériau pur, le thermogramme du SBOH est tout à fait similaire à celui de la cellulose. Ces résultats sont confirmés par plusieurs études concernant la recherche de la cellulose dans la biomasse végétale [34-38]

II.2.3- Caractérisation morphologique

La morphologie de surface des matériaux SB-Sebacoyl et de SBOH a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images à différents grossissements de 80 ×, 200 × et 400 × de SBOH et SB-Sebacoyl ont été présentées dans la figure II-8. La micrographie des particules de SBOH (Fig.8a) a révélé de faibles cavités et une surface ayant une structure irrégulière. Par contre, le SB-Sebacoyl possède une structure de macrocavités. La présence de grandes cavités (Fig. 8b), permettent aux molécules de colorant de pénétrer dans la structure et d'interagir avec les groupes de surface.



II.3- Adsorption

L'adsorption est définie comme étant la fixation des molécules de solutés (contenue dans une phase liquide ou gazeuse) à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons de type de Van Der Waals ou chimique. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté [39].

L'affinité de l'adsorbant vers l'adsorbat est due à deux types de liaisons : chimique ou physique et on parle alors de chimisorption ou de physisorption [40].

II.3.1- Principe d'adsorption

Fontana et Scheele [41] ont découvert le phénomène d'adsorption en 1711. Ce phénomène rend compte de la « fixation » des molécules gazeuses (espèce adsorbable) à la surface d'un solide (adsorbant) sous l'effet de forces d'interaction entre les deux composés. Ce phénomène exothermique mis en jeu deux types d'interaction, Les interactions adsorbant/adsorbat (entre le solide et les molécules adsorbées) et les interactions adsorbat/adsorbat (entre les différents molécules adsorbées).

En 1881, Keyser [42] introduit la notion d'adsorption pour rendre compte de la condensation des gaz sur des surfaces «libres» (externe et interne) et la différencier de l'absorption qui se rapporte à la propriété quand les solides et les liquides retiennent certains liquides ou gaz dans la totalité de leur volume.

En 1909, Mc Bain propose d'utiliser le terme «sorption» pour englober les deux phénomènes [43] mais cette dénomination n'a jamais fait l'unanimité.

Le plus souvent, le terme d'adsorption est utilisé pour désigner à la condensation capillaire dans les pores et la condensation sur la surface externe.

Selon la nature des forces d'interaction mises en jeu au cours de l'accumulation des molécules de gaz à la surface du solide, l'adsorption peut être qualifiée de chimique ou physique [44,45].

II.3.2- Les différents types d'adsorption

Les forces agissant à la surface d'un solide, qu'il soit catalyseur ou pas, proviennent d'une insaturation. Quand un solide est exposé à un gaz, la concentration de ce gaz à la surface du solide est très supérieure à celle en phase gazeuse.

Cette concentration très importante des molécules de gaz est appelée l'adsorption selon la force de cette adsorption et la nature des liants qui unissent les molécules adsorbées au solide.

Il est possible de distinguer deux types d'adsorption:

♦ Adsorption chimique (chimisorption)

♦ Adsorption physique (physisorption)

II.3.2.1- Adsorption physique

Elle est caractérisée par une faible énergie de liaison inférieure à 10 Kcal/mol et elle correspond aux liaisons de nature électrostatique de type de Van Der Waal [46,47].

Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbant, elle peut être recouverte de multiples couches moléculaires du produit adsorbé [47].

II.3.2.2- Adsorption chimique

Elle met en jeu une énergie élevée (supérieure à 10Kcal/mol) et correspond aux liaisons covalentes plus permanentes entre l'adsorbant et la molécule adsorbée [48].

Les mécanismes les plus fréquents dans ce cas sont la protonation et l'échange d'ions. Dans ce type d'adsorption le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbant est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, elles sont retenues par physisorption [47].

● L'adsorption d'une substance est gouvernée par de multiples types d'interaction. Selon la nature des constituants de l'adsorbant et des molécules adsorbées, différents types de liaisons peuvent exister simultanément. Les liaisons les plus importantes sont [49]:

- Liaison de London-Van Der Waals.
- Liaison ionique.
- Liaison hydrogène.
- Liaison covalente.
- Liaison par transfert de charge.

II.3.3. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales d'isothermes d'adsorption nommées: S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure II.9 illustre la forme de chaque type d'isotherme.

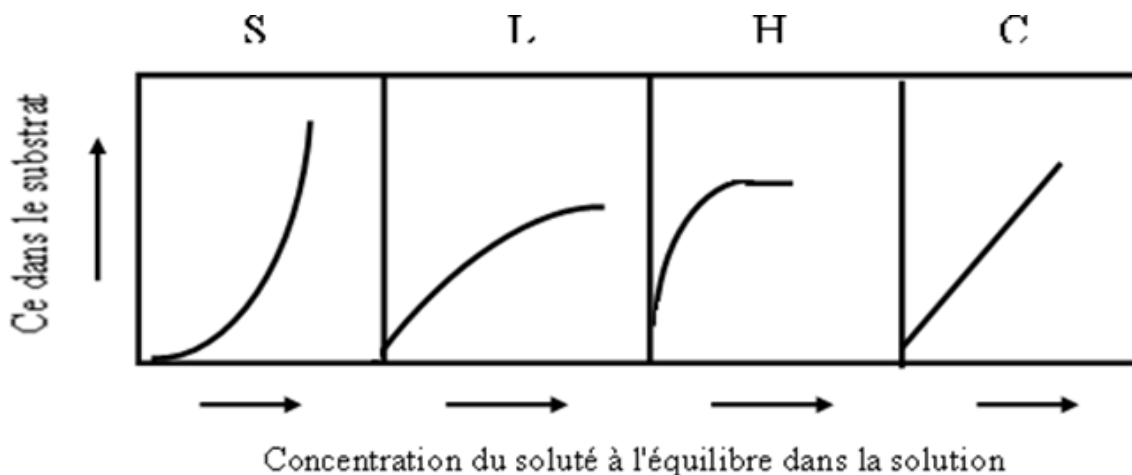


Figure II.9: classification des isothermes d'adsorption [41].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [41]:

✓ Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté.

Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.

✓ Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.

✓ L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.

✓ Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

a. Classe L

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

d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales[39].

b. Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [40-44].

c. Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [45,47].

d. Classe C :

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [43-45].

II.3.4- Modèles d'adsorption

Les modèles d'adsorption classiques peuvent être appliqués dans le cas des phénomènes d'échange, si les sites d'échange sont assimilés à des sites d'adsorption et cela, lorsque la répartition de ces sites est régulière, et proportionnelle à la surface spécifique du matériel solide. Plusieurs modèles mathématiques peuvent être utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption en solution aqueuse, mais seuls les modèles de Langmuir et de Freundlich sont fréquemment appliqués. Une isotherme d'adsorption permet d'évaluer la répartition d'un

polluant entre deux phases, à l'équilibre et à la température donnée. La notion d'isotherme a été utilisée pour décrire l'adsorption du gaz sur des solides poreux. Elle a été ensuite étendue rapidement à l'adsorption de soluté en phase aqueuse. Une courbe isotherme d'adsorption est définie par le tracé de la courbe de la quantité adsorbée par unité de masse du solide q_e (mg/g) en fonction de la concentration d'adsorbant en équilibre C_e (mg/l) dans la solution et à la température constante.

La quantité adsorbée par unité de masse du solide à l'équilibre est déterminée par la relation suivante:

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{(C_i - C_e).V}{m}$$

m: masse du solide (g)

C_i : Concentration initiale du soluté en (mg/l)

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

V: Volume de la solution

II.3.4.1 Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est un modèle d'adsorption monocouche très simple. Il considère une unique espèce issue de la solution adsorbée sur un unique adsorbant composé d'un nombre fini de sites d'adsorption. La relation connue sous l'appellation « isotherme de Langmuir » est le plus souvent formulée par l'équation ci-dessous :

$$\frac{x}{m} = Q_0 \left(\frac{b.C_e}{1 + b.C_e} \right)$$

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_0 : 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 croît avec la force de l'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant (L/g ou dm³/g)

Cette isotherme peut être généralisée à plusieurs espèces adsorbées ou plusieurs sites d'adsorption. 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 suivant:

$$\frac{C_e}{(x/m)} = \frac{1}{Q_0 \cdot b} + \frac{C_e}{Q_0}$$

Le tracé de la courbe $C_e/(x/m) = f(C_e)$ permet de déterminer les valeurs de Q_0 et b .

II.3.4.2- Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi-empirique traduisant une fixation de faibles quantités de soluté par l'adsorbant. La relation de Freundlich est souvent utilisée pour ajuster graphiquement des points expérimentaux lorsque la relation de Langmuir ne permet pas cet ajustement. Elle est le plus souvent formulée par la relation suivante:

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

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 $1/n < 1$ n 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 $\text{Log}(x/m) = f(\text{Log} C_e)$ permet de déterminer les valeurs des constantes K et n de Freundlich.

II.3.5- Coefficient de distribution

Le coefficient de distribution K_d est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la concentration de soluté restante en solution.

Le coefficient de distribution K_d caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, il peut se traduire par l'expression :

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m} \quad (\text{cm}^3/\text{g})$$

C_i : concentration initiale de soluté (mg/L)

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

m : masse de l'adsorbant (solide) (g)

V : le volume de la solution (cm^3)

II.3.6- Etude des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température, sont déterminés à partir des relations entre ces derniers et le Coefficient de distribution K_d [50,51].

La relation thermodynamique:

$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ Associée à la relation obtenue par intégration de l'équation de Van' Hoff.

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_d$$

Nous permet de déterminer les paramètres thermodynamiques à partir de l'équation suivant:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$

R est la constant des gaz parfaits, T la température absolue en Kelvin (K) et K_d est le coefficient de distribution.

Le tracé des droites $\ln K_d = f(1/T)$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS^0 et ΔH^0 à partir de l'ordonnée et de la pente.

L'évolution des paramètres cités ci-dessus nous indiquent si le phénomène est exothermique ou endothermique.

II.3.7- Modèles cinétiques

Pour examiner le mécanisme du processus d'adsorption des solutés tel que la vitesse d'adsorption et la diffusion intra particulaire, des modèles cinétiques sont souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux.

II.3.7.1- Modèles cinétiques du pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre est souvent formulé par l'équation de Lagergren ci-dessous : [52]:

$$\frac{dQ}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t)$$

Après intégration et 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 à la saturation en monocouche.

t : temps de contact (min)

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

Le tracé $\text{Log}(q_e - q_t)$ en fonction du temps t donne une droite linéaire de pente $(-k_1/2.303)$ et l'ordonnée à l'origine $\text{log } q_e$, nous permet de déduire q_e .

II.3.7.2- Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre

Ce modèle peut être exprimé par une équation de la forme suivante [53]:

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

Après l'intégration suivie de la linéarisation, l'équation devient sous la forme suivante:

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

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 .

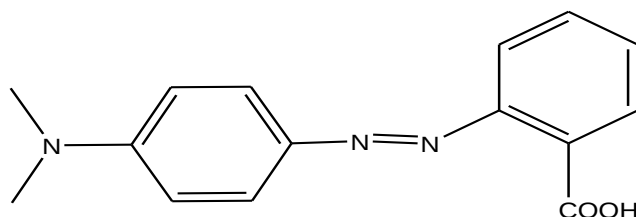
t : temps de contact (min) ; k_2 : constante de vitesse d'adsorption du pseudo deuxième ordre ($\text{g/mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente $1/q_e$ et l'ordonnée à l'origine $1/k_2q_e^2$. Ces valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente k_2 et la quantité adsorbée du soluté par unité de masse de l'adsorbant à la saturation q_e .

II.4-Elimination des colorants

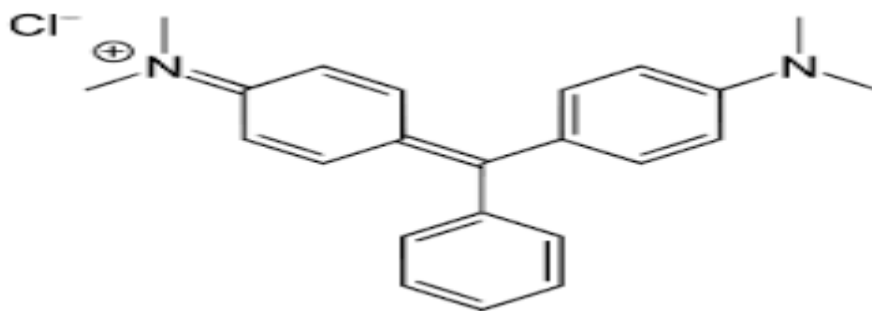
Les colorants utilisés dans cette étude sont le bleu de méthylène (BM), le vert de malachite (VM), le rouge de méthyle (RM), le jaune Thiazole (JT) et le jaune brillant (JB) qui sont des colorants industriels destinés à la teinture des textiles chimiques. Ils nous ont été fournis par notre laboratoire (LCPM). Ces colorants sont des matières organiques, colorées, solides à l'état de poudre fine. Ils appartiennent à la famille des colorants acides (JT, JB, RM), et à la famille des colorants basique (BM, VM) solubles dans l'eau. Nous avons examiné dans une première étude les possibilités d'éliminer les colorants (VM, RM, JT, JB) en solution aqueuse par un matériau synthétisé par deux protocoles à base de sciure de bois le SB-Sebacoyl. Le matériau issu du premier protocole appliqué pour l'adsorption des colorants vert de malachite (VM) et le rouge de méthyle (RM), le matériau du second protocole utilisé pour l'élimination du jaune thiazole (JT) et le jaune brillant (JB). Dans une deuxième étude comparative nous avons testée l'adsorption du colorant bleu de méthylène en milieux aqueuse par deux matériaux; le SBOH et le SBTB .

II.4.1-Elimination de vert de malachite (VM) et rouge de méthyle (RM)



Structure chimique du rouge de méthyle

- Structure chimique de vert de malachite (VM)



- Le tableau II-1 regroupe quelques caractéristiques physicochimiques du colorant rouge de méthyle (RM) et vert de malachite (VM).

Tableau II-1 : Caractéristiques des RM et VM étudiés.

Colorants	Vert,de,malachite(VM)	Rouge,de,méthyle(RM)
Formule brute	C ₂₃ H ₂₅ ClN ₂	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂
Masse molaire (g/mol)	364.91	269,29
Odeur	Inodore	Inodore
Absorbance (λ_{max}) nm	615	525
Couleur	vert	rouge
Solubilité dans l'eau	Soluble	Soluble

II.4.1.1-Etablissement de la courbe d'étalonnage

Les analyses des solutions de vert de malachite et de rouge méthyle sont effectuées par un spectrophotométrie (UV-visible), à la longueur d'ondes d'absorption maximale de vert malachite et de rouge méthyle respectivement ($\lambda_{\text{max}}=615\text{nm}$) et ($\lambda_{\text{max}}=525\text{nm}$) a' été obtenue par un balayage automatique entre 400 et 800 nm, et caractérisé par une bande très intense. la courbe d'étalonnage en colorant, ce qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, dans un domaine de concentration comprise entre 2 et 7 mg/l pour le vert de malachite, et 2 et 8 mg/l pour le rouge de méthyle obéit à la loi de Béer-Lambert avec un coefficient de régression $R^2 > 0.99$ pour les deux colorants. et l'équation de la

courbe d'étalonnage de vert malachite et de rouge méthyle s'écrit respectivement : $A=0.1409C$ et $A=0.0049C$. Le spectrophotomètre qui a été utilisé au cours de cette étude : de type OPTIZEN. C'est un spectrophotomètre à multi faisceaux, une source de lumière blanche émet un rayon lumineux ; celui-ci passe dans un monochromateur permettant de sélectionner une longueur d'onde, puis est séparé en deux faisceaux. L'un est dirigé vers la cuve de référence contenant seulement de l'eau distillée, et l'autre traverse l'échantillon à analyser.

II.4.1.2-Effets du temps sur l'élimination des colorants VM, RM

L'étude cinétique a été réalisée, sur une série de suspension de 10 mg de solide dans 10 ml d'une solution de colorant de concentration 100 mg/l, les suspensions sont mises sous agitation constante pendant des durées allant de 2 à 120 minutes à la température ambiante.

A la fin du temps imparti à chaque échantillon, les suspensions sont séparées. La concentration à l'équilibre déterminée par spectrophotomètre à $\lambda_{\max} = 615\text{nm}$ pour le vert de malachite et $\lambda_{\max} = 525\text{ nm}$ pour le rouge de méthyle. L'objectif est de vérifier le temps de contact optimum et l'ordre apparent de la vitesse d'élimination. Les taux d'élimination des colorants sont déduits par la formule (II-1).

$$R\% = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \cdot 100 \quad (\text{II-1})$$

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

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

II.4.1.3-Effet du pH

L'étude de l'effet de pH a été réalisée dans un domaine de pH entre 2 à 13 sur des suspensions de 10 mg de solide dans 10 ml d'une solution de vert malachite et une autre solution de rouge méthyle de concentration 100 mg/l pour les deux colorants. Les suspensions sont agitées, pendant un temps optimum de 60 minutes pour le vert malachite, et un temps optimum de 10 minutes pour le rouge de méthyle à température ambiante, le solide est séparé, et les concentrations à l'équilibre en colorants dans les surnageants, sont déterminées par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 615 nm pour le vert malachite et 525 nm pour le rouge méthyle. Le taux d'élimination de colorant est déduit par la formule (II-1):

II.4.1.4-Isothermes d'adsorption

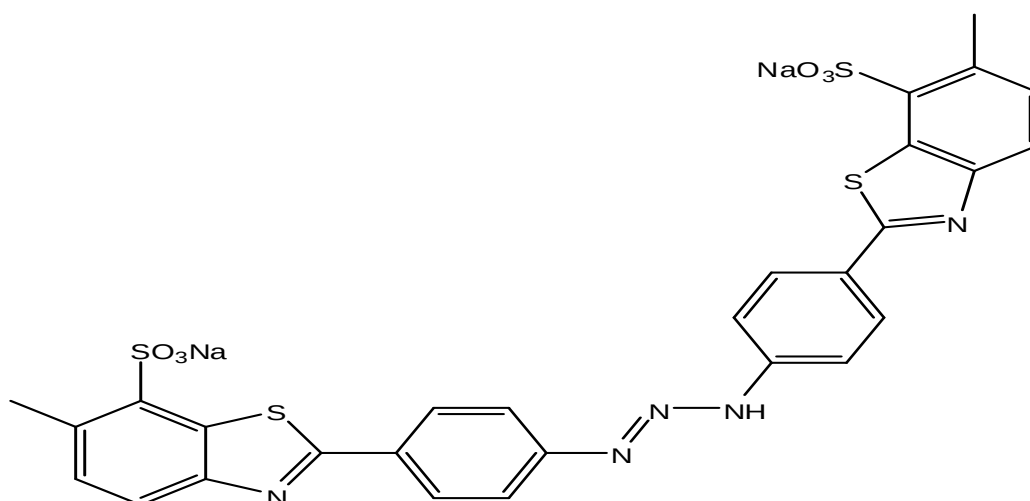
Les isothermes d'adsorption ont été établies sur séries des suspensions de 10 mg de solide dans 10 ml de solution à concentration croissant de 10 à 100 mg/l. pour le colorant RM, et de 10 à 1000 mg/l pour le colorant VM. Les suspensions sont agitées pendant de temps optimum à température ambiante, puis sépare les suspensions est analyses a $\lambda_{\max}=615\text{nm}$ et $\lambda_{\max}=525\text{nm}$ respectivement pour le vert de malachite et le rouge de méthyle.

II.4.1.5-Etude de l'effet de la température

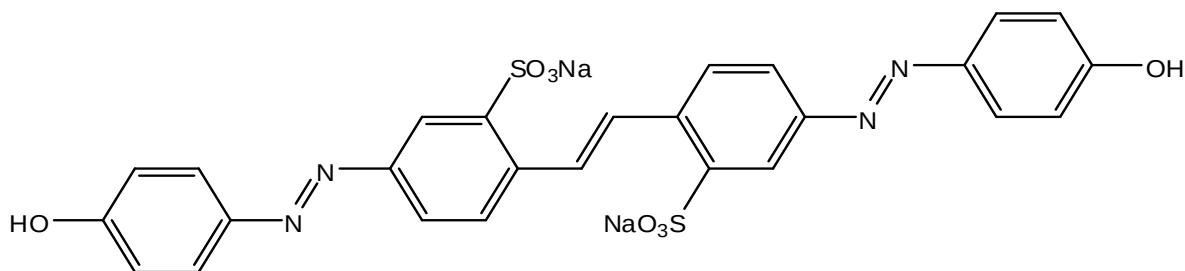
L'influence de la température sur l'élimination des colorants vert de malachite et le rouge de méthyle ont été établies sur des suspensions de 10 mg de solide dans 10 ml d'une solution de colorant de concentration de 100 mg/l à trois températures constantes (298,308 et 318 K) Les suspensions placées dans un bain marie réglé et agitées sous agitation constante pendant le temps optimum. Les concentrations à l'équilibre sont déterminées par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 615 nm et 525 nm respectivement pour le vert de malachite et le rouge de méthyle. L'objectif est de vérifie les paramètres thermodynamiques et le Coefficient de distribution K_d

II.4.2-Elimination de jaune thiazole(JT) et jaune brillant(JB)

- Structure chimique de jaune thiazole(JT)



- Structure chimique de jaune brillant (JB)



- Le tableau II-2 regroupe quelques caractéristiques physicochimiques de ces deux colorants étudiés.

Tableau II-2 : Caractéristiques des polluants étudiés

Colorants	Jaune brillant (JB)	Jaune thiazole (JT)
Formule brute	$C_{26}H_{18}N_4Na_2O_8S_2$	$C_{28}H_{19}N_5Na_2O_6S_4$
Masse molaire (g/mol)	624,36	695,72
Odeur	Inodore	Inodore
Absorbance (λ_{max}) nm	397	406
Couleur	Jaune	Jaune
Solubilité dans l'eau	Soluble	Soluble

II.4.2.1- Etablissement de la courbe d'étalonnage

Les analyses des solutions colorées (jaune thiazole, jaune brillant) sont effectuées par un spectrophotomètre de type HACH DR/4000U, la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) a été obtenue par un balayage automatique entre 300 et 500 nm, et elle est caractérisée par une bande très intense à 406nm pour jaune thiazole et 397nm pour jaune brillant dans le domaine du visible. A partir de la loi de Béer-Lambert et des valeurs de λ_{max} , nous avons établi les courbes d'étalonnage en colorant, qui représente l'absorbance (A) en fonction de la concentration (C), dans un domaine de concentration compris entre 0 et 20 mg/l. Les droites sont obtenues avec un coefficient de détermination $R^2 > 0.99$.

Les équations des courbes d'étalonnage s'écrivent: $A=0.024C$ avec un coefficient de régression $R^2=0.999$ pour jaune thiazole et $A=0.027C$ avec un coefficient de régression $R^2=0.991$ pour jaune brillant, ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire, ces équations sont utilisées pour calculer la concentration d'une solution inconnue de jaune thiazole et de jaune brillant.

II.4.2.2- Effet du pH

L'effet du pH a été étudié dans la gamme de 1 à 10 sur des suspensions de 50 mg de solide dans 50 ml d'une solution des colorants jaune thiazole et jaune brillant de concentration 150 mg/l. Les suspensions sont agitées, une fois le temps de contact épuisé, le solide est séparé par centrifugation et les concentrations à l'équilibre en colorants dans le surnageant, sont déterminées par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 406nm pour jaune thiazole et 397nm pour jaune brillant. Les taux d'élimination des colorants sont déduits par la formule (II-1)

II.4.2.3- Etude cinétique

Les expériences ont été effectuées dans un domaine très restreint de conditions opératoires. L'objectif de cette étude 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 solide dans 50 ml d'une solution de colorants jaune thiazole et jaune brillant de concentration 150 mg/l, les suspensions sont mises sous agitation constante pendant des durées allant de 2 à 1560 minutes pour jaune thiazole et de 60 à 1440 minutes pour jaune brillant à température ambiante, à la fin du temps imparti à chaque échantillon, le surnageant est séparé par centrifugation.

La concentration résiduelle en colorants est déterminée par spectrophotomètre à la longueur d'onde 406 nm et 397 nm.

II.4.2.4-Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été établies en utilisant des suspensions de 50 mg de solide dans 50 ml de solution à teneurs croissant de 100 à 2000 mg/l pour jaune thiazole et de 100 à 1000 mg/l pour jaune brillant .les suspensions sont agitées pendant de temps optimum de 1200 et 1080minutes pour jaune thiazole et jaune brillant respectivement à température ambiante, puis centrifugées et analysées à 406 nm et 397 nm respectivement pour jaune thiazole et jaune brillant.

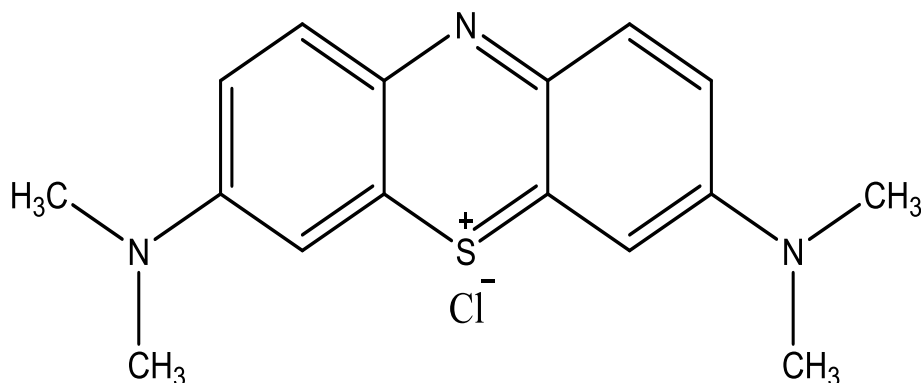
II.4.2.5- Etude de l'effet de la température

L'effet de la température sur l'élimination de la jaune thiazole et jaune brillant à été étudié sur des suspensions de 50 mg de solide dans 50 ml d'une solution des colorants de concentration de 500 et 1000 mg/l à trois températures constantes (293,308 et 318 k).Ces suspension sont placées dans un bain marie réglé à la température désirée. Les suspensions sont agitées sous agitation constante pendant le temps optimum, Une fois le temps de contact épuisé, le solide est séparé par centrifugation. Les concentrations à l'équilibre sont déterminées par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 406 nm et 397 nm pour jaune thiazole et jaune brillant respectivement.

II.4.3- Elimination de bleu de méthylène

Le colorant bleu de méthylène utilisé dans cette deuxième étude comparative est très utilisé en industrie textiles. Ce colorant est un solide à l'état de poudre fine. Il appartient à la famille des colorants basiques, solubles dans l'eau. Nous avons examiné les possibilités d'éliminer ce colorant en solution aqueuse par deux matériaux à base de sciure de bois chimiquement modifiée le SBTB et le SBOH.

- Structure chimique de bleu de méthylène (BM)



II.4.3.1- Etablissement de la courbe d'étalonnage

Les analyses des solutions de bleu de méthylène sont effectuées par un spectrophotomètre, à une longueur d'ondes d'absorption maximale ($\lambda_{\max}=660\text{nm}$) a' été obtenue par un balayage automatique entre 300 et 800 nm, et elle est caractérisée par une bande très intense. En utilisent l'équation de Béer-Lambert et à partir de $\lambda_{\max}=660\text{nm}$ la courbe d'étalonnage en colorant, a été établie, dans un domaine de concentration comprise entre 0 et 4.5 mg/l, avec un coefficient de régression $R^2>0.99$.et l'équation de la courbe d'étalonnage peut s'écrire comme suit $A=0.2277C$.

II.4.3.2- Effet du pH

L'étude de l'effet de pH a été réalisée dans un domaine de pH de 1 à 13 sur des suspensions de 50 mg de solide dans 50 ml d'une solution de bleu de méthylène de concentration 150 mg/l. les suspensions sont agitées, une fois le temps de contact épuisé, le solide est séparé, et les concentrations a' l'équilibre en colorants dans les surnageant, sont déterminées par spectrophotométrie a la longueur d'onde de 660nm. Le taux d'élimination de colorant sont déduit par la formule (II-1)

II.4.3.3- Effets du temps

L'étude cinétique a été réalisée sur une série de suspension de 50 mg de solide dans 50 ml d'une solution de colorant de concentration 150 mg/l, les suspensions sont mises sous agitation constante pendant des durées allant de 4 à 80 minutes pour SBTB et de 2 à 60

minutes pour SBOH à température ambiante. A la fin du temps imparti à chaque échantillon, les suspensions sont séparées. La concentration à l'équilibre est déterminée par spectrophotomètre à $\lambda_{\text{max}}=660\text{nm}$.

L'objectif de cette étude est de déterminer le temps de contact optimum et l'ordre apparent de la vitesse d'élimination.

II.4.3.4-Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été établies sur une série de suspensions de 50 mg de solide dans 50 ml de solution à concentration croissante de 150 à 2600 mg/l en colorant. Les suspensions sont agitées pendant de temps optimum de 60 et 30 minutes pour SBTB et SBOH respectivement à température ambiante, après séparation des suspensions, les surnageants sont analysés à $\lambda_{\text{max}}=660\text{nm}$.

II.4.3.5-Etude de l'effet de la température

L'influence de la température sur l'élimination de bleu de méthylène a été établie sur des suspensions de 50 mg de solide dans 50 ml d'une solution de colorant de concentration de 500 et 1000 mg/l à trois températures constantes (293, 308 et 318 K). Les suspensions sont placées dans un bain marie réglé et agitées sous agitation constante pendant le temps optimum de 60 et 30 minutes pour SBTB et SBOH respectivement. Les concentrations à l'équilibre sont déterminées par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 660 nm.

II.5.- Adsorption et désorption

Les cycles de régénération ont été étudiés sur la désorption des colorants (RM, VM, JT, JB) retenus sur l'adsorbant, cette étude a été réalisée comme suit:

Le matériau saturé en colorant a été préparé en utilisant une suspension de 100 mg de solide dans 100 ml de solution à 50 mg/l des colorants.

La suspension est agitée pendant le temps optimum. Après séparation par centrifugation ; les surnageants sont analysés par spectrophotométrie dans le visible à des longueurs d'onde correspondant à chaque colorant. Le solide récupéré est lavé par l'eau distillée puis séché à 80 °C, puis introduit dans 100 ml de solution de NaCl (1M). La suspension est ensuite agitée pendant le temps optimum à température ambiante. Après séparation par centrifugation. Le surnageant est analysé et le solide récupéré est lavé avec l'eau distillée jusqu'à neutralité (test négatif AgNO_3), en suite séché à 80 °C, puis réutilisé pour la sorption des colorants pour trois cycles de régénérations.

III.A- Résultats obtenus de l'élimination du colorant vert de malachite (VM) et le rouge de méthyle (RM) par le matériau SB-sebacoyl (protocole 1).

III.1 Effet du pH

L'influence de la variation du pH initiale de la solution sur l'adsorption du colorant vert de malachite et le rouge de méthyle est présentée sur la figure III-1.

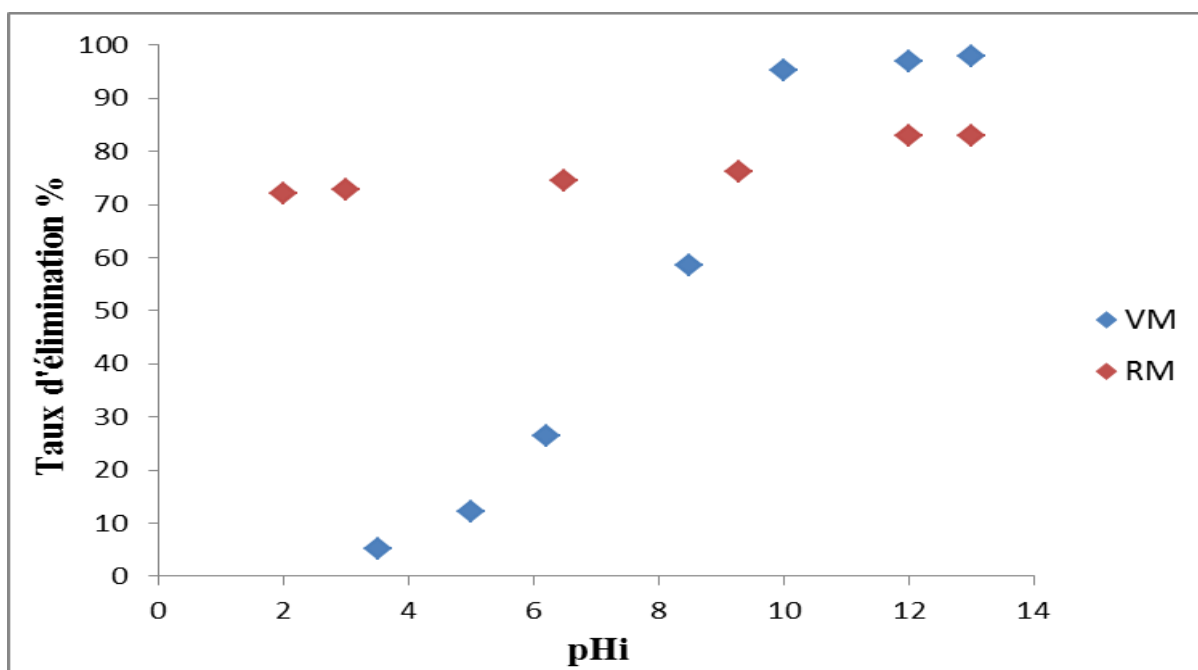


Figure III-1: Effet du pH initial sur l'élimination des colorants VM, RM.

D'après la figure (III-1) l'allure des deux courbes de l'influence de pH sur l'élimination des ces colorants est clairement différente dans tous le domaine de pH étudié, le taux d'élimination du vert de malachite augmente sensiblement avec l'augmentation du pH, et tend à se stabiliser pour atteindre un taux optimum de 96.87% à pH= 12, ce résultat peut être interprété par l'attraction entre la surface du solide chargée négativement et le colorant cationique chargé positivement en milieu basique, avec une diminution de concentration du proton H^+ en solution qui favorise l'adsorption de ce colorant, et à un pH inférieur à 8,5 le phénomène peut être expliqué par le phénomène de protonation de la surface de matériau en milieu acide qui défavorise l'élimination de ce colorant. Cependant le taux d'élimination du rouge de méthyle atteint 82,95% et reste constant sur tout le domaine de pH étudiée ceci montre que le pH de la solution n'a pas d'influence sur l'élimination de rouge de méthyle par cet adsorbant. Des résultats similaires sont observés lors de l'élimination de différents polluants organiques par divers adsorbants [1-3, 33].

III.2- Effet du temps

L'étude cinétique de l'élimination du colorant vert de malachite et le rouge de méthyle est illustrée sur la figure III-2.

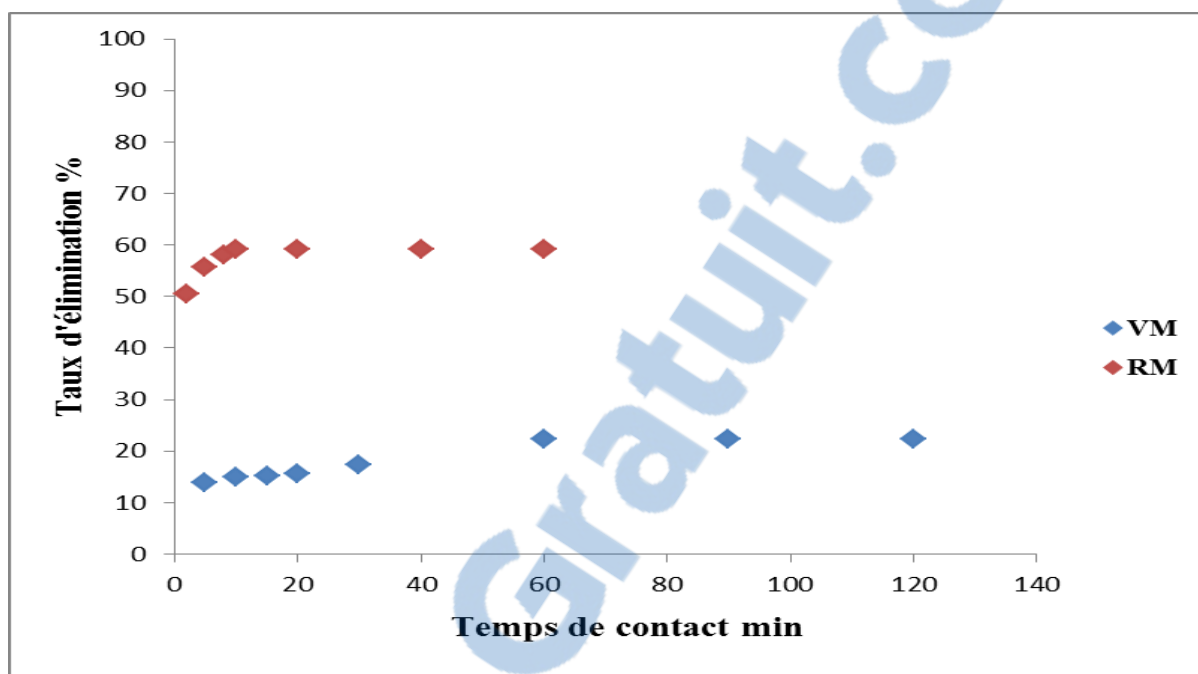


Figure III-2: Effet du temps de contact sur l'élimination des colorants VM, RM.

L'examen de la figure III-2 permet de constater que l'allure de la courbe cinétique du rouge de méthyle. Et pour une concentration initiale égale 100 mg/l est caractérisée par une montée très rapide. En effet à partir de 2 minutes le taux d'élimination atteint 50.57%, et continue à augmenter jusqu'à un taux maximal de 59.18% au bout d'une 10 minutes. Cependant, pour le vert de malachite, l'allure de la cinétique d'élimination est caractérisée par une montée lente puisque le taux d'élimination atteint seulement 13.86% et le palier d'équilibre atteint un taux maximal de 22.28% au bout de 60 minutes d'agitation Ceci nous permet de conclure que la cinétique d'adsorption était rapide au début car tous les sites d'adsorption étaient vacants suivi par un ralentissement dû à l'occupation progressive des sites d'adsorption. La rétention du rouge de méthyle par le matériau est plus efficace par rapport à celle de vert de malachite, cette remarque est traduite par une différence dans les pentes des deux courbes. Cette différence dans le taux d'élimination entre les deux colorants peut être expliquée par l'affinité de l'adsorbant à l'adsorbat et à la structure chimique des colorants. Donc, la sorption

s'effectue à un temps de contact de 60 minutes pour le vert de malachite et 10 minutes pour le rouge de méthyle.

La cinétique d'adsorption est un aspect important dans le contrôle du processus d'élimination du polluant. Les modèles cinétiques fréquemment utilisés pour prévoir le mécanisme qui décrit le phénomène de sorption sont le modèle du pseudo premier ordre et celui du pseudo-second ordre, les figures III-3 et III-4 représentent la linéarité des deux modèles le premier et le deuxième ordre respectivement.

Les résultats des paramètres cinétiques du pseudo second et premier ordre sont regroupés dans le tableau.III-1

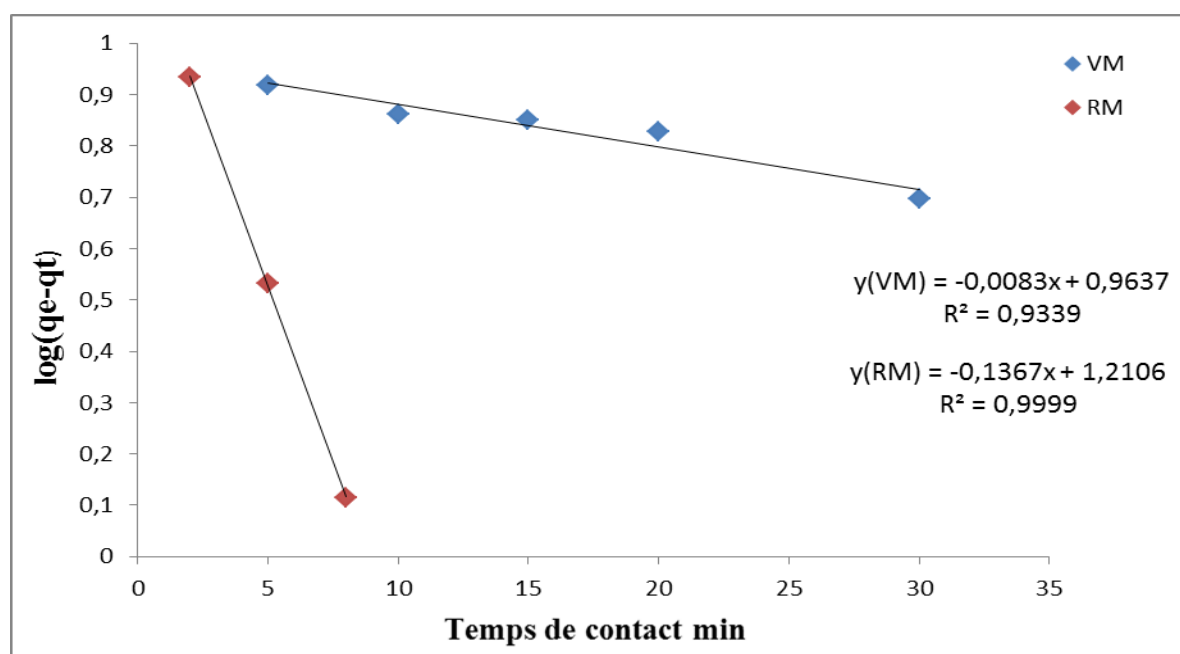


Figure III-3: Cinétique du pseudo premier ordre d'élimination des colorants VM, RM à concentration initiale de 100 mg/l

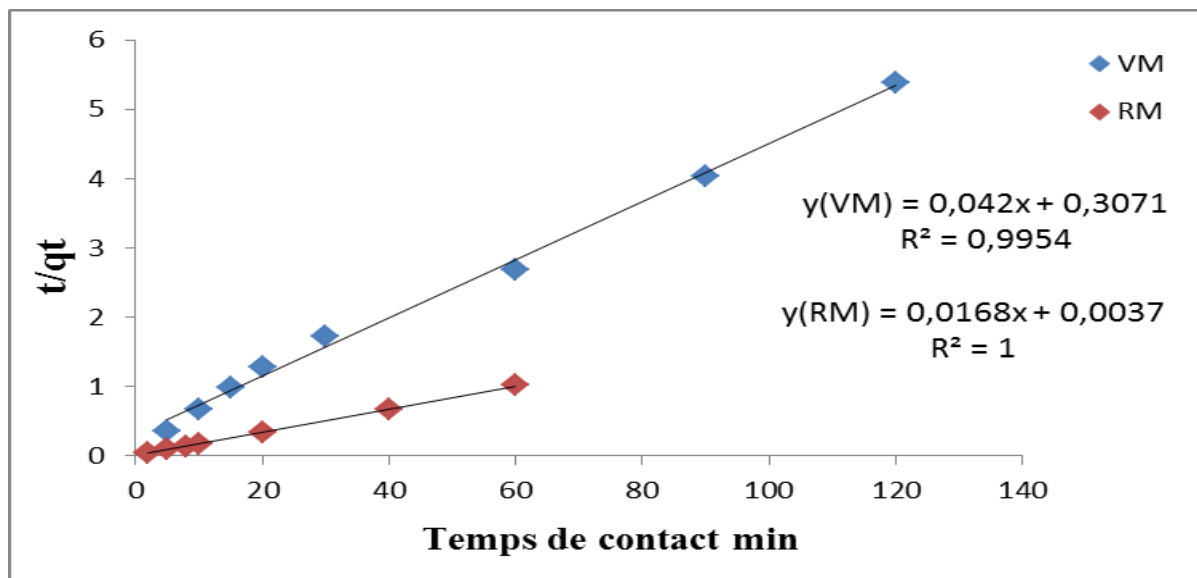


Figure III-4: Cinétique du pseudo second ordre d'élimination des colorants VM, RM à une concentration initiale de 100 mg/l.

Tableau III-1 : Valeurs des paramètres cinétiques d'ordres 1 et 2 de l'élimination des colorants VM et RM

Colorants	Qe (exp) mg/g	Cinétique d'ordre 1			Cinétique d'ordre 2		
		Qe (cal) (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Qe (cal) (mg/g)	K ₂ g/(mg.min)	R ²
Rouge de méthyle	59.183	16.24	0.314	0.99	59.52	0.076	1
Vert de malachite	22.285	9.198	0.019	0.933	23.80	0.0057	0.995

L'analyse du tableau (III-1) permet de conclure que l'élimination des colorants vert de malachite et le rouge de méthyle est mieux décrite par le modèle du deuxième ordre ($R^2 \geq 0.99$) avec un temps de contact optimum de 60 minutes, et 10 minutes respectivement pour VM, RM et un rapport adsorbant/solution de 1 g/l . Les capacités maximales de colorant éliminé par unité de masse de matériau sont 23.80 et 59.52mg/g pour vert de malachite et rouge de méthyle respectivement. La capacité éliminée du rouge de méthyle est 2.5 fois supérieure à celle du vert de malachite.

III.3- Isothermes d'adsorption

La figure III-5 représente la variation de la quantité adsorbée de colorant vert de malachite et le rouge de méthyle par gramme de matériau en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e).

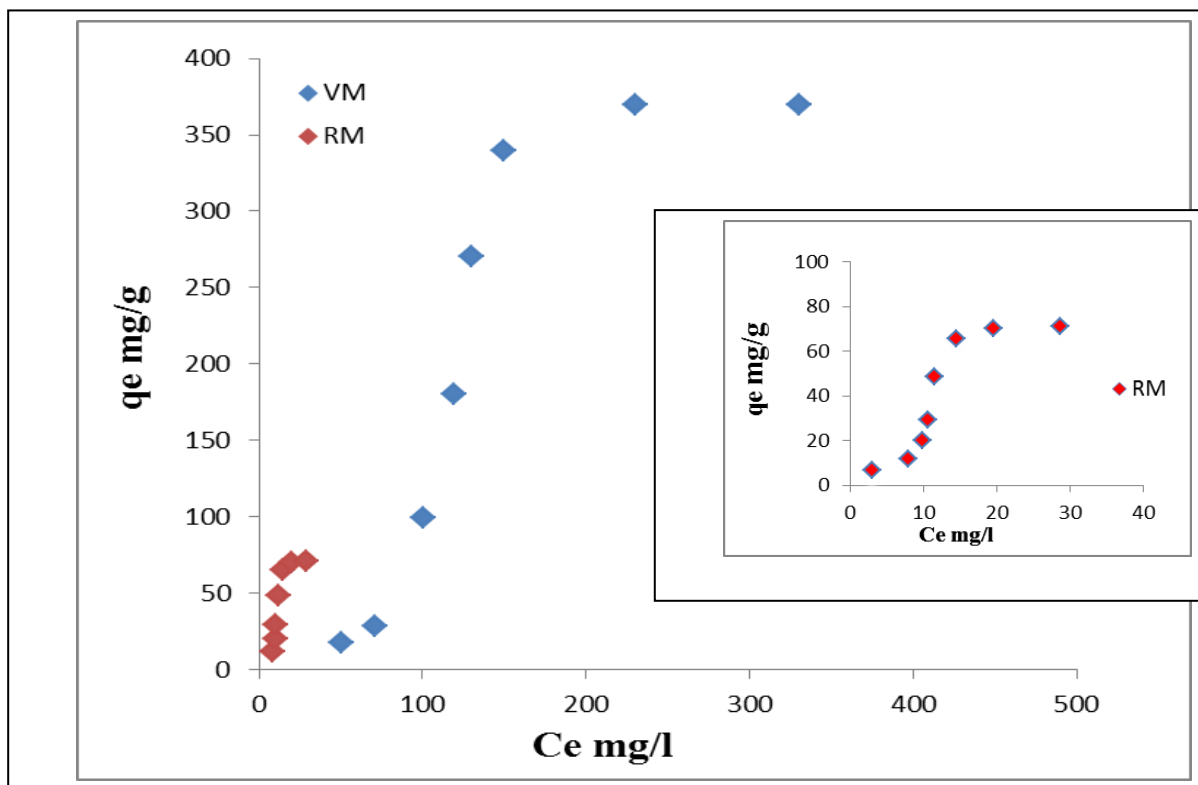


Figure III-5: Isothermes de sorption des colorants VM, RM.

D'après l'analyse de la figure (III-5), nous observons une similitude dans l'allure des deux courbes qui indique que la quantité adsorbée augmente en fonction de la concentration initiale suite à l'existence des sites vacants sur la surface, jusqu'à le palier d'équilibre qui montre la saturation de l'adsorbant par les colorants avec une stabilité de quantité adsorbée qui atteint des valeurs maximales de 370.15 et 70.42 mg/g pour le vert de malachite et le rouge de méthyle respectivement. Les isothermes présentent, une concavité tournée vers le haut, qui est due à la faible concentration des molécules qui se regroupent en îlots dans en se tassant les unes contre les autres. Ce comportement est défini pour les isothermes de la classe (S). La transformation linéaire des isothermes selon le modèle de Langmuir et de Freundlich sont représentés dans les figures III-6 et III-7 respectivement, les résultats obtenus des paramètres des deux modèles sont regroupés dans le tableau III-2

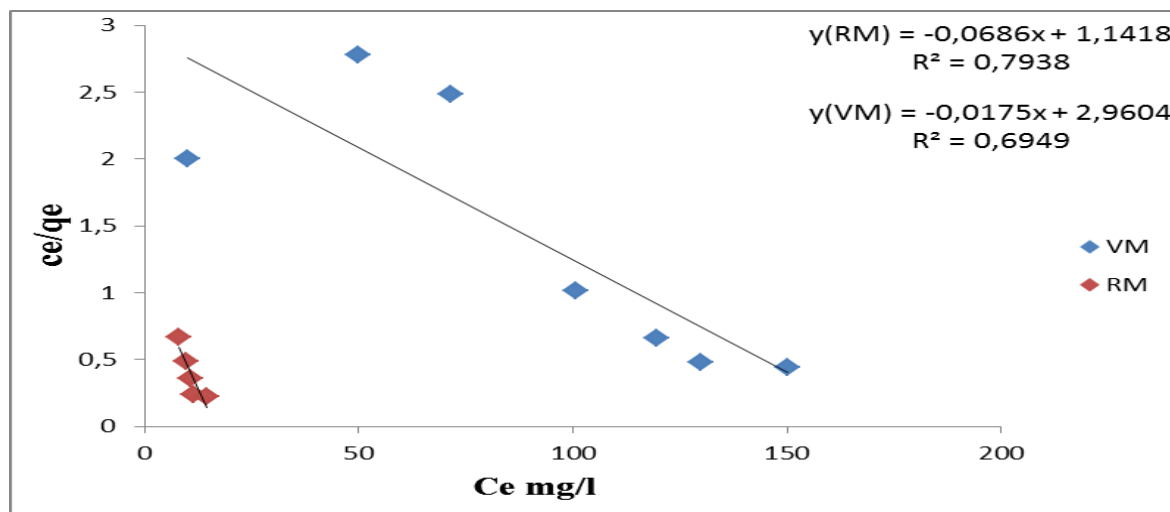


Figure III-6: Transformées linéaires de l'isotherme de Langmuir (VM, RM).

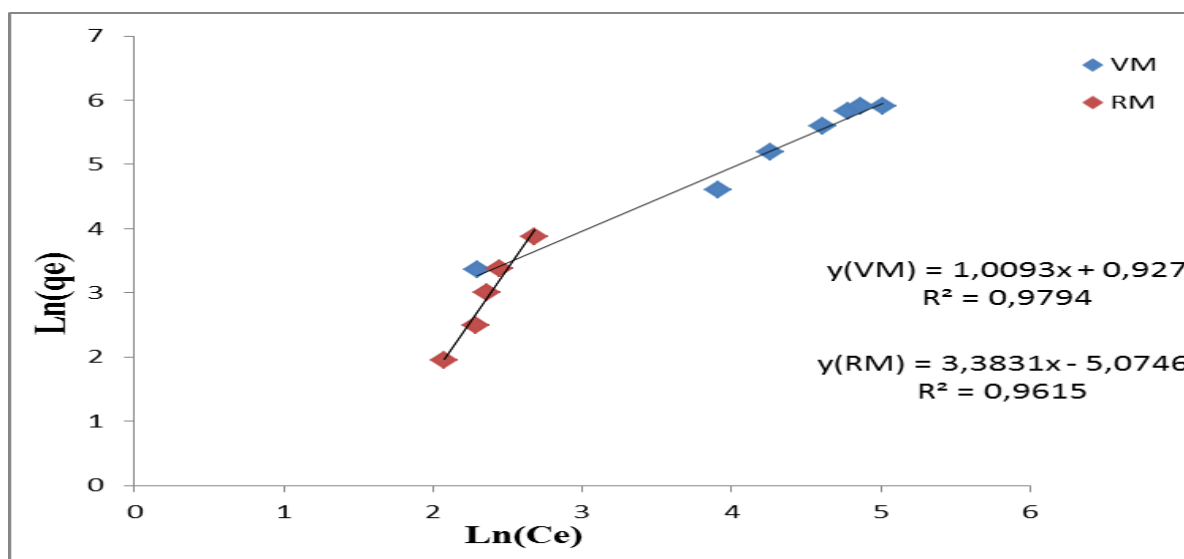


Figure III-7: Transformées linéaires de l'isotherme de Freundlich (VM, RM).

Tableau III-2 : Paramètres des isothermes de sorption des colorants (VM) et (RM) selon Les modèles de Freundlich et Langmuir :

Colorants	Paramètres de Freundlich			Paramètres de Langmuir		
	n	K_F	R^2	$Qe(max)$ (mg/g)	b (L/mg)	R^2
Rouge de méthyle	0.295	0.0062	0.961	-14.7	0.059	0.793
Vert de malachite	0.99	2.52	0.979	-57.14	0.0061	0.694

L'analyse du tableau III-2 permet de conclure que les résultats expérimentaux suivent plutôt le modèle de Freundlich que celui de Langmuir.

III.4-Effet de la température

La figure III-8 représente l'influence de la température sur l'adsorption du colorant rouge de méthyle et le vert de malachite.

Les paramètres thermodynamiques (ΔS^0 et ΔH^0 et ΔG^0) et le coefficient de distribution (k_d) sont calculés à partir de la pente ($-\Delta H^0/R$) et l'ordonnée ($\Delta S^0/R$) des droites. Les résultats des paramètres thermodynamiques sont regroupés dans le tableau (III-3).

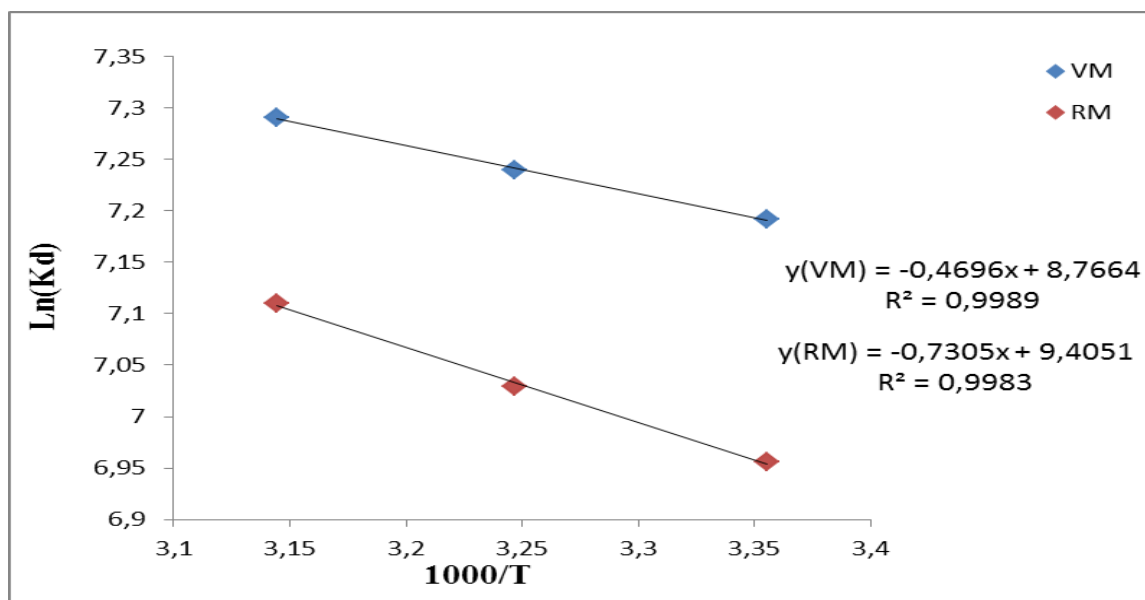


Figure III-8: Effet de la température sur la sorption de VM et RM..

Tableau III-3: valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption de VM, RM

Ci (100 mg/l)	ΔS^0 (J/mol,k)	ΔH^0 (KJ/mol)	qe (mg/g)			ΔG^0 (KJ/mol)		
			298 K	308K	318K	298K	308K	318K
Vert de malachite	72.84	3.90	19,154	22,475	27,799	-17.80	-18.53	-19.26
Rouge de méthyle	78.15	6.07	23.573	22.786	20.887	-17.20	-18.01	-18.78

Les résultats regroupés dans le tableau (III-3) montrent que la variation de l'enthalpie ΔH^0 du système est positive. Donc, on peut conclure que le processus de sorption est endothermique. Les valeurs négatives de ΔG^0 indiquent que le processus de sorption est spontané. Par ailleurs, les valeurs de ΔS^0 peuvent décrire l'aspect aléatoire à l'interface solide-solution pendant le phénomène d'adsorption. Le phénomène observé est de nature physique (physisorption). En générale, si les valeurs de ΔG^0 sont comprises entre 0 et -20 kJ mol^{-1} , le processus d'adsorption est de nature physique, par contre si elles sont comprises entre -80 et -400 kJ mol^{-1} le phénomène est de nature chimique (chimisorption).

III.5- Régénération et réutilisation du matériau

La figure III-9 représente les cycles de régénération du matériau et son réutilisation après l'adsorption de deux colorant le rouge de méthyle et le vert de malachite pour vérifier l'efficacité de cet adsorbant SB-sebacoyl.

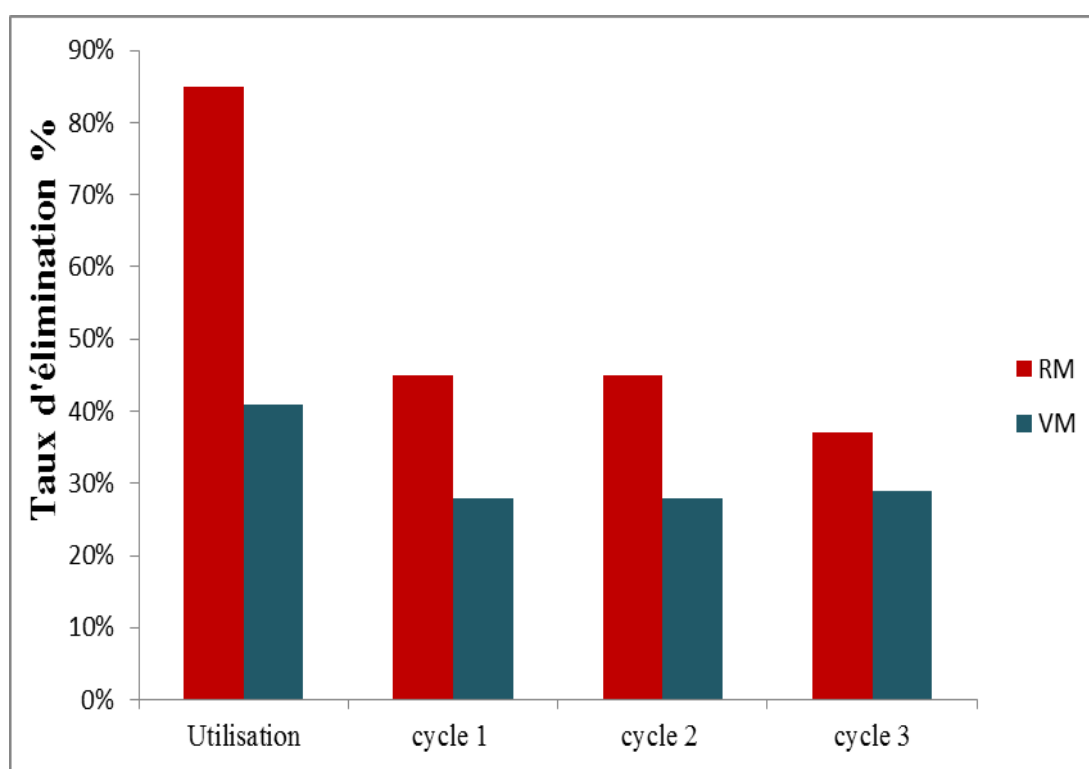
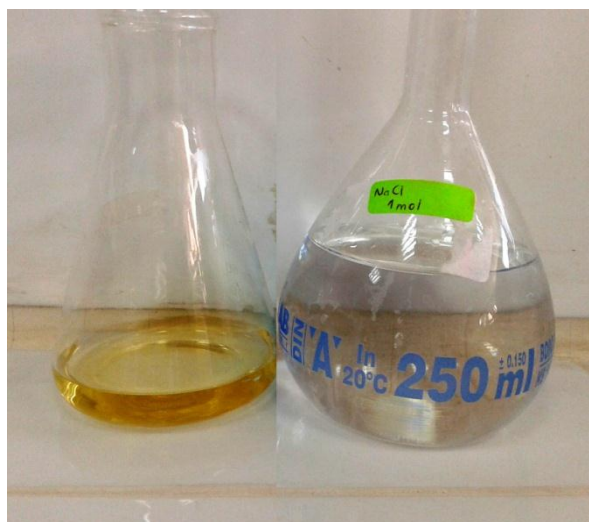


Figure III-9: Comparaison du pourcentage d'élimination des colorants après la première utilisation et les cycles de régénération.

L'élimination des colorants dans la première utilisation du support donne un taux maximal égal à 85.62% pour le rouge de méthyle et de 40.35% pour le vert de malachite, la

réutilisation du même matériau pour trois cycles après sa régénération avec le chlorure de sodium (1M), nous a donné des taux d'éliminations stables et appréciables de l'ordre de 45.2% et 28.95% pour le rouge de méthyle et le vert de malachite respectivement.

Ce résultat est très important pour des raisons économiques car il permet de déduire que cet adsorbant peut être réutilisé avec la même efficacité.



Solution de régénération avant et après
Utilisation de rouge de méthyle



Solution de régénération avant et après
Utilisation de vert de malachite

III.B- Résultats obtenus de l'élimination du colorant jaune thiazole (JT) et le jaune brillant (JB) par le matériau SB-Sebacoyl (protocole 2).

III.6 Effet du pH

Les taux d'élimination des colorants notamment le jaune thiazole et le jaune brillant par le matériau SB-Sebacoyl en fonction du pH initial (pH_i) sont présentés sur la figure III-10.

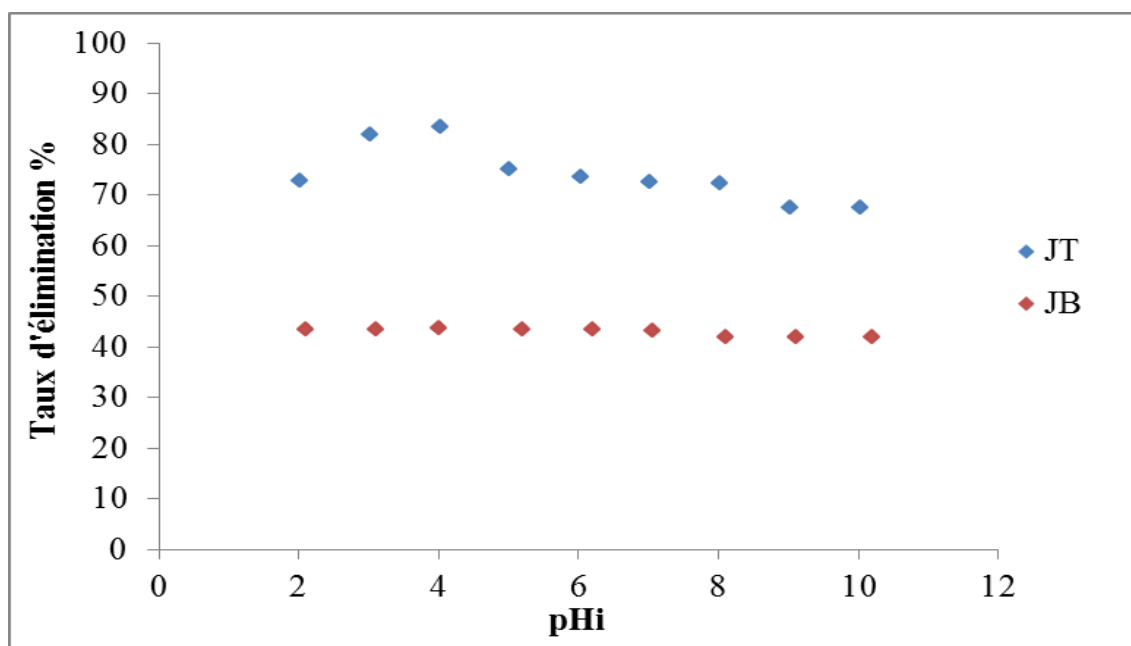


Figure III-10: Effet du pH initial sur l'élimination des colorants JT, JB.

L'examen de la figure III-10 montre que le pH de la solution avait un impact significatif sur la quantité adsorbée de jaune thiazole. Le pH peut influencer la dissociation des sites d'adsorption et la chimie de solution de jaune thiazole, en particulier le degré d'ionisation. La quantité maximale d'adsorption a été observée dans des conditions acides, mais elle a diminué avec l'augmentation des valeurs de pH mais Au-delà de $pH = 5$, le taux d'élimination de jaune thiazole par le support adsorbant avait tendance à se stabiliser pour atteindre un niveau de 67,63% à $pH = 10,03$. Un résultat similaire a été observé dans l'adsorption de l'acide rouge 37 (AR 37) et l'acide bleu 25 (AB 25) par le chitosane et le chitosane chimiquement modifié [54]. À un pH faible, la concentration de H^+ dans la solution serait élevée et les groupes fonctionnels de SB-Sebacoyl seraient protonés, ce qui renforcerait l'attraction électrostatique

entre l'adsorbant et le jaune thiazole. Dans la solution aqueuse, les groupes sulfonâtes de jaune thiazole ont été dissociés et convertis en une forme anionique. Lorsque le pH augmente, le nombre de surfaces d'adsorbant chargé positivement diminue. Cela ne favoriserait pas l'adsorption de jaune thiazole en raison de la réduction des attractions électrostatiques. De plus, en raison de la présence de divers groupes fonctionnels dans SB-Sebacoyl, comme le montre le spectre FTIR. Par ailleurs, d'autres mécanismes d'adsorption, tels que la liaison hydrogène et l'adsorption chimique, n'ont pas été exclus. D'autre part, la figure III-10 montre que l'adsorption de jaune brillant est clairement indépendante du pH de la solution initiale, ce qui prouve que le pH de la solution n'a pas d'influence sur l'élimination de jaune brillant par l'adsorbant SB-Sebacoyl, et le taux d'élimination de jaune brillant atteint 43,58%,

III.7- Etude cinétique

Les résultats du taux d'élimination des colorants notamment le jaune thiazole et le jaune brillant par le matériau SB-Sebacoyl en fonction du temps de contact sont présentés sur la figure III-11.

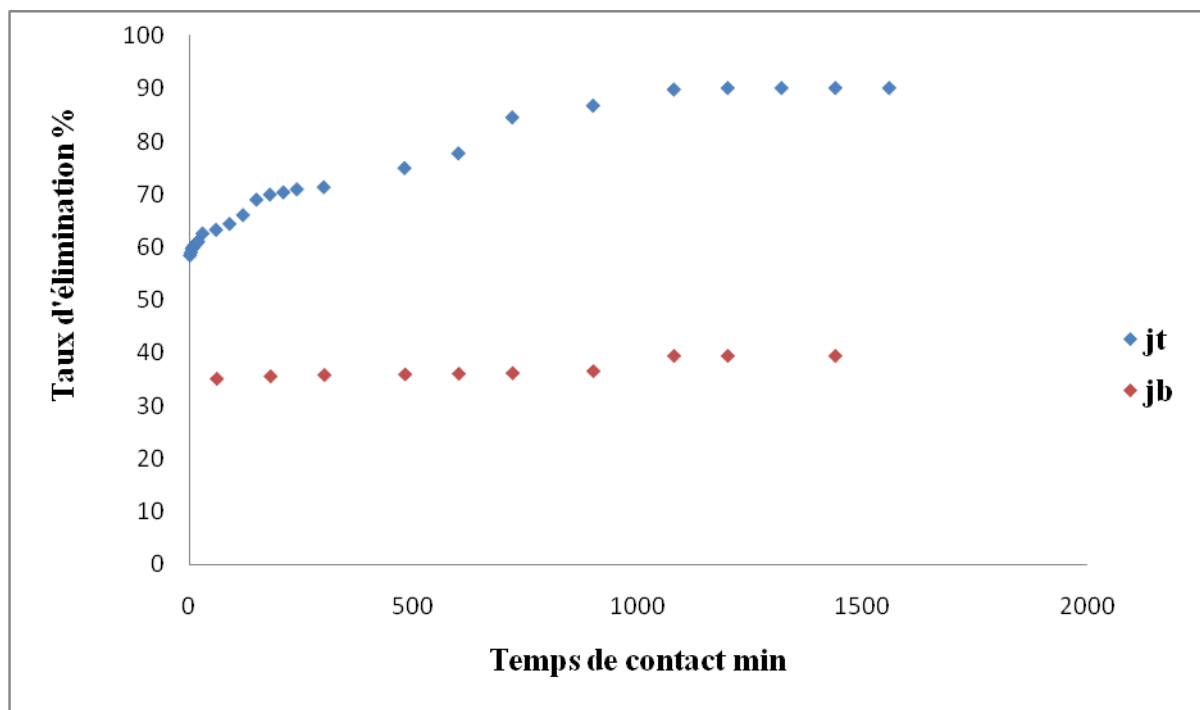


Figure III-11: Effet du temps de contact sur l'élimination des colorants JT, JB

D'après la figure III-11, Les résultats révèlent que le processus d'élimination est plutôt plus rapide pour le jaune thiazole que pour le jaune brillant. En effet, une sorption assez rapide de jaune thiazole s'est produite entre 2 min et 4 heures à la vitesse d'élimination du colorant, jusqu'à un taux 71%, qui a été séquestrée de la solution contre 39% à 60 minutes pour le jaune brillant. Ce phénomène est marqué par un stade plus lent. Lorsque la quantité de colorant adsorbée atteint l'équilibre. En effet, le taux de sorption a continué à augmenter à une vitesse relativement lente avec le temps de contact jusqu'à l'élimination maximale des colorants. Cela a été accompli après 20 h et 18 h pour jaune thiazole et jaune brillant, avec un taux d'élimination maximal de 90,13% et 39,50%; respectivement. Un comportement similaire a été observé pour la sorption de l'acide bleu 25 (AB25) dans la base traitée Shorea dasyphylla. Les chercheurs ont conclu que durant la période initiale, l'élimination du colorant par le matériau était rapide, suivie d'un ralentissement. Au début de l'adsorption, le taux était rapide car tous les sites d'adsorption étaient vacants. Cependant, au fur à mesure que ces sites étaient progressivement couverts, le taux d'adsorption diminuait [55]. Nous avons néanmoins choisi de mener nos expériences en prolongeant le temps de contact à 18 heures pour le jaune brillant et à 20 heures pour le jaune thiazole.

III.8- Modélisation de la cinétique

La cinétique d'adsorption est un aspect important dans le contrôle du processus d'élimination du polluant.

Les modèles cinétiques fréquemment utilisés pour prévoir le mécanisme qui décrit le phénomène de sorption sont le modèle du pseudo premier ordre de Lagergren et celui du pseudo-second ordre de Ho et McKay.

III.8.1- Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre de Lagergren, est souvent décrit par l'équation suivante

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

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

L'exploitation des résultats de la figure III-12 nous permet de conclure si la cinétique de l'élimination est du premier ordre.

Les valeurs expérimentales et calculées des capacités de sorption à l'équilibre à partir du modèle cinétique du pseudo premier ordre (voir tableau III-4) ont de larges variations de valeurs, ce qui suggère que le modèle cinétique du premier ordre n'est pas applicable dans ce cas. Pour cela nous avons testé le modèle cinétique du deuxième ordre.

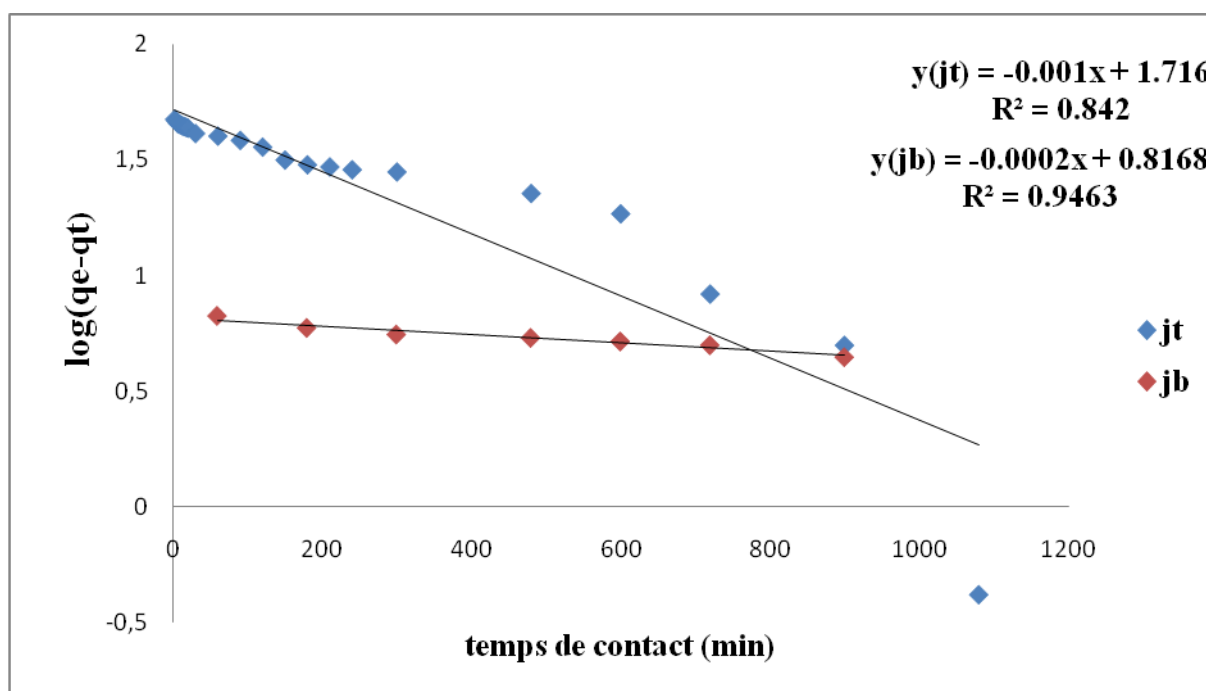


Figure III-12 : Cinetique du pseudo premier ordre d'élimination des colorants JT, JB à concentration initiale de 150mg/l.

III.8.2- Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre

L'exploitation des résultats de la figure III-4 a permis de tracer les graphes $\frac{t}{q_t}$ en fonction du

temps t . Le tracé donne une droite linéaire de pente $\frac{1}{q_e}$ et l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{k_2 q_e^2}$. Les

valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente k_2 et la capacité de sorption à l'équilibre q_e . Les valeurs calculées de k_2 et de q_e ainsi que les valeurs linéaires correspondantes aux coefficients de détermination R^2 sont reportées dans le tableau III-4. Une bonne corrélation a été observée entre les données expérimentales et le modèle cinétique du deuxième ordre dont les valeurs des coefficients de détermination sont supérieures à 0,99. Les valeurs expérimentales de la capacité de sorption à l'équilibre, approche les valeurs calculées.

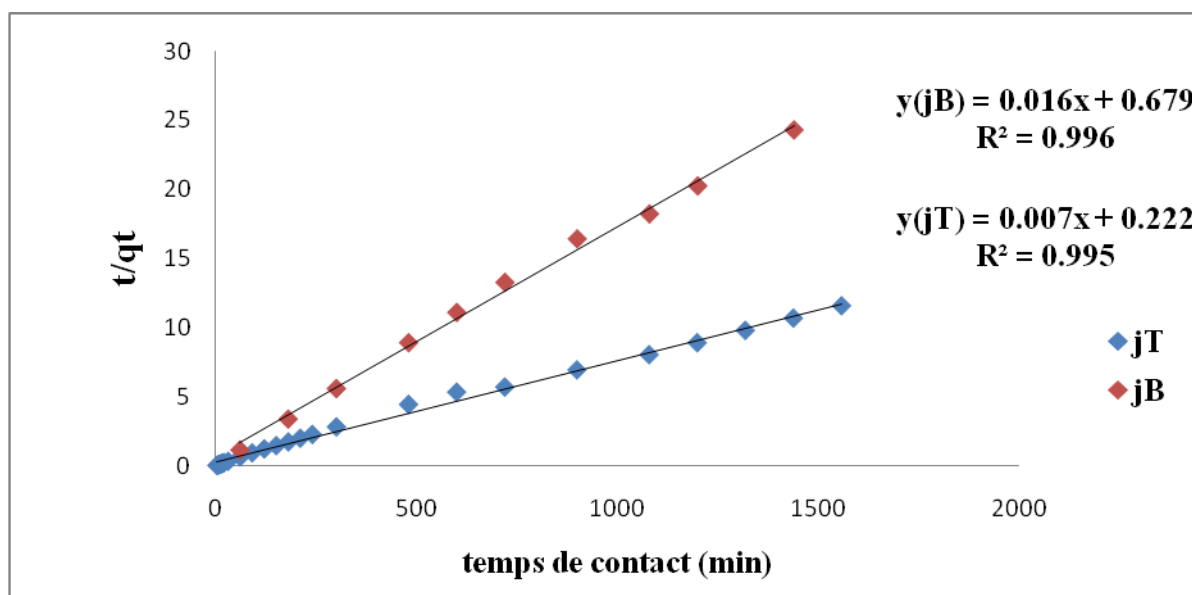


Figure III-13: Cinétique du pseudo second ordre d'élimination des colorants JT, JB à une concentration initiale de 150mg/l.

Tableau III-4: Valeurs des paramètres cinétiques de l'élimination des colorants jaune brillant(JB) et jaune thiazole (JT).

Colorants	Qe (exp) mg/g	Cinétique d'ordre 1			Cinétique d'ordre 2		
		Qe (cal) (mg/g)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	Qe (cal) (mg/g)	K_2 g/(mg.min)	R^2
Jaune thiazole	135.208	51.999	0.0023	0.842	142.857	0.0002	0.995
Jaune brillant	59.259	6.558	0.0004	0.9463	62.5	0.0003	0.996

En comparant les capacités maximales de sorption des deux modèles cinétiques (premier et deuxième ordre), il apparaît après analyse de ces résultats (Tableau III-4) que l'élimination,

de ces deux colorants le jaune brillant et le jaune thiazole est mieux décrite par le modèle du deuxième ordre avec un temps de contact optimum de 20 heures et 18 heures pour jaune thiazole et jaune brillant respectivement et pour une concentration initiale en colorant C_i de 150 mg/l ainsi qu' un rapport solide/solution de 1 g/l . Les capacités d'élimination maximales de colorants JT et JB par unité de masse de matériau sont respectivement 135.208 et 59.259 mg/g.

III.9- Isothermes d'adsorption

La figure III-14 représente la variation de la quantité de colorants adsorbés par gramme de matériau en fonction de concentration à l'équilibre (C_e).

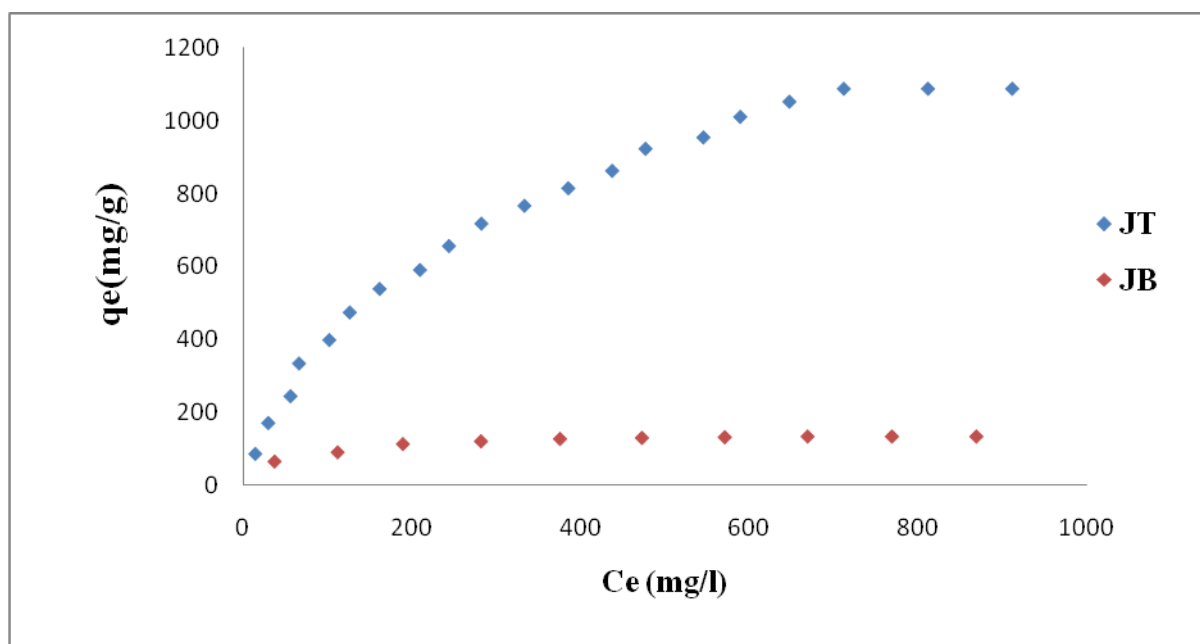


Figure III-14 : Isothermes de sorption des colorants JT, JB

D'après la figure III-14: L'allure des deux courbes indique que la quantité adsorbée augmente en fonction de la concentration initiale. Ceci est probablement dû à l'existence des sites vacants sur la surface de l'adsorbant, jusqu'à l'occupation des sites par les colorants qui montre la stabilité de quantité adsorbée.

Par ailleurs, nous observons une grande différence de la quantité adsorbée entre les deux colorants par le matériau qui est représenté graphiquement par une pente très faible de la

courbe du jaune brillant que celle du jaune thiazole. La constatation nous indique que le matériau retient plus le colorant jaune thiazole que le jaune brillant.

L'allure des courbes d'isotherme d'adsorption des colorants (JT, JB) est du type I, puisque, quand la concentration des colorants à l'équilibre augmente, la quantité fixée augmente jusqu'à atteindre le seuil de saturation maximal.

Les tracés des transformées linéaires de Freundlich et de Langmuir sont représentés dans les figures III-15 et III-16 respectivement. Il en ressort à partir des coefficients de détermination qui sont supérieurs à 0,99 que les résultats expérimentaux suivent plutôt le modèle de Langmuir que celui de Freundlich. Les pentes et les ordonnées à l'origine de ces droites permettent de calculer les paramètres respectifs de Freundlich et de Langmuir. Les résultats sont regroupés dans le tableau III-5.

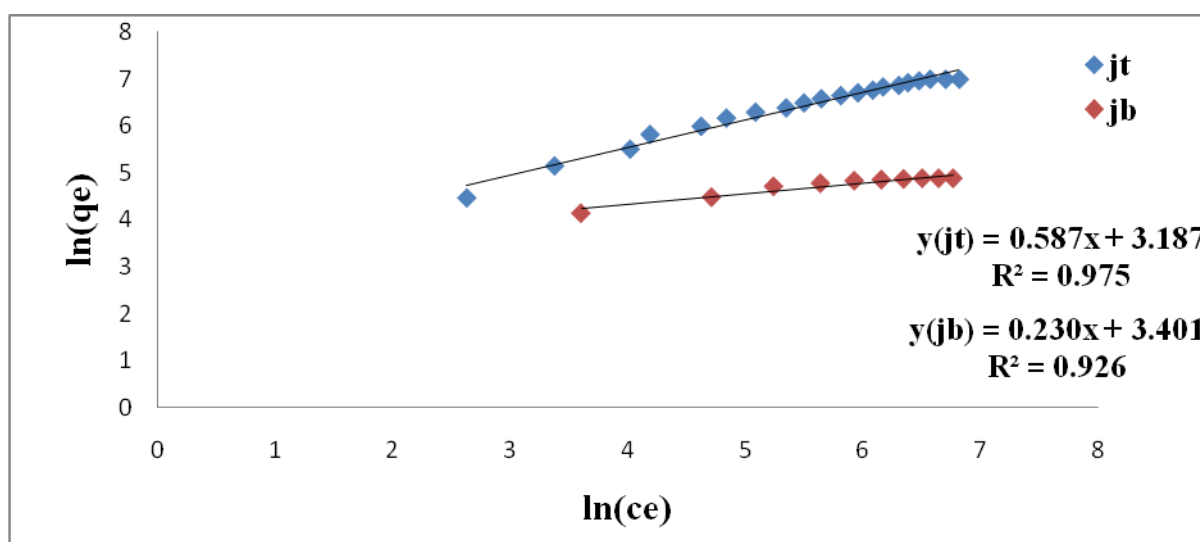


Figure III-15 : Transformées linéaires de l'isotherme de Freundlich.

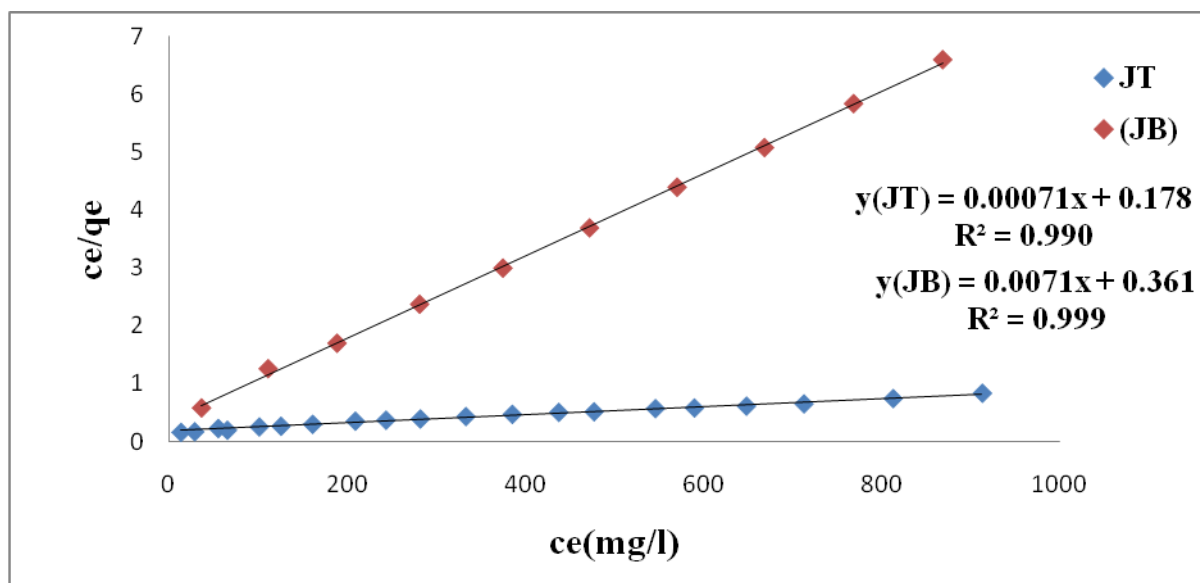


Figure III-16 : Transformées linéaires de l'isotherme de Langmuir

Tableau III-5 : Paramètres des isothermes de sorption selon Les modèles de Freundlich et Langmuir :

Colorants	Paramètres de Freundlich			Paramètres de Langmuir		
	n	K_F	R^2	$Q_e(max)$ (mg/g)	b (L/mg)	R^2
Jaune thiazole	1.7035	24.215	0.975	1408.4507	0.00398876	0.990
Jaune brillant	4.347	29.994	0.926	140.845	0.0196	0.999

L'examen de ces résultats fait ressortir que la quantité maximale du colorant jaune thiazole (JT) retenue par le matériau est de l'ordre de 1408.4507mg/g tandis que celle de jaune brillant (JB) est de l'ordre de 140.845mg/g.

III.10- Etude de l'effet de la température

L'influence de la température sur l'élimination des colorants est représentée par les tracés des droites $\ln k_d = f(1000/T)$ [voir les figures (III-17, III-18)], qui permettent de calculer le coefficient de distribution K_d et les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS^0 et ΔH^0 à

partir de l'ordonnée ($\Delta S/R$) et de la pente ($-\Delta H^0/R$) respectivement et ΔG^0 . Les valeurs sont présentées dans les tableaux (III-6, III-7).

Les graphes $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$ présentent des droites linéaires avec des pentes négatives.

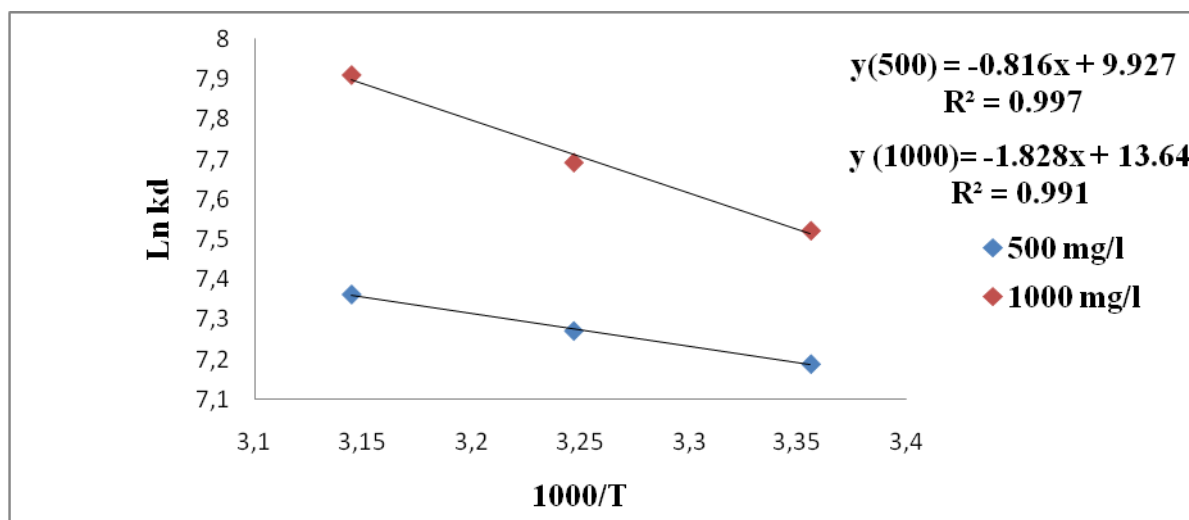


Figure III-17: Effet de la température sur la sorption de jaune thiazole.

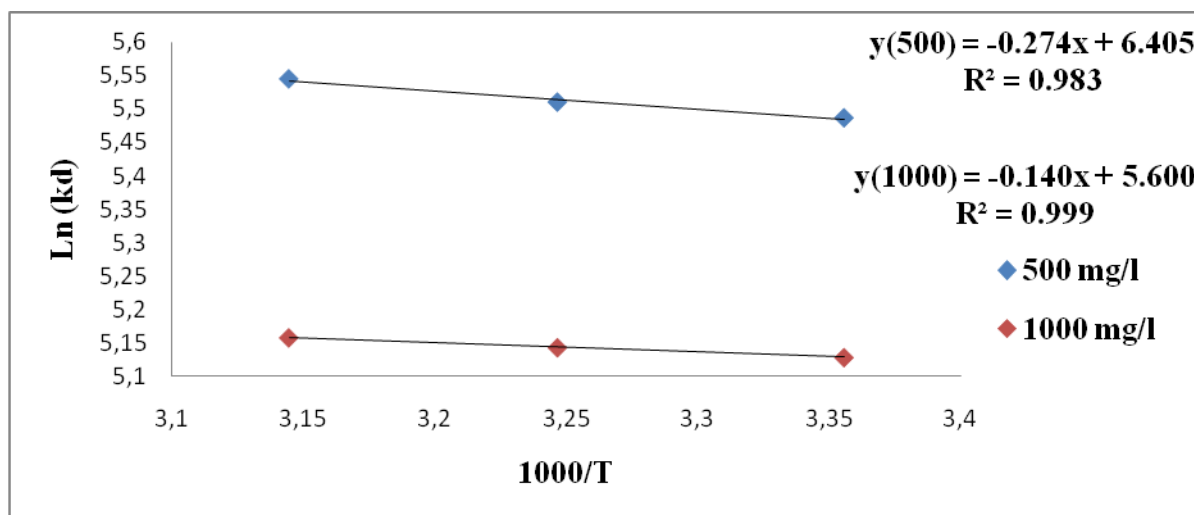


Figure III-18: Effet de la température sur la sorption de jaune brillant.

Tableau III-6:valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption de jaune thiazole :

Ci (mg/l)	ΔS^0 (J/mol,k)	ΔH^0 (KJ/mol)	qe (mg/g)			ΔG^0 (KJ/mol)		
			298 K	308K	318K	298K	308K	318K
1000	113,3484	15,19068	648,95	686,45	731,25	-18,58714	-19,72063	-20,85411
500	82,49337	6,78096	285	295	305,83	-17,80206	-18,627	-19,45193

Tableau III-7:valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption de jaune brillant :

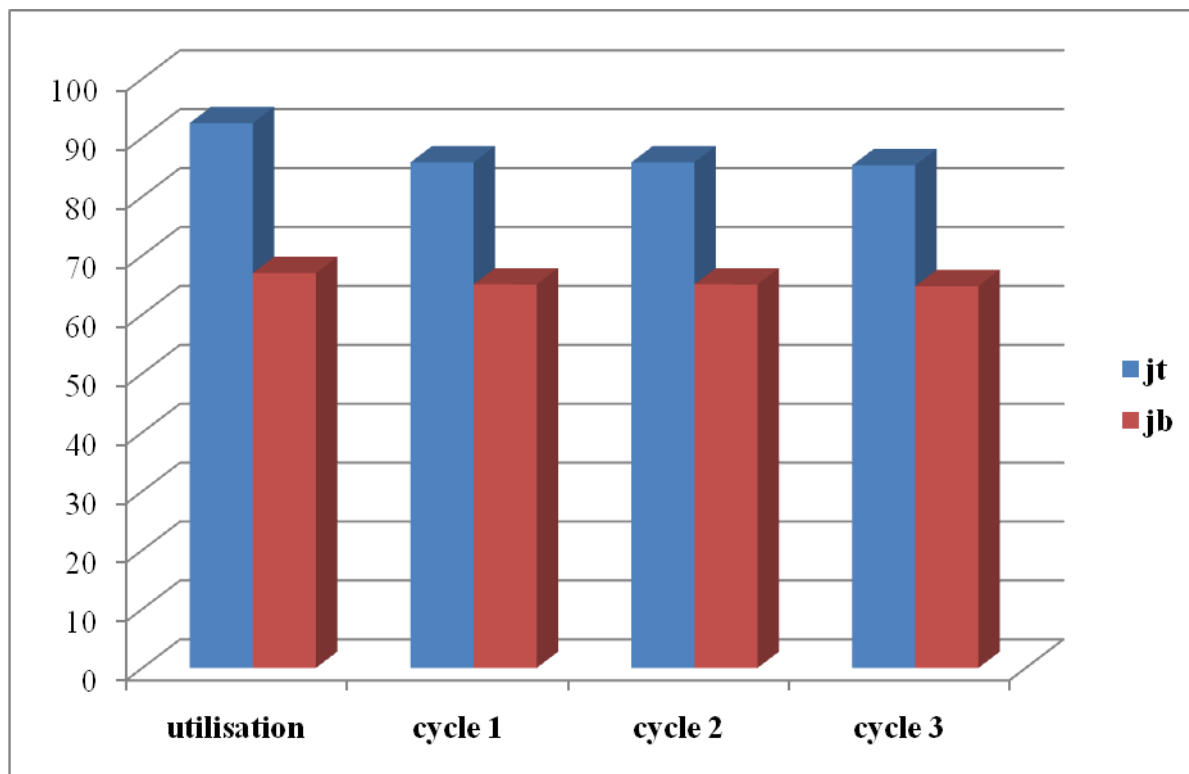
Ci (mg/l)	ΔS^0 (J/mol,k)	ΔH^0 (KJ/mol)	qe (mg/g)			ΔG^0 (KJ/mol)		
			298 K	308K	318K	298K	308K	318K
1000	46,536	1,1634	144,44444	146,2963	148,14815	-12,70433	-13,16969	-13,63505
500	53,22555	2,27694	97,222222	99,074074	101,85185	-13,58427	-14,11653	-14,64878

D'après les tableaux (III-6, III-7), les paramètres thermodynamiques calculés à partir des résultats obtenus lors de l'étude ont montrés que la variation de l'enthalpie ΔH^0 du système est positive. On peut dire d'abord que ce processus de sorption est endothermique. La valeur négative de ΔG^0 indique que le processus de sorption est spontané. Le phénomène d'adsorption observé est de nature physique (physisorption). En générale c'est les valeurs de ΔG^0 entre 0 et -20 kJ mol⁻¹, le processus est de nature physique, par contre la chimisorption atteinte à des valeurs de ΔG^0 entre -80 et -400 kJ mol⁻¹ [56,57].

ΔS^0 peut être employé pour décrire l'aspect aléatoire à l'interface solide-solution pendant le phénomène d'adsorption. La quantité adsorbée (qe) augmente avec l'augmentation de la température.

III.11- Régénération et réutilisation du matériau

L'efficacité d'adsorption du colorant jaune thiazole et jaune brillant par le matériau SB-Sebacoyl a été examinée pour trois cycles de régénération (voir la figure III-19).



FigureIII-19: Comparaison du pourcentage d'élimination des colorants(JT, JB) après première utilisation et 3 cycles de régénération.

L'élimination de ces colorants dans la première utilisation du support donne un taux maximal égal à 92.5% pour jaune thiazole et de 67.03% pour jaune brillant, et après la régénération de ce matériau avec le chlorure de sodium (1M), son réutilisation pour trois cycles nous ont donné des taux d'éliminations stables et appréciables de l'ordre de 85.83% et 65.11% pour le jaune thiazole et le jaune brillant respectivement.

Ce résultat est très important pour des raisons économiques car il permet de déduire que cet adsorbant peut être réutilisé avec la même efficacité.

III.C- Les résultats obtenue de l'élimination de colorant bleu de méthylène (BM) par les matériaux SBTB et SBOH.

III.12- Effet du pH

L'influence du pH initial sur le taux d'élimination de colorant bleu de méthylène par les matériaux SBTB, SBOH représentés sur la figure si dessous (III-20).

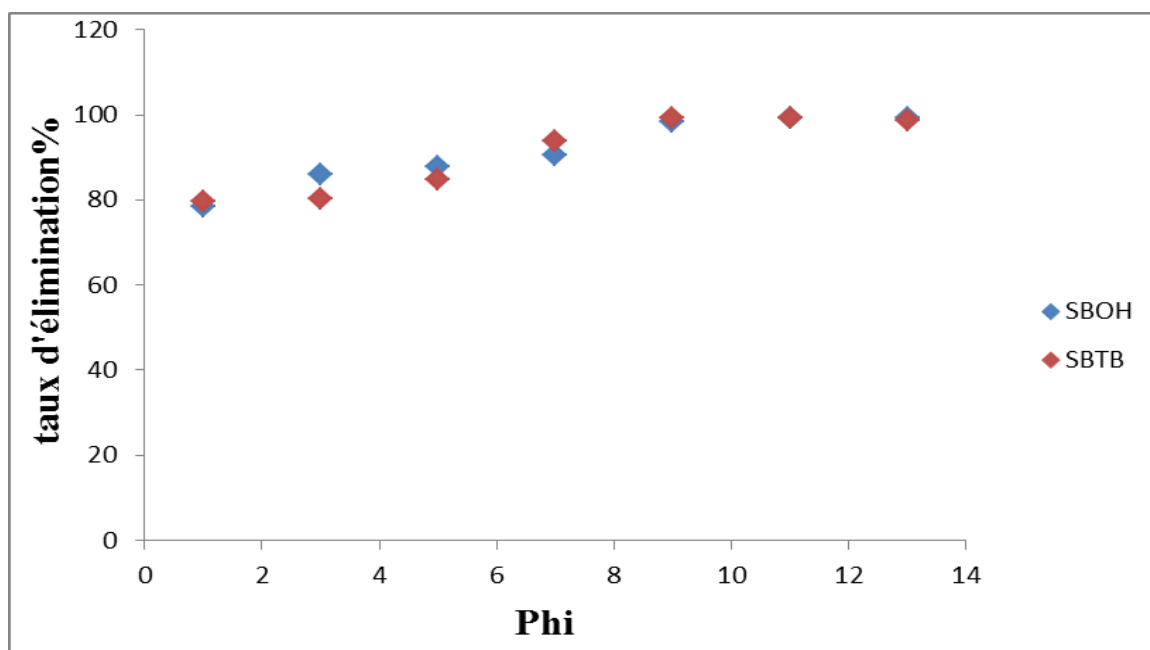


Figure III-20: Effet du pH initial sur l'élimination de bleu de méthylène.

D'après la figure III-20: l'allure des deux courbes est identique dans tous le domaine de pH de 1 à 13, et le taux d'élimination augmente sensiblement dans le domaine de pH=1 à pH=9. An delà de $pH \geq 9$, le taux d'élimination du bleu de méthylène par les deux adsorbants tend à se stabiliser pour atteindre un taux optimum de 99% à pH=11. L'augmentation du taux d'éliminations en fonction de pH, peut être interprété par l'attraction entre la surface chargée négativement et le colorant basique chargé positivement en milieu basique, avec une diminution de concentration du proton H^+ en solution qui favorise l'adsorption de ce polluant, et à un pH inférieur à 9 le phénomène peut être expliqué par le phénomène de protonation de la surface des matériaux en milieu acide qui défavorise l'élimination de ce colorant cationique. D'après la figure III-20, on peut remarquer que le pH n'a que peu d'influence sur

l'élimination du colorant puisque le taux minimum d'élimination dans tout le domaine de pH étudié atteint 80%. Ces résultats sont contrastés avec plusieurs adsorbants étudiés. [58,59]

III.13 Etude cinétique

Les résultats de taux d'élimination, de bleu de méthylène par les deux matériaux SBTB et SBOH en fonction du temps, sont présentés sur la figure (III-21).

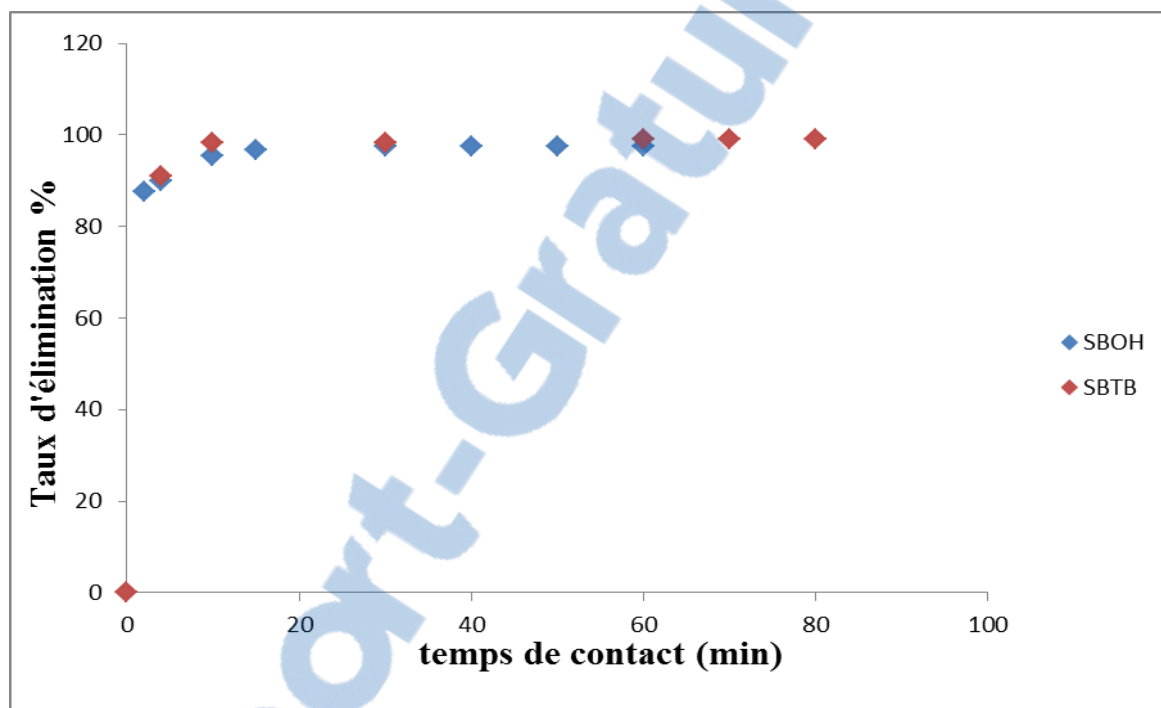


Figure III-21: Effet du temps de contact sur l'élimination de colorant bleu de méthylène

L'examen de la figure III-21 permet de constater que l'allure des deux courbes est identique. Et pour une concentration initiale égale 150mg/l de colorant l'allure de la cinétique d'élimination pour les deux courbes est caractérisée par une montée très rapide à partir de 4 et 2 minutes dans le taux d'élimination de colorant avec le temps qui atteint un taux de 90.86% et 87.60% jusqu'à un palier d'équilibre qui est atteint au bout d'une 60 et 30 minutes d'agitation avec un taux maximal d'élimination de 99.04% et 97.46% pour les matériaux SBTB et SBOH respectivement. Ces résultats prouvent l'existence d'une forte affinité entre le colorant et les fonctions à la surface des matériaux préparés. Des résultats similaires ont été obtenus avec un traitement alcalin des matériaux à base de cellulose pour l'élimination des polluants en milieux aqueux [60,61].

Ceci nous permet de conclure que les matériaux peuvent être de bons adsorbants pour éliminer efficacement le colorant. Et le temps de contact de 60 et 30 minutes pour le SBTB et SBOH respectivement sera respecté pour toutes les autres études de sorption.

III.14- Modélisation de la cinétique

Les modèles cinétiques fréquemment utilisés pour prévoir le mécanisme qui décrit le phénomène de sorption sont le modèle du pseudo premier ordre de Lagergren (figure III-22) et celui du pseudo-second ordre de Ho et McKay (figures III-23).

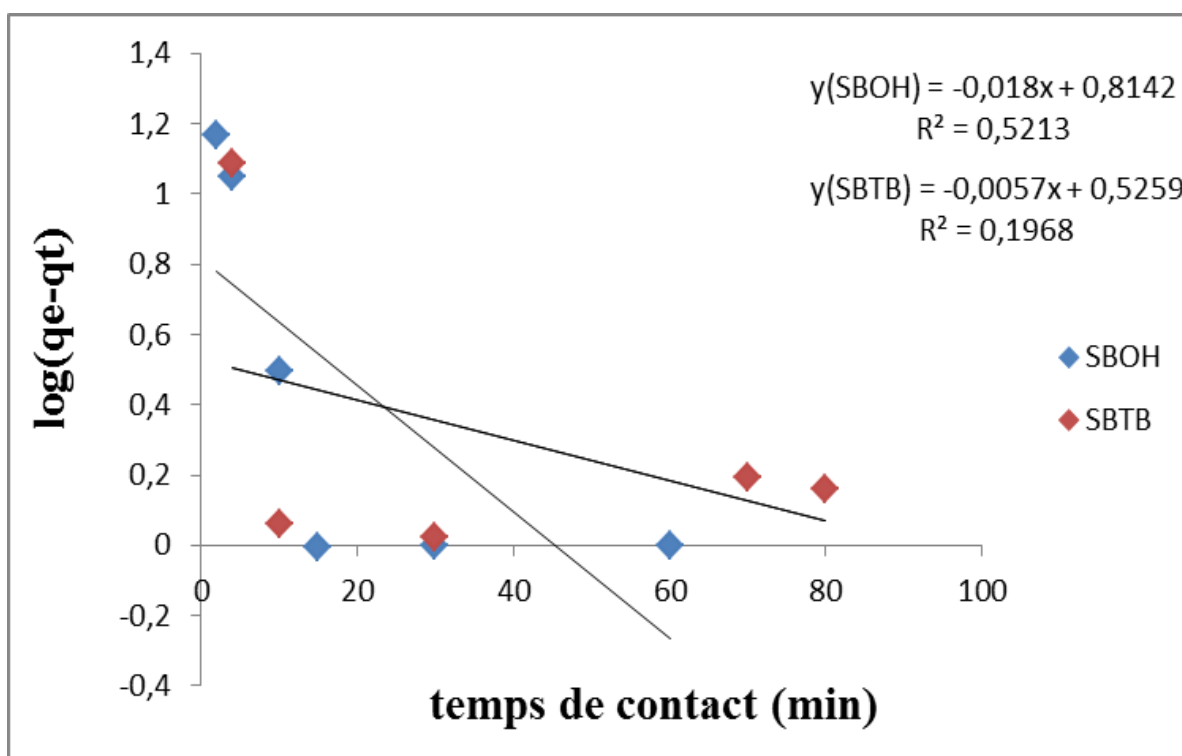


Figure III-22 : Cinétique du pseudo premier ordre.

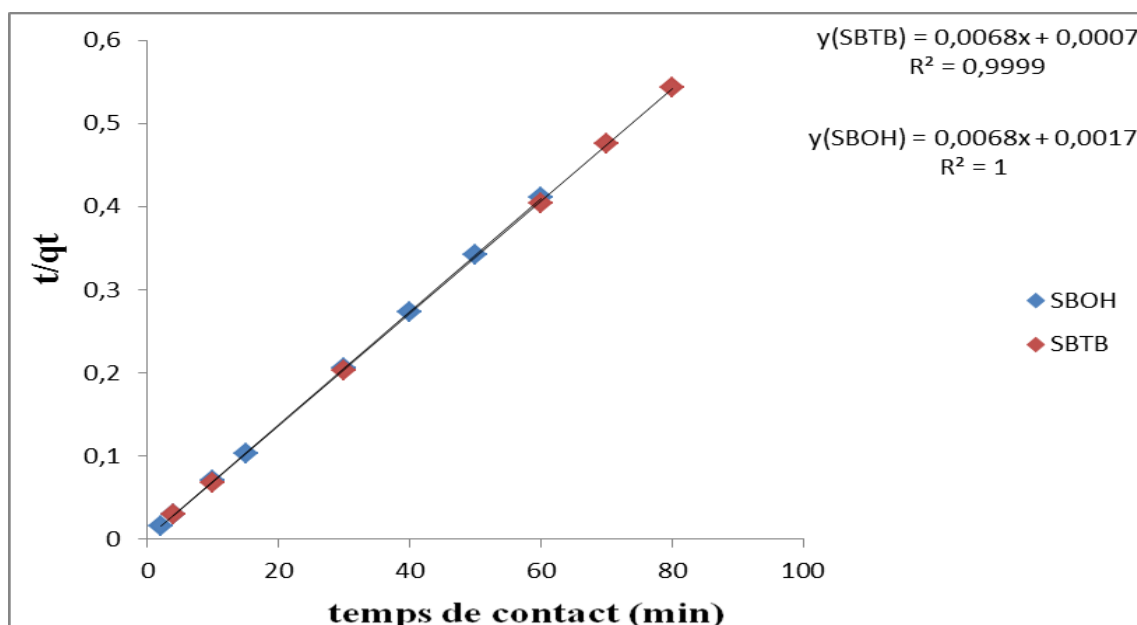


Figure III-23: Cinétique du pseudo second ordre.

Les résultats des paramètres cinétiques du pseudo second et premier ordre regroupés dans le tableau (III-8).

Tableau III-8 : Valeurs des paramètres cinétiques d'ordres 1 et 2 de l'élimination de colorant.

Matériaux	Qe (exp) mg/g	Cinétique d'ordre 1			Cinétique d'ordre 2		
		Qe (cal) (mg/g)	K_1 (min^{-1})	R^2	Qe (cal) (mg/g)	K_2 g/(mg.min)	R^2
SBTB	147	1.6919	0.0131271	0.1968	147.058	0.06605788	0.9999
SBOH	146.20	2.2573	0.041454	0.5213	147.058	0.0272003	1

L'analyse du tableau (III-8) permet de constater que l'élimination de colorant bleu de méthylène par les deux adsorbants est mieux décrite par le modèle du deuxième ordre avec un temps de contact optimum de 60 minutes et 30 minutes pour le SBTB et le SBOH respectivement, pour une concentration initiale C_i de 150 mg/l et un rapport adsorbant/solution de 1 g/l. Les capacités maximales de colorant éliminé par unité de masse de matériau sont respectivement 147 et 146.20 mg/g.

III.15- Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de colorant sont réalisés en faisant varier les quantités adsorbées (q_e) en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e). Les résultats sont représentés sur la figure (III-24).

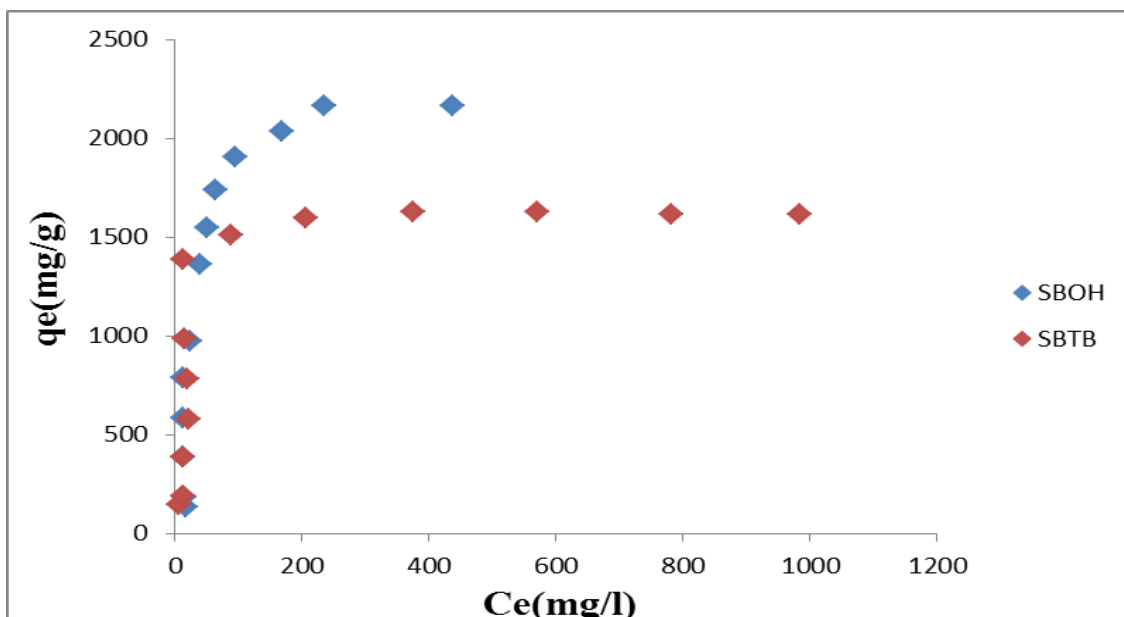


Figure III-24 : Isothermes de sorption de colorants bleu de méthylène

D'après l'analyse de la figure (III-24) l'allure des courbes indique que la quantité adsorbée augmente en fonction de la concentration initiale suite à l'existence des sites vacants sur la surface des adsorbants, jusqu'à le palier d'équilibre qui montre l'occupation des sites par le colorant avec une stabilité de quantité adsorbée.

Nous observons que la partie initiale des isothermes est presque verticale, puisque la quantité adsorbée apparaît importante à des concentrations initiales. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

Nous observons également une différence de la quantité adsorbée de colorant par les matériaux qui est représenté graphiquement par des pentes différentes. La constatation montre que le matériau (SBOH) retient plus le colorant que le matériau (SBTB). L'allure des courbes d'isotherme d'adsorption du type I. Lorsque la concentration de colorant à l'équilibre augmente, la quantité fixée augmente jusqu'à atteindre le seuil de saturation maximal.

III.15.1- Transformées linéaires de Freundlich et de Langmuir

Les figures (III-25) et (III-26) représente respectivement les transformée linéaires de Langmuir et Freundlich.

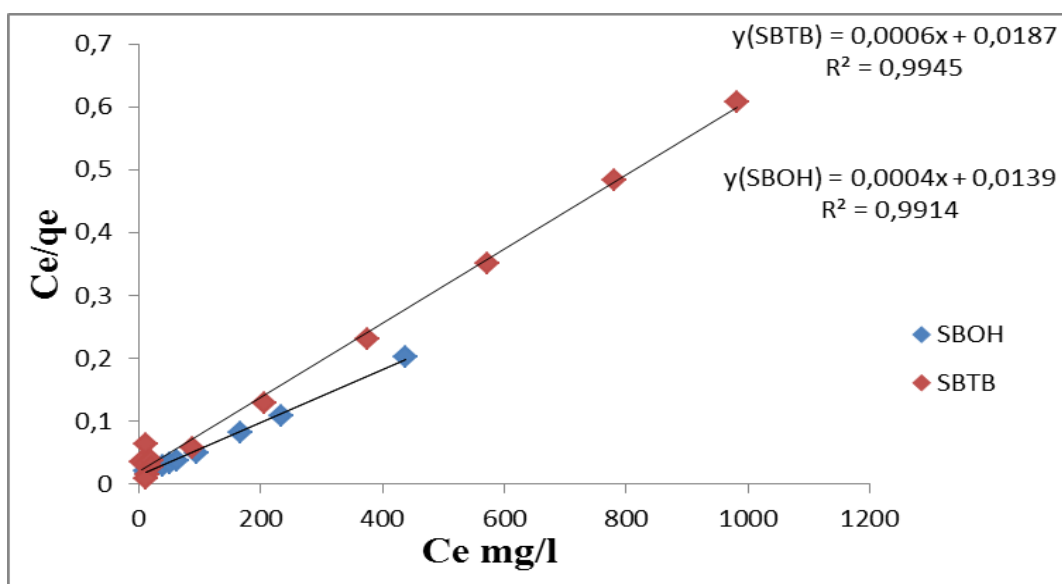


Figure III-25 : Transformées linéaires de l'isotherme de Langmuir.

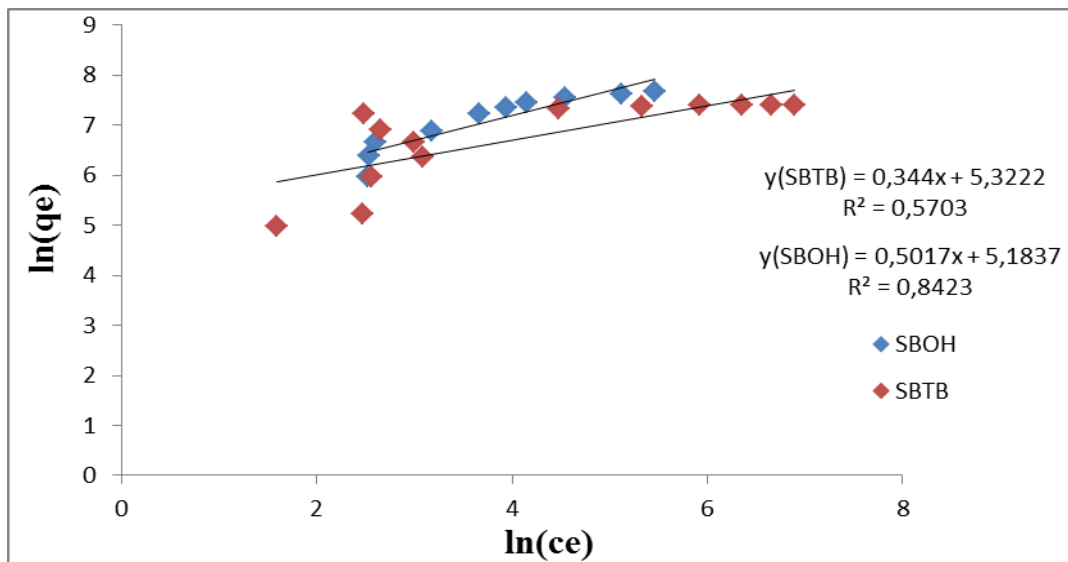


Figure III-26 : Transformées linéaires de l'isotherme de Freundlich.

Les résultats des paramètres des isothermes des Langmuir et Freundlich sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III-9 : Paramètres des isothermes de sorption selon les modèles de Freundlich et Langmuir :

Matériaux	Paramètres de Freundlich			Paramètres de Langmuir		
	n	K_F	R^2	$Q_e(\text{max})$ (mg/g)	b (L/mg)	R^2
SBTB	2.90697674	204.834022	0.5703	1666.66667	0.03208557	0.9945
SBOH	1.99322304	178.341455	0.8423	2500	0.02877698	0.9914

L'analyse du tableau (III-9) permet de constater à partir des coefficients de détermination qui sont supérieurs à 0,99 que les résultats expérimentaux suivent plutôt le modèle de Langmuir que celui de Freundlich. Ces résultats fait ressortir que la quantité maximale de bleu de méthylène retenue par les matériaux (SBTB) et (SBOH) est de l'ordre de 1666.666mg/g et 2500mg/g respectivement.

III.16- Etude de l'effet de la température

L'effet de la température sur le phénomène d'adsorption de bleu de méthylène par les deux matériaux adsorbants (SBTB) et (SBOH) est illustré par les figure (III-27) et (III-28) respectivement. Les graphes ($\ln K_d$) en fonction de ($1000/T$) présentent des droites linéaires avec des pentes négatives.

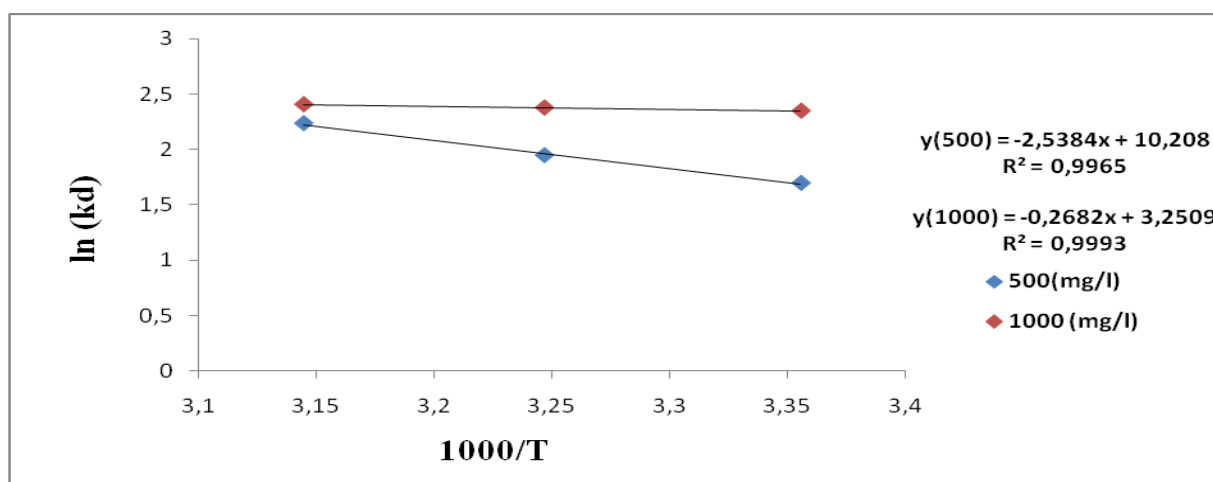


Figure III-27: Effets de la température sur la sorption de bleu de méthylène par SBTB.

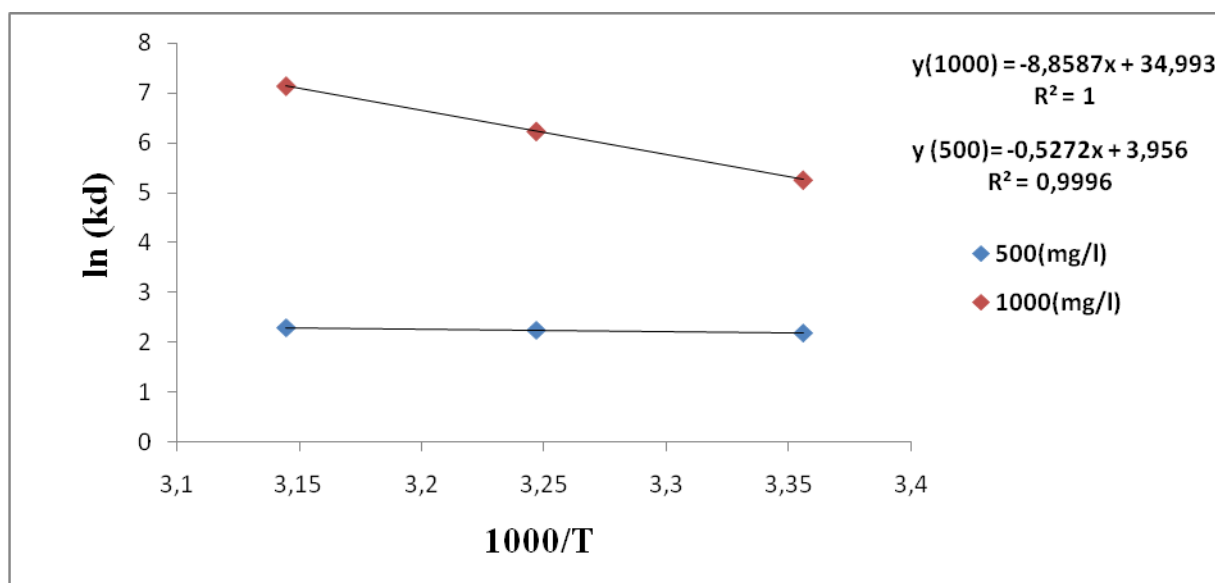


Figure III-28: Effets de la température sur la sorption de bleu de méthylène par SBOH.

Les résultats du paramètre thermodynamiques sont regroupés dans les tableaux(III-10,III-11).

Tableau III-10:valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption du bleu de méthylène par le SBTB :

Ci (mg/l)	ΔS^0 (J/mol,k)	ΔH^0 (KJ/mol)	qe (mg/g)			ΔG^0 (KJ/mol)		
			298 K	308K	318K	298K	308K	318K
1000	27.0279	2.2298	913.04	915.23	917.43	-5.8244	-6.0947	-6.3650
500	84.8693	21.1034	422.70	437.63	451.69	-4.1876	-5.0363	-5.8850

Tableau III-11:valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption du bleu de méthylène par le SBOH :

Ci (mg/l)	ΔS^0 (J/mol,k)	ΔH^0 (KJ/mol)	qe (mg/g)			ΔG^0 (KJ/mol)		
			298 K	308K	318K	298K	308K	318K
1000	290.9318	73.6512	994.85	998.04	999.20	-13.0464	-15.9557	-18.8651
500	32.8901	4.3831	449.49	452.13	454.32	-5.4181	-5.7470	-6.1359

D'après les tableaux (III-10 et III-11) les paramètres thermodynamiques calculés pour la sorption de colorant par les deux matériaux à partir des résultats obtenus lors de l'étude ont montrés que la variation de l'enthalpie ΔH^0 du système est positive. On peut dire d'abord que ce processus de sorption est endothermique. La valeur négative de ΔG^0 indique que le processus de sorption est spontané. Le phénomène d'adsorption observé est de nature physique (physisorption). En générale c'est les valeurs de ΔG^0 entre 0 et -20 kJ mol⁻¹, le processus est de nature physique, par contre la chimisorption atteinte à des valeurs de ΔG^0 entre -80 et -400 kJ mol⁻¹ [56,57].

ΔS^0 peut être employé pour décrire l'aspect aléatoire à l'interface solide-solution pendant le phénomène d'adsorption. La quantité adsorbée (q_e) augmente avec l'augmentation de la température.

Tableau III- 12-Etudes comparatives de l'élimination de bleu de méthylène par différents adsorbants

Adsorbants	Q _{max} (mg/g)
Commercial AC (E. Merck Inde) Basic Blue 9 [62]	980.3
Charbons actifs [63]	15.798
En rotin à base de carbone activé [64]	294.12
Enveloppe de graines de ricin [65]	158.73
Spirodelapolyrrhiza (à pH 7)) [66]	144.9326
Granulaires CAC Wako (produits chimiques Wako Pure)[67]	260
CAC fibre FE400 (Toho Rayon Co.)[67]	170
CAC senti KF1500 (Toyobo Co.)[67]	300
AC-Pine wood[68]	556
AC-déchets de journaux [67]	390
Poudre de feuilles de goyave [69]	295
Charbon [70]	250
L'écorce [70]	914
Balle de riz [70]	312
Les déchets de coton [70]	277
Cheveux [70]	158
Les boues d'épuration [71]	114.94
Poussière de carbone de bambou [72]	143.2
Noix de coco de carbone [72]	277.6
L'arachide coque en carbone [72]	164.9
De carbone de balles de riz [72]	343.5
Paille de carbone [72]	472.1
Date de fosses Raw [73]	80.3
Sciure de bois brute [33]	694.44
(PAMA/SBOH) (30/70) [notre étude]	1434.38
(PAMA/SBOH) (50/50) [notre étude]	1395.56
(PAMA/SBOH) (90/10) [notre étude]	1000.78
SBTB [notre étude]	1666.666
SBOH [notre étude]	2500

Conclusion

Nous savons que les colorants utilisés en industries ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement, et qu'ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les éliminer tel que le bleu de méthylène qui est le colorant le plus couramment utilisé.

Notre travail de thèse concerne l'élimination des colorants en milieu aqueux en utilisant des agents adsorbants peu coûteux (SBTB, le SBOH et le SB-Sebacoyl) obtenus par modification chimique de la sciure de bois naturelle $(SBOH)_n$, ce dernier est un déchet de l'industrie de bois et sa modification chimique est réalisée dans le but d'améliorer sa capacité d'adsorption.

Dans la partie A de notre travail de thèse, nous avons effectué deux études différentes la première concerne l'élimination des différents colorants anionique et cationique (le vert de malachite, le rouge de méthyle, le jaune thiazole et le jaune brillant) sur le matériau adsorbant synthétisé en deux protocoles différents en l'occurrence le SB-Sebacoyl. Le matériau issu du premier protocole appliqué pour l'adsorption des colorants vert de malachite (VM) et le rouge de méthyle (RM), le matériau du second protocole utilisé pour l'élimination du jaune thiazole (JT) et le jaune brillant (JB). La deuxième étude concerne l'élimination d'un même colorant notamment le bleu de méthylène par deux adsorbants différents (SBTB et le SBOH).

Les résultats obtenus de cette partie indiquent que :

- Dans le cas de l'adsorbant SB-Sebacoyl, les taux d'élimination de colorant en solution aqueuse atteignent des valeurs maximales soit, 59.18% et 22.28% à un temps de contact optimum de 10 minutes et de 60 minutes pour le rouge de méthyle et le vert de malachite respectivement, et 90.13% pour le jaune thiazole et 39.50% pour le jaune brillant pour un temps de contact optimum de 20 heures et 18 heures respectivement. Par ailleurs, en utilisant les matériaux SBTB et SBOH, l'élimination du bleu de méthylène atteint 99.04% en utilisant le SBTB pour un temps de contact de 60 minutes. Cependant, l'élimination du bleu de méthylène atteint 97.46% en utilisant le SBOH pour un temps de contact de 30 minutes. Cependant, la cinétique d'élimination de ces colorants par ces adsorbants obéit au modèle pseudo second ordre avec des coefficients de déterminations supérieurs à 0.99.
- L'influence du pH sur l'élimination a été étudiée sur un intervalle de pH de 2 à 13. Nous avons remarqué que le taux d'élimination du rouge de méthyle, le jaune brillant et

du jaune thiazole par le SB-Sebacoyl atteint la valeur de 82.95%, 39,5% et 67,63% respectivement et il reste presque constant, et pour le vert de malachite le taux augmente sensiblement en fonction du pH jusqu'à le seul maximal qui atteint 97.88%. Cependant, en ce qui concerne l'élimination du bleu de méthylène le pH n'a que peu d'influence sur l'élimination de ce colorant par les matériaux SBOH et SBTB dans l'intervalle de 1 à 13 avec un taux d'élimination minimum de 90% .

- Les isothermes d'adsorption de ces colorants sur les matériaux étudiés montrent que l'élimination du colorant le vert de malachite et le rouge de méthyle par le SB-sebacoyl suivent le modèle de Freundlich avec des quantités maximales adsorbées de l'ordre de 370mg/g pour le vert de malachite et de 70.44mg/g pour le rouge de méthyle. Cependant pour les trois autres colorants est en parfait accord avec le modèle de Langmuir que celui de Freundlich avec des valeurs des coefficients de détermination supérieurs à 0.99. Les quantités maximales éliminées du colorant jaune brillant et jaune thiazole par le matériau SB-Sebacoyl sont de l'ordre de 140.845mg/g et 1408.4507mg/g respectivement. En ce qui concerne le bleu de méthylène, les quantités maximales éliminées par le matériau SBTB est de l'ordre de 1666.666mg/g et de l'ordre 2500mg/gr pour le matériau SBOH. Ceci nous permet de conclure que ces derniers peuvent être de très bons candidats dans les processus de l'élimination de colorants à des fins environnementales. Ainsi, nous pouvons conclure que l'élimination du jaune thiazole a donné de meilleurs résultats car la quantité maximale éliminée est 10 fois supérieure à celle du jaune brillant. Ce résultat est peut être dû à la différence dans les structures moléculaires des deux colorants. En effet le jaune brillant est une molécule conjuguée linéaire et plane, elle a une taille importante, ce qui défavorise son adsorption par le support adsorbant. En revanche le jaune thiazole possède au centre de sa structure des atomes d'azote qui imposent à la molécule un défaut de planéité. En effet, la molécule de jaune thiazole est non linéaire de forme tétraédrique avec au centre un atome d'azote ce qui facilitera la pénétration de cette molécule à travers le support adsorbant. Cependant, l'adsorption du bleu de méthylène par le matériau SBOH est 1.5 fois supérieure à celle de SBTB avec une diminution remarquable du temps de contact (30 min) par rapport à celui de SBTB (60 min). Ce phénomène est peut être expliqué par l'affinité de ce colorant à SBOH ce qui est confirmé par l'étude cinétique.

- Par ailleurs, l'étude de l'influence de la température a montré que l'élimination est endothermique ($\Delta H^0 > 0$)., Cependant, les valeurs négatives de l'énergie de Gibbs ($\Delta G^0 < 0$), indiquent que le processus d'élimination de ces colorants est spontané. D'autre part cette étude nous confirme que le phénomène d'adsorption observé est de nature physique. et la quantité adsorbée (q_e) augmente avec l'augmentation de la température
- Par ailleurs, la régénération du matériau SB-Sebacoyl a été étudiée en soumettant ce dernier à trois cycles de sorption (adsorption/désorption) après la première utilisation. D'après les résultats obtenus, nous pouvons déduire que la régénération de l'agent adsorbant est possible sans aucune diminution de son efficacité avec récupération du colorant. En effet, après régénération les taux d'élimination sont très satisfaisants, ils sont de l'ordre de 45.2% , 28.95%, 85.83% et 65.11% pour le rouge de méthyle et le vert de malachite, le jaune thiazole et le jaune brillant respectivement.

En conclusion, les matériaux préparés se sont avérés d'excellents supports adsorbants. Ils présentent plusieurs avantages tels que l'abondance de la matière première, le faible coût de la mise en œuvre du matériau et enfin la régénération rapide avec des taux d'élimination stables, avec récupération des colorants.

Références bibliographiques

- [1] A Aziz, E H Elandaloussi, B Belhalfaoui, M S Ouali, L C de Ménorval. Efficiency of succinylated-olive stone biosorbent on the removal of cadmium ions from aqueous solutions, *Colloids Surf. B* 73 (2009) 192–198.
- [2] Y Bulut, H Aydın. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination* 194 (2006) 259–267.
- [3] I. Bouzaida, M. B. Rammah. Adsorption of acid dyes on treated cotton in a continuous system, *Mater. Sci. Eng. C* 21 (2002) 151–155.
- [4] N M Osmond. Activated carbon fibre adsorbent materials; *Adsorption Sciences Technology*, 186 (2000) 529-539.
- [5] T Wigmans. Industrial aspects of production and use of activated carbons, *Carbon* 271 (1989) 13-22.
- [6] International Union of Pure and Applied Chemistry Physical Chemistry Division Commission on Colloid and Surface Chemistry, Subcommittee on Characterization of Porous Solids: “Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)”, *Pure Appl. Chem.*, 66(8), (1994), 1739–1758.
- [7] F. Mokhtari. Synthèse et caractérisation d’argiles pontées à l’aluminium et au titane. Thèse de magister Université D’oran Essenia (1991).
- [8] J. Bouaziz, B. Elleuch, R. El Garbi, Synthèse et caractérisation de gels de silice obtenus à partir du sable tunisien. *J. Soc. Chem. Tunisie* vol. III(6), (1993), 411.
- [9] M Teng, F Li, B Zhang, A. Taha. Electrospun cyclodextrin-functionalized mesoporous polyvinyl alcohol/SiO₂ nanofiber membranes as a highly efficient adsorbent for indigo carmine dye 385 (2011) 229– 234
- [10] K Park, JH Kim. Influence of activation temperature on adsorption characteristics of activated carbon fiber composites, *Carbon*, 39 (2001) 1741-1746.
- [11] J.P Haluk. Le bois, matériau d’ingénierie chapitre II Composition chimique du bois textes rassemblés par Philippe Jodin, arbolor (1994)
- [12] Composition du bois propriété physique : passion.bois.free.fr
- [13] F J Stevenson. *Humus Chemistry: Genesis Composition Reactions* (seconded.). John Wiley and Sons Eds, pp. 521(1994)New York.
- [14] RH Marchessault P R Sundararajan. Cellulose, the Polysaccharides, *Molecular Biology Series*, Aspinall Academic Press, XNC. London 2 (1983), 11–95.



- [15] J M Lynch. 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. (1992) pp. 24-35, Columbus.
- [16] I Kogel, I Knabner. The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter , Soil Biology and Biochemistry 34 (2002);139-162.
- [17] J H Banoub, M Delmas. 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.
- [18] E Soltes, T Elder. Pyrolysis, in Organic Chemicals from Biomass. CRC (1981)
- [19] P T Williams, S Besler. Thermo gravimetric analysis of the component of biomass Advance in thermochemical biomass conversion, A. Bridgewater. London, Academic & Professional, (1994) pp. 151-159.
- [20] G E Varhegy, Jakab and al. It's the Broido-Shafizadeh model for cellulose pyrolysis is true, Energy & Fuel, 8, (1994) pp.1335-1352.
- [21] C Diblasi, M Lanzetta. Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 40-41pp, (1997).287-303.
- [22] H Belayachi. Préparation et caractérisation d'un support a partir des pépins des raisins pour l'adsorption des substances organique dans les solutions simples et binaires, Mémoire de magister université de Mostaganem (2009).
- [23] R PERRIN, J PSCHARFF. Chimie industrielle, 2^{ème} Edition Dunod, Paris, (1999), pp : 661-679.
- [24] M Heddayutallah. Les colorants synthétiques, Presses Universitaires de France, Paris, pp : 166.
- [25] K Winnacker, L Kucgler. Chimie organique, 3^{ème} partie, Edition Eyrolles, Paris, (1968), pp: 5-17.
- [26] J Bandaro. Abatement of azo-dyes and bichlorophenoles mediated by iron-oxides: Mechanisme and flow reator studies , these de doctorat, University of Peradeniya , Sir Lanka de nationalitéceylanaise, (1999).
- [27] M. R. Ghezzer, Traitement par plasma glidarc de composés toxiques et de rejets industriels , thèse de doctorat, Université de Mostaganem, (2007).
- [28] M Capon, V Courilleau, C Valte. Chimie des couleurs et des odeurs, Edition FOF, Berlin Springer, ISBN 2-9502444-2-4, (1999), pp : 14-16.

- [29] E. Z Guivarch. Traitement des polluant organique en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" Application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, (2004).
- [30] M. Miocque, C. Combet Farnoux, H. Moskowitz, Abrégé de chimie organique, fonctions complexes molécules d'intérêt biologique , Tome 2, 2^{ème} édition Masson, Paris, (1982), p 211-222.
- [31] J. D. Roberts, M.C. chserio. Chimie organique moderne , Interdiction, Paris, (1977).
- [32] M. Rechache. Elaboration d'un matériau lignocellulosique pour une étude comparative d'adsorption des micropolluants en milieux aqueuse, Magister, Université de Mostaganem, 2012.
- [33] Y Djilali, Elandaloussi EL, Aziz A, Louis-Charles. Alkaline treatment of timber sawdust: A straightforward route toward effective low-cost adsorbent for the enhanced removal of basic dyes from aqueous solutions. J. Saudi Chemical Society. (2012),10.013. Volume 20, Supplement 1, September 2016, Pages S241-S249.
- [34] P Khawas et al. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from culinary banana peel using high-intensity ultrasonication combined with chemical treatment. Carbohydrate Polymers 137 (2016) 608–616.
- [35]:J Chen et a. Combined effects of raw materials and solvent systems on the preparation and properties of regenerated cellulose fibers. Carbohydrate Polymers 128 (2016)147–153
- [36] X Haibo et al. Highly Compatible Wood Thermoplastic Composites from Lignocellulosic Material Modified in Ionic Liquids: Preparation and Thermal Properties. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 111 (2009) 2468–2476.
- [37] Y Haiping et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. Fuel 86(2007)1781–1788.
- [38]. S. OUAJAI et al. Composition structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments. Polymer Degradation and Stability 89 (2005)327-335.
- [39] I. Langmuir. Constitution and fundamental properties of solids and liquids, J. Am. Chem. Soc. 38 (1916) 2221–2295.
- [40] MaE.F.Ibanez, Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous , Thèse doctorat, l'université de Granada, (2002).
- [41] S.T.Gregg et K.X.Sing. Adsorption, surface area and porosity .2nd Ed. Academic press, London, (1977).

- [42] H.Kayser. *Wied Ann*, 451, (1881).
- [43] J.W. McBain.*Z. PhysikChem*; 38, 471, (1909).
- [44] RM Barrer. Specificity in physical sorption. *J.Colloid Interface Sci.*, 21, 415, (1966)
- [45] A V Kiselev. Non-specific and specific interaction of molecules of different electronic Structures with solid surfaces. *Disc.Far.Soc. Intermoleculaire Forces*,40, 205, (1965).
- [46] El M Azzouzi. Persistance mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau. Thèse de doctorat d'état . Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat.Maroc. (1999).
- [47] E Mechrafi. Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse de doctorat. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat. Maroc. (2002).
- [48] M Mekaoui. Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation del'herbicide TribenuronMethyle (TBM) dans le sol et l'eau . These de Doctorat d'etat.Univ. Mohammed V,Faculte des Sciences-Rabat.(2001).
- [49] H Montacer. Contribution à l'étude du devenir de la terbuthylazine dans le sol et l'eau. Doctorat d'Etat. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat (1999).
- [50]D.G.Krishna,G.Bhattacharyya..Adsorption,of,methylene,blue,on,kaolinite. *Appl.Clay.Science* 20(2002)295-303.
- [51] T.Vengris, R. A Binkiene, S veikauskait. Nickel, Copper, and Zinc removal from wastewater by a modified clay sorbent, *Applied Clay Science* 18(3-4) (2001) 183-190.
- [52]S.Lagergren,About The theory of so-called adsorption of soluble substance, *Handlingar*,Vol.16(1998) 1-39.
- [53]Y.S.Ho,G.Mckay, Pseudo-second, order model for sorption processes. *ProcessBiochem*.34(1999) 451-465.
- [54] K Azlan, W N Wan Saime, L Lai Ken. Chitosan and chemically modified chitosan beads for acid dyes sorption. *J. Environ. Sci.* 21(3) (2009), 296–302.
- [55] M H Megat Ahmad Kamal, W N Wan Saime, Z ShahiraHilwani, T LeeChing, A Zafri Azran. Acid Blue 25 adsorption on base treated Shoreadasphylla sawdust: Kinetic, isotherm, thermodynamic and spectroscopic analysis. *J. Environ. Sci.* 24(2) (2012), 261–268.
- [56] F Renault, N Morin-Crini, F Gimbert, P M Badot, G Crini. 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.

- [57] 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.
- [58] VK Gupta, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal: a review. *J. Environ. Manage.* 90 (2009), 2313–2342.
- [59]. FI Hai, K Yamamoto, K Fukushi. Hybrid treatment systems for dye wastewater. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 37 (2007), 315–377.
- [60]. O Hamdaoui. Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *J. Hazard. Mater.* 2006, 135, 264–273.
- [61] M Ozacar, IA Sengil. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Bioresour. Technol.* 96,(2005), 791–795.
- [62] N.Kannan, M.M Sundaram. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons a comparative study. *Dyes Pigments* 51, (2001)25–40.
- [63] Selhan Karagoz, Turgay Tay , Suat Ucar, Murat Erdem. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. (2008)
- [64]B.H. Hameed, A.L. Ahmad, K.N.A. Latiff. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust, (2006)
- [65] Y.B Aboluwoye,. A.O Oladimeji,. I.O Ashogbon,. OtemuyiwaStudies on castor seed shell as a sorbent in basic dye contaminated wastewater remediation Present study. (2007)
- [66] P Waranusantigul,. M Pokethitiyook,. Kruatrachue, E.S. Upatham. Kinetics of basic dyes (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*spirodela polyrrhiza*). *Environ. Poll.*, 125 (2003) 385–392.
- [67] K Okada,., N Yamamoto,., Y Kameshima,., A Yasumori. Adsorption properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation. *J. Colloid Interface Sci.* 262, (2003)194–199.
- [68] R. L Tseng, F. C Wu, R. S Juang. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. *Carbon* 41, (2003)487–495.
- [69] G McKay, J F Porter, G R Prasad. The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials. *Water, Air, Soil, Pollut.* 114,(1999) 423–438

[70] M.Otero, F Rozada L F Calvo, A I Garcia, A Moran. Kinetic and equilibrium modelling of the methylene blue removal from solution by adsorbent materials produced from sewage sludges. *Biochem». Eng. J.* 15, (2003)59–68.

[71]N Kannan, M.M Sundaram. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons – a comparative study *Dyes Pigments* 51,(2001) 25–40.

[72] F Banat, S Al-Asheh. L Al-Makhadmeh. Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters. *Process Biochem.* 39, (2003)193–202

[73] G Annadurai, R. S Juang,, D J Lee. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater* 92, (2002)263–274.

Partie B

Elaboration d'un matériau composite (PAMA/SBOH) à base de poly(acide méthacrylique) (PAMA) et de sciure de bois chimiquement modifié (SBOH).

Elaboration d'un matériau composite (PAMA/SBOH) à base de poly(acide méthacrylique) (PAMA) et de sciure de bois chimiquement modifié (SBOH).

Introduction

La mise en œuvre des matériaux n'est pas un concept nouveau car la nature en propose de très performants (exemple le bois). L'idée, proposée à travers cette partie est d'améliorer la mise en œuvre de matériau SBOH car ce dernier est difficile de le manipulé à cause de sa granulométrie qui est au voisinage de 250 μ m.

Dans ce contexte, on propose des matériaux qui possèdent des propriétés indispensables pour les applications auxquelles ils sont destinés. Leurs performances (mécaniques ou techniques) sont étroitement liées aux propriétés des constituants (renfort et matrice) et aux caractéristiques de l'interface formée lors de leur assemblage.

Ainsi, dans le but d'apporter une amélioration des propriétés physicochimiques du SBOH, nous proposons dans cette partie la synthèse d'une série de matériaux composites en faisant varier le taux PAMA/SBOH (90/10, 50/50, 30/70). Les matériaux composites obtenus sont appliqués sur l'élimination de même polluant (bleu de méthylène) qui est déjà éliminée par le matériau SBOH dans la partie A de cette thèse.

Les composites préparés ont été ensuite suivi par une étude concerne les propriétés du taux de gonflement et caractérisés par infrarouge (IR), analyse thermogravimétrique (ATG) et par microscopie électronique à balayage (MEB). Nous avons également étudié l'influence des différents paramètres régissant la sorption tels que la cinétique, l'effet du pH, les isothermes, la température afin de déterminer les conditions optimales de sorption de polluant sur les matériaux composites. Cette partie subdivisée en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les matériaux composites.

Le deuxième chapitre concerne les synthèses et les caractérisations.

Le troisième chapitre regroupe tous les résultats obtenus suivi par les discussions.

I. Généralités sur les matériaux composites

I.1-Définition

Les matériaux composites sont des matériaux solides hétérogènes et anisotropes, constitué par l'association d'au moins deux matériaux non miscibles aux caractéristiques complémentaires.

Dans un matériau composite on distingue généralement :

- Le renfort qui joue le rôle de squelette ou d'armature ; il assure la tenue mécanique (résistance à la traction et rigidité). Souvent il est de nature filamentaire (fibre organique).
- La matrice qui lie les fibres (renfort), repartit les efforts (résistance à la compression ou à la flexion), assure aussi la protection chimique. Les matrices sont souvent des résines organiques thermoplastiques ou thermodurcissables. Une interphase se crée entre les deux constituants et aura pour rôle de transmettre les contraintes de l'un à l'autre sans déplacement d'où l'établissement d'une bonne adhérence. Il existe aujourd'hui un grand nombre de matériaux composites que l'on classe généralement en trois familles en fonction de la nature de la matrice :
 - les composites à matrices organiques (CMO) qui constituent généralement des polymères thermoplastiques ou thermodurcissables qui sont les plus utilisées aujourd'hui à l'échelle industrielle
 - les composites à matrices céramiques (CMC) réservés aux applications de très haute technicité et travaillant à haute température comme dans les domaines spatial, nucléaire et militaire, ainsi que le freinage (freins carbone) ;
 - les composites à matrices métalliques (CMM).

Les composites trouvent leurs principales applications dans le transport aérien, maritime et ferroviaire, le bâtiment, l'aérospatial ainsi que les sports et loisirs, notamment grâce à leur bonne tenue mécanique comparable aux matériaux homogènes comme l'acier et à leur faible masse volumique. Généralement la mise en œuvre d'un matériau composite se fait selon un rapport renfort/matrice de 3/7. En plus les deux entités doivent être compatibles, sinon des modifications sont apportées sur le renfort pour les rendre compatibles le cas échéant. Ces modifications peuvent être physiques (le calandrage, l'étirement, la mercerisations), physicochimiques (traitements corona, plasma, à l'UV sous vide, laser et aussi à l'irradiation aux rayons γ) ou chimiques (greffage de molécules capables de co polymériser avec la matrice ou une matrice déjà transformée). [1-4].

I.2-Les matrices organiques (MO)

Les matrices ont essentiellement pour rôle de transférer les contraintes apportées sur le matériau aux fibres, de les protéger contre les agressions extérieures et donnent la forme du matériau. Elles doivent être en outre assez déformable et présenter une certaine compatibilité avec le renfort. Ainsi, pour pouvoir apporter aux matériaux composites des propriétés mécaniques élevées, les résines doivent posséder des masses volumiques faibles.

Il existe plusieurs types de résines classées en deux grandes familles : les thermoplastiques et les thermodurcissables. et il existe une nouvelle classe de résines, appelée thermostable ayant les propriétés des deux précédentes familles tels que, . Les résines bismaléimides (classe 200°C) et les résines polyimides (classe 300°C) utilisées dans les industries Aérospatiales.

I.2.1-Les thermoplastiques

Les thermoplastiques sont des polymères linéaires ou branchés. Ils sont recyclables et fusibles. Les thermoplastiques représentent le plus grand tonnage en termes de production à cause de leur facilité de mise en œuvre et le faible coût. Ce sont principalement les plastiques traditionnels (le polychlorure de vinyl PVC, le polyéthylène PE, le polypropylène PP, le polyamide PA, les polycarbonates PC, etc.). Leur recyclabilité et leur thermo-réversibilité constituent des avantages très importants. Il existe aussi des thermoplastiques à usage spécifique qui peuvent résister à des températures de l'ordre de 200°C voire plus.

I.2.2-Les thermodurcissables

Les thermodurcissables sont des polymères réticulés qui ne peuvent être mis en forme qu'une seule fois mais possèdent des propriétés mécaniques et thermomécaniques élevées par rapport aux thermoplastiques. On retrouve dans cette famille les polyesters insaturés (vinyl ester, les dérivés allyliques, les polyesters condensés, etc.), les résines époxydes, les résines de condensation (les phénoliques, les aminoplastes, les furaniques, etc.). Il est à noter que dans les résines, des charges et des additifs y sont fréquemment incorporés. Leur rôle est d'améliorer les caractéristiques mécaniques et physiques, de diminuer les coûts et de faciliter leur mise en œuvre ou en forme.

.

I.3-Les renforts

Le but des renforts dans les matériaux composites est essentiellement d'accroître leurs propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la rupture, dureté, etc.) et d'améliorer des propriétés physiques, tels les comportements au feu et à l'abrasion, la tenue en température (conservation des caractéristiques mécaniques à haute température) ou les propriétés électriques. Outre les propriétés mécaniques élevées qu'ils procurent, les caractéristiques recherchées dans les renforts sont une masse volumique faible, une compatibilité avec les matrices et une facilité de mise en œuvre. Les renforts peuvent provenir d'origines diverses (animale, végétale, synthétique, etc.). Il existe plusieurs types de renforts fibreux.

I.3.1-Les fibres de verre

Actuellement, c'est de loin le renfort le plus utilisé dans les matériaux composites en raison du rapport performance mécanique/prix. Suivant leur composition, on distingue généralement différents types de verre, notamment le verre E qui rassemble presque l'ensemble de la production (98%) ; le reste étant réparti entre les verres A, C, D, R et S qui sont utilisés pour des applications spécifiques. Les caractéristiques majeures de ces fibres de verre sont répertoriées comme suite:

A : Haute teneur en alcali

C : Bonne résistance chimique

D : Hautes propriétés diélectriques

E : usage général ; bonne propriétés électriques

R, S : Haute résistance mécanique

Ces fibres sont composées principalement d'oxydes, généralement de silice (SiO_2), d'alumine (Al_2O_3), de magnésie (MgO), de chaux (CaO) et d'oxyde de bore (B_2O_3). On y retrouve aussi d'autres oxydes (Fe_2O_3 , K_2O , TiO_2 , etc.) et du fluor en très faibles proportions.

Les fibres de verre sont élaborées par vibrage du verre fondu à travers des filières à environ 1250°C . Au refroidissement, l'étirage du verre fondu, qui peut être mécanique ou pneumatique, à des vitesses diverses permet d'obtenir des filaments continus ou discontinus.

Les fibres sont traitées au préalable avant toute utilisation à cause, entre autres, de leur forte sensibilité à l'abrasion et à l'eau mais aussi à l'absence de cohésion entre les filaments. Le traitement le plus utilisé est l'ensimage qui consiste à revêtir la surface des filaments par un

agent de couplage à base de silane. Cette couche améliorera la compatibilité avec les résines et permettra d'éviter la création de charges électrostatiques, et de pallier aux problèmes cités précédemment. Les propriétés mécaniques des fibres de verres sont assez intéressantes. Par exemple, leur module d'élasticité avoisine les 100 GPa et leur contrainte à la rupture est de l'ordre de 3 à 4 GPa. Leur problème majeur réside cependant dans leur recyclabilité [4].

I.3.2-Les fibres de carbone

Les fibres de carbone ont la structure du graphite. Elles proviennent de fibre acrylique et du brai. Actuellement, il existe deux procédés de préparation de la fibre de carbone l'une des voies permet d'obtenir les fibres de types HM (Haut Module) et THM (Très Haut Module); l'autre donne les fibres HR (Haute résistance) et HT (Haute Ténacité). Une étape de graphitisation, réalisée après les étapes d'oxydation et de carbonisation, dans le procédé de préparation des fibres HM et THM différencie les deux voies. Une phase d'oxydation ménagée en présence HNO_3 suit les étapes précédentes. La graphitisation permet d'obtenir les fibres HM et THM. [3-5]

La graphitisation qui consiste en une carbonisation suivie d'une pyrolyse à 2600°C , est à l'origine des hauts modules d'élasticité du fait que la structure hexagonale du réseau de carbone se réoriente suivant l'axe de la fibre. Mais cette réorientation n'est pas toujours favorable car des défauts se créent et ainsi une diminution de l'allongement à la rupture est observée. Les modules d'élasticité de ces fibres sont de quelques centaines de GPa.

I.3.3-Les fibres aramides

Ce sont des fibres de poly-aramides ou polyamides aromatiques de synthèse dont les cycles aromatiques sont reliés par des groupes CO et NH.

L'obtention des fibres aramides se fait à basse température (-10°C) puis par filage en solution. Les fibres sont ensuite étirées et traitées thermiquement pour augmenter leur module d'élasticité. Les fibres aramides les plus connues sont le Kevlar mais elles existent sous d'autres noms commerciaux comme le Technora et le Twaron. Le comportement des fibres aramides est semblable à celui des métaux car sous faible charge elles sont élastiques et deviennent plastiques quand elles sont soumises à de fortes contraintes. Elles constituent un

bon compromis entre les fibres de carbone et celles à base de verre. Les fibres aramides ont une bonne tenue au feu. Par contre dans leurs composites, on observe une faible résistance à la compression et à la flexion, sans doute du fait d'une mauvaise adhérence avec les résines.

C'est pourquoi de nouvelles fibres hybrides, en l'occurrence des fibres verre-kevlar carbone-kevlar, sont élaborées pour améliorer leur adhérence. Les fibres aramides sont exploitées industriellement en vertu de leur résistance au choc et de leur légèreté. Elles entrent dans la composition des produits de protection (blindages, gilets pare-balle, casques, gants, etc.) mais aussi des articles de sport (raquettes de tennis, les pièces de skis), et dans nombreux autres produits de l'industrie aéronautique.

I.3.4-Les fibres céramiques

Les renforts céramiques proviennent de matériaux réfractaires et sont des fibres de type carbure, borure et nitrure. Elles sont élaborées par dépôt chimique en phase vapeur sur un fil support. Les plus couramment produites sont :

- les fibres de bore ;
- les fibres carbure de silicium ;
- les fibres de bore - carbure de bore (B_4C) ;
- les fibres de bore – carbure de silicium : BorSiC.

Ces fibres de matériaux réfractaires sont formées en couche. Leurs caractéristiques mécaniques respectives sont assez voisines et se conservent à des températures pouvant aller de 500°C à 1000°C. Les fibres céramiques sont souvent associées à des résines thermodurcissables de type époxyde à cause de leur bonne adhérence avec ces dernières. Elles peuvent également être mélangées avec des thermoplastiques. Dans cette catégorie de renfort une nouvelle génération de fibre est développée par un procédé similaire à celui des fibres de carbone. Ces nouvelles fibres possèdent, en plus des caractéristiques des fibres usuelles, une tenue en température plus élevée (1200°C à 1600°C). C'est le cas des fibres en carbotitanate de silicium ($SiCTi$) appelées Tyranno, le carbure de silicium « Nicalon ». Des fibres céramiques à base d'alumine existent comme les borosilico-aluminates (Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3), les aluminosilicates ou les alumines (Al_2O_3).

I.3.5-Les fibres synthétiques thermostables

Ces fibres organiques obtenues par synthèse ont la particularité de conserver leurs propriétés mécaniques à des températures élevées. Si elles sont associées à des résines thermostables, elles produisent des matériaux composites à haute tenue en température.

Par contre leurs propriétés mécaniques sont nettement plus faibles que celles des fibres usuelles (4 à 16 GPa de module). Dans cette famille, nous retrouvons les fibres Kernel (polyamide imides), les fibres Nomex (polyamides aromatiques) et Apyeil (polymétaphénylène téréphtalamide) de formulation proche du kevlar. Les fibres Kynol constituées de groupes phénoliques liés par des méthylènes tandis que les fibres PBI (polybenzimidazole) sont formées de groupes aromatiques cycliques. Les fibres thermostables sont très utilisées dans les isolants et les protections thermiques, dans les boucliers de missiles et dans l'aérospatial.

I.3.6-Les autres types de fibres

Cette partie rassemble toutes les fibres qui ne se retrouvent pas dans les autres groupes. Généralement ces fibres sont utilisées pour des applications spécifiques (papiers spéciaux,).

Ces fibres possèdent des modules d'élasticités très faibles comparés aux autres fibres. Les fibres concernées sont :

- les fibres d'origine végétale (cellulose, lin, chanvre, etc.) ;
- les fibres d'origine minérale (amiante, silice) ;
- les fibres synthétiques (tergal, spectra, dacron, etc.) issus des polyesters, de polypropylène ou de polyéthylène ;
- les fibres métalliques (acier, cuivre, aluminium) qui sont utilisées souvent avec des matrices métalliques. Ces fibres sont appréciées pour diverses raisons par exemple :
 - leur prix de revient assez bas ;
 - leur haute capacité d'isolation thermique,
 - leur bonne conductivité thermique et électrique ;
 - leur propriété d'isolation acoustique ;

Dans ce paragraphe, nous avons tenté de décrire les différents types de renfort fibreux usuels existant dans les matériaux composites.[3].

Etant donné que les fibres de verre sont les plus utilisées dans les matériaux composites, toute possibilité permettant de palier à ces fibres ne serait que soutenue. Avec des densités plus faibles que celles de la fibre de verre, les fibres cellulosiques peuvent apporter des propriétés mécaniques comparables à celles que donneraient les fibres de verre avec les mêmes résines. En plus de leur caractère biodégradable, les fibres cellulosiques peuvent bien rivaliser avec la fibre de verre.

I.4-Avantages et inconvénients des composites

Les composites sont préférés à d'autres matériaux parce qu'ils offrent des atouts liés à :

- leur légèreté ;
- leur résistance à la corrosion et aussi à la fatigue ;
- leur insensibilité aux produits comme les graisses, les liquides hydrauliques, les peintures et les solvants .
- leur possibilité de prendre plusieurs formes, d'intégrer des accessoires et permettre la réduction de bruit.

Cependant certains inconvénients freinent leur diffusion :

- les coûts des matières premières et des procédés de fabrication ;
- la gestion des déchets engendrés et la réglementation de plus en plus stricte.

L'industrie des matériaux composites doit donc aujourd'hui relever certains défis tels que :

- la maîtrise des émanations de produits organiques volatiles, par exemple le styrène ;
- la mise en place de technologies et des filières pour la gestion des déchets en fin de vie qui est la partie la plus difficile à satisfaire en raison du caractère thermostable de la plupart des composites. De plus, dans ce dernier point, le recyclage est actuellement très limité parce que le broyage ou les autres procédés sont très coûteux et fournissent une matière de faible qualité. Ces quelques inconvénients et défis ont poussé les chercheurs et les pouvoirs publics à investir et à orienter les recherches vers les ressources renouvelables et biodégradables. [6-9]

I.5-Mise en œuvre des matériaux composites

Le but de ce paragraphe n'est pas de détailler les différentes techniques d'élaboration des matériaux composites mais de les présenter dans leur globalité et de préciser dans quels cas elles sont utilisées. Il existe plusieurs méthodes pour élaborer et mettre en forme les composites qui peuvent être regroupées en catégorie :

- par extrusion, très utilisée avec les thermoplastiques ;
- par imprégnation, utilisée souvent avec les tissus et les fils ;
- par dépôt pour les composites en sandwichs.

Ces techniques sont souvent suivies d'un moulage qui définit les formes du matériau. Le moulage peut être réalisé de plusieurs façons :

- par compression (à froid, à chaud, par injection de résine) : pour obtenir des formes profondes et délicates. Il s'agit d'une méthode utilisée pour les composites à fort taux de renfort ou des pièces produites en grande quantité ;
- sous pression (au contact, à injection simultanée) : méthode la plus simple permettant l'obtention de pièces en grande série et à bas prix. Le taux de renfort est toutefois limité ;
- sous vide (pour des pièces de petites et moyennes séries) ;
- en continu : les pièces obtenues sont planes ou ondulés, les composites en sandwichs sont souvent préparés par cette technique ;
- par pultrusion qui intervient d'habitude après imprégnation des fibres (fils, stratifils, tissus), les profils obtenus sont rectilignes ou en courbes à section constante. Cette technique donne des matériaux à caractéristiques mécaniques élevées suivant l'axe car les taux de fibres peuvent atteindre 80% ;
- par centrifugation : technique réservée pour les formes cylindriques (tubes, tuyaux) ;
- par enroulement filamentaire (circonférentiel, hélicoïdal, mandrin) permettant la conception de pièces (cylindriques et sphériques) avancées. La proportion de fibres dans le composite peut atteindre 80% donc de hautes caractéristiques mécaniques. Néanmoins, c'est une méthode très coûteuse.

La conception d'un matériau composite dépend du type d'application, de chargement, etc. Ce qui le diffère fortement des matériaux classiques, où la conception d'une structure est adaptée en fonction du matériau constitutif. Il est évident de voir que la qualité et la convenance d'un matériau composite dépendent du choix de ces deux composants de base (matrice et fibres) en fonction des applications spécifiques qui lui sont envisagées. D'après TrejoO'Reilly,

l'optimisation des propriétés interfaciales entre les composants doit toujours être pris en compte. Plus spécifiquement, deux dispositifs fondamentaux doivent être atteints [10-13] :

- il est essentiel que le liquide qui enveloppe les fibres pendant la formation du composé réalise leur mouillage spontanément, c'est-à-dire que l'énergie d'adhésion résultante de ce contact doit surmonter l'énergie cohésive du polymère.
- les performances mécaniques seront améliorées si la ligne formée par l'interface comporte des enchevêtrements macromoléculaires résultant de la diffusion dans la matrice polymère et des chaînes greffées sur les fibres.

II.1-Synthèse des matériaux composites

Dans ce contexte nous avons choisi la méthode de polymérisation la plus utilisée, pour la synthèse des matériaux polymériques en l'occurrence la polymérisation radicalaire.

Cette technique est une réaction en chaîne pour laquelle le site réactionnel est un radical libre. Elle comprend quatre étapes élémentaires qui peuvent avoir lieu simultanément à savoir l'amorçage, la propagation, le transfert et la terminaison. Il existe plusieurs façons pour créer les radicaux libres qui sont capables de réagir avec le monomère, selon la nature physicochimique de l'amorceur en cite les méthodes suivantes :

- les radicaux rédox comme les systèmes Fe(II)/péroxyde-d'hydrogène ou Fe(II)/hydropéroxyde. Ils sont utilisés en milieu aqueux et pour des réactions à basse température [13]
- les radicaux par irradiation photochimique comme la benzoïne ($\text{Ph}-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}(\text{O})-\text{Ph}$) ou la benzophénone ($\text{Ph}-\text{C}(\text{O})-\text{Ph}$). On réalise une irradiation directe par la longueur d'onde appropriée [14].
- les radicaux à décomposition thermique comme le peroxyde de benzoyle ($\text{Ph}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{Ph}$) ou l'AIBN (N,N'-azo-bis(isobutyronitrile) $((\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})-\text{N}\equiv\text{N}-(\text{CN})\text{C}(\text{CH}_3)_2)$). Ces composés présentent une liaison covalente instable (une énergie de dissociation de l'ordre de 20 à 35 kcal.mol^{-1}) qui se rompt facilement par chauffage à température modérée. Généralement, la polymérisation radicalaire thermique est la voie la plus utilisée [14-18]. Cette polymérisation peut s'initier en présence d'un amorceur soluble dans l'eau tel le persulfate de potassium (KPS), l'azobis-2-méthyl dichlorure propamidinium (AMP) ou d'un amorceur soluble dans la phase huileuse comme l'AIBN à des températures supérieures ou égale 60° C [16].

Tous les radicaux libres formés ne réagissent pas seulement sur le monomère mais aussi sont participants à des réactions secondaires pour cette raison on détermine alors un facteur d'efficacité de l'amorceur radicalaire, f_a , inférieur à 1 qui détermine la probabilité pour le radical de réagir avec un monomère et de conduire à la chaîne polymérique [15,17]

- Donc notre synthèse de nos matériaux composites se fait par la polymérisation radicalaire à partir de l'acide méthacrylique (AMA) et la sciure de bois chimiquement modifier le SBOH, en utilisant comme amorceur radicalaire l'azobisisobutyronitrile (AIBN).

Et un agent réticulant le tétraéthylèneglycoldiméthacrylate (TEGDMA) et comme solvant le tétra hydro-furanne (THF). Nous avons préparé les matériaux composites (PAMA/SBOH) en faisant varier le taux de l'acide méthacrylique de 30%, 50% et 90 % en masse par rapport au SBOH, la polymérisation étant amorcée par décomposition thermique de l'azobisisobutyronitrile (AIBN), à une température de 60°C, sous atmosphère d'azote, dans le THF pendant 24h. Les conditions expérimentales de la réaction sont regroupées dans le tableau II-1, la figure II-1 représente le schéma de la réaction de synthèse.

Tableau II.1- : Conditions expérimentales de la polymérisation radicalaire d'AMA en présence du SBOH (solvant : THF, température 60°C et amorceur AIBN).

Composites	AMA%	SBOH%	AIBN%	TEGDMA%	THF	T	t
	en masse	en masse	en masse	en masse	mL	°C	h
(PAMA/SBOH)	30	70	2	10	10	60	24
	50	50	2	10	10		
	90	10	2	10	10		

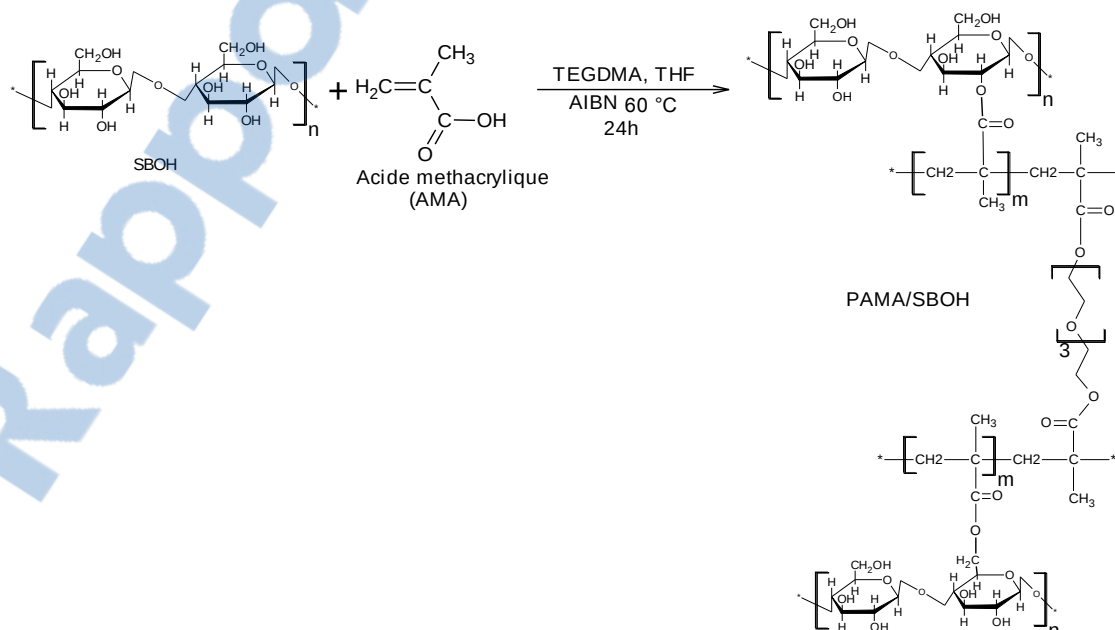


Figure : II.1- Schéma représentatif de la réaction de synthèse, du composite.

II-2-Caractérisation des composites :

Les composites synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) à l'état solide, et par microscopie électronique à balayage (MEB) et par analyse thermogravimétrique (ATG).

II.2.1-Analyse par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes les plus simples et les plus rapides pour obtenir des informations sur la structure moléculaire à travers les fréquences des modes normaux de vibration des molécules. On entend par mode normal de vibration un mouvement d'oscillation simple autour de la position d'équilibre.

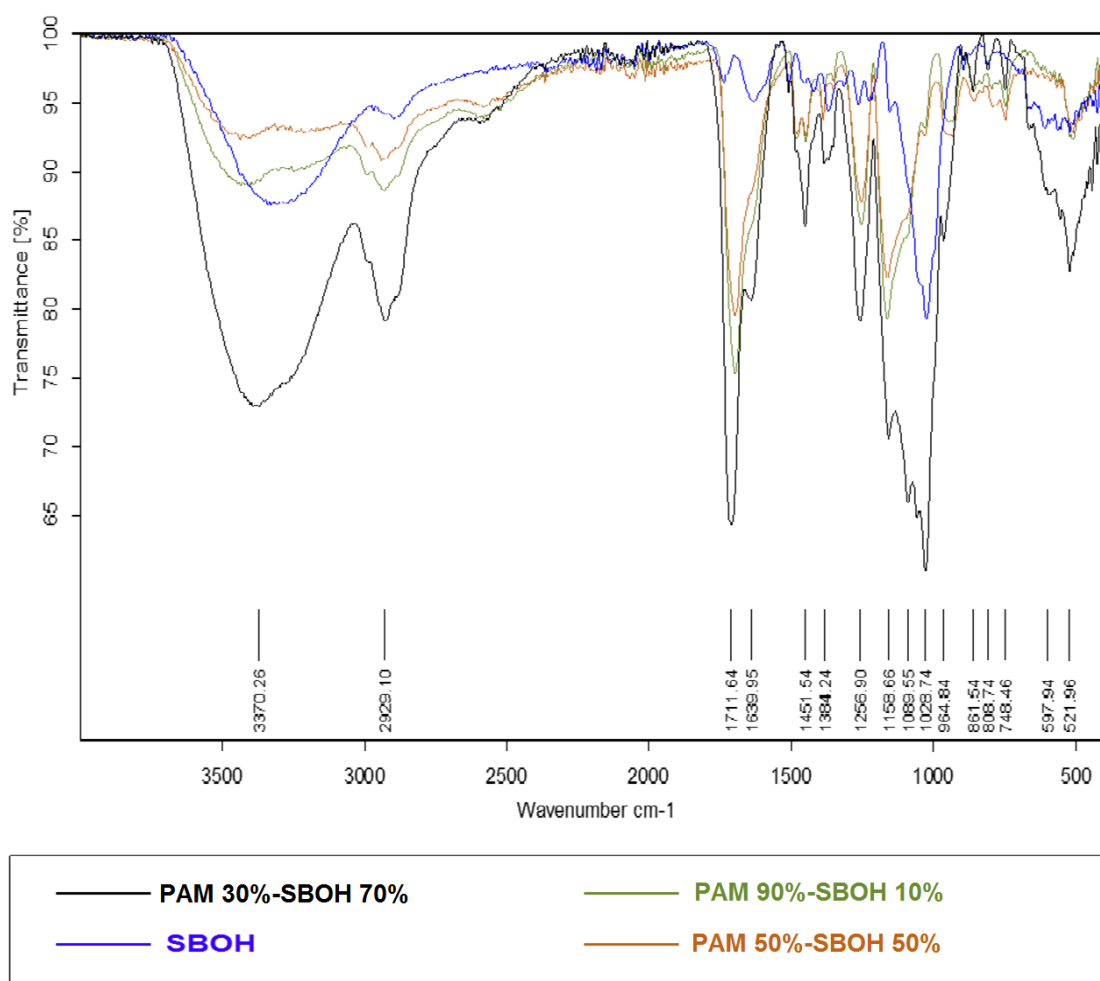


Figure II.2: Les Spectres FTIR des composites.

L'examen du spectre (figure II-2) de la sciure de bois chimiquement modifiée SBOH révèle l'absence de la bande d'absorption à 1711 cm^{-1} qui est fortement présente dans tous les spectres FTIR des composites. Cette bande est caractéristique de l'absorption des groupements carbonyles des fonctions esters. La bande d'absorption à 2929 cm^{-1} correspond à la vibration d'étirement des atomes de carbone sp^3 des groupes alkyle. De plus, la bande centrée à 3370 cm^{-1} est caractéristique à l'étirement des groupes hydroxyles terminaux OH.

L'apparition des bandes d'absorption à 1711 , 1256 et 1156 cm^{-1} dans les spectres FTIR des matériaux synthétisés sont attribuées aux, fortes liaisons carbonyle $\text{C}=\text{O}$ et à l'étirement antisymétrique des liaisons $\text{C}-\text{O}$ et à l'étirement des liaisons $\text{C}-\text{O}-\text{C}$; respectivement. . par ailleurs, Les deux bandes d'absorption qui apparaissent à 1364 et 1451 cm^{-1} sont attribuées à la liaison $\text{sp}^3\text{C}-\text{H}$ du poly(acide méthacrylique). La forte bande observée à 1028 cm^{-1} pourrait représentée le $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ de la cellulose.

Ainsi, le spectre FTIR présente toutes les bandes d'absorption caractéristiques du poly(acide méthacrylique) ainsi que celles du SBOH. Nous constatons que certaines bandes d'absorption de ce dernier ont subi un déplacement ce qui montre que le SBOH a subi une modification correspondante à l'estérification. Ces résultats, montrent que la polymérisation radicalaire d'acide méthacrylique avec le SBOH conduit à la formation d'un composite (PAMA/SBOH).

II.2.2-Caractérisation morphologique

La morphologie de surface des matériaux composites et de SBOH a été aussi observée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images à différents grossissements de $80\times$, $200\times$ et $400\times$ sont présentées dans les figures II-3, figure II-4 et la figure II-5.

La micrographie des particules de SBOH révèle de faibles cavités et des structures de surface irrégulières. La morphologie des composites montre des surfaces irrégulières poreuses, fibreuses, d'aspects rugueux et compacts. Ces composites ont une structure tridimensionnelle de macrocavités due à la présence de grandes cavités, suffisantes pour permettre aux molécules de colorant de pénétrer dans la structure et d'interagir avec les groupes de surface. La bonne morphologie fibreuse donnée par le composite (PAMA/SBOH) (50/50) qui est indiqué dans les images c, g, et k.

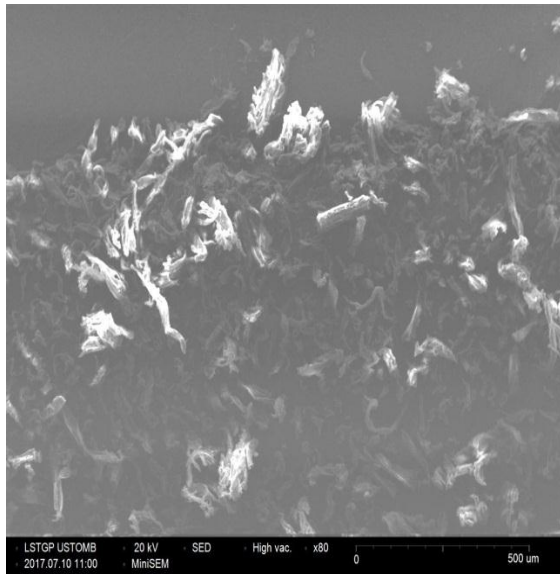


photo a SBOH

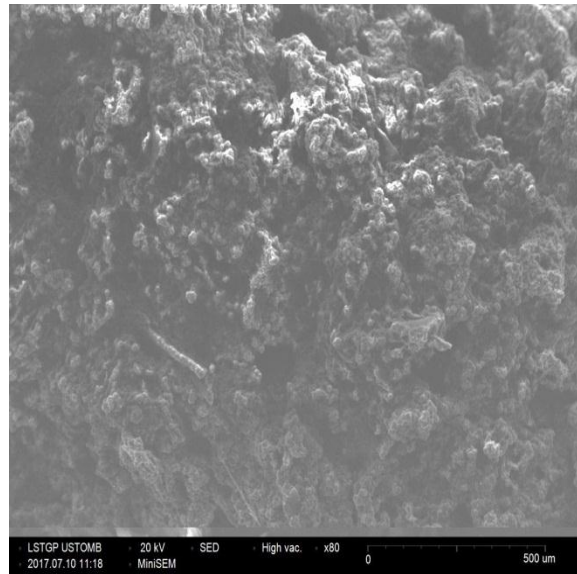


photo b (PAMA90%-SBOH10%)

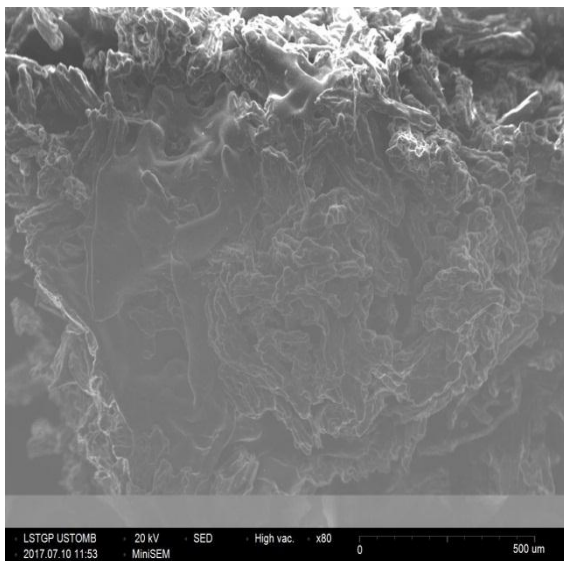


photo c (PAMA50%-SBOH50%)

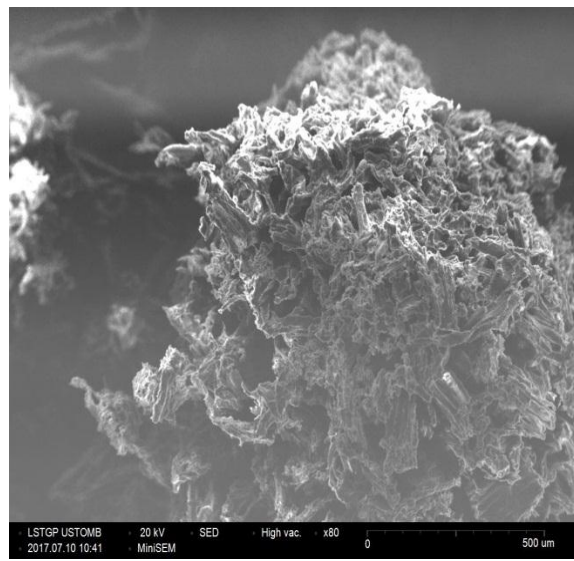


photo d (PAMA30%-SBOH70%)

Figure II-3: Les photos MEB de grossissements 80 ×.

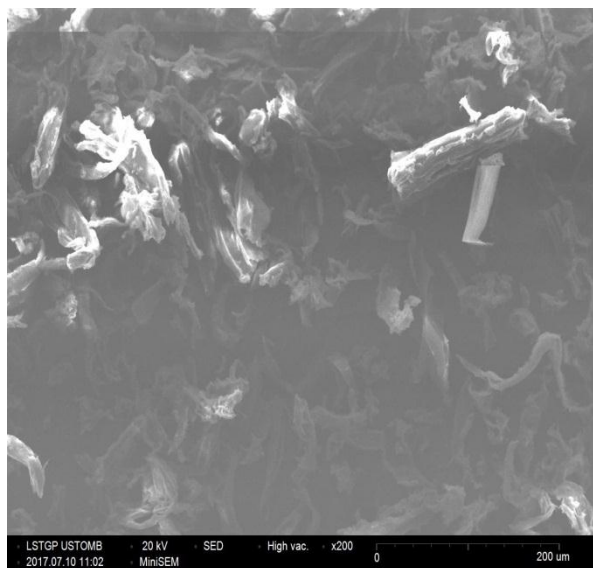


photo e (SBOH)

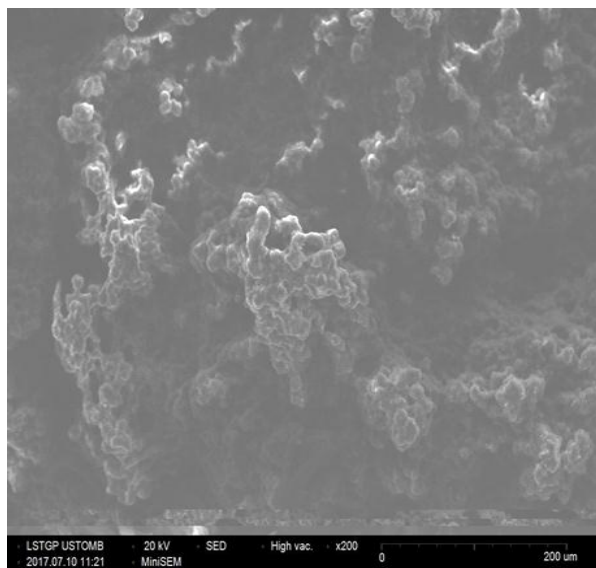


photo f (PAMA90%-SBOH10%)

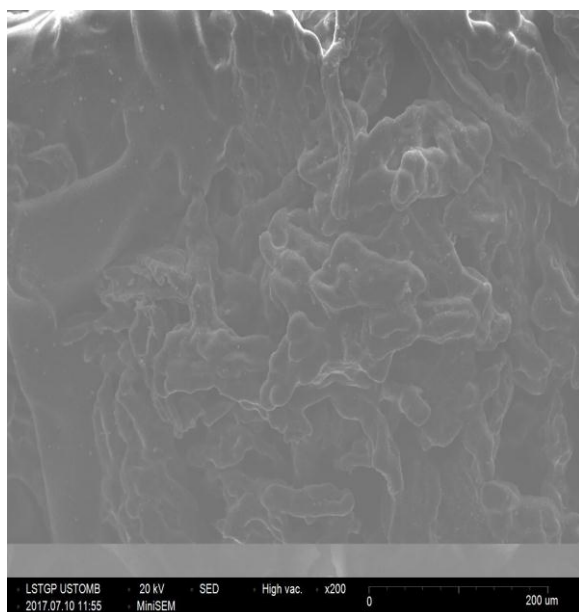


photo g (PAMA50%-SBOH50%)

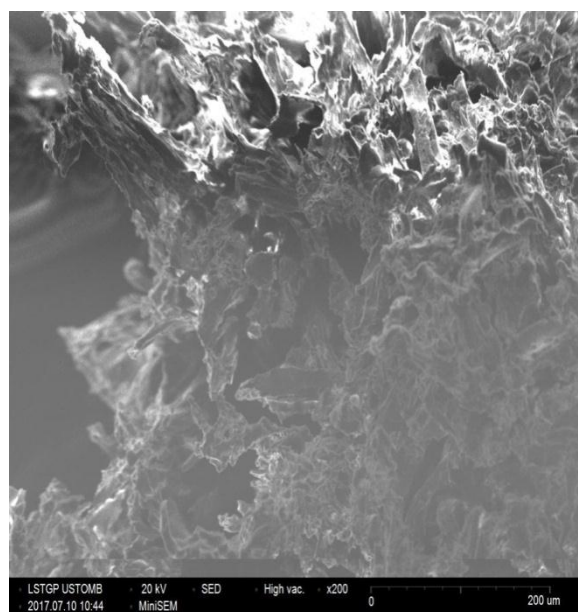


photo h (PAMA30%-SBOH70%)

Figure II-4: Les photos MEB de grossissements 200 ×

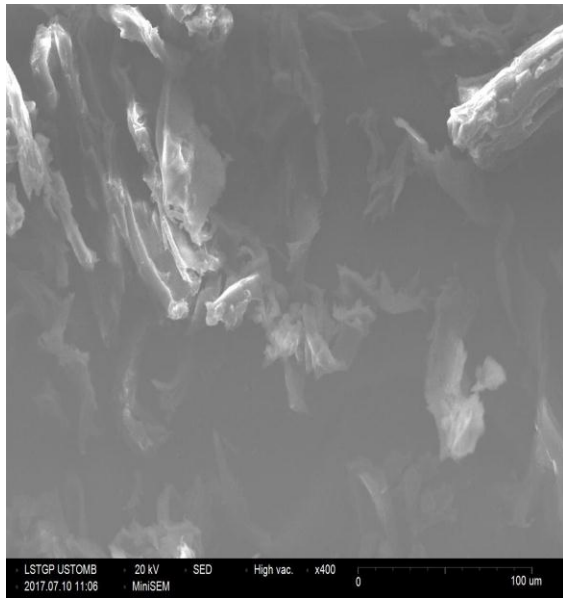


photo i (SBOH)

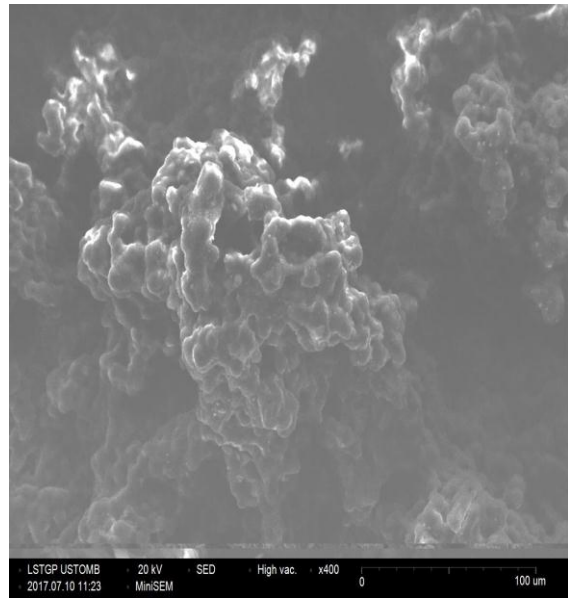


photo j (PAMA90%-SBOH10%)

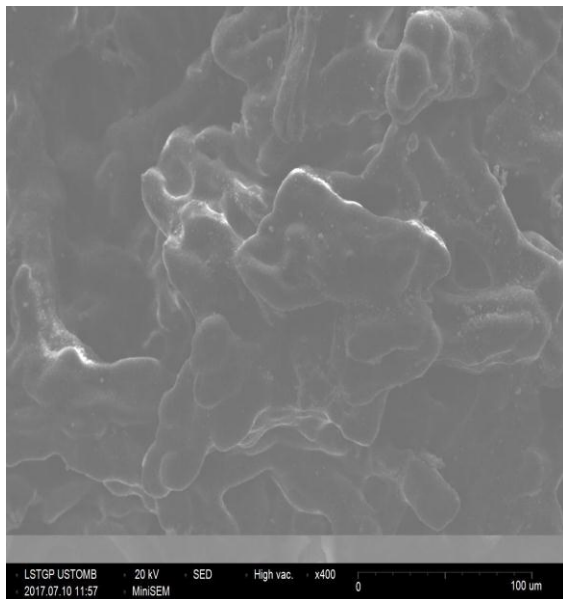


photo k (PAMA50%-SBOH50%)

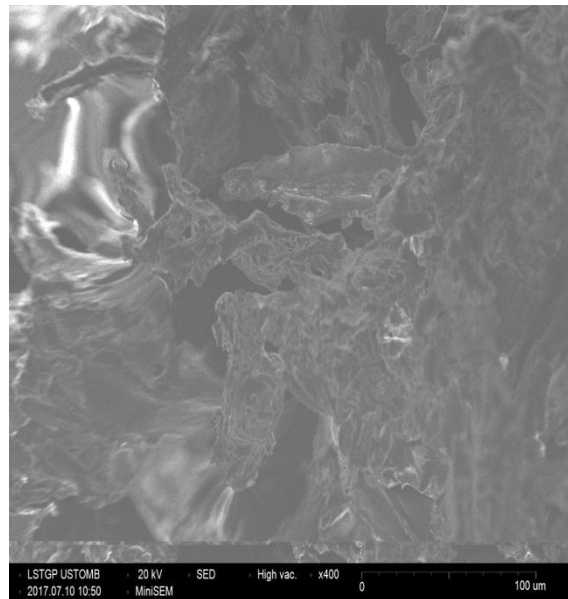


photo l (PAMA30%-SBOH70%)

Figure II-5: Les photos MEB de grossissements 400 ×

II.2.3-Analyse thermogravimétrique

Les thermogrammes ATG des matériaux composites et du SBOH sont représentés dans la figure II-6.

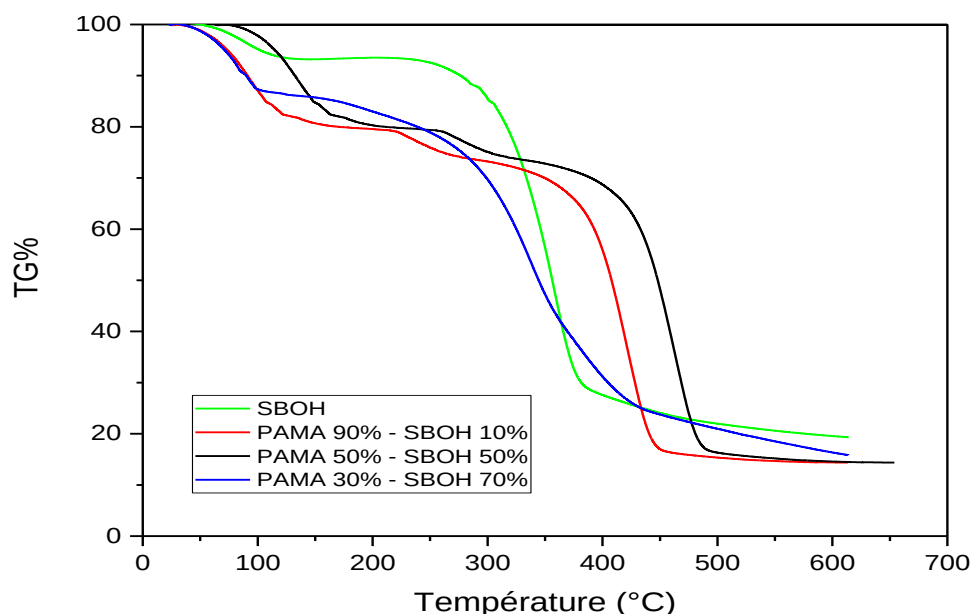


Figure II.6 Thermogrammes des matériaux composites et du SBOH.

Les thermogrammes illustrés par la figure II.6 représentent la dégradation thermique des matériaux composites obtenus en faisant varier le taux de l'acide méthacrylique de 30%, 50% et 90 % en masse par rapport le SBOH, d'après cette figure, nous remarquons que les thermogrammes des matériaux composites ne sont pas identiques dans tous le domaine de température.

La dégradation des composite PAMA/SBOH 50/50 ,90/10, est trithermique. La première étape se produit aux alentours de 100 °C, cette dégradation est attribuée à l'évaporation du solvant avec une perte de poids totale, de 20% pour les deux composites. La dégradation de la deuxième étape se produit entre 220 et 300 °C avec une perte en poids totale de 8% pour le matériau PAMA/SBOH 90/10, et une perte de 10% du matériau PAMA/SBOH 50/50 entre 280 et 350 °C. Cette perte est attribuée à la perte du matériau renfort SBOH. La dernière étape se produit entre 400 °C et 450 °C avec une perte de masse de 60% pour le composite PAMA/SBOH, 90/10,et une même perte pour le PAMA/SBOH 50/50 entre 400°C et 500°C.

Cette perte est attribuée à la dégradation de la matrice PAMA. Par ailleurs, les thermogrammes révèlent une région presque plate sans perte de poids obtenue après chauffage, à une température supérieure à 450 et 500 °C, pour (PAMA/SBOH, 90/10) et (PAMA/SBOH, 50/50) respectivement qui correspond au poids restant à la fin de 600°C. La comparaison de ces thermogrammes à celle de SBOH permet de constater que le comportement thermique des deux matériaux composites est différent de celui du SBOH, cette différence est probablement liée au changement structurel survenu de SBOH par cette synthèse des composites, avec une différence de perte de masse de 10% qui correspond au poids restant entre les composite et le SBOH.

Par ailleurs, nous observons une augmentation de la stabilité thermique de 60 °C concernant le PAMA/SBOH 90/10 et une stabilité thermique de 110°C pour PAMA/SBOH 50/50. Ces résultats sont confirmés par plusieurs études concernant la stabilité thermique du poly(acide méthacrylique)[12].

Cependant le thermogramme du matériau composite PAMA/SBOH 30/70 montre une dégradation en deux étapes. La première étape se produit aux alentours de 100 °C, cette dégradation est attribuée à la perte du solvant avec une perte de poids totale de 12%. La dégradation de la deuxième étape se produit entre 250 et 450 °C avec une perte de poids totale de 60% pour le composite (renfort et matrice). Ceci est peut être expliqué aux caractéristiques de l'interface formée lors de leur assemblage. Par ailleurs, le thermogramme révèle une région presque plate sans perte de poids obtenue après chauffage, à une température supérieure à 450 °C qui correspond au poids restant à la fin des 600°C. La comparaison des deux thermogrammes du SBOH et de (PAMA/SBOH,30/70) permet de constater que les comportements thermiques des deux matériaux sont légèrement différents, ils sont probablement dû au changement structurel survenu à la modification physicochimique du SBOH lors de synthèse de composite.

II.3- Etude des propriétés de gonflements

Les propriétés de gonflement des composites (PAMA/SBOH) ont été exprimées par les taux de gonflement en poids dans l'eau distillée à 25°C, en milieu neutre (pH=6.8). On prend une masse initiale de 20mg et un volume d'eau distillée de 5ml. Nous avons ainsi déterminé les taux de gonflement en poids, ainsi que la cinétique de gonflement de ces composites.

L'étude de la variation, en fonction du temps, des taux de gonflement en poids des composites (PAMA/SBOH) dans l'eau distillée à 25°C à pH=6,8 nous a permis de déterminer leurs taux de gonflement à l'équilibre selon l'équation suivante :

$$q = m_{cg} / m_{cs}$$

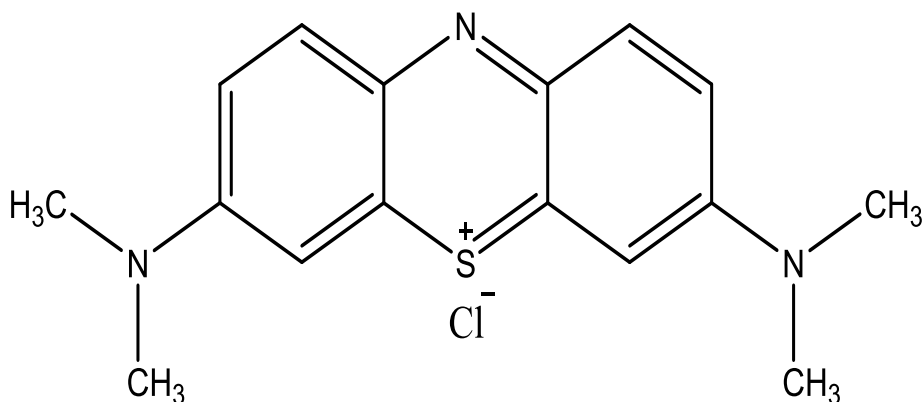
avec m_{cg} : masse de composite à l'état gonflé dans l'eau distillée, m_{cs} : masse de composite à l'état sec.

L'objectif de cette étude est de vérifier la capacité d'absorption de nos composites et leur comportement au ton que des hydrogels. Les hydrogels généralement sont caractérisés par leurs propriétés de gonflement dans l'eau ou dans d'autres solvants grâce à leurs propriétés de gonflement ces réseaux peuvent donner lieu à de nombreuses applications dans des domaines divers, parmi lesquels, le domaine agricole, le domaine pharmaceutique ainsi que celui de la protection de l'environnement et l'écosystème [19-21].

II.4-Elimination de bleu de méthylène

Le colorant bleu de méthylène utilisé dans cette étude comparative il est considéré parmi les colorants le plus utilisé en industrie textile. Il nous a été fourni par notre laboratoire de recherche. Ce colorant est de matière organique , solide à l'état de poudre fine. Il appartient à la famille des colorants basiques, solubles dans l'eau. Nous avons examiné les possibilités d'éliminer ce colorant en solution aqueuse par les matériaux composite que nous avons synthétisé.

- **Structure chimique de bleu de méthylène (BM)**



II.4.1-Etablissement de la courbe d'étalonnage

Les analyses des solutions de bleu de méthylène sont effectuées par un spectrophotométrie, à la longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\max}=660\text{nm}$) qui a été obtenue par un balayage automatique entre 300 et 700 nm, $\lambda_{\max}$ est caractérisée par une bande très intense. La courbe d'étalonnage en colorant, donne l'absorbance(A) en fonction de la concentration en colorant(C), dans un domaine de concentration compris entre 0.5 et 4.5 mg/l, elle obéit à la loi de Béer-Lambert avec un coefficient de régression $R^2>0.99$. et l'équation de la courbe d'étalonnage s'écrit: $A=0.2277C$.

II.4.2-Effet du pH

L'étude de l'effet de pH a été réalisée dans un domaine de pH entre 2-12 sur des suspensions sont obtenues en mélangeant 10 mg de solide avec 10 ml d'une solution de bleu de méthylène de concentration 150 mg/l. les suspensions sont agitées, une fois le temps de contact épuisé, le solide est séparé, et les concentrations à l'équilibre en colorants des surnageant, sont déterminées par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 660nm. Le taux d'élimination de colorant sont déduit par la formule:

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

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

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

II.4.3-Effets du temps

L'étude cinétique a été réalisée sur une série de suspension de 10 mg de solide dans 10 ml d'une solution de colorant de concentration 150 mg/l, les suspensions sont mises sous agitation constante pendant des durées allant de 5 à 180 minutes pour tous les composites et à la température ambiante. A la fin du temps imparti à chaque échantillon, les suspensions sont séparées,. La concentration à l'équilibre est déterminée par spectrophotomètre à $\lambda_{\max}=660\text{nm}$. L'objectif est de vérifier le temps de contact optimum et l'ordre apparent de la vitesse d'élimination.

II.4.4- Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été établies sur une série de suspensions de 10 mg de solide dans 10 ml de solution à concentrations croissantes de 200 à 2000 mg/l. les suspensions sont agitées pendant un temps optimum de 60 minutes pour le composite (PAMA50%-SBOH50%) et 120 minutes pour les deux autres composites (PAMA90%-SBOH10%), (PAMA30%-SBOH70%) à la température ambiante, ensuite, les suspensions sont séparées et analysées à $\lambda_{\max}=660\text{nm}$.

II.4.5-Etude de l'effet de la température

L'influence de la température sur l'élimination de bleu de méthylène a été réalisée sur des suspensions de 10 mg de solide dans 10 ml d'une solution de colorant de concentration de 150 mg/l à trois températures constantes (293,308 et 318 °K). Les suspensions placées dans un bain marie réglé et agitées sous agitation constante pendant le temps optimum. Les concentrations à l'équilibre sont déterminées par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 660 nm.

III.1- Propriété de gonflement

Les résultats obtenus par la variation des taux de gonflement en fonction du temps est représentée dans la figure (III-1).

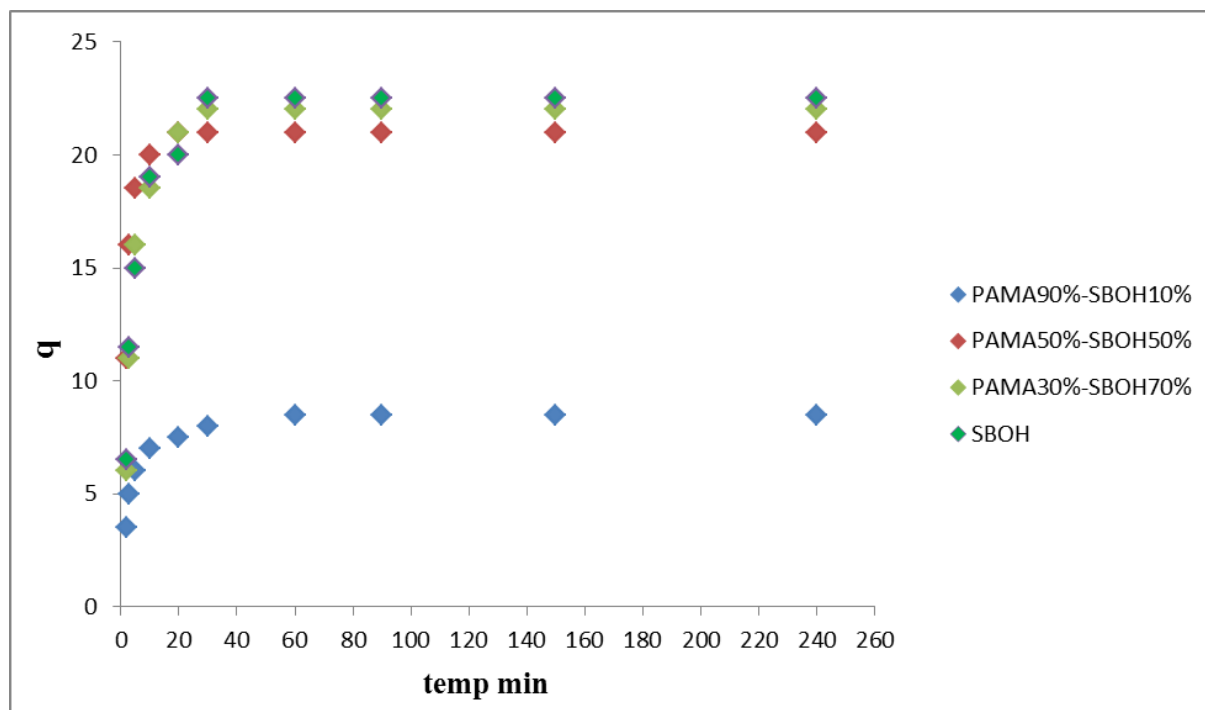


Figure III-1 : variation des taux de gonflement en fonction du temps.

Nous remarquons d'après la figure III-1 que l'allure des courbes de taux de gonflement des composites est identique, Et pour un volume initial égale 5ml et une masse de 20mg l'allure de la cinétique d'absorption est caractérisée par une montée très rapide dès les premières minutes. Ensuite, l'absorption de l'eau avec le temps augmente proportionnellement jusqu'à un palier d'équilibre qui est atteint au bout de 60, 30 et 20 minutes pour les composites (PAMA/SBOH) (90/10),(30/70) et (50/50) respectivement, et pour le SBOH 30 minutes, avec un taux maximal en poids de 8.5g/g , 22g/g et 21g/g respectivement concernent les composites et un taux maximal de 22.5g/g pour le SBOH. Ces résultats montrent que les valeurs des taux de gonflement en poids à l'équilibre, dans l'eau distillée à 25°C, au pH neutre, sont proportionnelles aux taux du SBOH, incorporé dans chaque composite. Ces résultats pourraient s'expliquer par l'incorporation de plus en plus importante de SBOH qui possède dans sa structure des groupes hydroxyles qui favorisent la formation des liaisons hydrogènes. Des résultats similaires ont été obtenus avec des hydrogels composites synthétisés à base de chitosan [22, 23].

Dans le but de déterminer si le gonflement de ces composites obéit à une cinétique d'ordre 1 ou d'ordre 2 nous avons utilisé les équations respectives [24 ; 25] :

$$\ln(m_{c_{geq}}/(m_{c_{geq}} - m_{cg})) = k_1 t.$$

$$1/(m_{c_{geq}} - m_{cg}) = k_2 t + 1/m_{c_{geq}}.$$

avec k_1 , k_2 sont les constantes de vitesse spécifique d'ordre 1 et 2 respectivement.

m_{cg} : masse de composite à l'état gonflé.

$m_{c_{geq}}$: masse de composite à l'état gonflé à l'équilibre.

Le résultat obtenu par la modélisation de la cinétique représente par les figures III-2, et III-3 pour la cinétique d'ordre 1 et d'ordre 2 respectivement ainsi, les paramètres cinétiques du second et premier ordre ont été calculés à partir des pentes des droites, de ces figures, les valeurs obtenues sont regroupés dans le tableau (III-1).

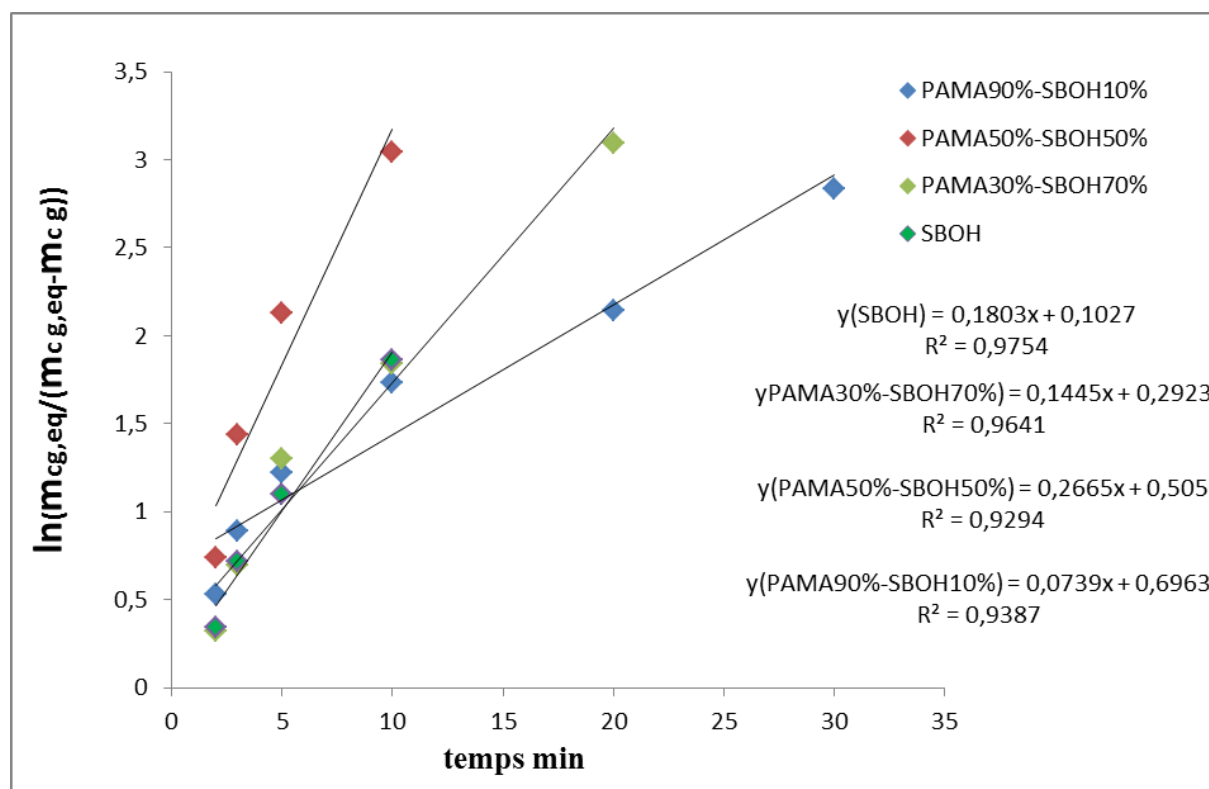


Figure III-2 : Cinétique de gonflement de premier ordre des composites.

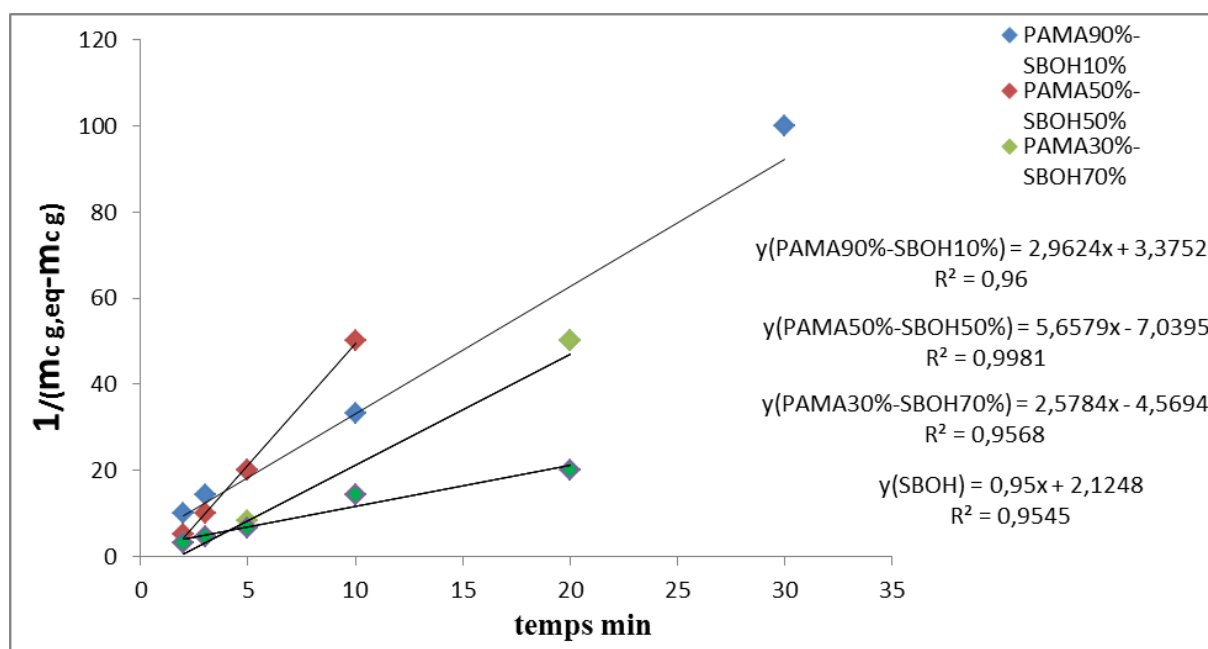


Figure III-3 : Cinétique de gonflement de deuxième ordre des composites.

Tableau III-1 : Valeurs des paramètres cinétiques de gonflement d'ordres 1 et 2.

composites	$m_{c\text{geq}}(\text{exp})$ g	Cinétique d'ordre 1		Cinétique d'ordre 2		
		K_1 (min^{-1})	R^2	$m_{c\text{geq cal}}$ g	K_2 $\text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	R^2
SBOH	0.45	0.1803	0.975	0.47	0.95	0.954
PAMA30%-SBOH70%	0.44	0.1445	0.964	-0.218	2.578	0.956
PAMA50%-SBOH50%	0.42	0.2665	0.929	-0.142	5.657	0.998
PAMA90%-SBOH10%	0.17	0.0739	0.938	0.296	2.962	0.96

A partir du tableau III-1 nous remarquons que les valeurs des coefficients de corrélation R^2 de la cinétique de gonflement de second et premier ordre varient de 0,92 à 0,99. Nous constatons que la majorité des composites, la cinétique de gonflement n'obéit pas une cinétique de second et premier ordre. Ce résultat confirme que les valeurs expérimentaux des masses des composites gonflés à l'équilibre qui sont différentes de celles des masses des composites gonflés à l'équilibre calculées. On peut donc conclure que la vitesse de gonflement de ces matériaux composites n'obéit pas à une cinétique de second et premier ordre.

Ces résultats nous avons été amenés à vérifier l'hypothèse d'une cinétique de gonflement de pseudo second ordre, en utilisant l'équation suivante :

$$t/m_{cg} = (1/(k_2 \cdot m_{cgeq}^2)) + (t/m_{cgeq})$$

Avec K_2 est la constante de vitesse spécifique de pseudo ordre 2.

A partir de cette équation nous avons déterminé les résultats qui sont portés dans la figure III-4 et les pentes des droites du trace de t/m_{cg} en fonction du temps (t) nous a permis de déterminer les paramètres du cinétique pseudo d'ordre 2, les valeurs sont reportés dans le tableau III-2.

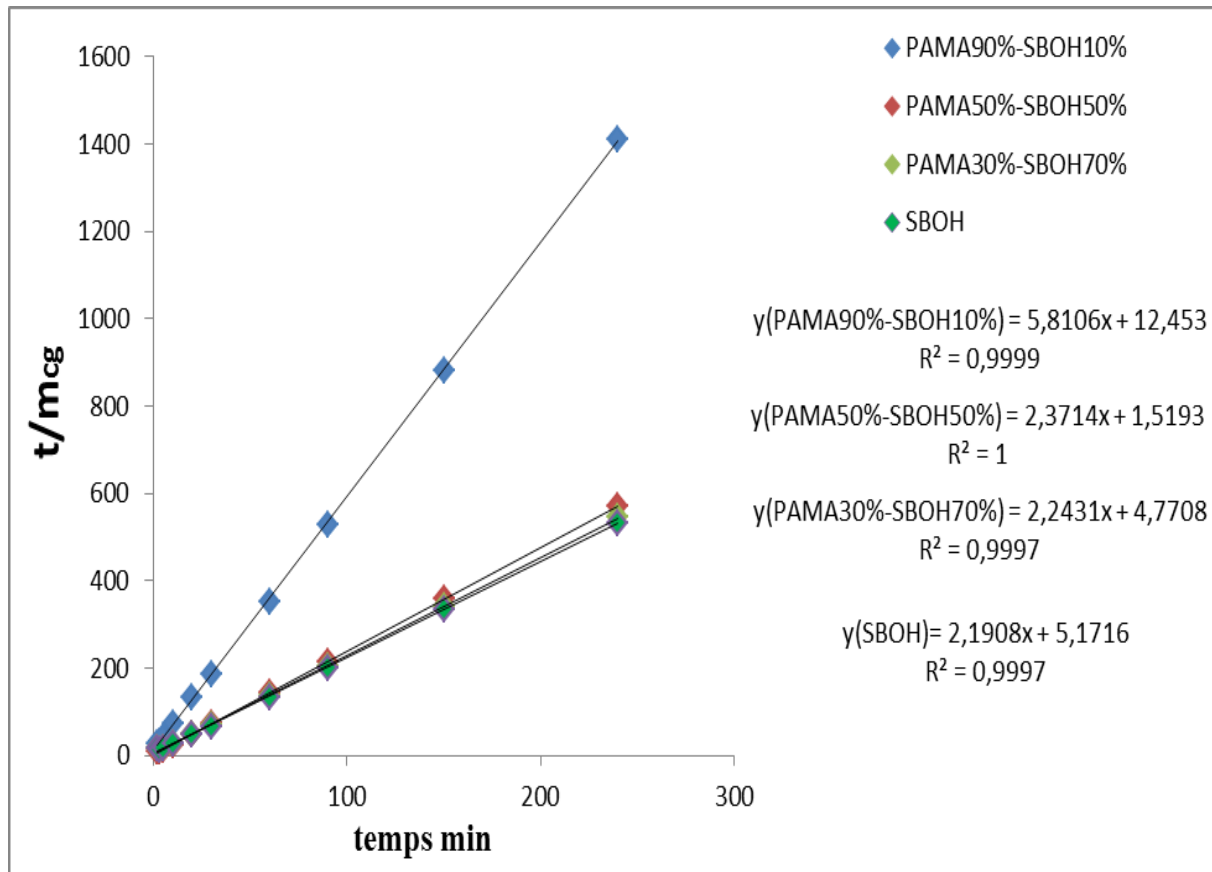


Figure III-4 : Cinétique de gonflement de pseudo deuxième ordre des composites.

Tableau III-2 : Valeurs des paramètres cinétiques de gonflement pseudo d'ordre 2

composites	$m_{cgeq}(exp)$ g	Cinétique pseudo d'ordre 2			Cinétique d'ordre 2		
		$m_{cgeq}cal$ g	K_2 ($g^{-1}min^{-1}$)	R^2	$m_{cgeq}cal$ g	K_2 $g^{-1}.min^{-1}$	R^2
SBOH	0.45	0.458	0.95	0.999	0.47	0.95	0.954
PAMA30%- SBOH70%	0.44	0.445	1.058	0.999	-0.218	2.578	0.956
PAMA50%- SBOH50%	0.42	0.421	3.710	1	-0.142	5.657	0.998
PAMA90%- SBOH10%	0.17	0.172	2.712	0.999	0.296	2.962	0.96

Les résultats du tableau III.2 montrent que le système de gonflement est en bon accord avec ce modèle cinétique de pseudo ordre2 puisque d'une part, les valeurs des coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,99, d'autre part, les valeurs expérimentaux des masses des composites gonflés à l'équilibre concordent avec celles des masses à l'équilibre calculées. A partir de ces résultats obtenus par l'étude cinétique des propriétés des taux de gonflement qui atteignent des taux de gonflement en poids au voisinage de 22g/g au bout d'un temps de contact très rapide. On peut conclure que nos composites possèdent l'aspect des hydrogels.

III.2- Résultats obtenus de l'élimination de bleu de méthylène par les composites.

Afin d'évaluer les applications potentielles des composites que nous avons préparés, nous avons procédé à l'étude de leurs propriétés de sorption d'un colorant en l'occurrence le bleu de méthylène en milieu aqueux.

III.2.1-Effet du pH

L'influence du pH initial sur le taux d'élimination de colorant bleu de méthylène (BM) par les matériaux composites est représentée sur la figure ci-dessous (III-5).

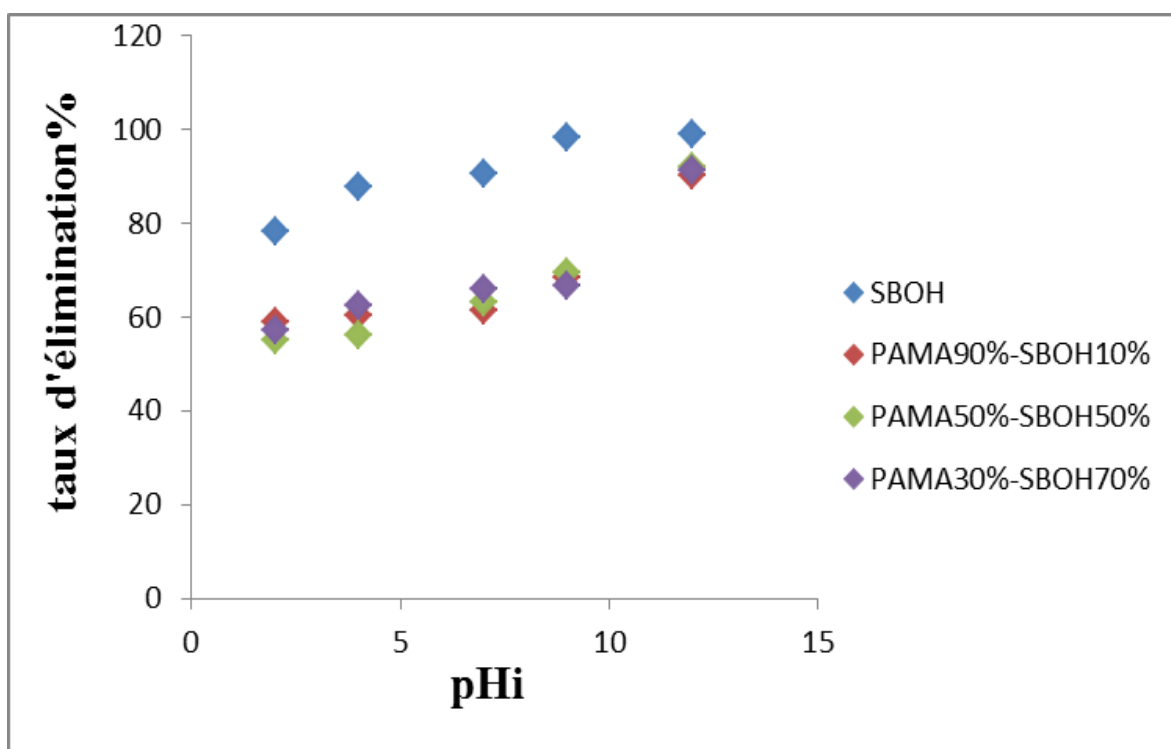


Figure III-5: Effet du pH initial sur l'élimination de bleu de méthylène.

Tout d'abord d'après cette figure, nous remarquons que l'allure des courbes de l'influence du pH sur l'élimination de bleu de méthylène par les composites est identique dans tous le domaine de pH, d'autre par l'augmentation successif de taux d'éliminations en fonction de pH jusque des valeur maximal au voisinage de 90% ,au-delà de pH égale 6,est peut être due à l'attraction entre la surface chargé négativement des adsorbants et le colorant basiques chargée positivement. Par contre à un pH inferieur à 6, le phénomène peut être expliqué par le phénomène de protonation des surfaces des matériaux qui défavorise l'élimination de ce colorant cationique. Ces résultats sont similaires avec ceux obtenus avec plusieurs adsorbants étudiés.[26-28, 30].

III.2.2-Etude cinétique

Les résultats de taux d'élimination de bleu de méthylène par les matériaux en fonction du temps sont présentés sur la figure (III-6).

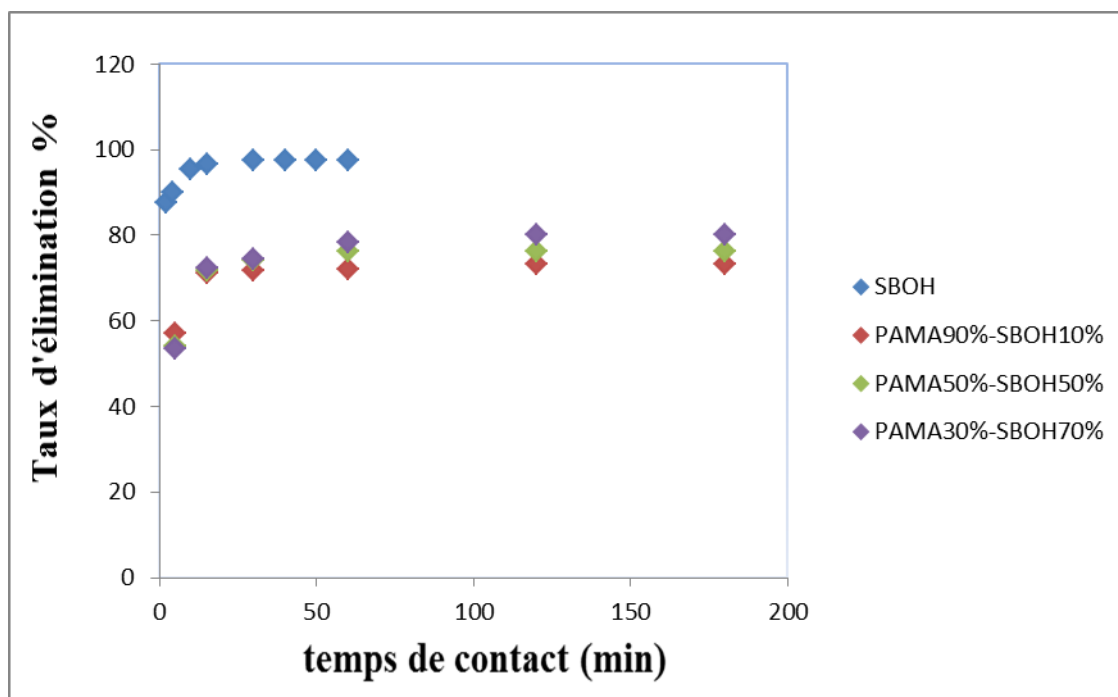


Figure III-6: Effet du temps de contact sur l'élimination de colorant par les matériaux.

L'examen de la figure III-6 permet de constater que l'allure des courbes est identique. Et pour une concentration initiale égale 150mg/l de colorant l'allure de la cinétique d'élimination est caractérisée par une montée très rapide dès les premières minutes. Ensuite, le taux d'élimination de colorant avec le temps augmente proportionnellement jusqu'à un palier d'équilibre qui est atteint au bout d'une 60 minutes pour le composite (PAMA/SBOH) (50/50) et 120 minutes pour les deux autres composites (PAMA/SBOH) (30/70) et (90/10), avec un taux maximal d'élimination de 76.21% , 80.02% et 73.27% respectivement. Ces résultats prouvent l'existence d'une forte affinité entre le colorant et la surface des composites obtenus. Des résultats similaires ont été obtenus avec un traitement alcalin des matériaux à base de cellulose pour l'élimination des métaux lourds [31,32]. L'adsorption de colorant est proportionnelle aux pourcentages du SBOH dans le composite.

La différence remarquable dans le taux d'élimination entre le SBOH et les composites peut être expliquée par la morphologie compacte de ces composites, observée par l'analyse du MEB.

Ceci nous permet de conclure que les matériaux peuvent être de bons adsorbants pour éliminer efficacement le colorant et notre travail ce fait à temps de contact de 60 et 120 minutes.

III.2.3-Modélisation de la cinétique

Les modèles cinétiques fréquemment utilisés pour prévoir le mécanisme qui décrit le phénomène de sorption sont le modèle du pseudo premier ordre de Lagergren figure (III-7) et celui du pseudo-second ordre de Ho et McKay figure (III-8).

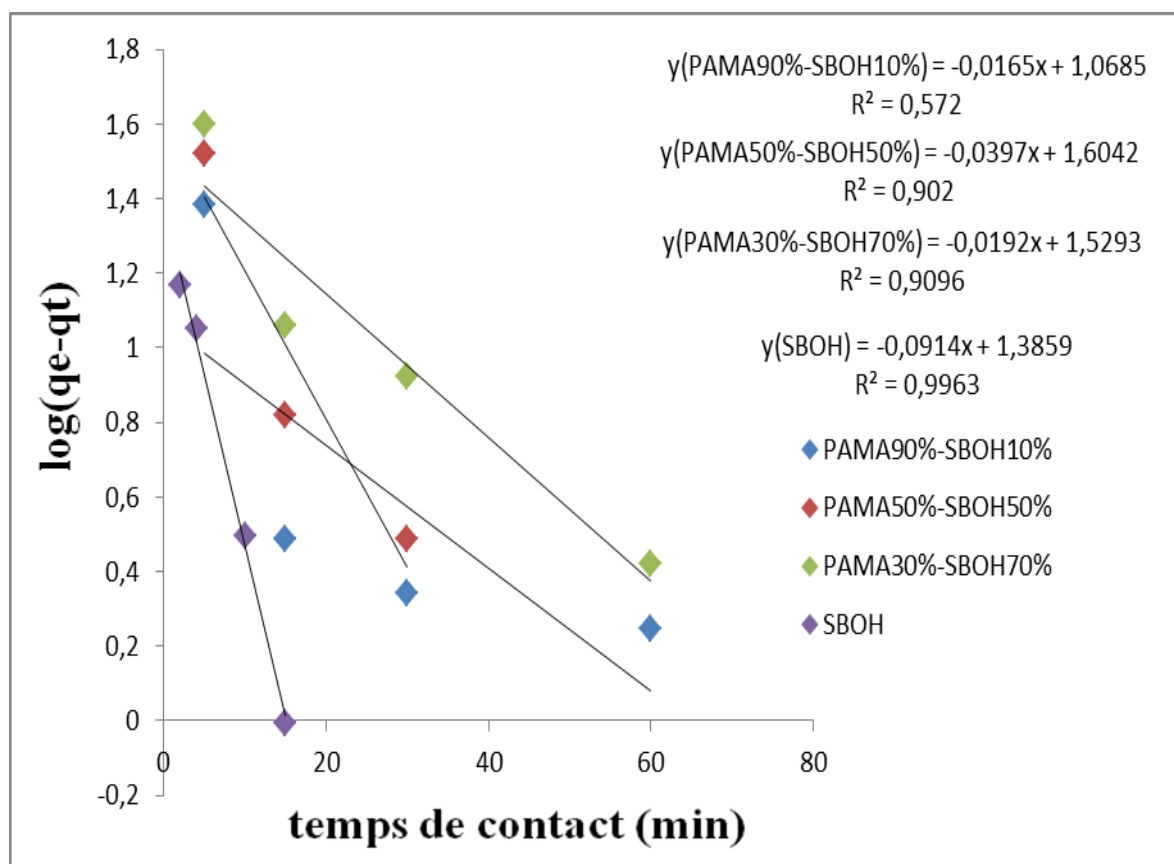


Figure III-7 : Cinétique du pseudo premier ordre.

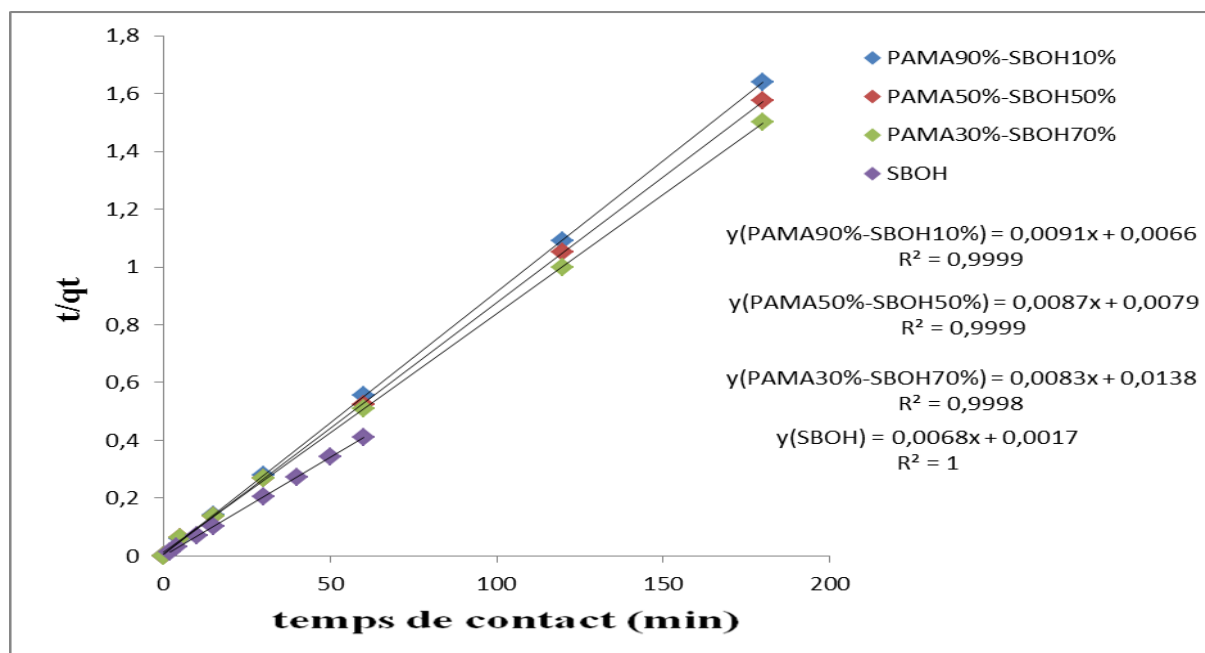


Figure III-8: Cinétique du pseudo second ordre.

Les résultats des paramètres cinétiques du pseudo second et premier ordre sont regroupés dans le tableau (III-3).

Tableau III-3 : Valeurs des paramètres cinétiques d'ordres 1 et 2 de l'élimination de colorant.

composites	Qe (exp) mg/g	Cinétique d'ordre 1			Cinétique d'ordre 2		
		Qe (cal) (mg/g)	K_1 (min^{-1})	R^2	Qe (cal) (mg/g)	K_2 g/(mg.min)	R^2
SBOH	146.20	2.2573	0.041454	0.5213	147.058	0.0272003	1
PAMA30%- SBOH70%	120.04	33.82	0.044	0.909	121.95	0.0035	0.9998
PAMA50%- SBOH50%	114.31	40.18	0.091	0.902	116.279	0.0068	0.9999
PAMA90%- SBOH10%	109.91	11.70	0.037	0.572	111.111	0.0009	0.9999

L'analyse du tableau (III-3) permet de constater que l'élimination de colorant bleu de méthylène par les composites est mieux décrite par le modèle pseudo deuxième ordre avec un temps de contact optimum de 60 minutes et 120 minutes, pour une concentration initiale C_i de 150 mg/l et un rapport adsorbant/solution de 1 g/l. Les capacités maximales de colorant éliminé par unité de masse de matériau sont 147,0.5 et 121,95 et 116.279, 111.111 mg/g, pour SBOH, (PAMA/SBOH) (30/70),(50/50), et (90/10) respectivement.

III.2.4-Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de colorant sont obtenues en faisant varier la quantité adsorbée (q_e) en fonction de concentration à l'équilibre (C_e) (la figure III-9).

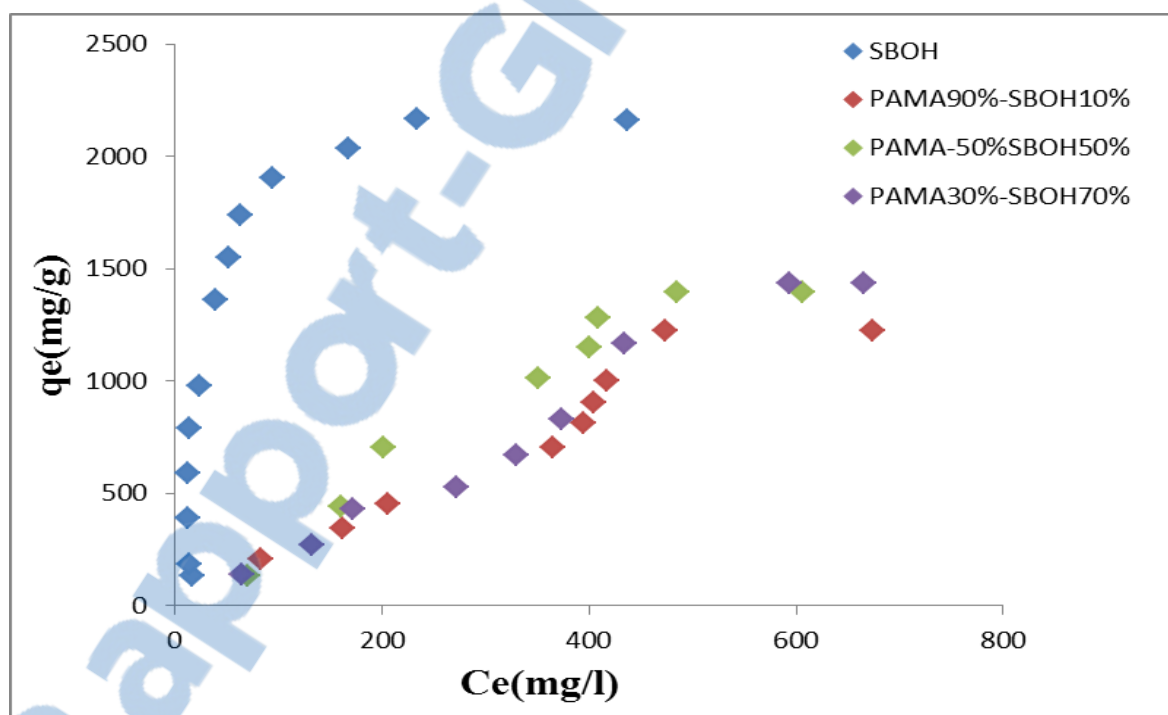


Figure III-9 : Isothermes de sorption de colorants par les matériaux.

D'après l'analyse de la figure (III-9) l'allure des courbes indique que la quantité adsorbée augmente en fonction de la concentration initiale suite à l'existence des sites vacants sur la surface des adsorbants, jusqu'à le palier d'équilibre qui montre l'occupation des sites par le

colorant avec une stabilité de quantité adsorbée qui attend des valeurs maximal de 2162.48, 1434.38 et 1395.56, 1000.78 mg/g pour SBOH, (PAMA/SBOH) (30/70), (50/50) et (90/10) respectivement. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. Nous observons également une différence de la quantité adsorbée de colorant par les matériaux composites d'une part et SBOH d'autre part, qui est représenté graphiquement par des pentes différentes. L'allure des courbes d'isotherme d'adsorption du type I. Lorsque la concentration de colorant à l'équilibre augmente, la quantité fixée augmente jusqu'à atteindre le seuil de saturation maximal.

III.2.4.1-Transformées linéaires de Freundlich et de Langmuir

Les figures (III-10) et (III-11) représentent respectivement les transformée linéaires de Langmuir et Freundlich

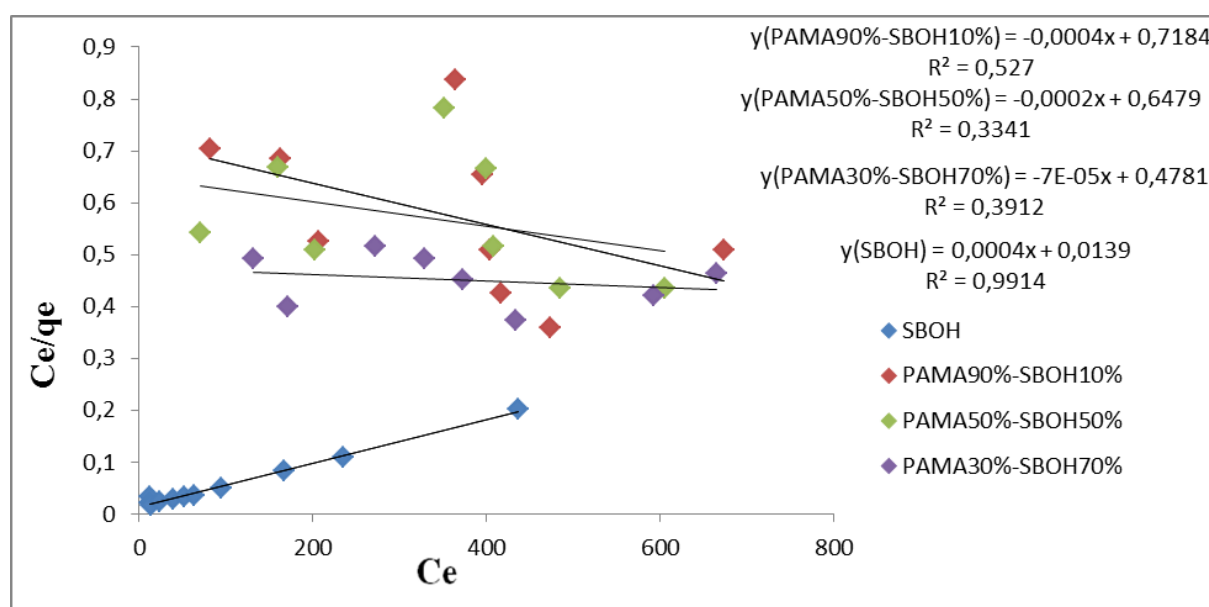


Figure III-10 : Transformées linéaires de l'isotherme de Langmuir.

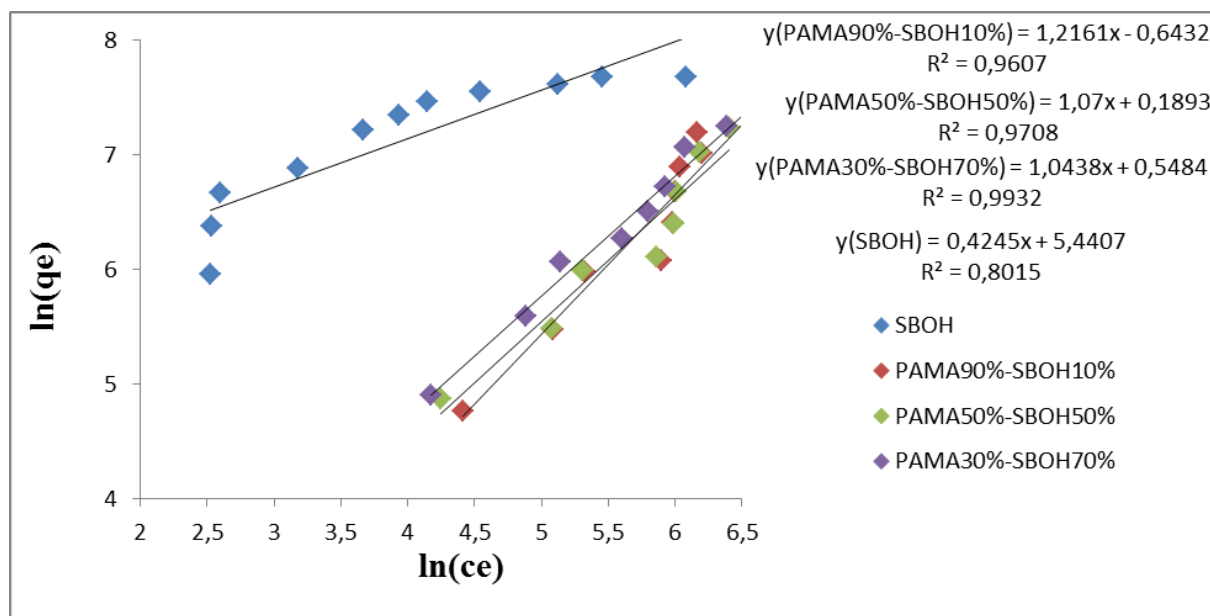


Figure III-11 : Transformées linéaires de l'isotherme de Freundlich.

Les résultats des paramètres des isothermes des Langmuir et Freundlich sont regroupés dans le tableau III-4

Tableau III-4 : Paramètres des isothermes de sorption selon les modèles de Freundlich et Langmuir :

Composites	Paramètres de Freundlich			Paramètres de Langmuir		
	N	K_F	R^2	$Q_e(\text{max})$ (mg/g)	b (L/mg)	R^2
SBOH	1.99322304	178.341455	0.8423	2500	0.02877698	0.9914
PAMA30%-SBOH70%	0.958	1.73	0.993	14285.7	0.0001	0.391
PAMA50%-SBOH50%	0.935	1.20	0.970	5000	0.0003	0.334
PAMA90%-SBOH10%	0.822	0.525	0.960	2500	0.0005	0.527

L'analyse du tableau (III-4) permet de constater qu'à partir des coefficients de détermination, les résultats expérimentaux obtenus par les composites, suivent plutôt le modèle de

Freundlich que celui de Langmuir. Contrairement par rapport SBOH. Ceci pourrait être expliqué par la nature homogène du matériau SBOH qui est composé principalement par la cellulose. En outre, la surface des adsorbants composites est de nature hétérogène qui est confirmée par le MEB, cette hétérogénéité favorise la formation des multicouches durant l'interaction du couple adsorbant/adsorbat.[33]

III.2.5-Etude de l'effet de la température

L'effet de la température sur le phénomène d'adsorption de bleu de méthylène par les matériaux composites est représenté par la figure (III-12)

Les paramètres thermodynamiques (ΔG^0 , ΔH^0 et ΔS^0) ont été calculés en utilisant l'équation suivante:

$$\ln K_d = -\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$

Où T est la température (°K), R est la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) et K_d est le coefficient de distribution (quantité de colorant éliminé par gramme de matériau divisé par sa concentration dans la phase liquide). Le tracé de Van'Hoff de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ donne des lignes droites à partir desquelles sont calculées les valeurs de ΔH^0 et ΔS^0 respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine (voir tableau III-5).

Les valeurs de ΔG^0 obtenues à chaque température indiquent ainsi la spontanéité et la faisabilité de l'adsorption et confirment l'affinité des composites pour le colorant cationique. Les valeurs négatives de ΔH^0 montrent que l'adsorption est exothermique et suggèrent que le processus est de nature physique impliquant de faibles forces d'attraction. En générale c'est les valeurs de ΔG^0 entre 0 et -20 kJ mol^{-1} , le processus est de nature physique, par contre la chimisorption atteinte à des valeurs de ΔG^0 entre -80 et -400 KJ mol^{-1} [34-37].

Ces résultats montrent que l'adsorption est d'ordre physique impliquant les forces d'attraction électrostatiques dont les intensités sont étroitement associées aux caractéristiques chimiques de sites d'adsorption à la surface des adsorbants. Nous avons remarqué pour le reste des expériences la diminution régulière de l'adsorption, en tant que les hausses de température, ce qui suggère la faisabilité du procédé d'adsorption à basse température. Les valeurs de ΔS^0

obtenues pour l'adsorption révèlent l'aspect aléatoire à l'interface solide / solution pendant le phénomène de l'adsorption.

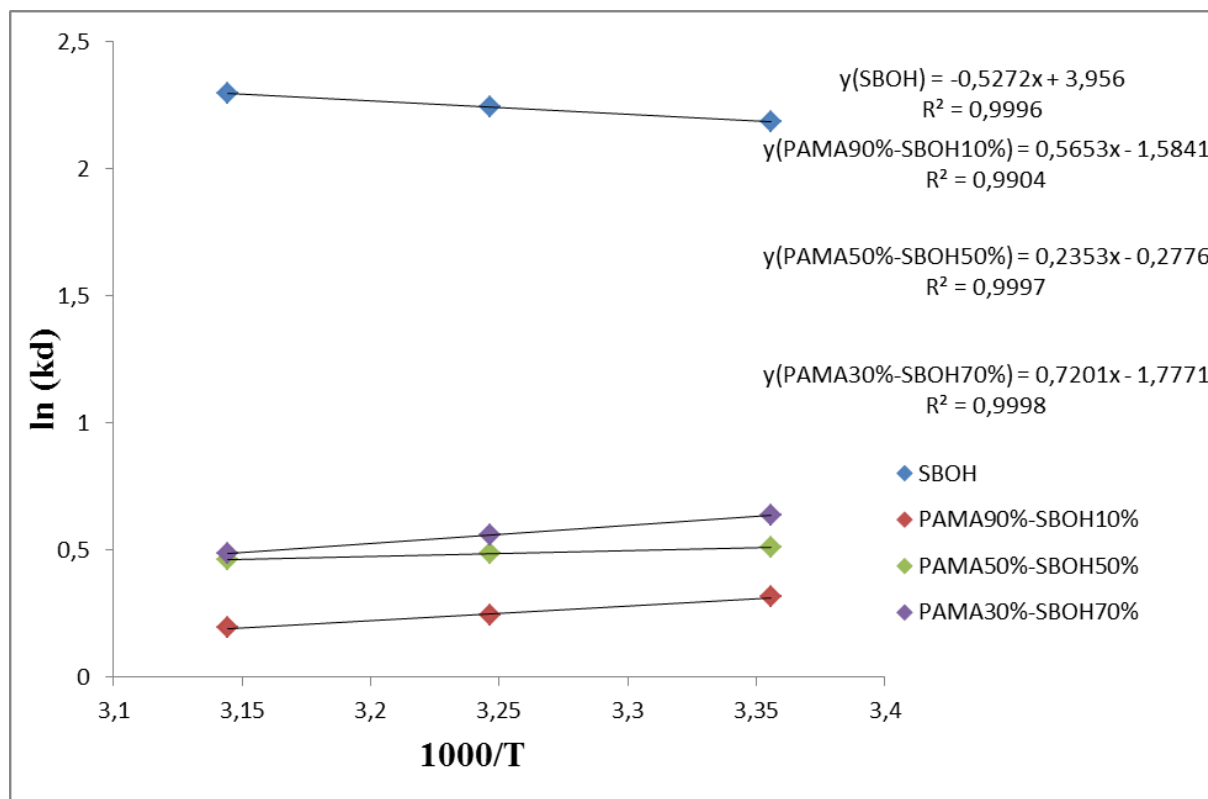


Figure III-12: Effets de la température sur la sorption de bleu de méthylène.

Tableau III-5: valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption de colorant.

Composites	ΔS^0 (J/mol.k)	ΔH^0 (KJ/mol)	q_e (mg/g)			ΔG^0 (KJ/mol)		
			298 K	308K	318K	298K	308K	318K
PAMA30%-SBOH70%	-14.76	-5.98	98.17	95.54	92.90	-1.58	-1.43	-1.28
PAMA50%-SBOH50%	-2.30	-1.95	93.78	92.90	92.02	-1.26	-1.24	-1.21
PAMA90%-SBOH10%	-13.16	-4.697	86.75	84.12	82.36	-0.778	-0.646	-0.512

● Remarque

L'étude thermodynamiques du SBOH est réalisé dans la première partie (partie A).

Conclusion

L'objectif de la partie B de la thèse est de développer un système adsorbant constitué de film de poly(acide méthacrylique) en tant que matrice renforcée par des fibres naturelles de cellulose issue de la sciure de bois. Les matériaux composites obtenus sont susceptibles d'être de bons agents adsorbants et d'être faciles à mettre en œuvre par rapport à l'adsorbant SBOH.

Par ailleurs, nous avons réalisé une étude comparative de l'élimination de colorant cationique le bleu de méthylène en solution aqueuse, par ces composites synthétisés en faisant varier le taux de l'acide méthacrylique de 30%, 50% et 90 % en masse par rapport au SBOH. Les résultats de cette partie indiquent que :

- La variation des taux de gonflement en fonction du temps sont proportionnelles aux taux du SBOH, incorporé dans chaque composite et l'absorption de l'eau avec le temps augmente proportionnellement jusqu'à un palier d'équilibre qui est atteint au bout d'une 60, 30 et 20 minutes pour les composites (PAMA/SBOH) (90/10), (30/70) et (50/50) respectivement, et pour le SBOH 30 minutes, avec un taux maximal en poids de 8.5g/g, 22g/g et 21g/g respectivement concernant les composites et un taux maximal de 22.5g/g pour le SBOH. Le système de gonflement est en bon accord avec le modèle cinétique de pseudo ordre 2. Ceci nous permet de conclure que nos composites sont de bons absorbants qui possèdent l'aspect des hydrogels.

- Le pH des solutions n'a que peu d'influence sur la capacité d'adsorption du colorant étudié par les matériaux, puisque le taux d'élimination minimum atteint 70% dans le domaine de pH de 2 à 12.

- L'étude cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par les matériaux obéit au modèle cinétique du pseudo second ordre avec des taux d'élimination maximales de 73%, 76% et 80% pour les composites PAMA/SBOH 90/10, 50/50 et 30/70 respectivement. et un temps de contact optimum d'élimination du colorant de 60 minutes avec le composite PAMA/SBOH 50/50 et 120 minutes avec les deux autres composites. Ceci nous permet de conclure que la quantité adsorbée est proportionnelle au pourcentage de SBOH dans le composite.

- Les isothermes d'adsorption de ce colorant sur les matériaux composites étudiés montrent que l'élimination de bleu de méthylène est en parfait accord avec le modèle de Freundlich que celui de Langmuir avec des valeurs de coefficients de détermination

supérieurs à 0.97, avec des quantité adsorbée qui atteignent des valeurs maximales de 2162.48, 1434.38 et 1395.56, 1000.78 mg/g pour SBOH, PAMA/SBOH (30/70), PAMA/SBOH (50/50) et PAMA/SBOH (90/10) respectivement. Ceci nous permet de conclure que ces matériaux peuvent être de bons candidats dans les processus de l'élimination des colorants à des fins environnementales.

- L'étude de l'effet de la température sur l'élimination de ce colorant montre que le phénomène d'élimination est exothermique ($\Delta H^0 < 0$). Par ailleurs. Les valeurs négatives de l'énergie de Gibbs ($\Delta G^0 < 0$), indiquent que le processus d'élimination de ce colorant industriel est spontané. Le phénomène observé est de nature physique. Cependant, la quantité adsorbée (q_e) diminue avec l'augmentation de la température.

Les résultats obtenus par la sorption et les données de taux de gonflement, et la caractérisation morphologique, thermique et spectrale des matériaux composites PAMA/SBOH montrent l'amélioration de l'aspect de l'adsorbant SBOH et les meilleurs résultats notamment la stabilité thermique et l'état morphologique et le gonflement sont obtenus par le composite (PAMA/SBOH) (50/50).

Références bibliographique

- [1]. Z Xia.; Ji Chengdong ; K. L .Andrew; G. Chan.Sergei; K. azarian ; A. Ruys ; F. Dehghani; Fabrication of chitosan/poly(e-caprolactone) composite hydrogels for tissue engineering applications; J Mater Sci: Mater Med (2011) 22:279–288
- [2].Bathias,C., "Matériaux composites". Dunod/ ed. L'Usine Nouvelle, ed. T.e. Ingénierie.(2005), Paris. 432 p.
- [3]. M.N Belgacem,. and A Gandini, Surface modification of cellulose fibers; a review; Proceedings of the Annual Meeting of the Adhesion Society, 27th (2004).: p. 483-486.
- [4]. Trejo-O'Reilly, J.-A. Cavaille, J.Y., Belgacem, N.M., and Gandini, A., "Surface energy and wettability of modified cellulosic fibers for use in composite materials". Journal of Adhesion,67 (1998). 1-4: p. 359-374.
- [5]. Berthelot, J.-M., "Matériaux composite : Comportement mécanique et analyse des Structures." Masson ed (1996).
- [6]. She H, Xiao X, Liu R. Preparation and characterization of polycaprolactone-chitosan composites for tissue engineering applications. J Mater Sci. 219 (2007) 8113–8119.
- [7]. SV Madihally, HWT Matthew; Porous chitosan scaffolds for tissue engineering. Biomaterials; 20(12) (1999) 1133–1142.
- [8]. Averousa L, Moro L, Dole P, Fringant C. Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolactone. Polymer. 41 (2000). 4157–4167.
- [9]. Zhu H, Ji J, Lin R, Gao C, Feng L, Shen J. Surface engineering of poly(D, L-lactic acid) by entrapment of chitosan-based derivatives for the promotion of chondrogenesis. J Biomed Mater Res.624.(2002) 532–539.
- [10]. HY Kweon, MK Yoo, IK Park; TH Kim, HC Lee, HS Lee, A novel degradable polycaprolactone networks for tissue engineering.Biomaterials. 24 (2003) 801–808.
- [11]. DM Garcia DF Cruz, Coutinho, JF Mano, JL Gomez Ribelles, M Salmeron Sanchez ; Physical interactions in macroporous scaffolds based on poly(e-caprolactone)/chitosan semi-interpenetrating polymer networks. Polymer.;509 (2009) 2058–2064.
- [12]. S.b Nurettin; B.S Sultan; Tannic acid decorated poly(methacrylic acid) micro and nanoparticles with controllable tannic acid release and antioxidant properties ; Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 508 (2016) 30–38

- [13]. C Larpent,. and T.F. Tadros, Preparation of microlatex dispersions using oil-inwater microemulsions. *Colloid and Polymer Science*,. 269(11) (1991). 1171- 1183.
- [14]. I Capek,, et al., Microemulsion Polymerization of Butyl Acrylate under Ultrasound Irradiation. *Polym. J.*, 38(3) (2006). 264-276.
- [15]. W Ming,, F.N. Jones, and S. Fu, Synthesis of nanosize poly(methyl methacrylate) microlatexes with high polymer content by a modified microemulsion polymerization. *Polymer Bulletin*,. 40(6) (1998). 749-756.
- [16]. I Katime,, et al., Synthesis and characterization of poly(n-hexyl methacrylate) in three-component microemulsions. *European Polymer Journal*,. 37(11) (2001). 2273-2279.
- [17]. C Norakankorn,, et al., Synthesis of poly(methyl methacrylate) nanoparticles initiated by azobisisobutyronitrile using a differential microemulsion Chapitre I Revue bibliographique 49 polymerization technique. *Journal of Applied Polymer Science*, 113(1) (2009). 375-382.
- [18]. I Capek, et al., Microemulsion Radical Polymerization of Alkyl Acrylates. *Polymer International*,. 43(1) (1997). 1-7.
- [19] Z.Zhang et al: Synthesis and properties of thermosensitive, crown ether incorporated poly (N-isopropylacrylamide) hydrogel, *polymer*, 43, (2002).4823-4827 .
- [20] L. Fan et al: Preparation and characterization of quaternary ammonium chitosan hydrogel with significant antibacterial activity, *International Journal of Biological Macromolecules*, 798 (2015) 30–836
- [21] I.Katime et al: Controlled release of aminophylline from poly (N-isopropylacrylamide-co-itaconic acid) hydrogels, *Polymer International*, 50 (2001) 869–874.
- [22] Xia Zhong et al. Fabrication of chitosan/poly(e-caprolactone) composite hydrogels for tissue engineering applications. *J Mater Sci: Mater Med*, 22 (2011) 279–288
- [23] H Francisco et al. Chitosan-graft-poly(acrylic acid)/rice husk ash based superabsorbent hydrogel-composite: preparation and characterization. *J Polym Res* 19:1 (2012) 3-10.
- [24] H. Schott. Kinetics of swelling of polymer and their gels, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 81, (1992) 467–470
- [25] Y.Yilmaz et O. Pekcan. In situ fluorescence experiments to study swelling and slow release kinetics of disc-shaped poly (methyl methacrylate) gels made at various crossliner densities, *Polymer* ,39, (1998) 5351–5357.
- [26]. F.A. Batzias, D.K. Sidiras, Dye adsorption by calcium chloride treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems, *J. Hazard. Mater.* 114 (2004) 167–174.

- [27]. W.X. Shi, X.J. Xu, G. Sun, Chemically modified sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater, *J. Appl. Polym. Sci.* 71 (1999) 1841–1850.
- [28]. B.H. Hameeda, M.I. El-Khaiary, Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste: Broad bean peels, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 639–648.
- [29]. R. Han, Y. Wang, P. Han, J. Shi, J. Yang, Y. Lu, Removal of methylene blue from aqueous solution by chaff in batch mode, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 550–557.
- [30]. Y. Bulut, H. Aydın, A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination* 194 (2006) 259–267.
- [31]. B. Belhafaoui, A. Aziz, E.H. Elandaloussi, M.S. Ouali, L.C. de Ménorval, Succinate-bonded cellulose: A regenerable and powerful sorbent for cadmium-removal from spiked high-hardness groundwater, *J. Hazard. Mater.* 169 (2009) 831–837.
- [32]. C. Raji, T.S. Anirudhan, Batch Cr(VI) removal by polyacrylamidegrafted sawdust: kinetics and thermodynamics, *Water Res.* 32 (1998) 3772–3780.
- [33]. A. Shukla, Y.-H. Zhang, P. Dubey, J.L. Margrave, S.S. Shukla, The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water, *J. Hazard. Mater.* 95 (2002) 137–152.
- [34] M Abdel Salam, M A Gabal, A. Y Obaid. Preparation and characterization of magnetic multi-walled carbon nanotubes/ferrite Nano composite and its application for the removal of aniline from aqueous solution, *Synth. Met.* 161,(2012)2651–2658.
- [35] F Renault, N Morin-Crini, F Gimbert, P M Badot, G Crini. 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.
- [36] 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.
- [37] M Bendjelloul, E H Elandaloussi, Louis-Charles de Ménorval, A Bentouam. Quaternized triethanolamine-sebacoyl moieties in highly branched polymer architecture as a host for the entrapment of acid dyes in aqueous solutions, *J of Water Reuse and Desalination* 7.1 (2016) 53–65.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Malgré le développement considérable des filières de gestion des pollutions et des déchets, leur traitement et leur élimination posent encore de nombreux problèmes. Notre travail de thèse constitue une contribution à la recherche d'une solution sur la problématique liée à la pollution des eaux. Les aspects environnementaux de notre projet sont essentiellement dus aux matières utilisés dans notre recherche, en l'occurrence, la sciure de bois issues d'agroressources (durable et renouvelables) et le poly (acide méthacrylique) qui est un polymère biodégradable et biocompatible. En effet, la valorisation des biomatériaux, nous a permis d'élaborer des matériaux composites écologiquement acceptables.

Notre travail de recherche comporte deux volets. Le premier volet concerne la valorisation d'un biomatériau (sciure de bois) par modification chimique afin d'obtenir des agents adsorbants efficaces et régénérables pour des applications dans le domaine de traitement des eaux polluées par des micropolluants organiques, en l'occurrence les colorants de l'industrie textile. Dans notre étude, nous avons choisi trois colorants anioniques notamment le rouge de méthyle, le jaune thiazole et le jaune brillant et deux colorants cationique notamment le vert de malachite et le bleu de méthylène. Dans le deuxième volet de notre recherche, nous avons choisi l'adsorbant le plus efficace (SBOH) afin d'améliorer ses performances physicochimique et son aspect. en l'utilisant comme renfort dans le but de préparer des matériaux composite à matrice de poly(acide méthacrylique

Les résultats obtenus sont résumés dans les points suivants.

- La modification chimique de la sciure de bois naturelle (SBOH)_n, par la soude, l'acide acétique, et le chlorure de sebacoyl, nous a permis d'obtenir les agents adsorbants suivants SBTB , le SBOH et le SB-Sebacoyl respectivement. Cependant les matériaux composites PAMA/SBOH ont été synthétisés par polymérisation radicalaire en faisant varier le taux de l'acide méthacrylique de 30%, 50% et 90 % en masse par rapport le SBOH.
- La variation des taux de gonflement en fonction du temps sont proportionnelles aux taux du SBOH, incorporé dans chaque composite et l'absorption de l'eau avec le temps augmente proportionnellement jusqu'à un palier d'équilibre qui est atteint au bout d'une 60, 30 et 20 minutes pour les composites (PAMA/SBOH) (90/10),(30/70) et (50/50) respectivement, et pour le SBOH 30 minutes, avec un taux maximal en poids de 8.5g/g , 22g/g et 21g/g

respectivement concernent les composites et un taux maximal de 22.5g/g pour le SBOH. Le système de gonflement est en bon accord avec le modèle cinétique de pseudo ordre 2. Ceci nous permet de conclure que nos composites sont de bons absorbants qui possèdent l'aspect des hydrogels.

● L'étude du phénomène de sorption des polluants organiques sur les matériaux élaborés, montrent que l'élimination du colorant le vert de malachite et le rouge de méthyle par le SB-sebacoyl suivent le modèle de Freundlich avec des quantités maximales adsorbées de l'ordre de 370mg/g pour le vert de malachite et de 70.44mg/g pour le rouge de méthyle. Cependant pour les colorants jaune brillant, jaune thiazole et le bleu de méthylène, est en parfait accord avec le modèle de Langmuir que celui de Freundlich avec des valeurs des coefficients de détermination supérieurs à 0.99 pour le modèle de Langmuir. Les quantités maximales éliminées des colorants «jaune brillant et jaune thiazoles» par le matériau SB-Sebacoyl sont de l'ordre de 140.845mg/g et 1408.4507mg/g respectivement. Les quantités maximales éliminées du bleu de méthylène par le matériau SBTB est de l'ordre de 1666.666mg/g et de l'ordre 2500mg/gr pour le matériau SBOH. Par contre les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les matériaux composites montrent que l'élimination de ce dernier est en parfait accord avec le modèle de Freundlich que celui de Langmuir avec des valeurs de coefficients de détermination supérieurs à 0.97. Les quantités adsorbées atteignent des valeurs maximales de 2162.48, 1434.38 et 1395.56, 1000.78 mg/g pour SBOH, PAMA/SBOH (30/70), PAMA/SBOH (50/50) et PAMA/SBOH (90/10) respectivement. Ceci nous permet de conclure que ces matériaux peuvent être de bons candidats dans les processus de l'élimination des colorants à des fins environnementales.

Par ailleurs; l'élimination du jaune thiazole par SB-Sebacoyl a donné les meilleurs résultats puisque la quantité maximale éliminée est 10 fois supérieure à celle du jaune brillant. Ce résultat est peut être dû à la différence dans les structures moléculaires des deux colorants. En effet le jaune brillant est une molécule conjuguée linéaire et plane, elle a une taille importante, ce qui défavorise son adsorption par le support adsorbant. En revanche, le jaune thiazole possède au centre de sa structure des atomes d'azote qui imposent à la molécule un défaut de planéité. En effet, la molécule de jaune thiazole est non linéaire de forme tétraédrique avec au centre un atome d'azote ce qui facilitera la pénétration de cette molécule à travers le support adsorbant. Cependant, l'adsorption du bleu de méthylène par le matériau SBOH est 1.5 fois supérieure à celle de SBTB avec une diminution remarquable du temps de contact

(30 min) par rapport à celui de SBTB (60 min). Ce phénomène est peut être expliqué par l'affinité de ce colorant à SBOH ce qui est confirmé par l'étude cinétique.

- La capacité d'adsorption des matériaux synthétisés n'a que peu été influencée par le pH du milieu. En effet dans un domaine de pH de 2 à 13, l'élimination des colorants rouge de méthyle, jaune brillant et le jaune thiazole par le SB-Sebacoyl atteint 82.95%, 39.5% et 67.63% respectivement. Cependant l'élimination du bleu de méthylène sur le même domaine de pH par le SBTB et le SBOH atteint un taux minimum de 90%, et pour les matériaux composites atteint 70%.et pour le vert de malachite la capacité est proportionnelle au pH du milieu.

- La cinétique du phénomène de sorption par les matériaux obtenus a été étudiée. Dans le cas de l'adsorbant SB-Sebacoyl, les taux d'élimination de colorant en solution aqueuse atteignent des valeurs maximales soit, 59.18% et 22.28% à un temps de contact optimum de 10 minutes et de 60 minutes pour le rouge de méthyle et le vert de malachite respectivement, et le taux d'élimination atteignent des valeurs maximales de 90.13% pour le jaune thiazole et 39.50% pour le jaune brillant pour un temps de contact optimum de 20 heures et 18 heures respectivement. Par ailleurs, en utilisant les matériaux SBTB et SBOH, l'élimination du bleu de méthylène atteint 99.04% en utilisant le SBTB pour un temps de contact de 60 minutes. Cependant, l'élimination du bleu de méthylène atteint 97.46% en utilisant le SBOH pour un temps de contact de 30 minutes.

L'étude cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par les matériaux composites a révélé que les taux d'éliminations maximales atteignent 73%, 76% et 80% pour les composites PAMA/SBOH (90/10), PAMA/SBOH (50/50) et PAMA/SBOH (30/70) respectivement. Pour un temps de contact optimum d'élimination du colorant de 60 minutes avec le composite PAMA/SBOH (50/50) et 120 minutes avec les deux autres composites. Ceci nous permet de conclure que la quantité adsorbée est proportionnelle au pourcentage de SBOH dans le composite.

Enfin, la cinétique d'élimination de tous les colorants par tous les adsorbants obéit au modèle pseudo second ordre avec des coefficients de détermination supérieurs à 0.99.

- L'étude de l'influence de la température sur l'élimination des colorants le vert de malachite, le rouge de méthyle, le jaune thiazole, et le jaune brillant par SB-Sebacoyl et le

bleu de méthylène par SBTB et SBOH montre que le phénomène est endothermique ($\Delta H^0 > 0$). D'autre part, cette étude montre que la quantité adsorbée (q_e) augmente avec l'augmentation de la température. Cependant, Les valeurs négatives de l'énergie de Gibbs ($\Delta G^0 < 0$), indiquent que le processus d'élimination de ces colorants est spontané. Ceci confirme que le phénomène d'adsorption observé est de nature physique. Ainsi, les résultats, de l'effet de la température sur l'élimination du bleu de méthylène par les matériaux composites synthétisés, montrent que le phénomène d'élimination est exothermique ($\Delta H^0 < 0$). Donc, le phénomène observé est de nature physique. Par ailleurs. Les valeurs négatives de l'énergie de Gibbs ($\Delta G^0 < 0$), indiquent que le processus d'élimination de ce colorant industriel est spontané. Cependant, la quantité adsorbée (q_e) diminue avec l'augmentation de la température.

- La régénération du matériau SB-Sebacoyl a été étudiée en soumettant ce dernier à trois cycles de sorption (adsorption/désorption) après la première utilisation. D'après les résultats obtenus, nous pouvons déduire que la régénération de l'agent adsorbant est possible sans aucune diminution de son efficacité avec récupération du colorant. En effet, après régénération les taux d'élimination sont très satisfaisants, ils sont de l'ordre de 45.2% , 28.95%, 85.83% et 65.11% pour le rouge de méthyle et le vert de malachite, le jaune thiazole et le jaune brillant respectivement.

- En conclusion, les matériaux obtenus, présentent plusieurs avantages tels que l'abondance de la matière première et le faible coût de la mise en œuvre des matériaux et leur régénération rapide avec des taux d'élimination stables, et la récupération des colorants. Les résultats obtenus par la sorption et les données de gonflement et la caractérisation morphologique, thermique et spectrale des matériaux composites PAMA/SBOH montrent l'amélioration de l'aspect de l'adsorbant SBOH et les meilleurs résultats notamment la stabilité thermique et l'état morphologique et le taux de gonflement sont obtenus par le composite (PAMA/SBOH) (50/50).

Résumé

Cette étude a été consacrée dans une première partie à la valorisation d'un biomatériau en l'occurrence la sciure de bois par le biais d'une simple fonctionnalisation chimique afin de l'appliquer à l'élimination des colorants anioniques et cationiques en milieu aqueux notamment le rouge de méthyle, le jaune thiazole, le jaune brillant, le vert de malachite et le bleu de méthylène. Lors de cette étude les paramètres régissant le phénomène d'adsorption tels que le pH, la température, le temps de contact ont été soigneusement analysés. Enfin la régénération des matériaux obtenus a été minutieusement examinée en soumettant ces derniers à plusieurs cycles d'adsorption-désorption et de ré-adsorption. La seconde partie de cette thèse concerne l'élaboration d'une série de matériaux composites à base de sciure de bois chimiquement modifiée et de poly (acide méthacrylique), en adoptant la méthode de la polymérisation radicalaire, et en utilisant l'azobisisobutyronitrile (AIBN) comme amorceur et le tétraéthylèneglycoldiméthacrylate (TEGDMA) comme agent réticulant. Les matériaux composites obtenus sont appliqués par la suite à l'élimination du bleu de méthylène en solution aqueuse après une étude sur les propriétés de gonflement. Les résultats obtenus montrent que les matériaux élaborés peuvent être utilisés avec efficacité pour éliminer les colorants et de plus il peut être totalement régénérés.

Mots clés :

Adsorption; Rouge de méthyle; Polymérisation; Modification chimique; Sciure de bois; Biomatériau; TEGDMA; Vert de malachite; Bleu de méthylène; Jaune thiazole.