

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

NOUVEAUX MATÉRIAUX POUR LE TRAITEMENT DES EAUX USÉES
À BASE DE FIBRES CELLULOSIQUES PHOSPHORYLÉES ET
DE MICROPARTICULES INORGANIQUES

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAITRISE EN CHIMIE EXTENSIONNÉE DE
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

PAR
SABRINE SAYADI

DÉCEMBRE 2020

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de modification et analyse de surface à l’Institut d’Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies (I2E3) à l’Université du Québec à Trois-Rivières.

Il a été mené sous la direction du Professeur François Brouillette et la codirection de la Professeure Latifa Bergaoui de l’Université de Carthage, Tunisie. Je tiens à leur exprimer ma profonde reconnaissance pour l’intérêt qu’ils ont apporté à mon travail et pour la confiance qu’ils m’ont accordée. Je leur témoigne toute ma gratitude pour la qualité de leur encadrement, leurs conseils judicieux, leur manière d’appréhender le travail de recherche, ainsi que pour leur aide et leur soutien scientifique qui m’ont permis de mener à bien ce travail.

L’aboutissement de cette maîtrise a été possible grâce au soutien financier apporté par Mitacs Globalink et la fondation de l’Université du Québec à Trois-Rivières. Au terme de cette étude, je tiens à leur exprimer mes plus profonds remerciements pour cette formidable opportunité.

J’aimerais remercier mes collègues de laboratoire, Oulame, Hamid, Habib et Quentin pour tous les bons moments partagés ensemble. Votre compagnie a rendu mes journées au laboratoire plus agréables. Merci au stagiaire Maxime qui a participé à ce projet. Une énorme merci aux autres collègues des autres laboratoires, Anneshma, Mariem, Mylène, David, je suis heureuse d’avoir pu travailler avec vous.

Je remercie Isabelle Boulan pour son aide et sa bonne humeur, Céline Leduc pour ses conseils en matière de sécurité et un énorme merci à Agnès Lejeune pour tout le temps qu'elle a passé à analyser mes échantillons, également tout le personnel de I2E3 (enseignants, chercheurs, techniciens, secrétaires) que j'ai côtoyé et qui ont facilité mon intégration au sein de l'institut.

Je remercie toutes les personnes rencontrées durant cette période au Canada... J'en oublie sûrement... Et pour finir merci aux chers lecteurs, que vous lisiez ce mémoire par devoir, plaisir ou pour la recherche.

DÉDICACE

Avec amour, tendresse et respect,
je dédie ce travail,

À mes chers parents, qui m'ont comblée avec
leur amour, leur tendresse et leur générosité.
Qui se sont dépensés sans compter pour moi.
Qui ont éclairé mon chemin et qui m'ont
encouragé et soutenue tout au long de mes
études pour me permettre d'atteindre
cette étape de ma vie.

A ma sœur Yasmine, à mon frère Yassine et
son épouse Aycha, qui m'ont aimée, qui ont
toujours cru en moi et m'ont réconforté pour
pouvoir réaliser mes ambitions.

A mes beaux-parents : Hsan et Wassila, je ne
pourrais jamais exprimer le respect que j'ai
pour vous. Vos prières, vos encouragements et
votre soutien m'ont toujours été d'un grand
secours. Puisse Dieu, le tout puissant vous
préserver du mal, vous combler de
santé et de bonheur.

A toute ma famille, proche soit-elle ou
lointaine.

A mes amis : Feryel, Hana, Hannen, Yomna,
Mariem, Ghada...

En leurs souhaitant le succès dans leur vie
aussi bien professionnelle que familiale.

À Houssem, l'amour de ma vie...

AVANT-PROPOS

Une nouvelle méthode de phosphorylation des fibres lignocellulosiques a permis l'obtention de fibres avec une charge ionique élevée les dotant d'un potentiel intéressant en échange cationique sans dégradation visible de la morphologie de celle-ci. Ces fibres modifiées peuvent ainsi fixer des cations métalliques présents dans les eaux usées. Leur efficacité d'élimination est similaire à celle des résines échangeuses de cations synthétiques. Cependant, ces fibres phosphorylées ont de très faibles affinités pour plusieurs autres métaux lourds qui se trouvent sous formes anioniques à savoir les chromates, les arséniates... Dans ce projet, nous étudions la faisabilité d'un nouvel adsorbant hybride à base de fibres lignocellulosiques phosphorylées et des microparticules inorganiques capable à la fois de capter les cations et les anions métalliques. Nous testons dans un premier temps un ensemble de méthodes pour l'incorporation des différentes particules inorganiques dans la matrice fibreuse. En deuxième temps nous évaluerons les capacités d'adsorption des différents adsorbants synthétisées.

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	v
LISTE DES FIGURES.....	ix
LISTE DES TABLEAUX.....	xi
LISTE DES ÉQUATIONS	xiii
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	xiv
RÉSUMÉ	xv
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	5
1.1 Les fibres lignocellulosiques phosphorylées	5
1.1.1 La cellulose	5
1.1.2 La pâte kraft : un modèle simplifié de la matière lignocellulosique....	7
1.1.3 La phosphorylation des fibres kraft	7
1.1.4 La capacité d'adsorption des fibres kraft phosphorylées.....	8
1.2 Les microparticules inorganiques.....	9
1.2.1 La classification des particules inorganiques.....	9
1.2.2 Les hydrotalcites	10
1.2.3 Les magnétites	11
1.2.4 Les zéolites	12
1.2.5 La modification des zéolites	14
1.3 L'adsorption.....	14
1.4 L'arséniate de cuivre chromaté (ACC) : Source de pollution aquatique.....	16
CHAPITRE II MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	18
2.1 Produits chimiques utilisés	18
2.2 Méthodologie de travail.....	19

2.3	Élaboration des adsorbants	21
2.3.1	Méthode de synthèse des microparticules par coprécipitation	21
2.3.2	Modification des zéolites	22
2.3.3	Phosphorylation des fibres kraft	23
2.3.4	Modification assistée par ultrasons et micro-ondes des fibres kraft phosphorylées	24
2.3.5	Modification <i>in situ</i> des fibres kraft phosphorylées.....	25
2.4	Caractérisation physicochimique des adsorbants	26
2.4.1	Microscopie électronique à balayage (MEB)	26
2.4.2	Analyses élémentaires.....	27
2.4.3	Spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier (FTIR)	29
2.4.4	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)	30
2.5	Tests d'adsorption.....	30
2.5.1	Méthode de détermination de la concentration résiduelle de Cr (VI)..	30
2.5.2	Mise en œuvre de l'adsorption.....	31
	CHAPITRE III RÉSULTATS ET DISCUSSION	32
3.1	Phosphorylation des fibres.....	32
3.1.1	Hypothèses sur la structure des fibres kraft phosphorylées	32
3.1.2	Caractérisation par spectroscopie FTIR.....	33
3.1.3	Taux de phosphorylation et la charge de surface des fibres	35
3.2	Fibres kraft phosphorylées modifiées avec les hydrotalcites	36
3.2.1	Hypothèses sur les structures possibles	36
3.2.2	Caractérisation par spectroscopie FTIR.....	37
3.2.3	Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB).....	41
3.2.4	Analyse élémentaire par EDX	42
3.3	Fibres phosphorylées modifiées avec la magnétite	43
3.3.1	Hypothèses sur les structures possibles	43
3.3.2	Caractérisation par spectroscopie FTIR.....	44
3.3.3	Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB).....	47
3.3.4	Analyse élémentaire par EDX	48

3.4	Zéolites modifiées.....	50
3.4.1	Caractérisation par spectroscopie FTIR.....	50
3.4.2	Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	55
3.4.3	Analyse élémentaire par EDX	56
3.5	Fibres phosphorylées modifiées avec les zéolites modifiées.....	58
3.5.1	Caractérisation par spectroscopie FTIR.....	58
3.5.2	Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB).....	61
3.5.3	Analyse élémentaire par EDX	61
3.6	Essais d'adsorption	63
3.6.1	Résultats d'adsorption des fibres kraft phosphorylées	63
3.6.2	Résultats d'adsorption des microparticules pures à différents pH.....	65
	CONCLUSION	70
	ANNEXE A PHOTOS DES DIFFÉRENTS MATÉRIAUX SYNTHÉTISÉS	74
	ANNEXE B CARTHOGRAPHIE X.....	75
	ANNEXE C MÉCANISMES D'ADSORPTION DES CHROMATES PAR LES DIFFÉRENTS ADSORBANTS	81
	RÉFÉRENCES.....	83

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
1.1 La structure d'une paroi cellulaire de type bois [13].....	5
1.2 La structure de la cellulose et sa réactivité	6
1.3 Classification des matériaux poreux selon la taille de leurs pores avec des exemples pour chaque famille	10
1.4 Structure d'un hydroxyde double lamellaire [19]	11
1.5 Représentation schématique de la structure de (A) la magnétite Fe_3O_4 et (B) la répartition des groupements hydroxydes à sa surface	12
1.6 Une représentation schématique de la structure de la zéolite de type A [31]..	13
1.7 L'évaluation de bois traité à l'ACC au cours du temps au Canada [41]	17
3.1 Structure de l'unité anhydroglucose après phosphorylation en utilisant l'ester de phosphate et l'urée	33
3.2 Spectres FTIR des fibres kraft (A), des fibres kraft phosphorylées : sous la forme hybride FKP-H YB (B) et sous la forme sodium FKP-Na (C)	33
3.3 Structures possibles des matériaux hybrides : polymère – matériaux lamellaires [16]	36
3.4 Spectres FTIR de la poudre des hydrotalcites HT, des fibres phosphorylées modifiées avec les hydrotalcites par synthèse <i>in situ</i> FKP/HT on (A) et par synthèse assistée par micro-ondes et ultrason FKP/HT in (B)	38
3.5 Images MEB des hydrotalcites (A), fibre kraft phosphorylée modifiées par les hydrotalcites par synthèse <i>in situ</i> (B) et par synthèse assistée par micro-ondes et ultrason (C).....	41

3.6	Les spectres FTIR de magnétite, des fibres phosphorylées modifiées avec la magnétite par synthèse <i>in situ</i> FKP/M on (A) et par synthèse assistée par ultrason et micro-ondes FKP/M in (B)	45
3.7	Images MEB de la magnétite (A), des fibres phosphorylées modifiées avec la magnétite par synthèse <i>in situ</i> (B) et par synthèse assistée par ultrasons et micro-ondes (C).....	48
3.8	Les spectres FTIR des zéolites-hydrotalcites (ZHT), les zéolites magnétiques (ZM) (A) et les zéolites-silane (ZS) (B).....	52
3.9	Les différents sites acides de Lewis dans les zéolites : aluminium tri-coordonné dans la charpente (a), oxydes d'aluminium en position extra-réseau (b), cations compensateurs de charge (c)	54
3.10	Photos de la magnétite (A) et des zéolites magnétiques (B)	54
3.11	Structure du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES)	55
3.12	Images MEB des zéolites non modifiées (A), zéolites-hydrotalcites [(B), (C)], zéolites magnétiques (D) et zéolites-silane (E).....	56
3.13	Spectres FTIR des fibres phosphorylées modifiées avec les zéolites-hydrotalcites (ZHT) (A), les zéolites magnétiques (ZM) (B) et les zéolites-silane (ZS) (C)	59
3.14	Images du microscope électronique des fibres phosphorylées modifiées avec des zéolites-hydrotalcites (A), des fibres phosphorylées modifiées avec des zéolites magnétiques (B) et des fibres phosphorylées modifiées avec des zéolites-silane (C)	61
3.15	Distribution des espèces en fonction du pH des chromates (A) [69] et des fibres kraft phosphorylées (B) [70]	65

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
1.1 Capacité d'adsorption des FKP sous forme hybride sur une eau minière chargée en métaux	9
1.2 Étapes du processus d'adsorption solide / liquide	15
2.1 Caractéristiques des zéolites du type A utilisées dans ce travail	19
2.2 Matériaux synthétisés et leurs abréviations	20
3.1 Bandes caractéristiques des groupements fonctionnels dans la chaîne cellulosique dans les spectres FTIR des fibres kraft phosphorylées.....	34
3.2 Comparaison entre les nombres d'ondes des bandes caractéristiques de la fonctionnalité du phosphore dans les spectres FTIR des fibres kraft phosphorylées sous forme hybride et sodium.....	35
3.3 Bandes caractéristiques de la fonctionnalité du phosphore dans les spectres FTIR des fibres phosphorylées modifiées avec les hydrotalcites.....	40
3.4 Analyse EDX des hydrotalcites et des fibres phosphorylées modifiées avec les hydrotalcites	42
3.5 Bandes caractéristiques de la fonctionnalité du phosphore dans les spectres FTIR des fibres phosphorylées modifiées avec la magnétite Fe_3O_4	46
3.6 Analyse élémentaire EDX de la magnétite et des fibres phosphorylées modifiées avec la magnétite.....	49
3.7 Bandes caractéristiques des zéolites A (Z), des zéolites-hydrotalcites (ZHT), des zéolites magnétiques (ZM) et des zéolites-silane (ZS)	51

3.8 Analyse élémentaire EDX des zéolites non modifiées (Z), des zéolites-hydrotalcites (ZHT), des zéolites magnétiques (ZM) et des zéolites-silane (ZS)	57
3.9 Nombres d'ondes des liaisons caractéristiques de la fonctionnalité du phosphore dans les spectres IR-TF des fibres phosphorylées modifiées avec les zéolites modifiées.....	58
3.10 Analyse élémentaire EDX des fibres phosphorylées modifiées avec des zéolites modifiées	62
3.11 Adsorption des chromates par les fibres kraft et les fibres kraft phosphorylées à pH 2 et pH 5,5.....	64
3.12 Adsorption des chromates à pH =2 et à pH= 5,5 par les hydrotalcites (HT), les magnétites (M), les zéolites non modifiées (Z), les zéolites-hydrotalcites (ZHT), les zéolites magnétiques (ZM) et les zéolites-silane (ZS).....	66
3.13 Adsorption des chromates par les fibres phosphorylées modifiées avec les zéolites-hydrotalcites (FKP/ZHT) à pH 5,5, les zéolites magnétiques (PKP/ZM) à pH 2, les zéolites-silane (FKP/ZS) à pH 2 et les fibres phosphorylées (FKP) à pH 5,5 et pH 2.....	69

LISTE DES ÉQUATIONS

Équation	Page
1.1 $\text{FK} \xrightarrow{\text{EP+Urée}} \text{FKP-HYB} \xrightleftharpoons[\text{NH}_4\text{ OH}]{\text{HCl}} \text{FKP-H} \xrightleftharpoons[\text{HCl}]{\text{NaOH}} \text{FKP-Na} \dots$	8
2.1 $A = \varepsilon b c_p \dots$	28
2.2 $m_p = \frac{c_p V_c M_p}{M_{H_2PO_4^-}} \dots$	28
2.3 $P\% = \frac{m_p}{m_f} \times 100 \dots$	29
2.4 $R(\%) = \frac{c_i - c_e}{c_i} \times 100 \dots$	31

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ACC	Arséniate de cuivre chromaté
APTES	3-aminopropyltriéthoxysilane
EP	Ester de phosphate
FK	Fibre kraft
FKP	Fibre kraft phosphorylée
FKP-H	Fibre kraft phosphorylée sous la forme acide
FKP-HYB	Fibre kraft phosphorylée sous la forme hybride
FKP-Na	Fibre kraft phosphorylée sous la forme sodium
HDL	Hydroxydes doubles lamellaires
HT	Hydrotalcite $Mg-Al-CO_3$
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LTA	Linde type A
M	Magnétite Fe_3O_4
SAPO	Silico alumino phosphate
ZHT	Zéolite modifiée avec les hydrotalcites
ZM	Zéolite magnétique
ZS	Zéolite modifiée avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane

RÉSUMÉ

La pollution de l'eau par les métaux lourds est un problème majeur de l'environnement. De nos jours, trouver des solutions pour résoudre ce problème est devenu une nécessité. Le processus d'adsorption est une des méthodes les plus efficaces pour purifier les eaux contaminées. Ces dernières années, une classe particulière d'adsorbants hybrides organiques-inorganiques est intensivement étudiée. Il s'agit de matériaux qui combinent les propriétés des matériaux inorganiques et organiques qui les constituent. Dans cette étude, de nouveaux adsorbants hybrides à base de fibres lignocellulosiques phosphorylées et de microparticules inorganiques sont élaborés. Ces adsorbants possèdent la capacité d'éliminer à la fois les cations et les anions métalliques des eaux usées, ce qui est impossible avec les fibres lignocellulosiques, qu'elles soient phosphorylées ou non. Par conséquent, l'ajout de trois types de microparticules est proposé pour améliorer leur capacité d'adsorption et pour augmenter leur affinité envers les cations : l'hydrotalcite Mg_2AlCl , la magnétite Fe_3O_4 et la zéolite de type A. Pour ces dernières une modification de leur surface, par l'hydrotalcite Mg_2AlCO_3 , la magnétite Fe_3O_4 ou un aminosilane, est effectuée. L'incorporation des différentes particules dans le polymère est réalisée selon deux méthodes de synthèse en conditions de chimie verte : la première méthode est une synthèse *in situ* et la deuxième est une nouvelle méthode assistée par rayonnements ultrasonores et micro-ondes. Les matériaux synthétisés sont caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, microscopie électronique à balayage et analyse élémentaire EDX. La séquestration des métaux lourds, sous forme anioniques (CrO_4^{2-}) a été examinée. La caractérisation structurale a montré que les matériaux hybrides ont été synthétisés avec succès par les deux méthodes. L'ajout de ces particules minérales aux fibres phosphorylées a amélioré les capacités d'adsorption des anions métalliques d'une manière significative. Ces fibres modifiées ont alors un potentiel intéressant pour un usage en tant qu'adsorbant bifonctionnel pour capter des métaux lourds présents dans les eaux, indépendamment de leur état d'oxydation.

Mots clés : Adsorption, Fibre lignocellulosique phosphorylée, Hydrotalcite, Magnétite, Zéolite, Aminosilane, Chrome hexavalent, Micro-ondes, Ultrason, Eau usée.

INTRODUCTION

L'évolution qu'a connue l'industrie chimique a provoqué un rejet massif de résidus toxiques dans l'environnement aquatique. Parmi ces rejets toxiques, les effluents contenant des métaux lourds présentent un danger imminent [1]. De nos jours, la pollution des eaux par ces métaux crée une menace importante pour la santé humaine en raison de sa mobilité et sa toxicité. Il est donc important de développer des technologies permettant l'élimination de ces polluants.

Le processus d'adsorption étant très simple, économique, efficace et polyvalent, il est devenu la méthode privilégiée pour éliminer les contaminants toxiques des eaux usées. En effet, il est une technique importante en raison de ses caractéristiques intéressantes, telles que la facilité d'utilisation, la faisabilité économique, la grande disponibilité des matériaux adsorbants et la simplicité de conception [2]. Considérant les enjeux économiques et écologiques de notre époque, l'attention est portée sur différents adsorbants naturels, abondants et ayant un coût relativement faible, tels que le chitosane, les zéolites, l'argile ou certains déchets provenant d'activités industrielles comme les cendres volantes, le charbon et les oxydes [3]. En effet, il a été démontré que ces matériaux peuvent être utilisés comme adsorbants pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées. La capacité d'adsorption de ces matériaux peut également être grandement améliorée en leur faisant subir un traitement chimique pour modifier les sites fonctionnels d'adsorption [4]. C'est dans ce contexte que l'idée de l'utilisation des fibres lignocellulosiques comme bioadsorbant à faible coût pour la séquestration des métaux lourds a vu le jour [5].

Récemment, des recherches menées ont fait part de la découverte d'une nouvelle méthode de phosphorylation de fibres employant de l'urée et des esters de phosphate. Cette nouvelle méthode permet de greffer un grand nombre de groupements phosphate sur les fibres lignocellulosiques augmentant ainsi leur charge anionique sans pour autant les modifier de manière conséquente d'un point de vue morphologique. Ces fibres ont un potentiel intéressant pour un usage en tant qu'échangeur d'ions pour capter des cations métalliques présents dans les eaux usées tels que le nickel, le cuivre, le cadmium et le plomb [6].

Ces fibres phosphorylées ont de très faibles affinités pour plusieurs autres métaux qui se trouvent sous formes anioniques à savoir les chromates, les arsénates... Par conséquent, dans ce travail, nous proposons d'améliorer les performances d'adsorption des fibres phosphorylées vis-à-vis ces contaminants anioniques, pour avoir à la fin un matériau capable d'éliminer à la fois les métaux sous forme anionique et cationique.

Pour ce faire, nous avons pensé à y intégrer des microparticules inorganiques préformées ou générées *in situ*, pour former un matériau hybride organique-inorganique bifonctionnel. Ces charges minérales doivent avoir une importante capacité d'adsorption et doivent pouvoir s'intégrer facilement dans les fibres. Pour répondre à ces exigences, ces charges minérales doivent appartenir à la classe des solides poreux, avec des faibles tailles de particules. Il existe une très grande variété de familles appartenant à cette classe de solides poreux, trois ont été choisies au cours de cette étude : un hydroxyde double lamellaire, un oxyde de fer et une zéolite.

Les hydrotalcites, des hydroxydes doubles lamellaires (*Layered double hydroxides*, LDH), sont actuellement largement étudiés pour l'élimination de polluants, en raison

de leur capacité d'échange anionique élevée [7]. Ils sont en outre d'excellents additifs pour plusieurs types de polymères organiques comme la cellulose [8].

Récemment, des matériaux à base d'oxydes métalliques et spécifiquement les oxydes de fer ont attiré l'attention comme des nouveaux adsorbants potentiels pour le traitement des eaux usées. La magnétite (Fe_3O_4) est l'un des plus importants composés de cette famille avec une grande surface spécifique, des propriétés structurales et magnétiques intéressantes [9].

Une autre classe de matériau avec un grand intérêt est celle des zéolites. Elles appartiennent au groupe des tectosilicates, des silicates dont l'agencement des tétraèdres est constitué d'une charpente à trois dimensions. La présence de systèmes de canaux et de cavités de dimensions moléculaires et de cations de compensation des charges négatives de la charpente, confère aux zéolites des propriétés remarquables conduisant à de nombreuses applications, notamment dans les domaines de l'adsorption [10]. Bien qu'il soit démontré que les zéolites peuvent facilement être retenues dans les fibres cellulaires [11], la charge anionique élevée des fibres phosphorylées peut être préjudiciable à leur rétention. Une façon de résoudre ce problème consiste à modifier les propriétés de surface des zéolites. Nous avons pensé qu'il serait intéressant de modifier les zéolites avec les hydrotalcites et les magnétites pour aboutir à une nouvelle classe d'adsorbants. Les zéolites peuvent aussi être modifiées par des tensioactifs, de ce fait une troisième modification avec les aminosilanes est proposée dans ce travail.

Enfin, l'objectif de ce travail est d'étudier la faisabilité de modifier les fibres phosphorylées avec les hydrotalcites (Mg_2AlCl), la magnétite (Fe_3O_4) et des zéolites du type A modifiées par l'hydrotalcites, par la magnétique ou par des aminosilanes.

A notre connaissance, des matériaux à base des fibres kraft phosphorylées et de ces microparticules inorganiques n'ont jamais encore été développés.

Deux méthodes d'élaboration ont été explorées. La première correspond à la synthèse des microparticules inorganiques *in situ* en présence des fibres de cellulose phosphorylées. La seconde est une nouvelle méthode développée au cours de ce travail. Il s'agit d'une synthèse de la charge assistée par ultrason et micro-ondes. En fait, au cours de ces dernières années, l'utilisation des micro-ondes a largement fait ses preuves dans l'élaboration des matériaux. Cette méthode est simple, rapide, peu coûteuse et elle est adaptée à la production à grande échelle de matériau à base de cellulose. Elle permet d'obtenir des échantillons très purs, hautement cristallins avec une distribution de taille étroite. Il s'agit de radiations électromagnétiques non ionisantes, en interaction avec le matériau faisant vibrer les molécules. La friction entre ces molécules produit de la chaleur. Enfin, la chaleur se diffuse uniformément. Par ailleurs, l'application des ultrasons aux nanomatériaux a de multiples effets. Le plus évident est la dispersion des matériaux dans les liquides pour casser les agglomérats de particules sous l'effet mécanique d'ondes ultrasonores.

Les adsorbants synthétisés ont été caractérisés et leurs propriétés absorptives vis-à-vis du chrome hexavalent Cr (IV) ont été testées.

Ce travail se présente en trois sections principales : La première (Chapitre II) est consacrée à la revue de la littérature. Elle évoque, des généralités sur les fibres phosphorylées, les microparticules inorganiques utilisées et le processus d'adsorption. La seconde (Chapitre III) aborde les méthodes de préparation et de caractérisation des différents adsorbants ainsi que la mise en œuvre de l'adsorption. La troisième (Chapitre IV) présente les résultats ainsi que leurs interprétations. Finalement, ce rapport se conclut par une discussion générale et présentation de perspectives.

CHAPITRE I

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre est consacré à la présentation de quelques éléments bibliographiques sur les fibres kraft phosphorylées et les différentes microparticules utilisées dans ce travail à savoir les hydrotalcites, la magnétite et les zéolites.

1.1 Les fibres lignocellulosiques phosphorylées

1.1.1 La cellulose

Parmi toutes les sources de matière lignocellulosique dont on dispose, le bois est le plus utilisé à l'échelle mondiale [12]. Il s'agit d'un composite naturel constitué par un tissu végétal formant la plus grande partie du tronc des plantes ligneuses. La Figure 1.1 illustre la structure hiérarchisée d'un tronc d'arbre avec la localisation des différents constituants.

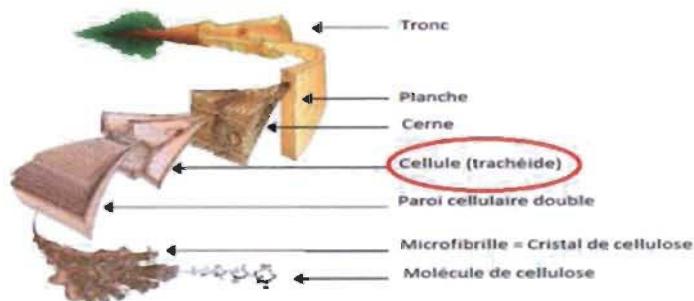


Figure 1.1 La structure d'une paroi cellulaire de type bois [13].

La cellulose est un homopolymère linéaire formé d'unités d'anhydroglucose (monomère de formule $C_6H_{10}O_5$) reliées par des liaisons β -(1→4).

La brique élémentaire de la cellulose, composée de l'assemblage de deux unités de glucose, est appelée cellobiose. Les chaînes de cellulose présentent la particularité d'avoir deux extrémités chimiquement différentes : le C₁ qui se trouve à l'une des extrémités est un groupe aldéhyde et a des propriétés réductrices tandis que celui en C₄ qui se trouve à l'autre extrémité de la chaîne est un groupement hydroxyle alcool et donc non-réducteur comme il est illustré par la Figure 1.2.

La multitude de groupements hydroxyles dans la structure de la cellulose lui confère une un fort potentiel réactif. En effet, il est possible d'effectuer sur la cellulose toutes les modifications applicables aux alcools primaires (C₆) et secondaires (C₂, C₃), aux liaisons acétals (C₂, C₃), aux liaisons éthers (liaisons β -(1-4)) et, à un moindre niveau, aux fonctions aldéhydes [14].

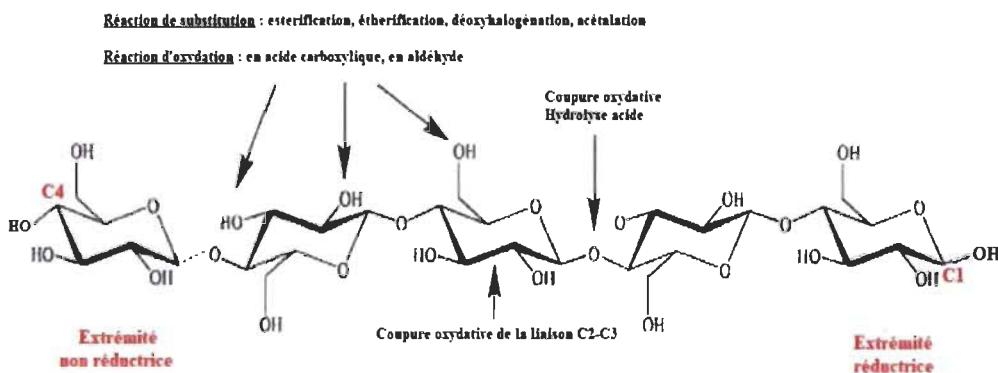


Figure 1.2 La structure de la cellulose et sa réactivité.

En outre, la cellulose possède une structure semi-cristalline, c'est-à-dire qu'elle présente à la fois des zones cristallines, qui lui confèrent son importante résistance mécanique, et des zones amorphes qui vont conduire au gonflement de la cellulose en présence de solvant [15]. Tous ces moyens de modifier la cellulose vont permettre

d'obtenir un polymère avec des propriétés différentes et donc des applications variées dont l'échange d'ions et l'adsorption.

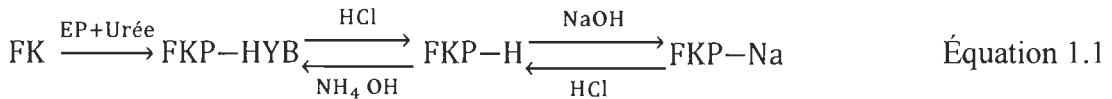
1.1.2 La pâte kraft : un modèle simplifié de la matière lignocellulosique

La mise en pâte kraft est un procédé chimique très répandu pour obtenir de la pâte à papier. Le but est de retirer du bois un maximum de lignine et de matières extractibles (tels que les terpènes, certains acides ...), tout en conservant le mieux possible leurs propriétés mécaniques, optiques et morphologiques. La dissociation de ces produits se fait par une cuisson chimique en milieu basique avec une grande quantité de soude et de soufre. Par la suite, les fibres subissent plusieurs étapes de blanchiment. Le procédé kraft est le plus utilisé pour la fabrication de pâte à papier en raison des meilleures propriétés de résistance, de son efficacité sur tous les types de bois, ainsi qu'en raison de la récupération efficace des produits chimiques.

1.1.3 La phosphorylation des fibres kraft

Il est bien connu que les dérivés de cellulose contenant du phosphore ont plusieurs propriétés intéressantes (ignifugation, résistance à la teinture dans les tissus, forte capacité d'échange d'ions et d'adsorption). Des recherches récemment menées ont fait part de la découverte d'une nouvelle méthode de phosphorylation des fibres kraft (FK), en utilisant de l'urée et des esters de phosphate (EP). Cette méthode permet de greffer un grand nombre de groupements phosphate sur les fibres kraft augmentant ainsi leur charge anionique sans pour autant modifier leur morphologie [16]. Après la phosphorylation, la fibre s'obtient sous une forme appelée (hybride) (FKP-HYB) où les contre-ions du phosphate sont des ions ammonium (NH_4^+) et des protons (H^+) répartis de manière équivalente. À la suite de différents lavages et neutralisations, deux autres formes peuvent être obtenues, toutes interchangeables (Équation 1.1) : la forme acide

(FKP-H), ne renfermant que des protons, et la forme sodium (FKP-Na) où les contre-ions sont des Na^+ [17] :



Il a été démontré que la fibre sous la forme sodium est la forme la plus active. Ceci est dû au gonflement plus important de la fibre, donnant un accès plus simple aux groupements phosphate. De ce fait, la forme sodium des fibres phosphorylées est la forme qui a été utilisée dans ce travail.

1.1.4 La capacité d'adsorption des fibres kraft phosphorylées

Des travaux antérieurs [6] ont étudié la capacité d'adsorption des métaux lourds par des fibres kraft phosphorylées. Les résultats ont montré une cinétique d'adsorption très rapide, qui n'est pas mesurable. En outre, la capacité d'adsorption des cations métalliques est très importante, elle est similaire à celle des résines échangeuses d'ions cationiques. Le Tableau 1.1 présente les capacités d'adsorption par les fibres kraft phosphorylées d'un échantillon d'effluent liquide prélevé en sortie de mine. Celui-ci contient plusieurs types de métaux lourds à un pH initial acide de 2,7. Après adsorption, la quasi-totalité des métaux ont été éliminés, mis à part le chrome. En effet, le chrome a plusieurs degrés d'oxydation, dont le degré VI qui a un pH aussi acide se retrouve sous forme anionique qui est alors impossible à adsorber du fait que la fibre possède des sites anioniques et qu'elle ne peut donc pas adsorber des anions. Ce qui justifie le besoin d'une deuxième modification de ces fibres pour avoir, à la fin, des adsorbants capables d'éliminer des métaux lourds présents dans les eaux, indépendamment de leur état d'oxydation.

Tableau 1.1

Capacité d'adsorption des FKP sous forme hybride sur une eau minière chargée en métaux

Métal	Cu (II)	Fe (II)	Mn (II)	Co (II)	Ni (II)	Cr (VI)
Concentration initiale (ppm)	22	830	10,5	3,6	226	77
Concentration finale (ppm)	< 0,5	13	< 0,5	< 0,5	16	45
Adsorption (%)	100	98,43	100	100	92,92	41

1.2 Les microparticules inorganiques

1.2.1 La classification des particules inorganiques

Parmi les solides poreux, ceux d'origine minérale sont d'un grand intérêt dans l'industrie. Leurs propriétés et leurs domaines d'application sont étroitement liés à la taille de leurs pores. D'après la classification de l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), il existe trois types de porosité présentés dans la Figure 1.3. Les particules microporeuses (diamètre de pore < 2 nm) peuvent acquérir une porosité très développée et, par conséquent, une très grande surface spécifique [18].

En outre, les petites tailles des microparticules inorganiques leur permettent d'être incorporées dans des matrices polymères. Par conséquent, les microparticules inorganiques constituent des candidats de choix pour renforcer les fibres lignocellulosiques phosphorylées afin d'améliorer leur capacité d'adsorption. Au cours

de ce travail, notre choix s'est porté sur l'hydrotalcite $Mg-Al CO_3$, la magnétite Fe_3O_4 et la zéolite LTA-Na (modifiée).

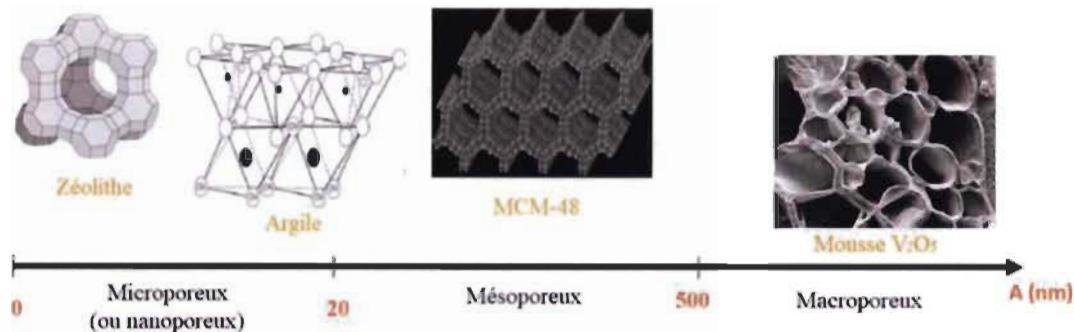


Figure 1.3 Classification des matériaux poreux selon la taille de leurs pores avec des exemples pour chaque famille.

1.2.2 Les hydrotalcites

Les hydrotalcites, ou encore les hydroxydes doubles lamellaires (HDL), sont des matériaux inorganiques bidimensionnels. Leur structure cristalline se compose d'empilement de feuillets de type brucitique chargés positivement, contenant des cations divalents M^{II} et trivalents M^{III} . L'électroneutralité du matériau est assurée par la présence d'anions interlamellaires (A) solvatés par des molécules d'eau. La formule générale s'écrit donc : $[M_{1-x}^{II} M_x^{III} (OH)_2]^{x+} [A_{x/m}^{m-} nH_2O]^{x-}$. Elle est souvent remplacée

par la notation abrégée $M_r^{II} M^{III} A$ avec $r = \frac{M^{II}}{M^{II} + M^{III}}$. La structure de l'hydrotalcite est

présentée à la Figure 1.4.

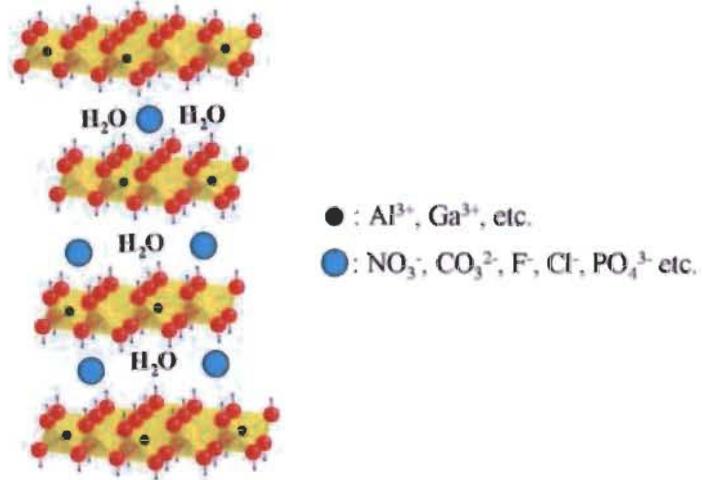


Figure 1.4 Structure d'un hydroxyde double lamellaire [19].

En raison de leur surface spécifique élevée et de la flexibilité de l'espace interfeuillet, les hydrotalcites ont la capacité de piéger les contaminants par adsorption de surface ou par échange ionique [20]. Ils sont capables d'éliminer les gaz comme dioxyde de carbone [21]. Ces propriétés sont démontrées sur les hydrotalcites Mg_2AlCl , le type d'hydrotalcites étudié. Ces particules inorganiques sont aussi largement utilisées dans plusieurs autres domaines comme catalyseurs [22], ignifugeants [23], domaine médicale (immobilisation des enzymes et des médicaments...) [24], etc.

1.2.3 Les magnétites

Les oxydes métalliques et spécifiquement les oxydes de fer sont largement étudiés dans plusieurs disciplines comme l'électrochimie, la médecine, la science du sol et le traitement des eaux [25]. La magnétite Fe_3O_4 est un des plus importants composés de cette famille. Il s'agit d'un composé à structure spinelle inverse cubique. Elle est non toxique, hydrophile, chimiquement stable et présente des propriétés électriques et magnétiques grâce au transfert électronique dans les sites octaédriques entre Fe^{2+} et Fe^{3+} [26]. En outre, lorsqu'elles sont présentes dans le milieu aquatique, elles possèdent

en surface des groupements hydroxyles, ce qui confère une grande réactivité à la surface (Figure 1.5).

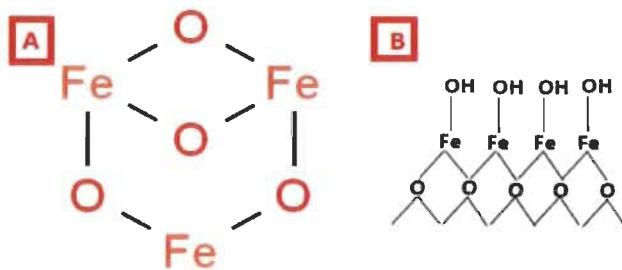


Figure 1.5 Représentation schématique de la structure de (A) la magnétite Fe_3O_4 et (B) la répartition des groupements hydroxydes à sa surface.

La magnétite est un des adsorbants potentiels pour le traitement des eaux puisqu'elle combine les avantages d'une petite taille, d'une surface spécifique élevée et d'une capacité de récupération magnétique. En outre, il a été démontré que la magnétite peut être retenue dans la cellulose [27]. De ce fait, c'est un excellent candidat pour la préparation de nouveaux adsorbants hybrides.

1.2.4 Les zéolites

Les zéolites appartiennent à la famille des tectosilicates (généralement des aluminosilicates). Elles sont caractérisées par une charpente tridimensionnelle résultant de l'enchaînement de tétraèdres TO_4 , « T » étant un atome à coordination tétraédrique représentant généralement les éléments silice Si et aluminium Al. Deux tétraèdres adjacents partageant un même atome d'oxygène. Le rapport Si/Al des zéolites peut varier de 1 jusqu'à l'infini. La substitution partielle du silicium par l'aluminium (trivalent) crée une charge négative au sein de la charpente minérale qui implique également la présence de cations occlus dans ses cavités. Typiquement, les cations de compensation sont des métaux alcalins (Na^+ , K^+ ...) ou alcalino-terreux (Ca^{2+} , Ba^{2+} ...)

auxquels s'ajoutent, dans le cas des zéolites synthétiques, des cations ammonium (NH_4^+), alkyl- ou aryl-ammonium. La formule chimique d'une maille de zéolite de type aluminosilicates est : $M_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y]_z \text{H}_2\text{O}$ où M est le cation compensateur de charge et (n) sa valence, (x) et (y) sont les nombres totaux de tétraèdres AlO_4 et SiO_4 par maille et (z) est le nombre de molécules d'eau par maille.

La structure poreuse particulière des zéolites avec des pores et des canaux de taille à l'échelle moléculaire est à l'origine de leurs propriétés (tamis moléculaires, grande surface spécifique...). De plus, la plupart de ces matériaux possèdent une stabilité thermique et mécanique intéressante. Les zéolites sont donc utilisées dans de nombreuses applications à savoir la catalyse, la séparation, l'adsorption et l'échange d'ions [28] [29] [30]. Les zéolites du type A sont les plus utilisées dans le domaine du traitement des eaux usées. De ce fait, ce type de zéolite a été retenu pour ce travail. La structure de la zéolite A est représentée à la Figure 1.6.

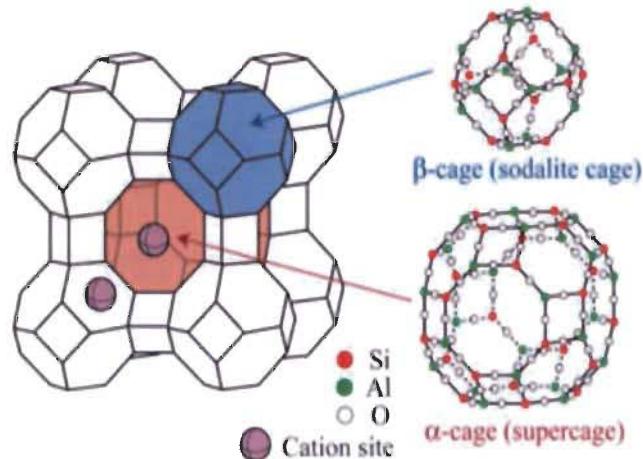


Figure 1.6 Une représentation schématique de la structure de la zéolite de type A [31].

1.2.5 La modification des zéolites

Des recherches récentes indiquent que les modifications des zéolites, telles que l'échange d'ions, la modification par des surfactants et le traitement acide, peuvent influencer de manière significative leurs propriétés conduisant à une diversification de leurs applications [32]. Dans le cadre de ce projet, trois types de modifications sont proposées. Il s'agit d'ajouter d'une fonctionnalité de la famille des aminosilanes : le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) ou le mélange avec les composés suivants :

- De la famille des hydroxydes doubles lamellaires : les hydrotalcites $MgAlCO_3$;
- De la famille des oxydes métalliques : l'oxyde de fer Fe_3O_4 .

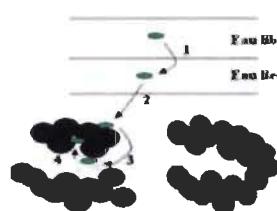
En fait, il est rapporté dans la littérature que les zéolites magnétiques peuvent être utilisées comme adsorbants pour l'élimination des anions : Cr (VI) [33], As (V) [34] et des cations comme les ions Pb^{2+} [35]. De même pour les zéolites-hydrotalcites, les propriétés d'adsorption des chromates peuvent être améliorées [36]. En outre, la fonctionnalisation avec l'APTES augmente l'adsorption du Cr (VI) [37] et améliore leur affinité envers les polymères comme il est démontré par Vankelecom *et al.*[38].

1.3 L'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface durant lequel une espèce sous forme gazeuse ou liquide, que l'on appellera adsorbat, vient se fixer sur une surface solide, appelée adsorbant. Il existe deux types différents d'adsorption : physisorption et chimisorption. La première est basée sur les interactions physiques entre l'adsorbat et l'adsorbant, comprenant les forces de Van der Waals. Elle est réversible et peu spécifique. Cependant la chimisorption est irréversible, Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules. Elle est très spécifique, irréversible et généralement lente.

D'une façon générale, le processus d'adsorption se déroule en quatre étapes, résumées dans le Tableau 1.2.

Tableau 1.2
Étapes du processus d'adsorption solide / liquide

Étape	Description	Vitesse	
1	Transfert de la particule	Très rapide	
2	Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact d'adsorbant	Rapide	
3	Diffusion à l'intérieur du sous l'influence du gradient de concentration.	Lente	
4	Adsorption dans une micropore.	Très rapide	

Tout solide est un adsorbant potentiel. Cependant, les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir des intérêts pratiques. Récemment, de nouveaux types de matériaux biosourcés produits à partir de ressources renouvelables, tels que les matériaux lignocellulosiques deviennent de plus en plus attrayants. Cependant ces matériaux n'ont pas de capacité d'adsorption très importante, ce qui explique le besoin de les modifier. Parmi les modifications possibles, l'ajout des additifs inorganiques pour ces biopolymères peut être une solution prometteuse. C'est dans ce contexte que

cette étude s'inscrit. En effet, l'objectif de ce travail est la préparation des nouveaux matériaux adsorbant à base de fibres lignocellulosiques fonctionnalisées par des groupements phosphates et renforcées par des microparticules inorganiques.

1.4 L'arséniate de cuivre chromaté (ACC) : Source de pollution aquatique

Le bois exposé aux conditions extérieures est sujet à la dégradation par divers organismes vivants dont les insectes et certains champignons. Il est nécessaire donc de le traiter chimiquement pour la protection de l'environnement. Le conservateur le plus utilisé au niveau mondial est l'arséniate de cuivre chromaté (ACC), cependant ce produit peut constituer une source importante de métaux dans l'environnement aquatique [39]. En effet, des études antérieures ont montré que les métaux contenus dans le bois traité à l'ACC à savoir le chromate, l'arséniate et le cuivre sont susceptibles à la lixiviation. De ce fait l'ACC devient un des problèmes de pollution.

À l'heure actuelle, l'utilisation d'ACC pour la préservation du bois est interdite dans plusieurs pays à cause des risques qu'elle comporte, mais les problèmes concernant la gestion des millions de tonnes de déchets de bois traité à l'ACC produits par année persistent. En effet le bois traité a connu une popularité entre 1980 et 1990 et puisque la durée de vie moyenne du bois traité se situe entre 20 et 50 ans, les importantes productions de bois traité des décennies précédentes commencent seulement à être rejetées [40]. La Figure 1.7 montre le volume des déchets de bois traité augmentera jusqu'à environ 2,5 millions de m³ par année en 2025.

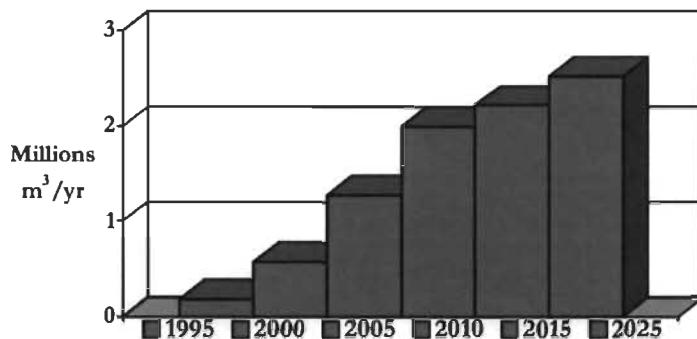


Figure 1.7 L'évaluation de bois traité à l'ACC au cours du temps au Canada [41]

Cette étude s'inscrit dans le cadre d'un projet qui vise à trouver un nouveau procédé de traitement des eaux usées pour l'élimination d'un produit dangereux connu sous le nom d'arséniate de cuivre chromaté ACC (utilisé comme préservateur de bois).

Dans des travaux antérieurs les fibres phosphorylées ont montré une forte capacité à éliminer les cuivres, cependant elles n'ont pas une affinité significative envers les chromates et les arsénates (les anions). Ces derniers sont les contaminants sujets de cette étude. Le chrome est sous la forme de chrome hexavalent Cr (IV) dans l'ACC. De ce fait Cr (IV) est pris comme contaminant modèle. Dans l'annexe C plus d'informations sont présentées sur l'ACC.

CHAPITRE II

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Dans ce chapitre, les différentes méthodes de synthèse suivies au cours de ce travail sont présentées. Les différentes techniques de caractérisation sont décrites brièvement. L'évaluation de la capacité d'adsorption est présentée à la fin de ce chapitre.

2.1 Produits chimiques utilisés

Le substrat cellulosique étudié est de la pâte kraft blanchie de résineux provenant de l'entreprise Kruger Wayagamack. La zéolite solide utilisée dans les expérimentations était de la VALFOR 100, de formule générale $\text{Na}_{12}[(\text{SiO}_2)_{12}(\text{AlO}_2)] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ de la compagnie PQ corporation dont les principales caractéristiques sont résumées dans le Tableau 2.1.

L'urée est commerciale en provenance d'Alfa Aeser. L'ester de phosphate utilisée comme agent de phosphorylation des fibres kraft est le résultat de la réaction entre un alcool muni d'une longue chaîne aliphatique et d'un agent de phosphorylation classique qui est le pentoxyde de phosphore. Ce réactif a été synthétisé au laboratoire.

Tableau 2.1
Caractéristiques des zéolites du type A utilisées dans ce travail

Zéolite A	Caractéristiques
Couleur	Blanche
Composition chimique	17 % Na ₂ O, 28 %Al ₂ O ₃ , 33 %SiO ₂ , 22 %H ₂ O
Structure cristalline	Cubique
Diamètre de la zéolite (µm)	3-5
Densité apparente (g/cm ³)	33 (0,5)
Capacité d'échange de calcium (mg CaCO ₃ /g zéolite)	280
Ratio molaire Al/Si	1/1

2.2 Méthodologie de travail

Les étapes suivantes ont été suivies pour réaliser la partie expérimentale :

- Synthèse des microparticules d'hydrotalcite Mg Al CO₃ et de magnétite Fe₃O₄ ;
- Modification des zéolites A par les hydrotalcites, les magnétites et les aminosilanes;
- Modification des fibres lignocellulosiques :
 - Phosphorylation des fibres;
 - Ajout des microparticules aux fibres phosphorylées par deux méthodes :

- Ajout des hydrotalcites, des magnétites ou des zéolithes modifiées préformées par méthode assistée par ultrason et micro-ondes;
- Ajout des hydrotalcites et des magnétites par synthèse *in situ*;
- Caractérisation des différents adsorbants synthétisés, étude de l'efficacité d'élimination des chromates par les différents matériaux synthétisés à deux valeurs de pH précises.

Les différents matériaux synthétisés ainsi que les abréviations utilisées sont présentés dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2
Matériaux synthétisés et leurs abréviations

Type	Matériaux	Abréviation	
Microparticules	Hydrotalcite $MgAlCl$	HT	
	Magnétite Fe_3O_4	M	
	Zéolites modifiées	Zéolite-hydrotalcite	ZHT
		Zéolite magnétique	ZM
		Zéolite-silane	ZS
Fibres phosphorylées modifiées	Par des microparticules synthétisées <i>in situ</i>	FKP/X in Avec X = HT ou M	
	Par des microparticules obtenues par la méthode assistée par microondes et ultrasons	FKP/X on Avec X = HT, M, ZHT...	

2.3 Élaboration des adsorbants

2.3.1 Méthode de synthèse des microparticules par coprécipitation

Parmi les nombreuses technologies de synthèse, la coprécipitation semble être la méthode la plus adaptée pour préparer des micro (ou nano) particules pures. Cette méthode est basée sur la coprécipitation de sels métalliques prémélangés par addition d'une solution basique pour atteindre le pH de cristallisation. La popularité de cette méthode peut être expliquée principalement par sa simplicité, son efficacité et son faible coût. De plus, la capacité de contrôle des conditions de synthèse, telles que le pH de la solution de réaction, la température de réaction, la vitesse d'addition de la base, la concentration des solutés et la force ionique de la solution réactionnelle permet de contrôler la taille et la forme des particules.

2.3.1.1 Synthèse des hydrotalcites $MgAlCl$ (HT)

Une solution aqueuse de sels de chlorures de magnésium et d'aluminium, définie par un rapport molaire $Mg : Al = 2 : 1$ est obtenue en dissolvant 0,198 mol $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ et 0,099 mol de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ dans 250 ml d'eau distillée. Une solution d'hydroxyle de sodium est ajoutée au mélange, à température ambiante, goutte à goutte sous agitation continue jusqu'à un pH entre 9,0 et 10,0. Le mélange est ensuite porté sous reflux à 75 °C pendant 18 h afin de permettre la croissance des cristaux. Après retour à la température ambiante, le précipité est centrifugé et le solide obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau. Le solide est séché à 70 °C pendant 15 h et enfin broyé en une fine poudre [42].

2.3.1.2 Synthèse des magnétites Fe_3O_4 (M)

La magnétite est préparée selon la méthode de Magdalena Bobik et *al.* [43]. En bref, 0,0165 mol de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ et 0,011 mol de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ sont dissous dans 100 ml d'eau

distillée. La valeur stoechiométrique du rapport molaire Fe (II) : Fe (III) dans la magnétite est égale à 1 : 2. Cependant, le rapport initial Fe (II) : Fe (III) dans la solution réactionnelle a été réduit à 1 : 1,5 dans le but de compenser le processus d'oxydation lors de la réaction de synthèse. Le mélange a été placé sous agitation à 30 °C. Ensuite, 10 ml d'ammoniac à 25 % sont ajoutés pour précipiter la magnétite. Après 30 minutes d'agitation à la même température, le mélange est refroidi et le solide est récupéré par séparation magnétique. Le solide est ensuite lavé plusieurs fois puis séché à 50 °C pendant une nuit.

2.3.2 Modification des zéolites

2.3.2.1 Zéolites-hydrotalcites (ZHT)

La synthèse du matériau hydrotalcites-zéolite ZHT est réalisée selon la méthode de coprécipitation à forte sursaturation. Le protocole consiste à ajouter 5 g de zéolites de type LTA-Na à 250 ml d'une solution de Mg^{2+} et Al^{3+} de concentration totale en ions métalliques 0,5 M avec un rapport de Mg : Al = 2 : 1. Une solution d'hydroxyde de sodium (3M) est ajoutée au mélange goutte à goutte sous agitation continue jusqu'à pH $9,0 \pm 0,1$. La synthèse est poursuivie par une étape de vieillissement pendant 24 h, un séchage à 110 °C, un refroidissement et un broyage en fine poudre.

2.3.2.2 Zéolites magnétiques (ZM)

Des particules magnétiques ont été préparées par coprécipitation de Fe^{3+} et Fe^{2+} avec de l'ammoniac à 25 % comme rapporté précédemment. De la zéolite de type A en poudre est ajoutée aux particules magnétiques, le mélange est agité et chauffé jusqu'à 80 °C sous atmosphère d'azote pendant 3 h puis refroidi jusqu'à la température ambiante. La poudre de zéolite magnétique obtenue est ensuite lavée plusieurs fois avec de l'eau déionisée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. Enfin, la poudre obtenue est

séchée sous vide pendant 12 h à une température de 50 °C. Le rapport zéolite : magnétite est égal à 5 : 1 [44].

2.3.2.3 Zéolites-silane (ZS)

Dans ce travail, le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) est proposé pour modifier la zéolite. La modification des zéolites par les silanes est effectuée selon la réaction de silylation. Le silane est hydrolysé dans une solution aqueuse à 50 % d'éthanol avec une agitation de 15 minutes. Ensuite, 5 g de zéolite sont ajoutés dans la solution hydrolysée puis le tout est agité pendant 40 minutes à 50 °C. Le rapport zéolites : APTES = 5 : 1 (masse : volume). La suspension est transférée dans une boîte de Pétri et laissée sous la hotte quelques heures pour évaporer le solvant. Le traitement est terminé par un séchage à 110 °C pendant 4 h [32, 45].

2.3.3 Phosphorylation des fibres kraft

Pour phosphoryler les fibres, il faut dans un premier temps faire dissoudre l'urée dans l'ester de phosphate à 150 °C dans un four à vide. Les fibres kraft sont ajoutées par la suite au mélange pendant 3 h à la même température. Les proportions molaires entre les fibres, l'urée et l'ester de phosphates sont respectivement 1 : 17 : 3. A la fin, les fibres modifiées sont lavées plusieurs fois à l'eau, à l'aide d'un Büchner, jusqu'à l'obtention d'un filtrat le moins trouble possible. Puis deux lavages à l'alcool dénaturé (85 % éthanol/ 15 % méthanol) sont effectués pour bien nettoyer la fibre et pour un séchage plus rapide. L'étape de séchage se fait durant 24 h à température ambiante et à pression atmosphérique, pour que les fibres se chargent en eau de manière à être en équilibre avec l'environnement [16]. La phosphorylation est faite pour une masse suffisante de fibre pour réaliser toute l'étude. Pour éviter des variations importantes du taux d'humidité, les fibres sont scellées dans des sachets fermés hermétiquement.

2.3.3.1 Obtention de la forme sodium (FKP-Na) des fibres phosphorylées

Les fibres phosphorylées sont lavées avec une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 N. Ceci conduit en premier lieu à la forme acide des fibres FKP-H. Ces dernières sont traitées avec une solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 N pour l'obtention de la forme sodium FKP-Na. Les fibres sont bien lavées avec de l'eau déionisée pour éliminer les traces d'acide ou de base [17].

2.3.4 Modification assistée par ultrasons et micro-ondes des fibres kraft phosphorylées

Beaucoup de techniques sont utilisées pour la synthèse de matériaux hybrides organiques-inorganiques y compris la méthode sol-gel, le procédé solvothermal, la méthode de congélation / lyophilisation, la méthode de modification induite par les UV, la méthode par ultrasons, la méthode assistée par micro-ondes, la méthode hydrothermale...[46].

Dans ce travail, une nouvelle méthode de synthèse des adsorbants hybrides organique-inorganique assistée par ultrason et micro-ondes est développée et testée.

L'objectif est de disperser puis fixer les microparticules inorganiques dans les fibres phosphorylées d'une manière homogène. Pour ce faire, nous avons pensé à gonfler les microparticules inorganiques et les fibres kraft phosphorylées avec de l'eau déionisée (le solvant), puis à homogénéiser le mélange par rayonnement ultrasonore. Un apport d'énergie est nécessaire à la fin pour une meilleure rétention des charges minérales dans le matelas du polymère. Ceci est assuré par une activation du mélange par rayonnement micro-ondes.

Les fibres phosphorylées sous la forme sodium (3 g) sont placées dans 200 ml d'eau déionisée, le tout est agité pendant 30 minutes pour laisser gonfler les fibres.

Une quantité désirée de charge minérale est dispersée dans la solution de fibres phosphorylées précédemment préparée. Le mélange est laissé dans un bain à ultrason durant 15 minutes (170 kHz, 1000 W) puis traité dans un système de synthèse assistée par micro-ondes Milestone Flexiwave à une puissance de 350 W pendant 3 minutes. Après refroidissement les fibres modifiées sont récupérées par filtration sur Büchner. Le matériau obtenu est lavé avec l'eau déionisée pour éliminer les microparticules non réagies puis séchées à 50 °C pendant une nuit.

2.3.5 Modification *in situ* des fibres kraft phosphorylées

Un autre mode opératoire a été exploré. Il s'agit de synthétiser l'hydrotalcite et la magnétite dans un milieu contenant les fibres phosphorylées. Il s'agit de la méthode *in situ*.

2.3.5.1 Synthèse *in situ* des hydrotalcites

Une première solution de sels de magnésium et d'aluminium est préparée à partir 0,02 mol de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ et 0,001 mol de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ dans 30 ml d'eau distillée, notée solution (1). Une deuxième solution d'hydroxyde de sodium (3 M) a été préparé, notée solution (2). Les fibres kraft phosphorylées sont placées dans un ballon bicol avec 200 ml d'eau distillée, préalablement agité durant 30 minutes pour gonfler les chaînes cellulaires. Les solutions (1) et (2) sont ajoutées goutte à goutte aux fibres sous agitation magnétique à 30 °C. Le pH est maintenu constant entre 9 et 12 par la solution de soude. Le mélange résultant est chauffé sous reflux à 75 °C pendant 17 h, le précipité est filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau déionisée puis séché à 50 °C. Le matériau obtenu est noté FKP/HT in.

2.3.5.2 Synthèse *in situ* de la magnétite

0,00165 mol de $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ et 0,011 mol de $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ sont dissous dans 100 ml d'eau déionisée. Le mélange est placé dans un bain d'eau et chauffé à 30 °C, les fibres phosphorylées sont ensuite ajoutées au mélange. 10 ml d'ammoniac à 25 % sont ajoutés pour la précipitation de magnétite sur les fibres. Le chauffage est poursuivi encore 30 minutes sous atmosphère d'azote puis la solution est refroidie jusqu'à la température ambiante et lavé à plusieurs reprises avec de l'eau déionisée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. Les fibres modifiées sont séchées pendant 12 h à une température de 50 °C. Le matériau obtenu est noté FKP/M in.

2.4 Caractérisation physicochimique des adsorbants

Les différents adsorbants synthétisés sont caractérisés afin d'évaluer leur composition et leur structure. Différentes méthodes sont utilisées à savoir la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB), pour avoir des informations sur la morphologie et la distribution des phases, et par différentes analyses chimiques afin de déterminer le taux de phosphore et la charge anionique de la surface des fibres. La composition élémentaire des différents matériaux synthétisés est déterminée par dispersion des rayons X (EDX).

2.4.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface d'un échantillon sous l'impact d'un très fin faisceau d'électrons primaires qui balaie la surface observée. Pour les analyses en MEB, les échantillons sont en pastille. L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage, de la compagnie JEOL, modèle JSM 5500.

2.4.2 Analyses élémentaires

2.4.2.1 Détermination des taux de phosphore

Le taux de phosphore permet de quantifier la présence des groupements phosphate. Il se déroule en deux étapes.

Premièrement, la digestion des fibres lignocellulosiques : 10 ml d'acide sulfurique sont ajouté à 0,5 g de fibres. Le mélange est laissé à température ambiante pendant 30 minutes puis à 60 °C pendant 15 minutes ce qui permet de séparer les motifs de glucose. Ensuite 10 ml de peroxyde d'hydrogène sont ajoutés goutte à goutte. Cette étape est une réaction d'oxydation qui permet de récupérer en solution les ions phosphates en oxydant la fibre en eau et en CO₂. On complète ainsi avec de l'eau déionisée jusqu'à 75 ml. Ce mélange est porté à ébullition pendant 10 minutes. On laisse refroidir le bécher quelques instants. La solution obtenue est transformée dans une fiole de 100 ml, après refroidissement, puis on complète avec de l'eau déionisée jusqu'au trait de jauge.

Deuxièmement, la détermination de la concentration des ions phosphates : il est possible d'obtenir un complexe de couleur bleu à l'aide d'heptamolybdate d'ammonium et de sulfite de sodium. Dans un premier temps, le molybdate est complexé par les phosphates donnant une couleur jaune à la solution, puis les sulfites réduisent le molybdate complexé et donnent une coloration bleue. Pour le faire, dans des fioles de 10 ml, on mélange 0,125 ml de la solution des fibres digérées préparées dans l'étape n°1, avec 0,5 ml d'heptamolybdate d'ammonium et 1mL de sulfite de sodium, tout en complétant à la fin avec de l'eau déionisée. On laisse reposer les échantillons 24 h. Les solutions à analyser, au nombre de 4 pour une fibre afin d'en faire une moyenne. Les concentrations des ions phosphates sont déterminées par une analyse UV-visible à 715 nm. Au préalable une calibration de l'appareil UV-visible est réalisé par la

préparation d'une gamme d'étalonnage et traçage de courbe correspondante. La préparation des étalons est faite comme suit. Dans des fioles de 10 ml, on met un volume une solution de Phosphate de potassium monobasique KH_2PO_4 dont la concentration varie entre 0,3 et 60 ppm, puis 2 ml d'acide sulfurique, 0,5 ml d'heptamolybdate d'ammonium et enfin 1 ml de sulfite de sodium, tout en complétant jusqu'au trait de jauge avec de l'eau déionisée. Il est nécessaire de laisser reposer les étalons pendant 24 h. En appliquant la loi de Beer Lambert, qui montre que l'absorbance (A) est directement proportionnelle à la concentration, on peut déterminer la concentration des ions phosphates :

$$A = \varepsilon b c_p \quad \text{Equation 2.1}$$

où $\begin{cases} \varepsilon & = \text{ coefficient d'extinction molaire, } 1 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1} \\ b & = \text{ largeur de la cuve, cm} \\ c_p & = \text{ concentration en ions phosphate, mol l}^{-1} \end{cases}$

Après avoir déterminé la concentration d'ion phosphate en solution, il est possible de remonter jusqu'au taux de phosphore (P%) en connaissant la masse de fibres dans la fiole de digestion (m_f), qui est une valeur constante de 0,625g, et la masse de phosphore (m_p) :

$$m_p = \frac{c_p V_c M_p}{M_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}} \quad \text{Equation 2.2}$$

où $\begin{cases} V_c & = \text{ volume de la cuvette : } 0,01 \text{ L} \\ M_p & = \text{ masse molaire du phosphore : } 30,97 \text{ g mol}^{-1} \\ M_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} & = \text{ masse molaire de l'ion dihydrogénophosphate : } 97,00 \text{ g mol}^{-1} \end{cases}$

Finalement, on trouve P% avec :

$$P\% = \frac{m_p}{m_f} \times 100 \quad \text{Equation 2.3}$$

2.4.2.2 Détermination de la charge de la surface des fibres modifiées

Un titrage en poly électrolyte est effectué pour déterminer la charge de surface de la fibre. Deux polyélectrolytes standards : le chlorure de poly-diallydiméthylammonium (poly-DADMAC, chargé positivement) et polyvinylsulfate de potassium (PVSK, chargé négativement) sont utilisés pour la titration. Une masse de 0,05 g des fibres, préalablement agitées dans 40 ml d'eau déionisée, est mise en contact avec 20 ml de poly-DADMAC. La suspension est agitée pendant 30 minutes pour s'assurer que l'équilibre est atteint. Les fibres sont séparées par filtration. 10 ml de filtrat est prélevé et dosé avec PVSK pour déterminer l'excès restant de poly-DADMAC. Le titrage est effectué sur un détecteur de charge PCD-03 Mutek associé à un titreur automatique PCD-T3 qui utilise la technique du potentiel de diffusion en continu pour détecter le point d'équilibre. La charge de surface des échantillons de fibres a été calculée comme le rapport de la quantité de poly-DADMAC adsorbée et la masse initiale des fibres.

2.4.3 Spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier (FTIR)

L'analyse par infrarouge est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre les atomes dans une molécule. On obtient un spectre montrant des vibrations moléculaires qui permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation et la structurale des matériaux analysés. Cette méthode d'analyse vibrationnelle est non destructrice, qualitative et peut être quantitative, elle est basée sur les ondes infrarouges. Ces dernières vont de $12\ 800\ \text{cm}^{-1}$ à $10\ \text{cm}^{-1}$ et sont divisées en trois groupes : le proche infrarouge, le moyen infrarouge et l'infrarouge lointain. La FTIR utilise quant à elle le moyen infrarouge qui

s'étend de $4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ à $400\ \text{cm}^{-1}$ ($2,5\ \mu\text{m}$ à $25\ \mu\text{m}$). Quand une onde infrarouge est envoyée sur une molécule, cette dernière absorbe une partie de l'onde qui correspond aux liaisons présentes dans la molécule. L'absorption du rayonnement infrarouge ne peut avoir lieu que si la longueur d'onde correspond à l'énergie associée à un mode particulier de vibrations de la molécule.

2.4.4 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS, abréviation de l'anglais « Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ») est une faculté analytique couplée avec la microscopie électronique. Combinée à cet outil d'imagerie, la technique EDX détecte les rayons X émis par l'échantillon lors du bombardement par un faisceau d'électrons pour caractériser la composition élémentaire du volume analysé. En effet, lorsque l'échantillon est bombardé par le faisceau d'électrons du microscope électronique, les électrons sont éjectés des atomes constituant la surface de l'échantillon. Les lacunes électroniques qui en résultent sont remplies par des électrons provenant d'un état d'énergie supérieur et une radiographie est émise pour équilibrer la différence d'énergie entre les états des deux électrons. L'énergie des rayons X est une caractéristique de l'élément à partir duquel elle a été émise. En balayant la surface de l'échantillon, électroniquement en spectrométrie EDX, on peut obtenir une cartographie X (ou « image X ») représentative de la répartition de l'élément analysé. Cette information est généralement purement qualitative.

2.5 Tests d'adsorption

2.5.1 Méthode de détermination de la concentration résiduelle de Cr (VI)

La quantité de chrome hexavalent dans l'eau peut être déterminée par colorimétrie. En milieu acide, le chrome hexavalent forme un complexe roux-violet en présence de diphényl-carbazide. Par un dosage en spectroscopie UV-visible, la concentration des

chromates peut être déterminée. En effet, pour un intervalle de concentrations, l'absorbance à 540 nm est proportionnelle à la concentration du chrome hexavalent Cr (VI) [47].

2.5.2 Mise en œuvre de l'adsorption

Il existe plusieurs techniques pour évaluer l'efficacité d'un adsorbant dont les plus utilisées sont le mode discontinu ou lot, le mode continu et l'étude en colonne. D'un point de vue expérimental, la manipulation en mode lot est la méthode la plus facile à mettre en œuvre à l'échelle du laboratoire [48]. L'évaluation de l'efficacité d'un adsorbant est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau, de l'efficacité d'élimination des polluants et du taux de désorption. L'efficacité d'élimination (R) est le seul paramètre évalué dans ce travail :

$$R(\%) = \frac{c_i - c_e}{c_i} \times 100 \quad \text{Equation 2.4}$$

où $\begin{cases} c_i &= \text{concentration initiale de polluant, mg l}^{-1} \\ c_e &= \text{concentration à l'équilibre de polluant, mg l}^{-1} \end{cases}$

Une masse d'adsorbant (0,1 g dans le cas des microparticules et 0,5 g dans le cas des fibres modifiées) est ajoutée à 25 ml d'une solution de chrome hexavalent de concentration initiale égale à 10 ppm (les solutions sont préparées à partir une solution de chromate de potassium K_2CrO_4). Le tout est agité à une vitesse constante (150 tr / min) dans un agitateur pendant un temps suffisant pour atteindre l'équilibre, à la température ambiante. Après séparation de la phase solide de la phase liquide, l'absorbance de la solution est mesurée à 540 nm afin de calculer la concentration résiduelle de chrome hexavalent.

CHAPITRE III

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans cette partie, les résultats de caractérisation des différents matériaux préparés sont présentés afin de vérifier les stratégies de synthèse adaptées. L'efficacité d'adsorption des différents matériaux est présentée également à la fin du chapitre.

3.1 Phosphorylation des fibres

3.1.1 Hypothèses sur la structure des fibres kraft phosphorylées

L'élément phosphore peut être attaché de façon covalente à la chaîne de cellulose en faisant réagir les groupes hydroxyles pour donner :

- Les groupes phosphates : Cellulose-O-P(O)(OH)₂;
- Les groupes phosphites : Cellulose-O-P(OH)₂;
- Les groupes acides phosphoriques : Cellulose-P(O)(OH)₂.

Il a été démontré par Shi *et al.* [49] que la formation des groupements phosphate est la plus probable dans les conditions de préparation adoptées au cours de ce travail. La structure est schématisée dans la Figure 3.1.

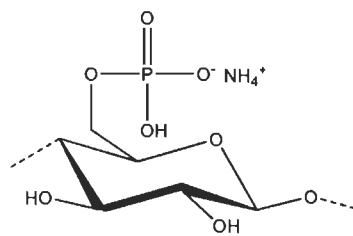


Figure 3.1 Structure de l'unité anhydroglucose après phosphorylation en utilisant l'ester de phosphate et l'urée.

3.1.2 Caractérisation par spectroscopie FTIR

Une caractérisation qualitative par spectroscopie FTIR a été réalisée pour vérifier le greffage des groupements phosphates.

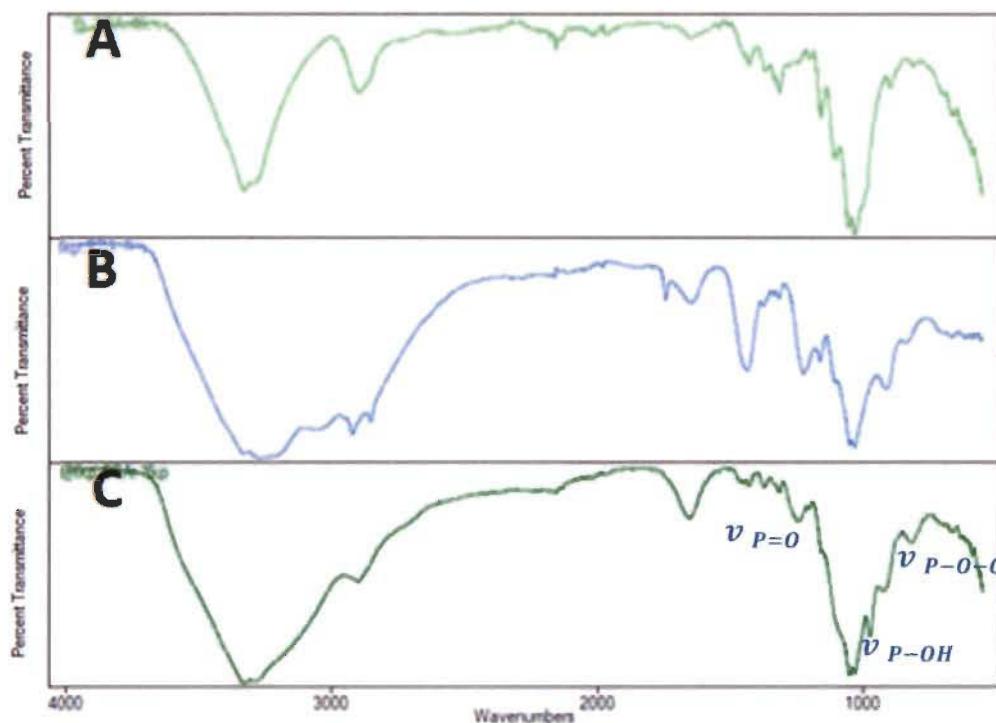


Figure 3.2 Spectres FTIR des fibres kraft (A), des fibres kraft phosphorylées : sous la forme hybride FKP-H YB (B) et sous la forme sodium FKP-Na (C).

Les spectres IR (Figure 3.2) peuvent être caractérisés par deux régions de bandes d'absorption : une liée au squelette carboné de la cellulose, résumée dans le Tableau 3.1 et l'autre liée à la fonctionnalité du phosphore, présentée dans le Tableau 3.2.

Tableau 3.1

Bandes caractéristiques des groupements fonctionnels dans la chaîne cellulosique dans les spectres FTIR des fibres kraft phosphorylées

Groupement fonctionnel	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Réf.
Vibrations d'elongation du groupement OH	3332	
Vibrations d'elongation du groupement CH ₂	2900-2854	
Mouvement de cisaillement du CH ₂	1434	
Vibration de flexion de la liaison CH	1372	[50]
Vibration de la liaison CH ₂	1316	
Vibration d'elongation de liaison COC	1050-1031	
Vibration du cycle CC	1162	

Ces bandes apparaissent dans les trois spectres avant et après phosphorylation. Ceci peut justifier que la méthode de phosphorylation des fibres kraft n'a pas influencé la structure de cellulose.

La présence des bandes relatives aux liaisons P=O, P-O-H et C-O-P montre que la phosphorylation a eu lieu. Une comparaison des nombres d'ondes entre la forme hybride et la forme sodium, obtenues dans ce travail, est présentée dans le Tableau 3.2.

Tableau 3.2

Comparaison entre les nombres d'ondes des bandes caractéristiques de la fonctionnalité du phosphore dans les spectres FTIR des fibres kraft phosphorylées sous forme hybride et sodium

Groupement fonctionnel	Nombre d'ondes (cm^{-1})	
	FKP-HYB	FKP-Na
P=O	1223	1244
P-O ⁻ Y ⁺ (Y = NH ₄ , Na, H)	912	975
C-O-P	838	815

Le décalage entre les nombres d'ondes pour la fonction P-O⁻ Y⁺ (Y = NH₄, Na, H) est dû à la différence d'électronégativité des contre-ions Y. En effet, plus l'électronégativité augmente plus le nombre d'ondes diminue. En outre le sodium est moins électronégatif que l'hydrogène qui est moins électronégatif que l'azote. Pour les nombres d'onde des fonctions P=O et C-O-P, la variation est due à la différence dans leurs environnements.

Une autre bande à 1646 cm^{-1} est aussi présente dans les spectres des fibres phosphorylées, représentative de l'eau présente dans les fibres. En effet, en ajoutant des groupements phosphate polaires, la présence d'eau dans les fibres est plus importante.

3.1.3 Taux de phosphorylation et la charge de surface des fibres

La quantification du taux de phosphore est réalisée sur des fibres préalablement digérées puis par spectroscopie UV-visible des ions phosphates complexant du molybdène réduit par des sulfites, ce qui donne une couleur bleue à la solution. Un taux

de 3 % de phosphore P a été obtenu ce qui augmente considérablement la charge anionique de la surface de la fibre à une valeur de 3333 $\mu\text{eq/g}$.

3.2 Fibres kraft phosphorylées modifiées avec les hydrotalcites

Comme il est indiqué précédemment, deux matériaux ont été synthétisés à base de fibres phosphorylées et d'hydrotalcites : FKP/HT in et FKP/HT on.

3.2.1 Hypothèses sur les structures possibles

Les hydrotalcites s'intègrent dans des matrices polymères selon un mécanisme similaire à celui des argiles. En effet, leurs structures lamellaires peuvent être utilisées pour préparer des matériaux biphasés. Trois types de structures différentes de ce matériau hybride peuvent être obtenus comme il est indiqué dans la Figure 3.3.

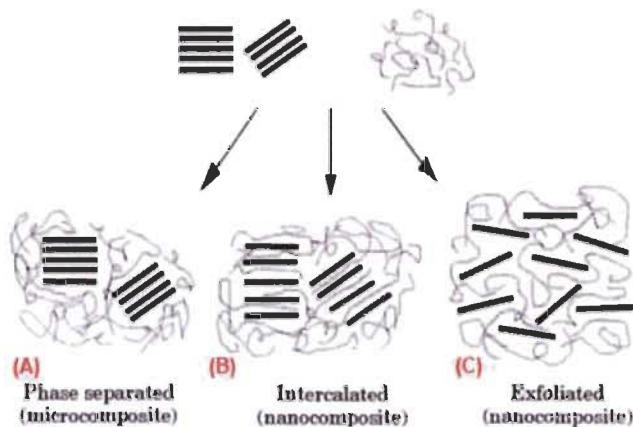


Figure 3.3 Structures possibles des matériaux hybrides : polymère – matériaux lamellaires [16].

A : micro composite : polymère chargé conventionnel (les particules inorganiques ne sont dispersées que sous forme d'agglomérats);

B : nano composite intercalé : la phase des hydrotalcite est dispersée sous forme d'empilements de feuillets plus au moins interconnectés. Des chaînes de polymères pénètrent entre les feuillets en provoquant une extension de l'espace interfoliaire. Cependant l'empilement ordonné de l'argile est conservé;

C : nanocomposite exfolié : les feuillets d'hydrotalcite sont complètement et uniformément dispersés dans la matrice polymère. L'empilement régulier a disparu. Cette morphologie permet d'avoir une interaction maximale entre les feuillets et la matrice.

Pour garantir que les capacités d'adsorption et d'échange d'ions des hydrotalcites soient maximale, la modification des fibres phosphorylées par les hydrotalcites doit être faite selon le mode a.

3.2.2 Caractérisation par spectroscopie FTIR

La spectroscopie FTIR a été utilisée pour détecter les bandes caractéristiques des différentes phases. L'identification des différentes bandes est effectuée à partir des données présentées dans la littérature. Le spectre de la poudre d'hydrotalcite (Figure 3.4) montre une bande à 3405 cm^{-1} en raison de vibration d'étirement des liaisons OH. Une bande faible à 1620 cm^{-1} correspond au mode de vibration des molécules d'eau. Les bandes caractéristiques des ions carbonates sont trouvées à 1355 cm^{-1} , 870 cm^{-1} et 645 cm^{-1} . La présence de ces derniers résulte de quantités de carbonate produites par le CO_2 dissous en solution au cours du processus de synthèse [51]. Les bandes dans la région de faible nombre d'ondes de 400 à 800 cm^{-1} correspondent aux vibrations des liaisons M-OH et des liaisons O-M-O (où M = Mg et Al) [52]. Ces résultats confirment la formation de l'hydrotalcite MgAlCl .

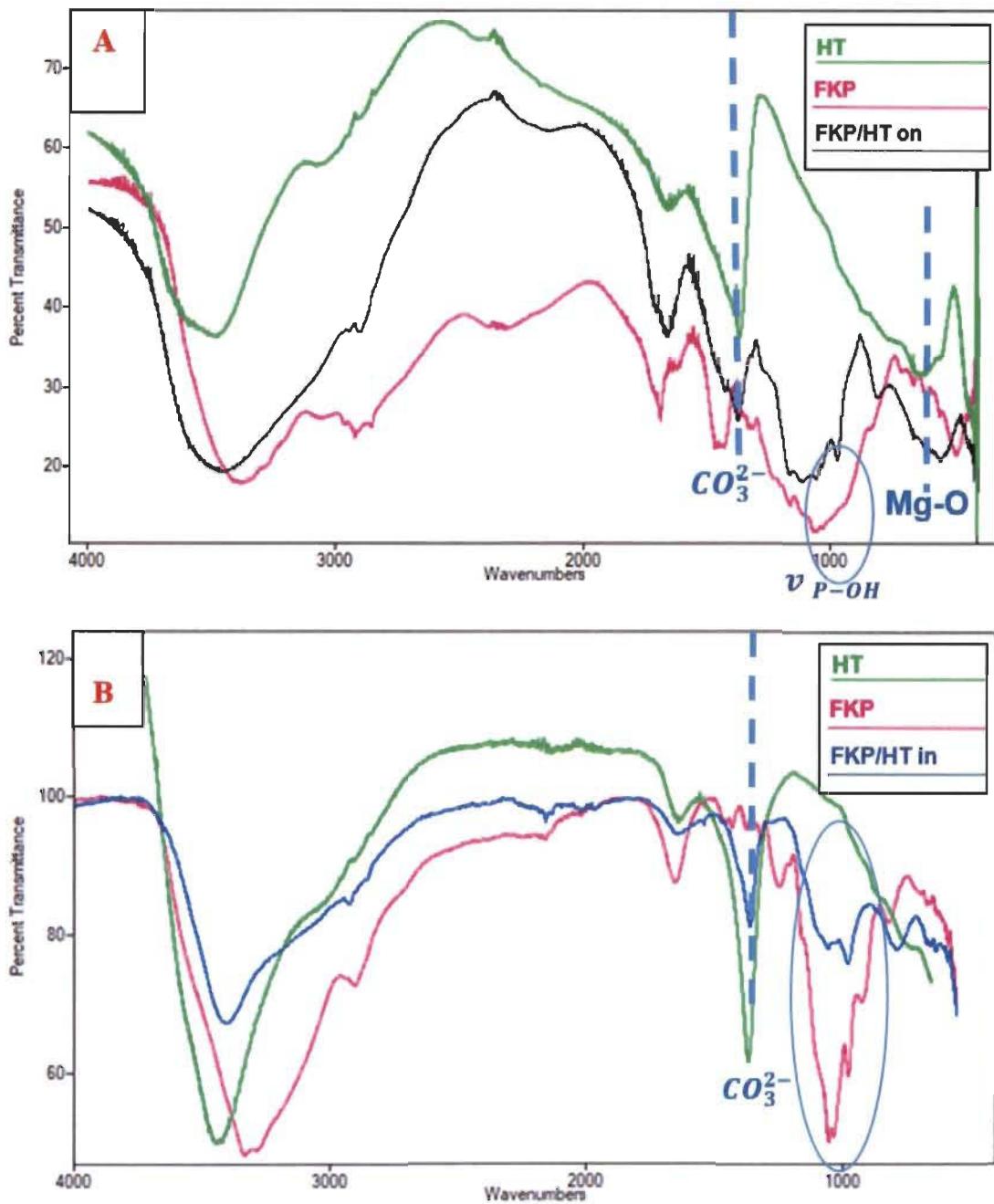


Figure 3.4 Spectres FTIR de la poudre des hydrotalcites HT, des fibres phosphorylées modifiées avec les hydrotalcites par synthèse in situ FKP/HT on (A) et par synthèse assistée par micro-ondes et ultrason FKP/HT in (B).

Pour les spectres FTIR des fibres phosphorylées modifiées avec les hydrotalcites, on remarque que quelle que soit la méthode de synthèse, les bandes caractéristiques des fibres kraft phosphorylées et des hydrotalcites coexistent mais avec certains changements. Les bandes relatives à la vibration des groupements OH pour ‘FKP/HT in’ et ‘FKP/HT on’ sont proches de celle de la FKP (3330 cm^{-1} et 3370 cm^{-1} respectivement), ce qui permet de considérer une prédominance de la phase cellulosique [53]. En revanche, la bande à 2900 cm^{-1} relative à l'étirement de la liaison C-H dans les FKP, est déplacée vers 2923 cm^{-1} pour ‘FKP/HT in’ et vers 2925 cm^{-1} pour ‘FKP/HT on’ avec une diminution de l'intensité notamment pour ‘FKP/HT in’. Ceci indique la diminution de l'état de polymérisation des fibres dans le mode de synthèse *in situ*. Un résultat similaire a été obtenu par Ciolacu *et al.* [54]. Ces auteurs ont observé un décalage de la bande de vibration C-H de 2899 cm^{-1} à 2924 cm^{-1} lorsque le degré de polymérisation passe de 183 à 178. Par ailleurs, les bandes à $1054\text{-}1031\text{ cm}^{-1}$, caractéristiques de liaison COC dans la cellulose, sont légèrement modifiées pour ‘FKP/HT in’ comparativement au spectre des FKP. Ceci indique la présence de forces d'interactions physiques faibles entre la chaîne cellulosique et les hydrotalcites [54]. Dans le spectre de ‘FKP/HT in’, on observe la disparition des bandes caractéristiques des anions carbonates (à 1355 cm^{-1} et 870 cm^{-1}). Ceci peut indiquer l'exfoliation des couches d'hydrotalcites, la même remarque est dégagée par Wang *et al.* lors de la modification de celluloses phosphorylées par des hydrotalcites par la méthode *in situ* [55]. Les bandes de vibration de Mg-O entre 500 et 800 cm^{-1} apparaissent dans les spectres des fibres phosphorylées modifiées avec les hydrotalcites par les deux méthodes. Pour les bandes caractéristiques des groupements phosphates, les changements détectés sont résumés dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3

Bandes caractéristiques de la fonctionnalité du phosphore dans les spectres FTIR des fibres phosphorylées modifiées avec les hydrotalcites

Groupement fonctionnel	Nombre d'ondes (cm⁻¹)		
	FKP-Na	FKP/HT in	FKP/HT on
P=O	1244	1231	1249
P-O-Y ⁺ (Y = H, Na,...)	975	942	973
C-O-P	815	815	814

D'après les valeurs résumées dans ce tableau, on peut déduire que la modification des fibres phosphorylées avec les hydrotalcites par les deux méthodes de synthèse n'a pas influencé l'état de phosphorylation des fibres. En effet, la bande relative à la vibration C-O-P n'a pas été influencée par la présence d'hydrotalcite.

La liaison P-O-Y dans les 'FKP/HT on' a gardé la même position que P-O⁻Na⁺. Cependant, le nombre d'ondes de cette liaison a diminué presque de 30 cm⁻¹ dans les 'FKP/HT in'. On peut déduire que cette liaison est transformée en P-O-Mg. En effet, le magnésium est plus électronégatif que le sodium, ce qui diminue le nombre d'onde de la bande de vibration de la liaison chimique. De plus une modification de l'allure de la bande est clairement visible. Il semblerait donc que le lien entre les fibres phosphorylées et les hydrotalcites est assuré par des liaisons avec les groupements phosphates.

3.2.3 Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)

Les images du microscope électronique sont utilisées pour avoir des informations sur la morphologie et la distribution des phases. La Figure 3.5 présente les différentes images enregistrées pour les fibres phosphorylées modifiées par les hydrotalcites.

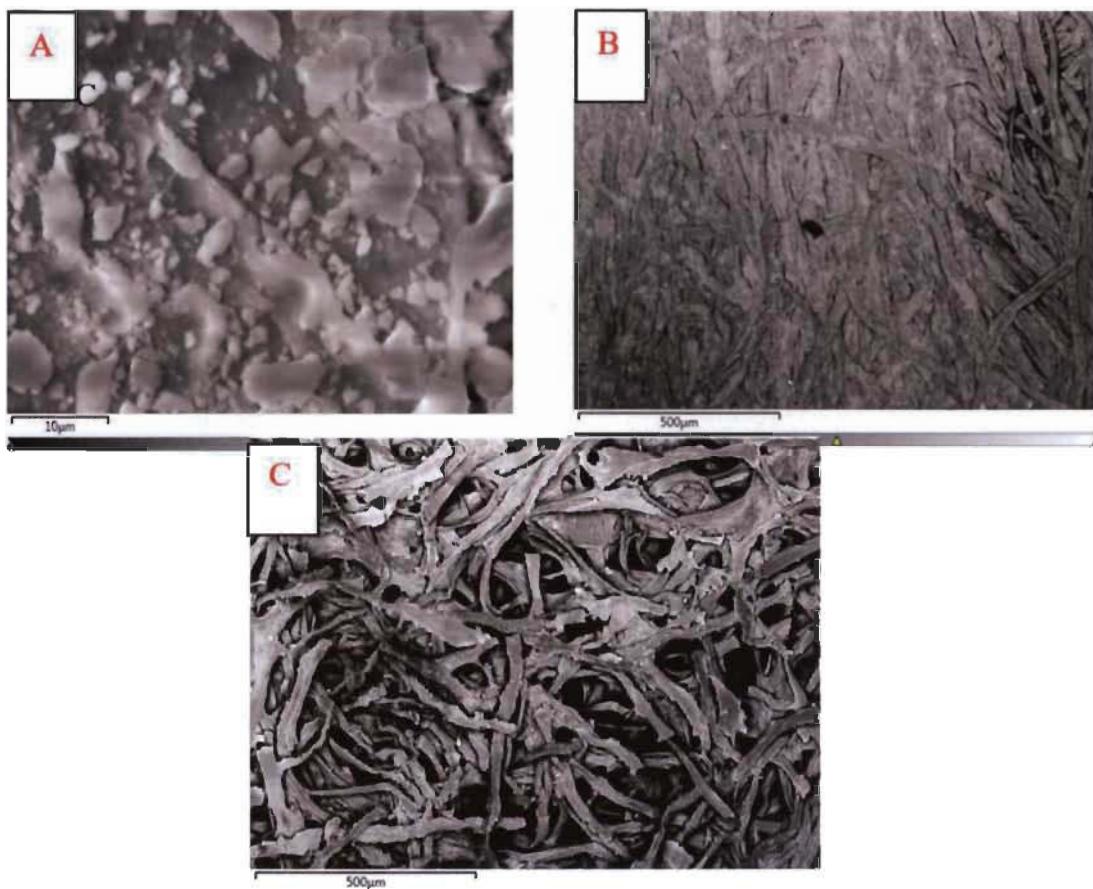


Figure 3.5 Images MEB des hydrotalcites (A), fibre kraft phosphorylée modifiées par les hydrotalcites par synthèse *in situ* (B) et par synthèse assistée par micro-ondes et ultrason (C).

Les fibres phosphorylées sont clairement visibles dans les Figures 3.5 (B) et (C). Pour ‘FKP/HT in’ plusieurs taches sont observées sur la surface des fibres. Ces taches correspondent aux hydrotalcites. Pour les ‘FKP/HT on’, les fibres sont couvertes par

les agglomérats d'hydrotalcite. Les couche d'hydrotalcite sur les fibres sont plus fines et plus adsorbées par la méthode de synthèse *in situ*. Par la méthode assistée par ultrason et micro-ondes, les hydrotalcites couvrent les fibres par une couche épaisse. En effet, la méthode de synthèse *in situ* permet d'intégrer des particules d'hydrotalcite sur la surface des fibres avec des tailles de particules beaucoup plus petites que la méthode *ex situ*.

3.2.4 Analyse élémentaire par EDX

La distribution des différents éléments chimiques sur la surface de ces matériaux est présentée par les cartographies X dans l'annexe B.

Les résultats donnés par l'analyse alimentaire EDX, présentés dans le Tableau 3.4 donne une idée sur la composition élémentaire à la surface des fibres modifiées avec les hydrotalcites par les différentes méthodes de synthèse ainsi que la composition des hydrotalcites purs.

Tableau 3.4

Analyse EDX des hydrotalcites et des fibres phosphorylées modifiées avec les hydrotalcites

Matériaux	Abondance (% atomique)						
	Mg	Al	Cl	O	C	P	Na
HT	13,7	6,3	0,3	68,7	11,0	-	-
FKP/HT in	5,5	2,5	-	59,1	27,4	2,4	3,1
FKP/HT on	6,2	2,2	0,7	49,5	35,0	2,7	3,8

Les résultats des analyses montrent que l'hydrotalcite présente, comme attendu, un rapport Mg /Al égal à 2,1. On observe aussi que des ions Cl^- persistent dans les hydrotalcites. Ces anions viennent des restes des précurseurs de synthèse et qui participent en tant que des anions de compensation dans le domaine d'inter-couches.

Pour les fibres modifiées l'existence d'atomes de Mg et d'Al confirme la modification des fibres phosphorylées avec les hydrotalcites comme indiquer par les spectres FTIR. Ceci est valable pour les deux modes de synthèse. Le rapport Mg /Al pour les FKP/HT in est près de 2,2, presque le même rapport pris dans le protocole de synthèse. Pour les FKP/HT on, le rapport a augmenté de 2,1 à 3. Ceci peut être dû à l'effet de l'interaction entre les couches d'hydrotalcites et les groupements phosphates.

Si on compare les pourcentages de phosphore et de sodium, on peut conclure que les groupements phosphate sont engagés dans des liaisons avec les hydrotalcites. Par exemple pour les FKP/HT in : % P = 2,4 donc 4,8 sites anioniques disponibles qui ont besoin de 4,8 cations sodium pour la neutralité de charge, cependant il n'a que 3 % de sodium. La différence est impliquée dans des liaisons avec des hydrotalcites. Le même raisonnement peut être valide pour les FKP/HT on.

3.3 Fibres phosphorylées modifiées avec la magnétite

3.3.1 Hypothèses sur les structures possibles

On suppose que, comme dans le cas de la modification avec les hydrotalcites, les particules magnétiques vont réagir préférentiellement avec la liaison $\text{P}-\text{O}^- \text{Na}^+$. En effet, c'est la fonctionnalité la plus accessible dans les fibres kraft phosphorylée. Deux types de liaisons peuvent se former :

- Une interaction avec les groupements phosphates et formation d'une liaison P-O-Fe;
- Des liaisons hydrogènes intramoléculaires entre les groupements hydroxyles à la surface de la magnétite et les phosphates des fibres.

3.3.2 Caractérisation par spectroscopie FTIR

Les spectres FTIR de magnétite, des fibres phosphorylées modifiées avec la magnétite par synthèse *in situ* FKP/M *in* et par synthèse assistée par ultrason et micro-ondes FKP/M *on* sont présentés à la Figure 3.6.

Une bande à 691 cm^{-1} est assignée aux vibrations de la liaison Fe-O, qui confirme la formation de magnétite Fe_3O_4 . Les bandes caractéristiques de la vibration de la liaison Fe-O dans la magnétite Fe_3O_4 sont attendues à 570 et 375 cm^{-1} . Cependant, dans le cas présent, cette bande se déplace vers des nombres d'ondes plus élevés. Ceci peut être expliqué par la diminution de la taille des particules de Fe_3O_4 à la dimension nanométrique, par conséquent, la rupture du grand nombre de bandes pour les atomes de surface, entraînant le réarrangement des électrons localisés sur la surface des particules, et donc l'augmentation de la constante de force de liaison de surface [56]. La large bande à 3421 cm^{-1} correspond aux vibrations d'étirement des groupements OH. Ces interprétations confirment la formation de magnétite Fe_3O_4 .

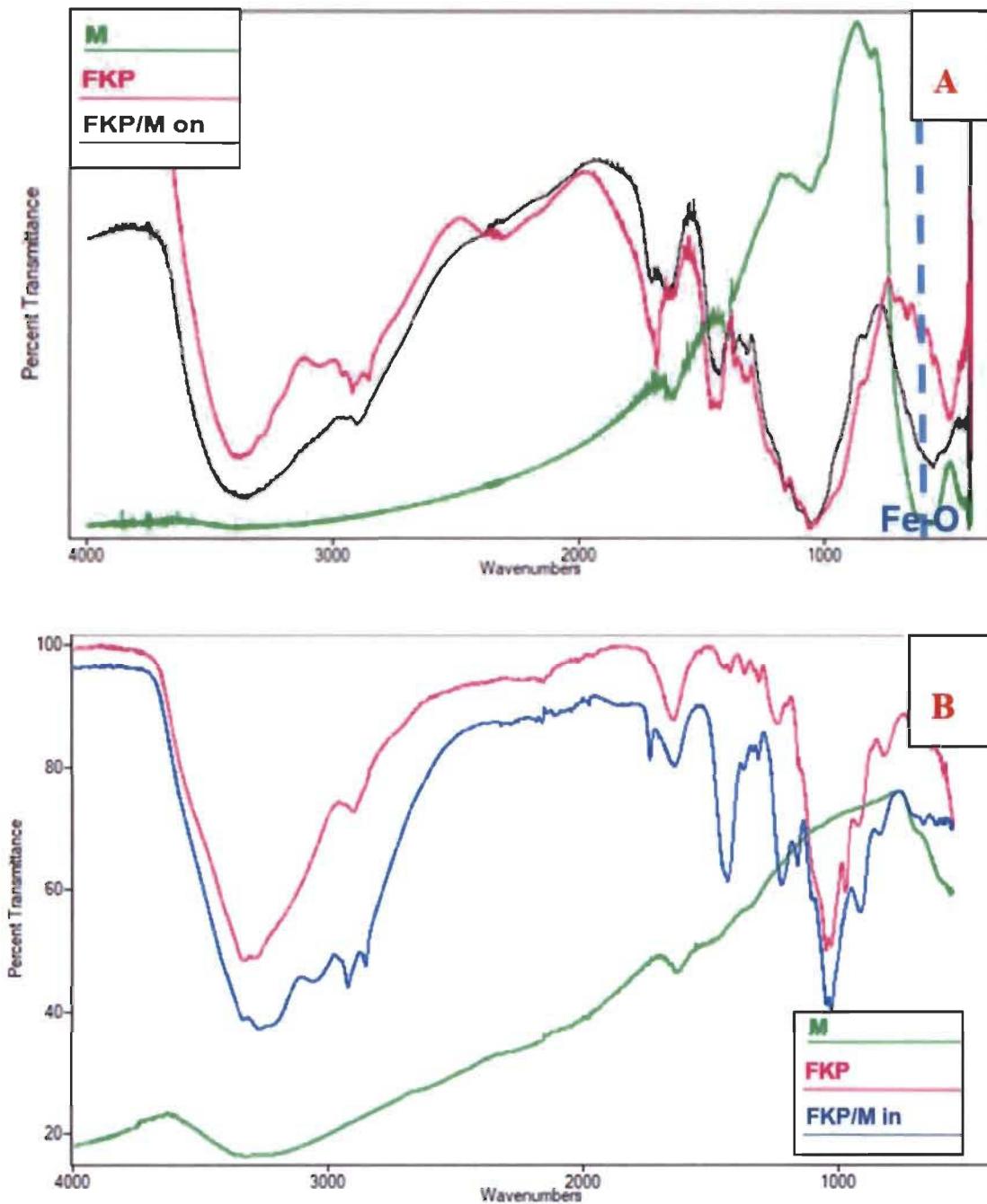


Figure 3.6 Les spectres FTIR de magnétite, des fibres phosphorylées modifiées avec la magnétite par synthèse in situ FKP/M on (A) et par synthèse assistée par ultrason et micro-ondes FKP/M in (B).

Pour les spectres des fibres phosphorylées magnétiques les bandes caractéristiques de la chaîne cellulosique sont presque identiques à celles des fibres phosphorylées. Cependant pour les bandes caractéristiques de la fonctionnalité phosphate, il y a des légers déplacements des nombres d'ondes et de l'intensité. Le Tableau 3.5 résume les valeurs trouvées.

Tableau 3.5

Bandes caractéristiques de la fonctionnalité du phosphore dans les spectres FTIR des fibres phosphorylées modifiées avec la magnétite Fe_3O_4

Groupement fonctionnel Nombre d'ondes de la bande (cm^{-1})

	FKP-Na	FKP/M in	FKP/M on
P=O	1244	1224	1236
P-O ⁻ Y ⁺ (Y = H, Na....)	975	992	975
C-O-P	814	833	818

Les interprétations suivantes peuvent être dégagées :

- FKP/M on

Le nombre d'ondes de la liaison C-O-P dans les ‘FKP/M on’ est presque le même que dans le spectre des FKP, ce qui confirme la modification des fibres par la méthode assistée par ultrasons et micro-ondes n'a pas influencé la phosphorylation des fibres.

La liaison P-O-Y dans les ‘FKP/M on’ a gardé presque la même position avec des élargissements remarquables dans les bandes caractéristiques des vibrations des

liaisons COC dans la chaîne de cellulose et la liaison P-O-Y. Ceci peut indiquer l'existence d'une certaine liaison entre la magnétite et la chaîne de cellulose, d'une part, et d'autre part avec la fonctionnalité phosphate à la surface des fibres.

- FKP/M in

Un élargissement très remarquable des bandes caractéristiques de la liaison C-O-C à 1031-1050 cm^{-1} et de la bande de la liaison P-O-Y est observé. En ajoutant à cette observation l'augmentation importante de l'intensité de la bande à 1440 cm^{-1} (Figure 3.6), bande caractéristique de cisaillement du groupement CH_2 (contrairement à tous les autres spectres des fibres phosphorylées modifiées), on peut confirmer l'existence des liaisons intramoléculaires entre la magnétite et la chaîne cellulosique. Par conséquent, la magnétite ajoutée par synthèse *in situ* a réagi non seulement avec les groupements phosphates mais aussi avec la chaîne cellulosique. En effet, les fibres kraft phosphorylées ont subi un traitement basique avec la soude (pour obtenir la forme sodium). Ces traitements peuvent donner des groupements hydroxyles à la surface des fibres [57], offrant la possibilité d'interactions avec la magnétite. Ces interactions entre les microparticules et la chaîne cellulosique sont observées aussi dans le spectre des fibres phosphorylées modifiées avec les hydrotalcites par synthèse *in situ* mais avec une intensité moins importante.

3.3.3 Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)

Les clichés MEB (Figure 3.7) montrent des particules avec une forte agrégation pour les particules de magnétite. Ces agglomérats sont moins importants en présence des fibres. Les particules magnétiques sont dispersées d'une façon plus homogène sur les fibres dans les FKP/M in que dans les FKP/M on. En outre, dans les images des FKP/M in, les particules de magnétite sont absorbées à la surface des fibres, contrairement aux

FKP/M on, où les particules de magnétites sont retenues sur tout entre les fibres. Dans le deuxième cas on est plus tôt dans le cas d'un composite.

Les cartographies X, présentés dans l'annexe F, montrent davantage la présence des microparticules dans le matelas des fibres phosphorylées.

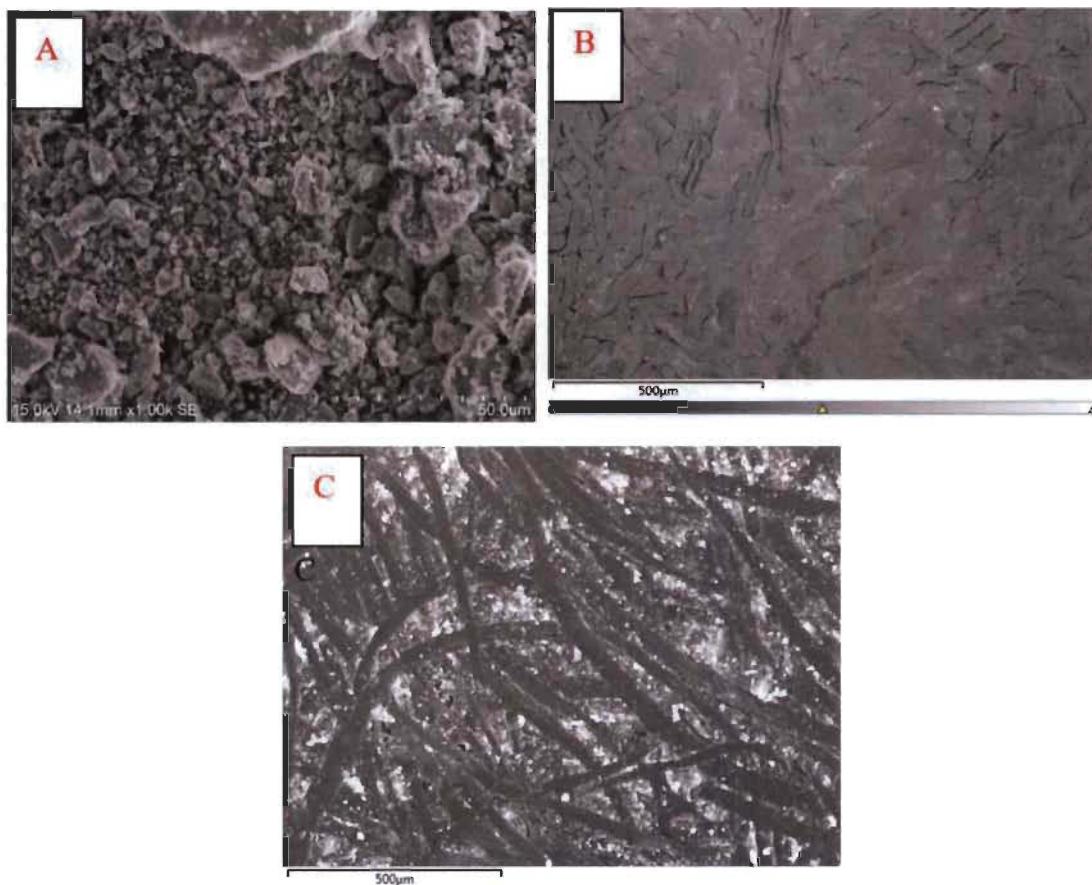


Figure 3.7 Images MEB de la magnétite (A), des fibres phosphorylées modifiées avec la magnétite par synthèse *in situ* (B) et par synthèse assistée par ultrasons et micro-ondes (C).

3.3.4 Analyse élémentaire par EDX

La composition chimique de la magnétite et des fibres phosphorylées magnétiques est présentée dans le Tableau 3.6.

Tableau 3.6

Analyse élémentaire EDX de la magnétite et des fibres phosphorylées modifiées avec la magnétite

Matériaux	Abondance (% atomique)					
	Fe	O	Cl	C	P	Na
M	34,5	65,4	0,1	-	-	-
FKP/M in	1,4	53,8	-	40,9	3,8	-
FKP/M on	2,0	43,4	-	51,8	1,5	1,3

L’analyse EDX de la magnétite indique qu’en plus du fer (34,5 %) et de l’oxygène (65,5 %) la présence de chlores qui provient du résidu du chlorure ferrique utilisé dans la préparation du solide. On remarque l’absence des atomes de sodium dans la composition des fibres phosphorylées magnétiques préparées par synthèse *in situ*. Ceci peut confirmer qu’une liaison P-O-Fe est formée et que tous les groupements phosphates sont impliqués dans ce type de liaison. Cependant, pour les fibres magnétiques préparées par la méthode assistée par micro-ondes et ultrasons, les groupements phosphates ne sont pas tous impliqués dans des liaisons avec les particules de magnétite. En effet, les spectre FTIR de ce matériau a confirmé que la rétention de magnétite dans le matelas fibreux est aussi assurée par des interactions avec la chaîne de cellulose.

Les quantités de magnétite retenues par la méthode *ex situ* sont plus importantes que par la méthode *in situ*. Ceci est dû probablement au fait que la synthèse *in situ* dépend fortement du pourcentage de phosphorylation des fibres (de quantité des cations de fer retenues sur les groupements phosphates avant l’ajout de base et ainsi la coprécipitation

de magnétite). Contrairement à la méthode *ex situ*. Ceci peut être validé par les images de microscope électronique.

3.4 Zéolites modifiées

3.4.1 Caractérisation par spectroscopie FTIR

Les différents spectres des zéolites modifiées superposées avec le spectre du modificateur et celui de zéolite non modifiée sont présentés à la Figure 3.8. Les bandes caractéristiques de la structure des zéolites LTA-Na (zéolite de type A avec le sodium comme le cation de compensation) apparaissent dans tous les spectres. Cependant des légers déplacements sont parfois observés. Le Tableau 3.7 résume les liaisons chimiques caractéristiques de ce type de zéolite et leurs nombres d'ondes pour les différents spectres. L'attribution des bandes est faite sur la base de travaux réalisés par Mozgawa *et al.* [58].

Les bandes dues aux molécules d'eau adsorbées apparaissent au même nombre d'onde. Une augmentation de l'intensité de cette bande dans le spectre des zéolites modifiées avec les hydrotalcites est observée. En effet ces dernières ont une grande capacité de rétention d'eau [59]. Des changements des nombres d'ondes des bandes caractéristiques de vibration d'étirement des liaisons OH sont observés. Par exemple, cette bande apparaît à 3400 cm^{-1} dans le spectre des zéolites modifiées par les hydrotalcites (ZHT) qui correspond à peu près à celle des hydrotalcites (3405 cm^{-1}), de même pour les zéolites magnétiques. Il s'agit probablement de la superposition des bandes de la zéolite et celles du modificateur.

Tableau 3.7

Bandes caractéristiques des zéolites A (Z), des zéolites-hydrotalcites (ZHT), des zéolites magnétiques (ZM) et des zéolites-silane (ZS)

Groupement fonctionnel	Nombre d'ondes (cm⁻¹)			
	Z	ZHT	ZM	ZS
Vibration d'elongation des liaisons O-H	3374	3400	3341	3340
H ₂ O absorbée	1644	1640	1646	1645
Vibrations d'elongation symétrique des liaisons Si-O-Si	965	953	965	965
Vibrations d'elongation symétriques des liaisons Si-O-Al	668	591	667	675
Vibrations de flexion des liaisons O-Si-O***	585	587	586	586

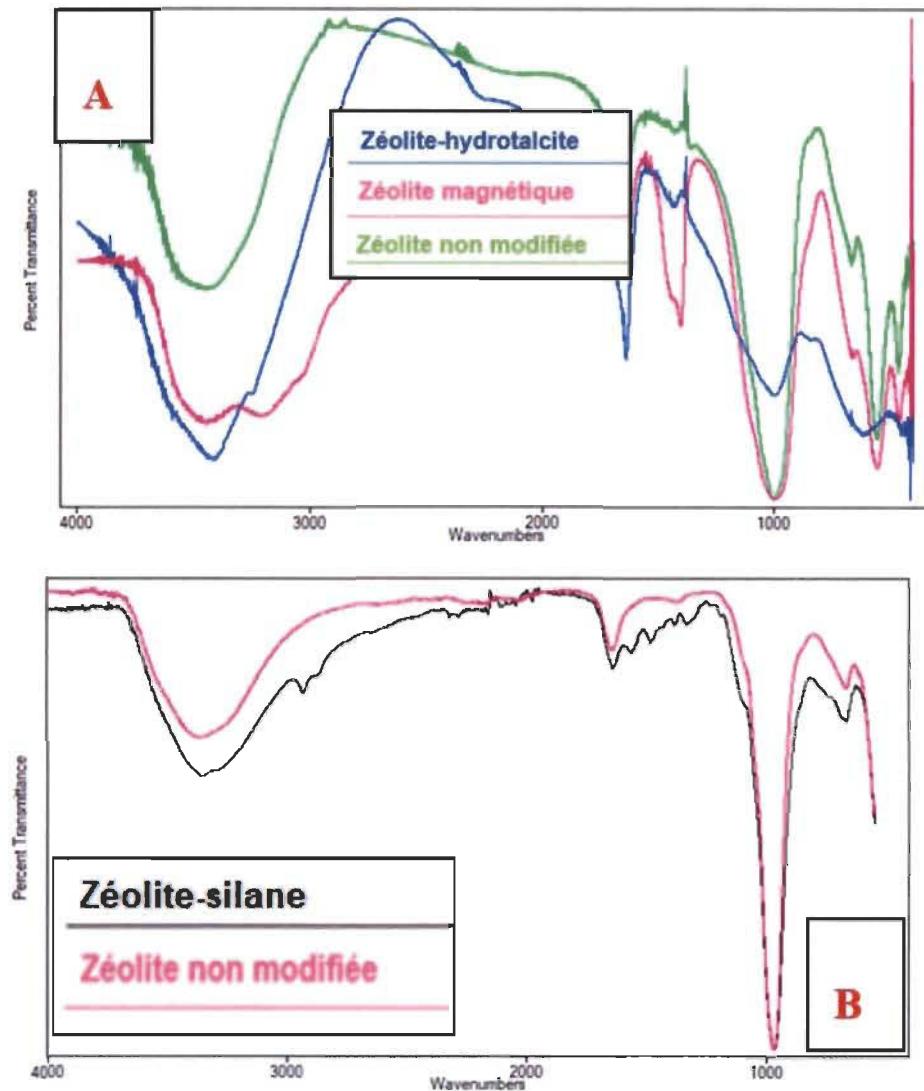


Figure 3.8 Les spectres FTIR des zéolites-hydrotalcites (ZHT), les zéolites magnétiques (ZM) (A) et les zéolites-silane (ZS) (B).

Les bandes caractéristiques de la liaison Si-O-Si pour les zéolites magnétiques et les zéolites silane sont presque identiques à celles des zéolites non modifiées, ce qui confirme que ces deux modificateurs n'influencent pas la structure cristalline des zéolites. Cependant, dans le cas de ZHT, cette bande s'est déplacée vers des nombres d'ondes plus bas avec une diminution considérable dans l'intensité. Ceci peut être en

relation avec l'acidité du milieu dans lequel la zéolite a été dispersée. Ce milieu acide a été nécessaire pour la mise en solution des sels métalliques précurseurs de l'hydrotalcite.

Les spectres montrent que les bandes de vibrations d'étirement symétriques des liaisons pontées Si-O-Al sont les plus influencées par la modification des zéolites. Si on ajoute à cette observation l'apparition d'une bande supplémentaire autour de 1446 cm^{-1} , qui apparaît dans les trois spectres des zéolites modifiées, peut être attribué à des sites acides de Lewis où le modificateur se coordonne aux cations Al^{3+} comme il a été expliqué par Baskaran *et al.* [60]. En effet il y a trois espèces susceptibles d'avoir une acidité de Lewis dans les zéolites (Figure 3.9) [61] :

- Les atomes d'aluminium tri-coordonnés de la charpente issue de la déshydratation de certains sites de Brönsted lors d'étapes de calcination ou d'échange ionique des zéolites,
- Les oxydes d'aluminium (AlO^+ ou $\text{Al}_x\text{O}_y^{n+}$) en position extra-réseau qui peuvent être engendrés par désalumination et qui sont accepteurs d'électrons,
- Les cations de compensation échangeables.

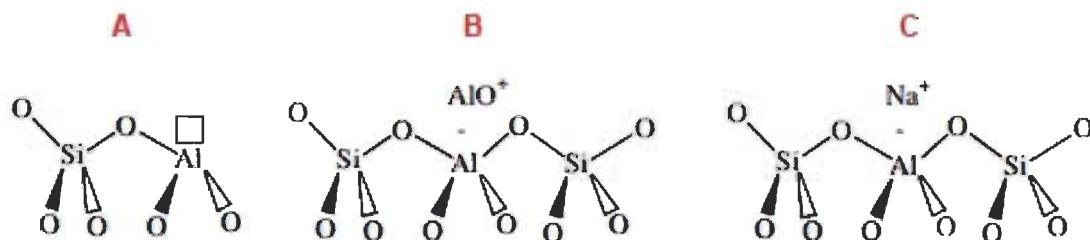


Figure 3.9 Les différents sites acides de Lewis dans les zéolites : aluminium tri-coordonné dans la charpente (a), oxydes d'aluminium en position extra-réseau (b), cations compensateurs de charge (c).

En comparant les spectres FTIR des zéolites modifiées avec le spectre des zéolites non modifiées, on peut apprécier l'apparition des nouvelles bandes distinctives du type de modification effectuée : pour la zéolite-hydrotalcite, on observe une bande de très faible intensité à 1355 cm^{-1} indique la présence des ions carbonates [62]. Dans le cas de la zéolite magnétique, les bandes caractéristiques des liaisons Fe-O chevauchent avec celles des zéolites. Bien que la modification des zéolites ne soit pas très visible par infrarouge, elle est confirmée par la coloration des zéolites qui passe de la couleur blanche au marron après modification. De plus, les zéolites magnétiques sont capables d'être attirées par un aimant et donc elles ont une activité magnétique. Ces observations sont présentées par des photos réelles à la Figure 3.10.

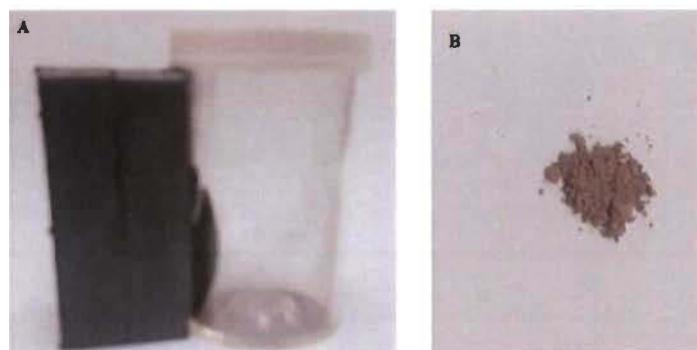


Figure 3.10 Photos de la magnétite (A) et des zéolites magnétiques (B).

Pour mieux interpréter le spectre de l'échantillon de zéolite fonctionnalisé par APTES, on doit se référer à la structure du modificateur APTES qui présentée dans la Figure 3.11.

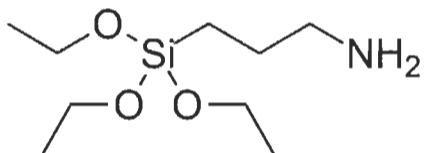


Figure 3.11 Structure du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES).

En se basant sur les groupements fonctionnels présents dans la structure de l'APTES, on peut attribuer les différentes bandes du spectre infrarouge des zéolites-silanes comme suit : deux bandes à 2934 et 2880 cm⁻¹ correspondant à la vibration d'étirement du groupement CH₂, deux autres à 1386-1319 cm⁻¹ qui indiquent les vibrations de déformation de CH₂ et CH₃. Une bande à 1558 cm⁻¹ montre la vibration de déformation du groupement NH₂ [63].

3.4.2 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour étudier les morphologies des zéolites modifiées, les images du microscope électronique des échantillons sont présentées à la Figure 3.12. Pour les zéolites modifiées avec les hydrotalcites, de très grands agglomérats sont observés, ce qui peut être un inconvénient pour l'incorporation dans les matelas de fibres. Une structure en couches est bien visible, similaire à la surface de l'hydrotalcite. Dans le cas de la zéolite magnétique, on observe la même morphologie que celle de la zéolite non modifiée. Les zones claires dans l'image MEB (Figure 3.12D) correspondent aux particules magnétiques.

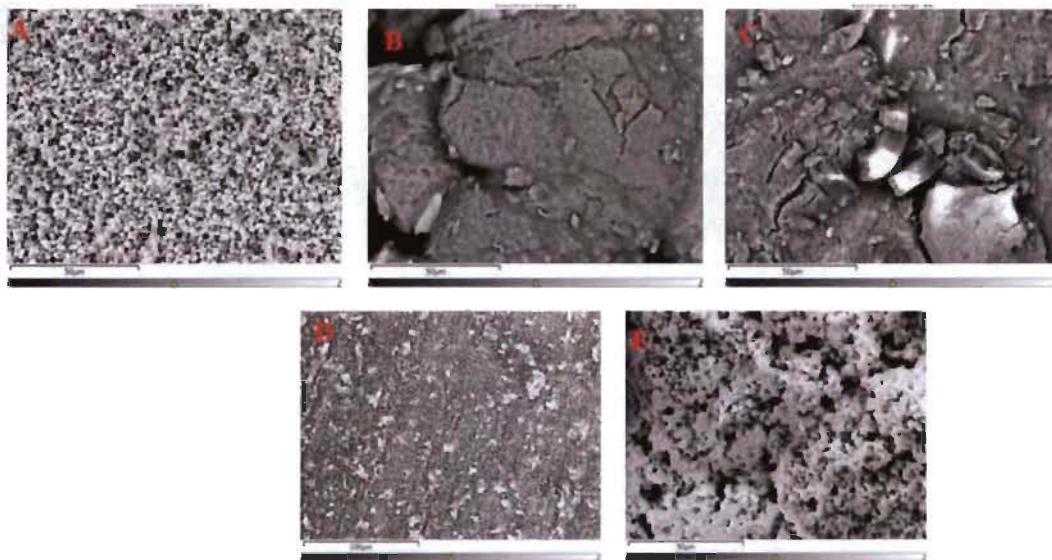


Figure 3.12 Images MEB des zéolites non modifiées (A), zéolites-hydrotalcites [(B), (C)], zéolites magnétiques (D) et zéolites-silane (E).

La modification par les tensioactifs n'influence pas la morphologie visible des zéolites [64].

3.4.3 Analyse élémentaire par EDX

Afin de rationaliser la modification de la zéolite la surface des analyses élémentaires par EDX ont été réalisées. Les résultats sont présentés au Tableau 3.8.

Tableau 3.8

Analyse élémentaire EDX des zéolites non modifiées (Z), des zéolites-hydrotalcites (ZHT), des zéolites magnétiques (ZM) et des zéolites-silane (ZS)

Matériaux	Abondance (% atomique)								
	Si	Al	O	Na	Mg	Fe	N	C	Cl
Z	11,5	12,3	62,3	13,9	-	-	-	-	-
ZHT	1,1	3,1	56,3	3,1	9,4	-	-	13,2	13,9
ZM	10,0	10,7	62,6	7,9	-	1,9	-	-	1,0
ZS	8,4	7,6	53,4	9,2	-	-	3,3	18,1	-

Pour les zéolites-hydrotalcites, la surface est très riche en Mg ce qui confirme la modification des zéolites. Des pourcentages de chlore et de carbone témoignent de la présence des anions chlorures et carbonates dans l'intercouche des hydrotalcites à la surface des zéolites.

Après modification de la zéolite par l'oxyde de fer, on observe une diminution de la quantité d'ions sodium qui est, probablement, compensée par du fer. Yacouba *et al.* ont observé le même phénomène lors de la modification des zéolites Y par la magnétite [65].

Les résultats de l'analyse élémentaire EDX démontrent la présence d'azote et de carbone dans la composition des zéolites-silane. Ceci confirme que l'agent de couplage au silane (APTES) est greffé avec succès sur la surface des zéolites.

3.5 Fibres phosphorylées modifiées avec les zéolites modifiées

3.5.1 Caractérisation par spectroscopie FTIR

Les fibres phosphorylées modifiées avec les zéolites modifiées ont deux structures communes à savoir celle des fibres phosphorylées et celle des zéolites, par conséquent de très grandes ressemblances doivent figurer dans les spectres FTIR. De ce fait la superposition de ces spectres est proposée à la Figure 3.13 pour mieux estimer les spécificités de chaque spectre.

La première constatation est la prédominance de la matrice polymère, une hypothèse à vérifier avec les résultats EDX.

Pour les bandes caractéristiques de la fonctionnalité phosphates, les nombres d'ondes pour les trois spectres sont résumés dans le Tableau 3.9.

Tableau 3.9

Nombres d'ondes des liaisons caractéristiques de la fonctionnalité du phosphore dans les spectres IR-TF des fibres phosphorylées modifiées avec les zéolites modifiées

Groupement fonctionnel	Nombre d'ondes de la bande (cm⁻¹)			
	FKP-Na	FKP/ZHT	FKP/ZM	FKP/ZM
P=O	1244	1231	1235	1244
P-O ⁻ Y ⁺ (Y = H, Na....)	975	989	911	975
C-O-P	815	822	834	815

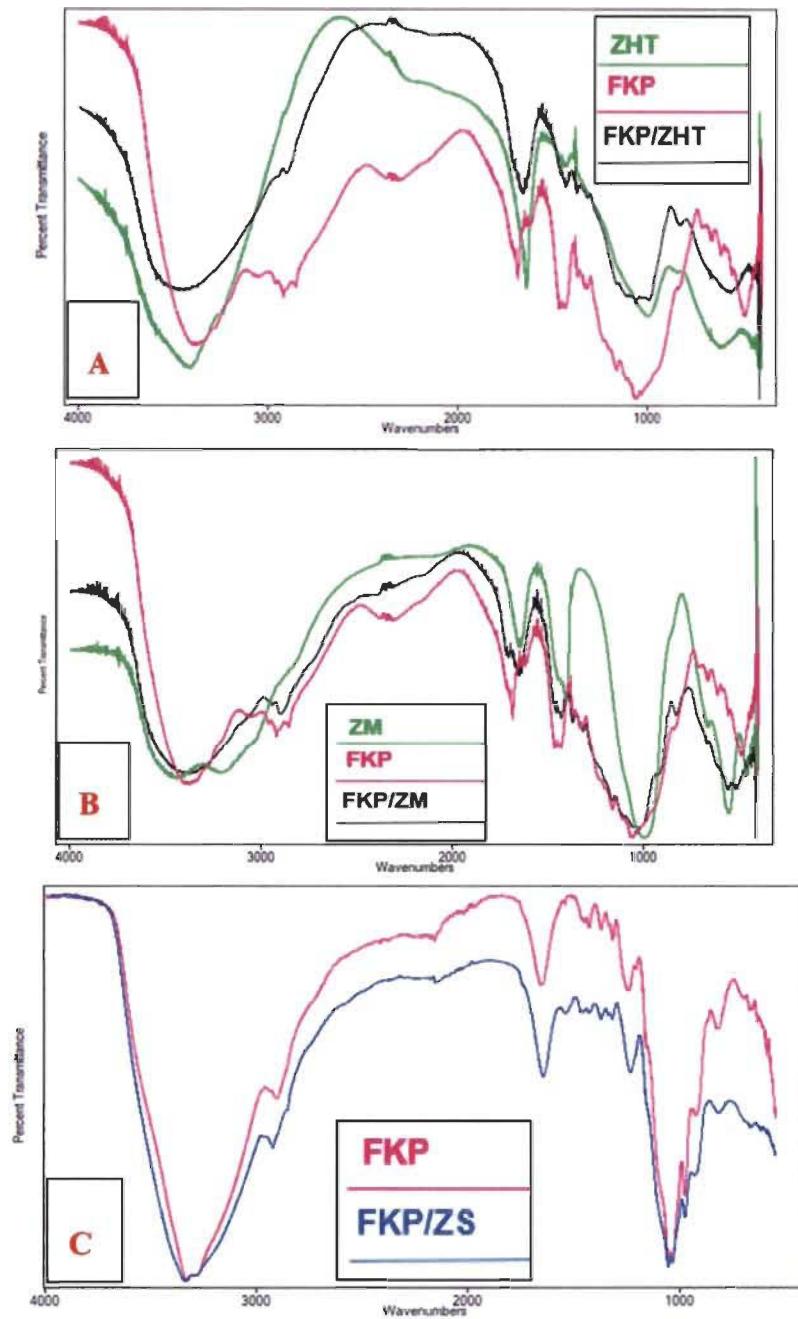


Figure 3.13 Spectres FTIR des fibres phosphorylées modifiées avec les zéolites-hydrotalcites (ZHT) (A), les zéolites magnétiques (ZM) (B) et les zéolites-silane (ZS) (C).

Les liaisons P-O-Y sont influencées par la bande de vibrations d'étirement symétrique des liaisons pontées Si-O-Si, ceci est observé dans tous les spectres sauf pour les fibres phosphorylées modifiées avec les zéolites magnétiques, ce qui peut être dû à la très faible concentration de ces dernières dans la matrice polymère.

Les zéolites modifiées sont retenues dans les fibres phosphorylées grâce à des liaisons avec les groupements phosphates. On peut le confirmer par les déplacements des nombres d'ondes des liaisons P=O et C-O-P, comme il est observé dans le cas de la modification des fibres avec les hydrotalcites et la magnétite.

La présence des zéolites modifiées dans le matelas fibreux est détectée aussi par la présence leurs bandes spécifiques :

- Apparition de la bande caractéristique des anions CO_3^{2-} à un nombre d'ondes de 1370 cm^{-1} dans le spectre des fibres phosphorylées modifiées avec les zéolites-hydrotalcites;
- Dans le cas de la zéolite-silane, apparition des bandes à 2920 , 2855 et 1535 cm^{-1} relatives à la vibration d'étirement du groupement CH_2 et la déformation du groupement NH_2 respectivement;
- Pour les fibres phosphorylées modifiées avec les zéolites magnétiques, on n'a pas pu visualiser la bande caractéristique du modificateur (la magnétite) car ses bandes caractéristiques chevauchent celles des zéolites et des fibres. Cependant on peut confirmer que la modification a bien eu lieu grâce à la couleur des fibres après modification qui vire au marron, le même couleur que les zéolites magnétiques. Les photos réelles des fibres sont présentées à l'annexe A.

3.5.2 Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)

Les clichés MEB des composites sont présentés sur la Figure 3.14. Les zéolites modifiées sont observées dans les fibres avec des agglomérats et des zones de distribution très hétérogènes. Pour les matériaux synthétisés par la méthode de synthèse assistée par micro-ondes et ultrasons, on observe le même phénomène.

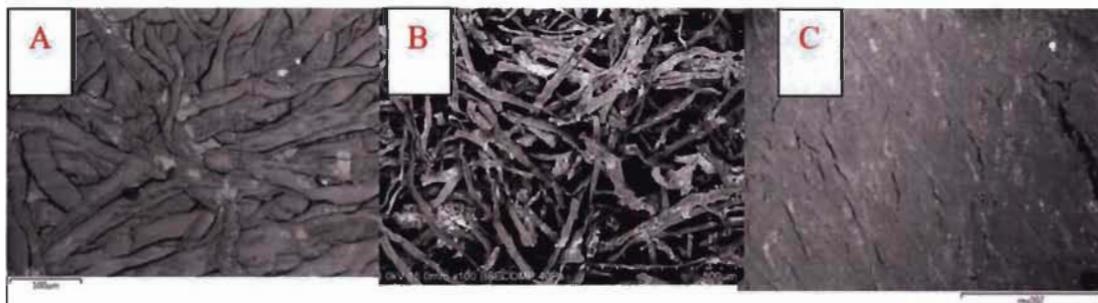


Figure 3.14 Images du microscope électronique des fibres phosphorylées modifiées avec des zéolites-hydrotalcites (A), des fibres phosphorylées modifiées avec des zéolites magnétiques (B) et des fibres phosphorylées modifiées avec des zéolites-silane (C).

3.5.3 Analyse élémentaire par EDX

Les résultats EDX donnent des informations sur la composition élémentaire à la surface des fibres phosphorylées modifiées avec les zéolites modifiées comme il est illustré dans le Tableau 3.10.

Tableau 3.10

Analyse élémentaire EDX des fibres phosphorylées modifiées avec des zéolites modifiées

Matériaux	Abondance (% atomique)								
	Si	Al	O	Na	C	P	Mg	Fe	N
FKP/ZHT	0,2	0,8	53,0	0,3	39,3	3,2	3,3	-	-
FKP/ZM	0,1	0,1	51,2	3,7	43,3	1,6	-	0,1	-
FKP/ZS	1,1	0,5	47,4	5,5	39,9	3,1	-	-	2,6

3.5.3.1 Fibres modifiées avec les zéolites-hydrotalcites (FKP/ZHT)

Les pourcentages de Mg et P sont presque égaux et les atomes de chlore ont disparu après intercalation des zéolites-hydrotalcite dans la matrice polymère, par conséquent, il est probable que les fibres phosphorylées ont pris la place de quelques anions de compensation dans le domaine intercouche des hydrotalcites présents à la surface des zéolites.

3.5.3.2 Fibres modifiées avec les zéolites magnétiques (FKP/ZM)

Les résultats EDX montrent la présence des zéolites magnétiques dans le matelas fibreux mais à très faible teneur. En outre, les pourcentages de fer et d'aluminium sont presque égaux, qui confirme que les microparticules retenues dans le matelas fibreux sont des zéolites magnétiques et non pas de la magnétite seule.

3.5.3.3 Fibres modifiées avec les zéolites-silane (FKP/ZS)

La présence des atomes de Si, Al et N confirme la modification des fibres phosphorylées avec les zéolites-silane. En outre, ce type de zéolites modifiées est le plus retenu dans le matelas fibreux.

3.6 Essais d'adsorption

Deux différents pH sont choisis pour cette étude à savoir pH = 2,0 et pH = 5,5, les pH optimaux d'adsorption des différentes microparticules. En effet, en se référant à la littérature, le pH optimal d'adsorption des chromates par les hydrotalcites et les zéolites-hydrotalcites est égal à 5,0 [66]. Cependant, les meilleurs rendements d'adsorption des chromates par la magnétite, les zéolites magnétiques et les zéolites-silane sont au pH égal à 2,0 [67, 68]. De ce fait, ces deux pH sont choisis pour la suite de travail.

3.6.1 Résultats d'adsorption des fibres kraft phosphorylées

Les premiers essais d'adsorption sont effectués sur les fibres kraft et les fibres kraft phosphorylées pour évaluer leur efficacité à éliminer les chromates avant la modification avec les microparticules inorganiques. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.11. Il est à noter que la concentration initiale de Cr (VI) est égale à 10 ppm.

Tableau 3.11

Adsorption des chromates par les fibres kraft et les fibres kraft phosphorylées à pH 2 et pH 5,5

Rendements d'adsorption (%)		
	FK	FKP
pH = 2,0	1,0	15,0
pH = 5,5	0,8	11,0

Les fibres kraft ont une charge anionique due naturellement à des fonctions acides carboxyliques présentes ou d'autres fonctions comme les sulfonates dues à certains traitements que peut subir la fibre lors de la mise en pâte. Ce qui explique les faibles pourcentages d'adsorption trouvés. L'efficacité d'élimination des chromates par les fibres kraft phosphorylées est plus importante à pH = 2,0 qu'à pH = 5,5. En fait, la rétention des chromates sur des substrats phosphorylés se fait selon un mécanisme d'échange d'ions. De ce fait et pour comprendre la différence entre les rendements d'adsorption à différents pH, on doit se référer aux diagrammes des espèces en fonction du pH pour les fibres phosphorylées et pour les chromates (Figure 3.15) et de voir les espèces qui prédominent à ces valeurs de pH.

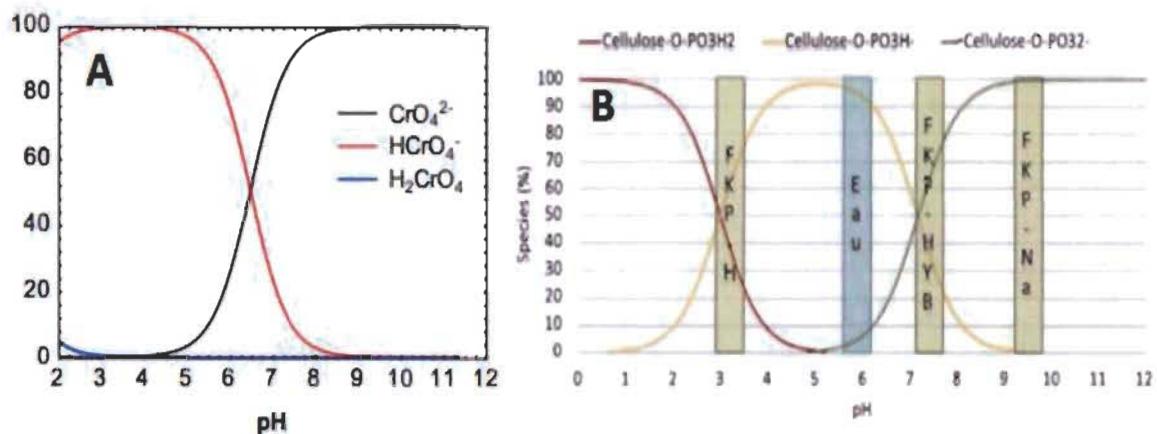


Figure 3.15 Distribution des espèces en fonction du pH des chromates (A) [69] et des fibres kraft phosphorylées (B) [70].

A pH = 2,0, la forme acide des fibres phosphorylées est la forme qui domine et comme les chromates à ce pH sont sous la forme HCrO₄⁻, des liaisons hydrogène peuvent avoir lieu entre les fibres phosphorylées et les anions. Cependant à pH = 5,0 les groupements phosphates sont sous la forme PO₃H⁻ et les chromates sont présents sous deux formes à savoir HCrO₄⁻ et CrO₄²⁻. Des répulsions électrostatiques peuvent avoir lieu entre l'adsorbat et l'adsorbant donnant des faibles rendements d'adsorption.

Dans tous les cas, l'efficacité d'élimination des anions chromates par les fibres phosphorylées ne dépasse pas les 15 %. Ce faible rendement justifie le besoin d'améliorer les performances des fibres phosphorylées par l'ajout des microparticules.

3.6.2 Résultats d'adsorption des microparticules pures à différents pH

Des expériences sont réalisées pour étudier l'effet du pH sur l'adsorption de Cr (VI) par les différentes microparticules inorganiques. L'objectif de cette partie est d'une part évaluer la performance d'adsorption des différentes microparticules et d'autre part choisir le pH de travail pour la suite des expériences. Les rendements d'adsorption des chromates par les différentes microparticules sont présentés au Tableau 3.12.

Tableau 3.12

Adsorption des chromates à pH =2 et à pH= 5,5 par les hydrotalcites (HT), les magnétites (M), les zéolites non modifiées (Z), les zéolites-hydrotalcites (ZHT), les zéolites magnétiques (ZM) et les zéolites-silane (ZS)

	Rendement d'adsorption (%)					
	HT	M	Z	ZHT	ZM	ZS
pH = 2,0	72	100	-	20	52	54
pH = 5,5	97	100	-	83	36	36

Les hydrotalcites et la magnétite ont donné des rendements d'adsorption supérieurs à 90 %, ce qui justifie que ces particules sont de bons candidats pour modifier les zéolites et les fibres phosphorylées. Les hydrotalcites adsorbent les chromates grâce à deux phénomènes. Le premier correspond à l'adsorption en surface des couches brucitiques. En effet dans ces couches il y des pores capables d'adsorber les polluants. Le second correspond à un phénomène d'échange d'anion inter-couche/chromate. Dans le cas de magnétite Fe_3O_4 , la grande densité de groupements hydroxyle de surface permet à cet oxyde d'avoir une charge surfacique très importante.

La modification des zéolites a amélioré les performances d'adsorption spécifiquement la modification des zéolites par les hydrotalcites. En effet, les zéolites-hydrotalcites (ZHT) et les zéolites magnétiques (ZM) adsorbent les chromates selon le même mécanisme que leurs modificateurs. Le mécanisme d'adsorption des chromates sur la zéolite fonctionnalisée avec l'APTES correspondrait plutôt à une adsorption sur la surface externe gouvernée par une interaction électrostatique entre les groupes amine chargés positivement et les anions chromates chargés négativement. Il est à noter que les méthodes de modification des zéolites ne sont pas optimisées, par conséquent une

optimisation des paramètres de synthèse peut améliorer les rendements d'adsorption. Des représentations graphiques des différents mécanismes d'adsorption sont schématisées à l'Annexe C.

Selon les résultats d'adsorption aux différents pH, chaque microparticule est performante à un pH bien déterminé. Étant donné que la partie d'optimisation d'adsorption n'est pas expérimentée dans ce travail et afin d'évaluer la performance d'adsorption des fibres modifiées avec les charges minérales Les résultats d'adsorption des fibres phosphorylées modifiées avec les microparticules inorganiques

3.6.2.1 Fibres phosphorylées modifiées avec les hydrotalcites

Les résultats d'adsorption des chromates, à pH 5,5, par les fibres phosphorylées modifiées avec les hydrotalcites par la méthode de synthèse *in situ* et par la méthode assistée par micro-ondes et ultrasons à FKP/HT sont présentés comme suit : 28 % pour FKP/HT on et 14 % pour FKP/HT in.

La modification *in situ* des fibres phosphorylées, n'a pas augmenté considérablement le rendement d'adsorption. En effet, la charge positive des feuillets d'hydrotalcite exfoliés est compensée par avec les groupements négatifs des fibres phosphorylées. Ces groupements n'étant pas échangeables, l'hydrotalcite voit cette capacité d'échange anionique diminuer dans les échantillons FKP/HT in. L'exfoliation de la structure des hydrotalcites a été démontrée dans la partie caractérisation structurale des matériaux. En outre, les groupement phosphates sont impliqués dans des liaisons avec les hydrotalcites, par conséquent ils ne vont pas participer dans des réactions d'adsorption. Pour les fibres modifiées par la deuxième méthode de modification, les rendements d'adsorption sont plus importants. Ceci peut être expliqué essentiellement par la rétention des particules sous forme d'agglomérats sur la surface des fibres et donc leur capacité d'échange est conservée.

3.6.2.2 Fibres phosphorylées modifiées avec la magnétite

Les résultats d'adsorption des chromates, à pH 2, par les fibres phosphorylées modifiées avec la magnétite par la méthode de synthèse *in situ* FKP/M in et par la méthode assistée par micro-ondes et ultrasons FKP/M sont présentés comme suit : 88 % pour FKP/M on et 60 % pour FKP/M in.

Ce tableau montre de bons rendements d'adsorption pour donner suite à la modification des fibres phosphorylées avec la magnétite. Ceci peut être expliqué par la multitude de groupements hydroxyle à la surface de la magnétite. Comparativement aux hydrotalcites, la magnétite possède une taille beaucoup plus faible et une surface plus active. Ceci rend la modification des fibres avec la magnétite plus performante pour cette application. En outre, comme il a été démontré dans la partie caractérisation des différents matériaux que les hydrotalcites sont plutôt retenues par des interactions avec les groupements phosphates ce qui limite leur réactivité en échange d'ions. Ceci n'est pas le cas de magnétite. En effet on peut qualifier les fibres phosphorylées magnétique de composite, ce qui garde en particulier la réactivité d'adsorption de la magnétite et des groupement phosphates greffés à la surface des fibres cellulaires.

3.6.2.3 Fibres phosphorylées modifiées avec les zéolites modifiées

Les résultats d'adsorption des chromates par les fibres phosphorylées modifiées avec les zéolites-hydrotalcites FKP/ZHT, les zéolites magnétiques FKP/ZM et les zéolites-silane FKP/ZS sont présentés dans le Tableau 3.13.

Tableau 3.13

Adsorption des chromates par les fibres phosphorylées modifiées avec les zéolites-hydrotalcites (FKP/ZHT) à pH 5,5, les zéolites magnétiques (PKP/ZM) à pH 2, les zéolites-silane (FKP/ZS) à pH 2 et les fibres phosphorylées (FKP) à pH 5,5 et pH 2

	Rendement d'adsorption (%)		
	FKP/ZHT	FKP/ZM	FKP/ZS
Particule pure	75	52	54
FKP/X	20	60	9
FKP	11	15	

Un rendement d'élimination de 20 % est obtenu pour les FKP/ZHT même à des très faibles quantités de zéolites-hydrotalcites dans le matelas fibreux. Par conséquent, une optimisation de synthèse de l'adsorbant peut conduire à des meilleurs résultats.

Bien que les zéolites magnétiques soient les moins retenues dans le matelas fibreux, les FKP/ZM elles donnent les meilleures performances d'élimination des chromates, jusqu'à 60 %. En effet, elles sont moins impliquées dans les interactions avec la matrice polymère et plus disponible pour l'adsorption des chromates.

Finalement, le rendement d'adsorption des FKP/ZS est très faible et même arrive à une valeur inférieure à celle des fibres phosphorylées non modifiées. En effet, le modificateur aminosilane est en interaction direct avec les fibres phosphorylées donc il n'y a pas de sites actifs d'adsorption, ni pour les groupements phosphates, ni pour les zéolites-silane.

CONCLUSION

Notre présent travail s'inscrit dans le cadre de la recherche de nouveaux adsorbants hybrides organiques-inorganiques à base de fibres lignocellulosiques phosphorylées renforcées par des microparticules inorganiques. Trois différents types de particules sont choisis dans cette étude à savoir les hydrotalcites Mg_2AlCO_3 , la magnétite Fe_3O_4 et la zéolite LTA-Na. La charge négative élevée des fibres phosphorylées peut être préjudiciable à la rétention de la zéolite. C'est la raison pour laquelle nous avons modifié la zéolite avec l'hydrotalcite, la magnétite et le 3-aminopropyltriéthylsilane.

Les matériaux synthétisés sont caractérisés par spectroscopie FTIR, par microscopie électronique à balayage et par différentes analyses chimiques afin de déterminer le taux de phosphore et la charge anionique de la surface des fibres. La composition élémentaire des différents matériaux synthétisés est déterminée par dispersion des rayons X (EDX). L'efficacité d'adsorption des différents matériaux est testée en mode lot en choisissant le chrome hexavalent comme contaminant modèle.

Les hydrotalcites et la magnétite sont synthétisées par coprécipitation directe des solutions de sels métalliques prémélangés. Ces deux microparticules ont donné un rendement d'élimination des chromates de 90 %. De ce fait, ils sont des bons candidats pour renforcer les fibres lignocellulosiques phosphorylées.

La modification des zéolites par les hydrotalcites est effectuée en précipitant les hydrotalcites sur la surface des zéolites. Cependant les zéolites magnétiquement modifiées sont synthétisées par l'adhérence de Fe_3O_4 préformées à la poudre de zéolites.

Pour la fonctionnalisation des zéolites par l'aminosilane APTES, une réaction de silylation est proposée. Ces modifications ont amélioré la capacité des zéolites à adsorber les chromates avec des pourcentages allant jusqu'à 82 % pour les zéolites-hydrotalcite et à environ 60 % pour les zéolites magnétiques et les zéolites-silanes. Comme les paramètres de synthèse et les conditions d'adsorption n'ont pas été optimisés, ces résultats peuvent être améliorés.

En ce qui concerne la modification des fibres kraft, la phosphorylation a abouti à des fibres avec un taux élevé de groupements phosphate greffés augmentant ainsi la charge anionique de la surface des fibres à une valeur de 3333 $\mu\text{eq/g}$. Le rendement d'élimination des chromates par les fibres phosphorylées ne dépasse pas les 15 %, ce qui justifie le besoin d'une deuxième modification par l'ajout des microparticules inorganiques.

La synthèse *in situ* des hydrotalcites a abouti à l'exfoliation des hydrotalcites par les fibres phosphorylées (ces derniers jouent le rôle d'anions de compensation de l'hydrotalcite). Ceci a réduit la capacité d'échange anionique de l'hydrotalcite et a donc diminué le rendement d'adsorption. Cependant, la modification des fibres phosphorylées avec les hydrotalcites par la méthode assistée par ultrasons et micro-ondes a amélioré les performances d'adsorption. En effet les hydrotalcites, dans ce cas, sont dispersées sous forme d'agglomérats et donc la capacité d'échange d'anions n'est pas amoindrie. L'utilisation des oxydes métalliques Mg-Al, produit de calcination des hydrotalcites MgAlCO_3 est aussi intéressant puisque la calcination des hydrotalcites augmente la surface spécifique qui est un paramètre très important pour l'adsorption.

Pour la modification des fibres phosphorylées par la magnétite, d'excellents résultats d'adsorption sont obtenus et ceci est valable pour les deux méthodes de synthèse.

L'ajout des zéolites modifiées par la magnétite et par les hydrotalcites aux fibres phosphorylées a amélioré les capacités d'adsorption d'une manière significative, avec des rendements allant jusqu'à 80 % pour les zéolites-hydrotalcites. Contrairement à la fonctionnalisation des zéolites avec l'APTES, qui a donné un faible rendement d'adsorption. D'autres travaux sont encore envisageables, en effet nous pouvons utiliser les fibres phosphorylées directement comme précurseur dans la préparation des zéolites à base de phosphore comme les SAPO-zéolites.

Par les résultats de spectroscopie infrarouge et l'analyse élémentaire EDX il a été déduit que les charges sont retenues dans les fibres kraft phosphorylées grâce à des liaisons chimiques avec les groupements phosphates dans le cas des hydrotalcites et des zéolites modifiées avec les hydrotalcites. Pour la magnétite on suppose que la rétention est plus tôt par des interactions avec la chaîne de cellulose et les groupements phosphates sont moins impliqués. Il s'agit probablement de matériaux composites dans ce cas. Cependant, une compréhension détaillée des mécanismes de croissance et des interactions des charges minérales avec les fibres sont essentiels pour déterminer les conditions optimales pour la fabrication des matériaux. Ceci peut être déterminé grâce à la caractérisation des structures des matériaux avec la diffraction des rayons X (DRX) et la spectrométrie photoélectronique X (XPS).

La nouvelle méthode de synthèse assistée par ultrason et microondes a donné des nouveaux adsorbants dans un temps très court avec de bonne quantité de particules retenues dans le matelas fibreux. En outre, l'utilisation d'autres types de mélangeurs apparaît intéressante, citant l'exemple des mélangeurs à fort cisaillement.

En conclusion, la modification des fibres phosphorylées avec des microparticules inorganiques est une méthode intéressante pour obtenir de nouveaux substrats pouvant avoir des utilités diverses et qui peuvent permettre aux industries des pâtes et papiers

d'assurer leur pérennité malgré la faible demande en papier journal et le coût important de la fibre issue du bois. Ces fibres ont alors un potentiel intéressant pour un usage en tant qu'adsorbant pour capter des métaux lourds présents dans les eaux. En outre, l'utilisation de ces polymères comme des matrices pour les adsorbants en poudre peut faciliter l'utilisation de ces derniers à l'échelle industrielle, ce qui peut conduire au développement de nouveaux procédés de traitement des eaux usées de nouvelle génération. En effet, la préparation des nouveaux procédés de traitement des eaux usées économiquement viables reste encore un défi très important pour la recherche scientifique.

ANNEXE A

PHOTOS DES DIFFÉRENTS MATERIAUX SYNTHÉTISÉS

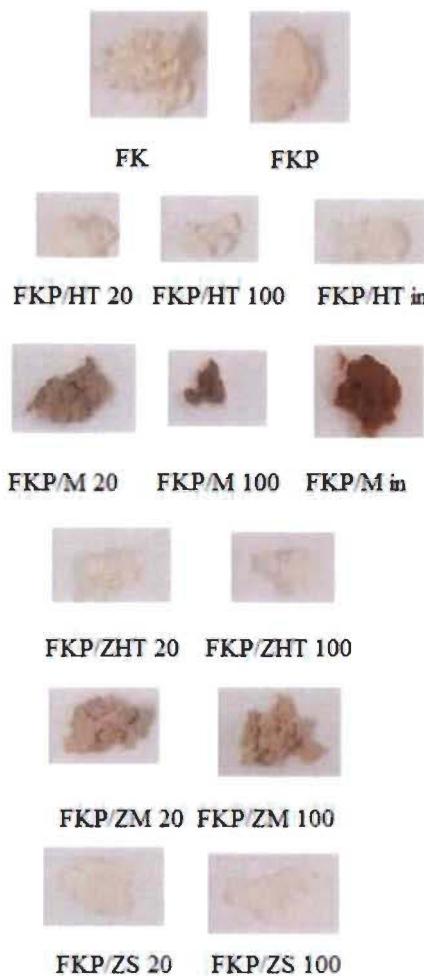


Figure A.1 Photos des fibres kraft phosphorylées modifiées avec les microparticules inorganiques.

ANNEXE B

CARTHOGRAPHIE X

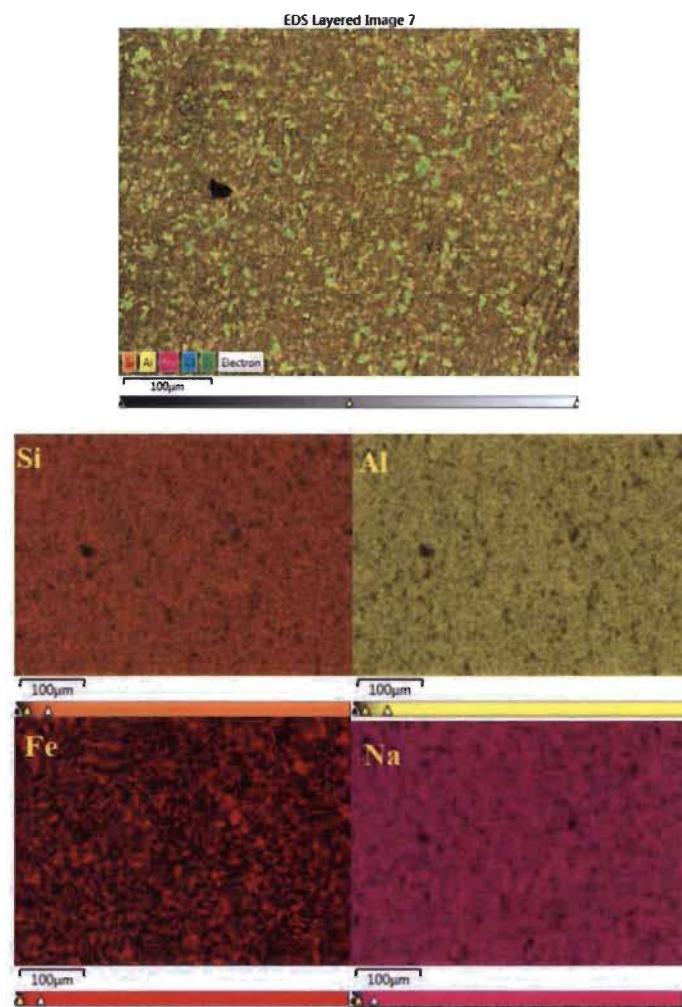


Figure B.1 Répartitions de Si, Al, Fe et Na dans les zéolites magnétiques.

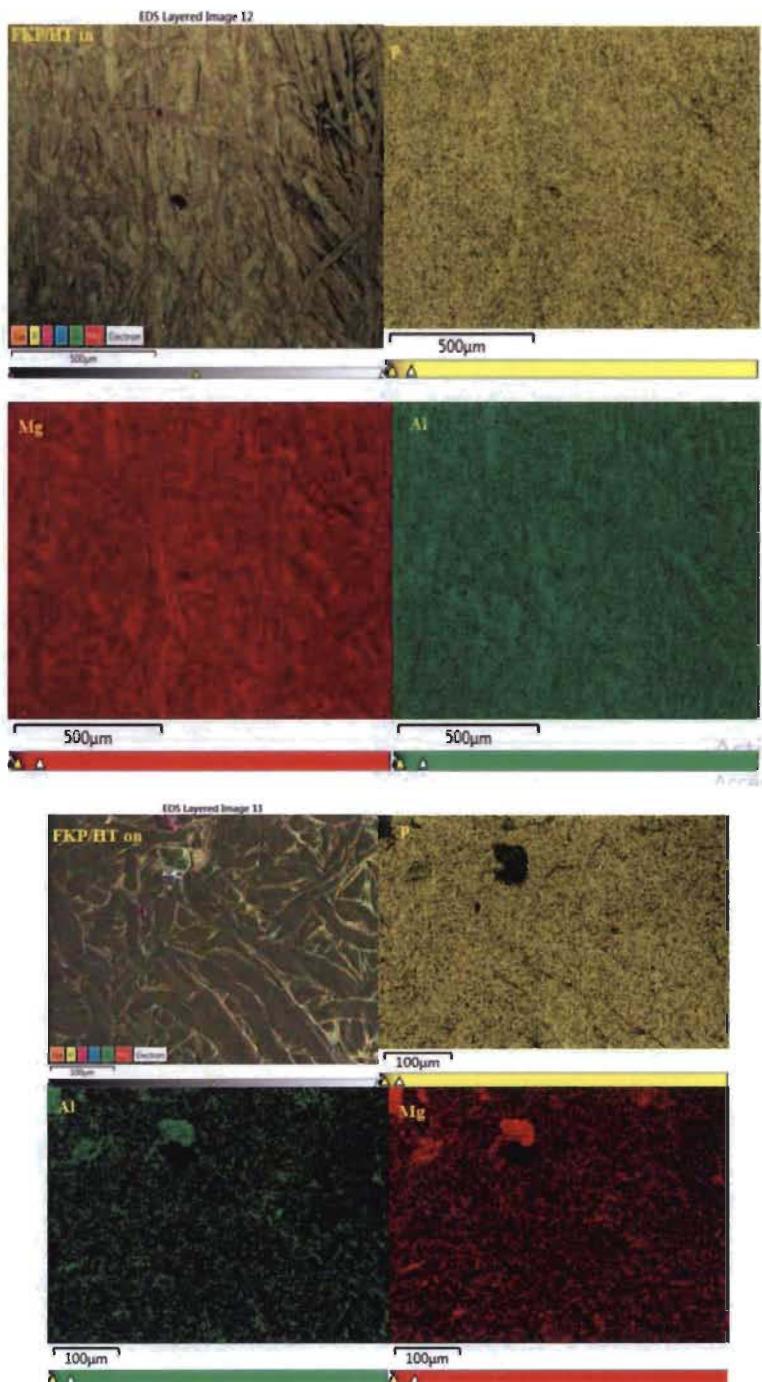


Figure B.2 Répartitions de P, Al et Mg dans les fibres phosphorylées modifiées par les hydroxalates par synthèse in situ (FKP/HT in) et par synthèse assistée par micro-ondes et ultrason (FKP/HT on).

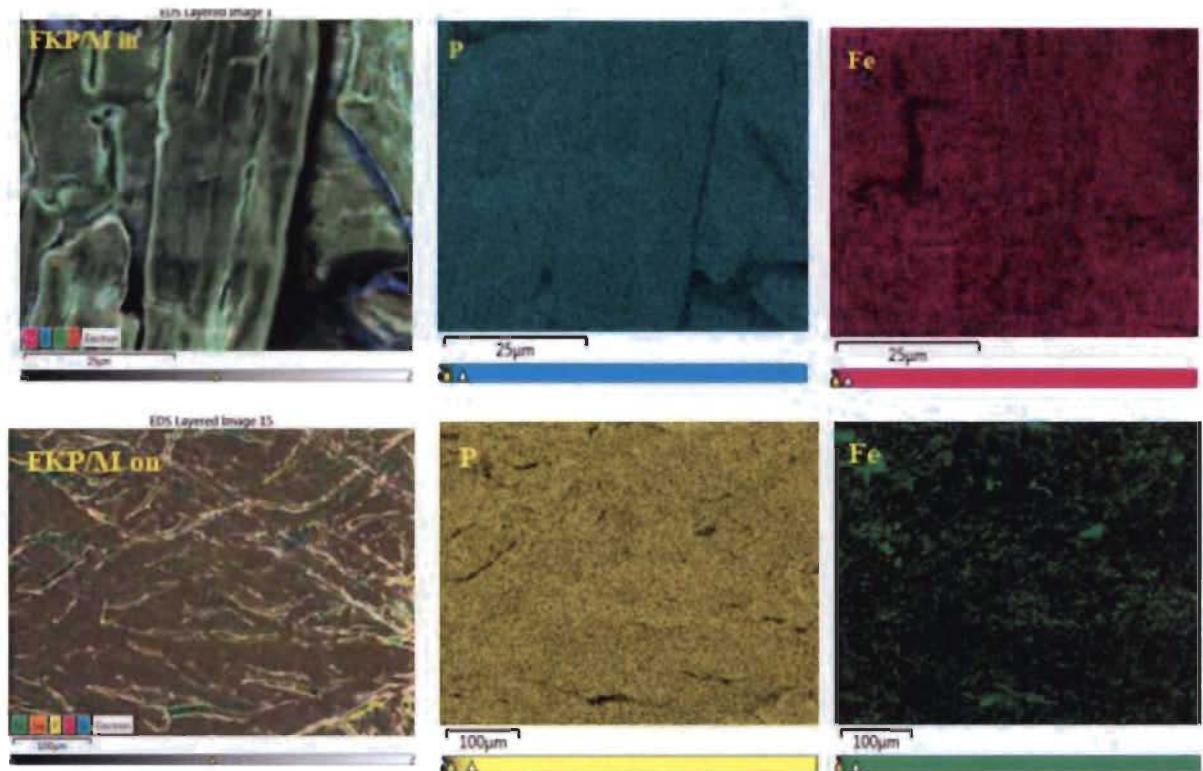


Figure B.3 Répartitions de P et Fe dans les fibres phosphorylées modifiées par la magnétite par synthèse in situ (FKP/M in) et par synthèse assistée par micro-ondes et ultrasons (FKP/M on).

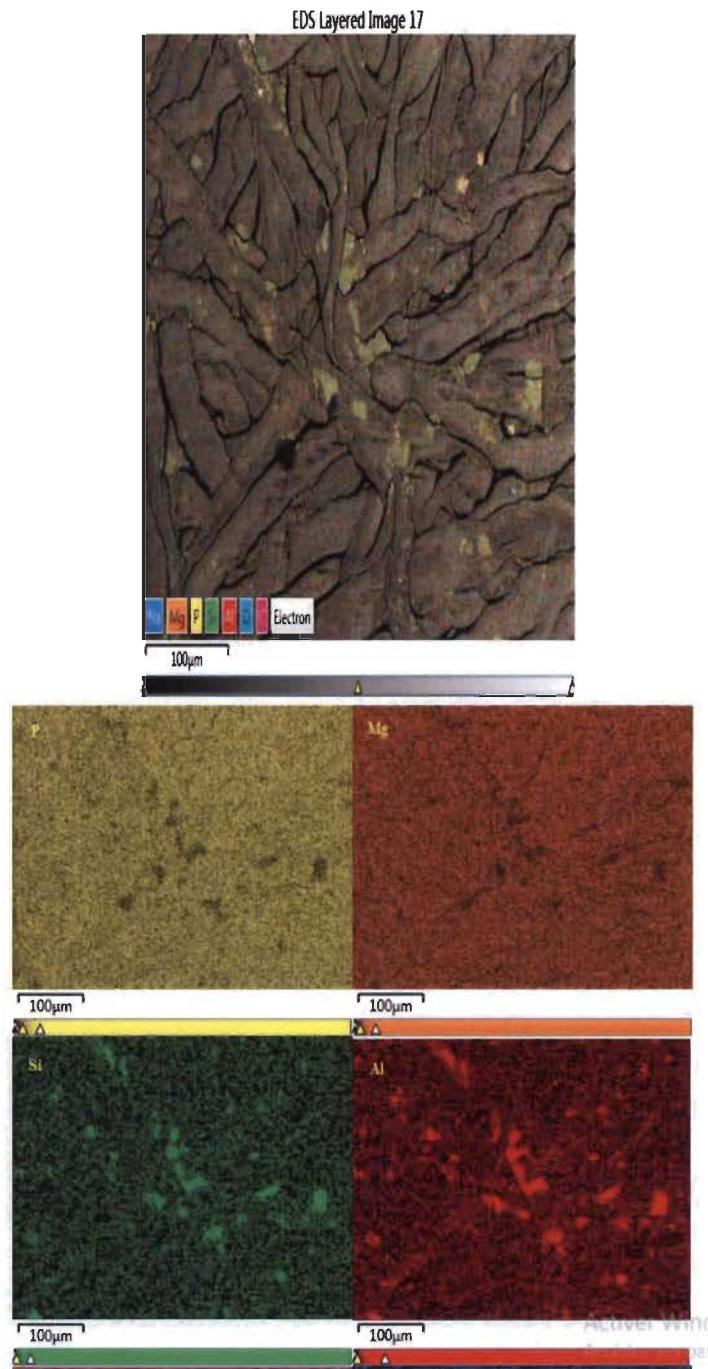


Figure B.4 Répartitions de P, Mg, Si et Al dans les fibres phosphorylées modifiées par les zéolites-hydrotalcites (FKP/ZH).

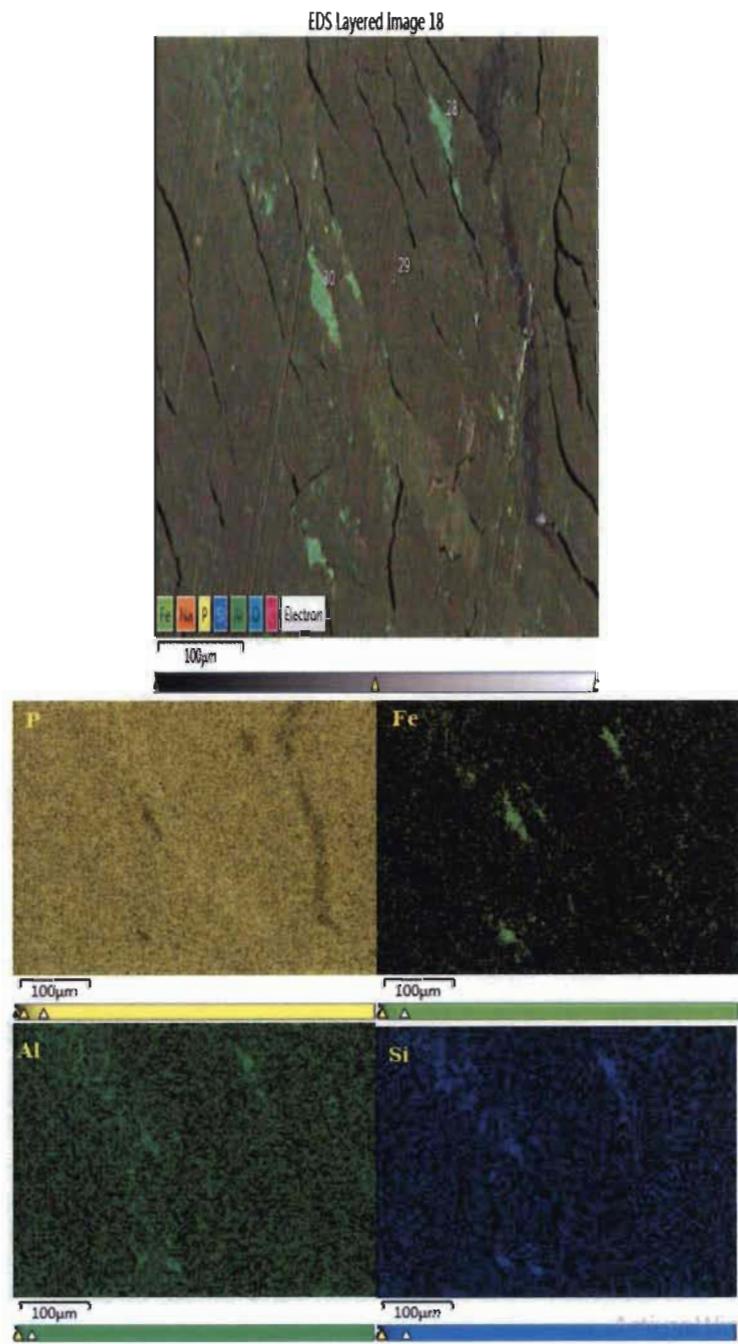


Figure B.5 Répartitions de P, Fe, Al et Si, dans les fibres phosphorylées modifiées par les zéolites magnétique (FKP/ZM).



Figure B.6 Répartitions de P, N, Si et Al dans les fibres phosphorylées modifiées par les zéolithes-silane (FKP/ZS).

ANNEXE C

MÉCANISMES D'ADSORPTION DES CHROMATES PAR LES DIFFÉRENTS ADSORBANTS

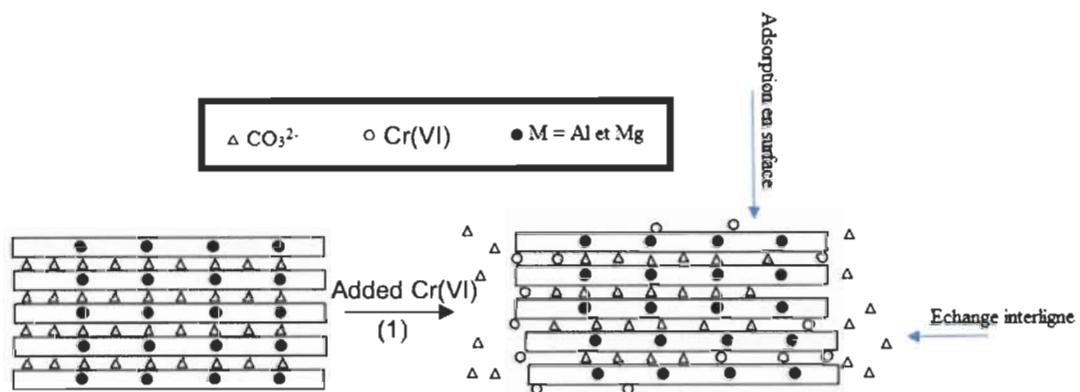


Figure C.1 Mécanisme d'adsorption des chromates par les hydrotalcites.

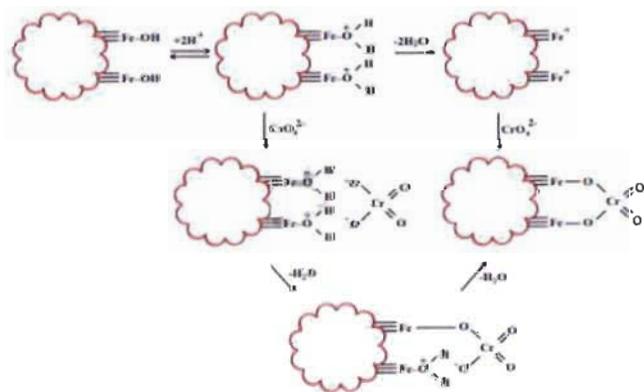


Figure C.2 Mécanisme d'adsorption des chromates par la magnétite.

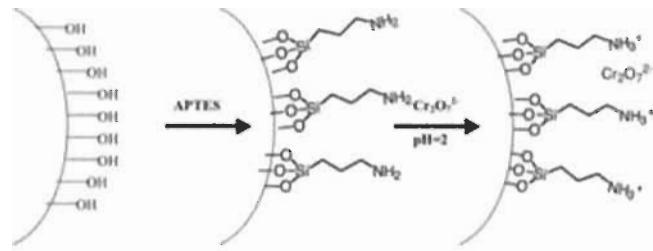


Figure C.3 Mécanisme d'adsorption des chromates par des zéolites modifiées avec l'aminosilane APTES.

RÉFÉRENCES

1. Reddy, D.H.K., et al., *Biosorption of Pb²⁺ from aqueous solutions by Moringa oleifera bark: Equilibrium and kinetic studies*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **174**(1): p. 831-838.
2. Khulbe, K. and T. Matsuura, *Removal of heavy metals and pollutants by membrane adsorption techniques*. Applied water science, 2018. **8**(1): p. 19.
3. Babel, S. and T.A. Kurniawan, *Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review*. Journal of hazardous materials, 2003. **97**(1-3): p. 219-243.
4. Ngah, W.W. and M.M. Hanafiah, *Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review*. Bioresource technology, 2008. **99**(10): p. 3935-3948.
5. Crini, G., *Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment*. Progress in polymer science, 2005. **30**(1): p. 38-70.
6. Ratier, A., *Évaluation de la capacité d'échange d'ions des fibres lignocellulosiques phosphorylées*. 2017, Université du Québec à Trois-Rivières.
7. Bakhti, A., *Sorption of chromate ions on a calcined synthetic hydrotalcite*. Water Aual. Res. J. Canada., 2005. **40**: p. 177-183.
8. Mekdad, S., M.N. Bennani, and S. Abouarnadasse, *Comparative Study of Different Protocols for the Preparation of Anionic Clay-Polymer Nanocomposite (Hydrotalcite-Cellulose) and their Structural Properties*. Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol, 2016. **5**: p. 9861-9869.
9. El Ghandoor, H., et al., *Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles*. Int. J. Electrochem. Sci, 2012. **7**(6): p. 5734-5745.
10. Alvarez-Ayuso, E., A. García-Sánchez, and X. Querol, *Purification of metal electroplating waste waters using zeolites*. Water research, 2003. **37**(20): p. 4855-4862.

11. Ji, F., et al., *Dynamic adsorption of Cu (II) from aqueous solution by zeolite/cellulose acetate blend fiber in fixed-bed*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013. **434**: p. 88-94.
12. Reguant, J. and M. Rinaudo, *Etude bibliographique sur les matériaux issus de la biomasse végétale*. CEMAV-CNRS, BP, 1999. **53**: p. 38041.
13. Petit-Conil, M., *Les matériaux lignocellulosiques ou comment mieux les valoriser*, c.t.d. papier, Editor. 2013.
14. Faugeras, P.-A., *Valorisation des fibres lignocellulosiques de la pâte à papier*. 2013, Université du Québec à Trois-Rivières.
15. Amaury, L., *Elaboration de matériaux composites à base de filaments de cellulose et de polyéthylène*. 2017.
16. Shi, Y., et al., *Phosphorylation of Kraft fibers with phosphate esters*. *Carbohydrate polymers*, 2014. **106**: p. 121-127.
17. Shi, Y., et al., *The properties of phosphorylated kraft fibers*. *BioResources*, 2015. **10**(3): p. 4375-4390.
18. Chauvel, A. and G. Monnier, *Sur la signification générale de l'analyse granulométrique en pédologie, examen des problèmes posés par la caractérisation de la texture de certains sols tropicaux*. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences. Série D, Sciences Naturelles* (264), 1969-1972.(1967), 1967.
19. Nishimura, S., A. Takagaki, and K. Ebitani, *Characterization, synthesis and catalysis of hydrotalcite-related materials for highly efficient materials transformations*. *Green Chemistry*, 2013. **15**(8): p. 2026-2042.
20. Goh, K.-H., T.-T. Lim, and Z. Dong, *Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review*. *Water research*, 2008. **42**(6-7): p. 1343-1368.
21. Colonna, S., et al., *CO₂ adsorption and desorption properties of calcined layered double hydroxides*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018. **133**(2): p. 869-879.
22. Li, Z., et al., *Fast electrosynthesis of Fe-containing layered double hydroxide arrays toward highly efficient electrocatalytic oxidation reactions*. *Chemical science*, 2015. **6**(11): p. 6624-6631.

23. Lange, C., et al., *Nanoengineering of Hybrid Lightweight Cellulosic Fibre Foams for better Flame Resistance*. *J. Nanosci. Adv. Technol.*, 2016. **1**(3): p. 1-13.
24. Wang, Q. and D. O'Hare, *Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets*. *Chemical reviews*, 2012. **112**(7): p. 4124-4155.
25. Jiang, X., et al., *Removal of arsenate by ferrihydrite via surface complexation and surface precipitation*. *Applied Surface Science*, 2015. **353**: p. 1087-1094.
26. Sundman, A., et al., *Effect of Fe-metabolizing bacteria and humic substances on magnetite nanoparticle reactivity towards arsenic and chromium*. *Journal of Hazardous Materials*, 2020. **384**: p. 121450.
27. Zhao, X., et al., *Preparing and characterizing Fe₃O₄@ cellulose nanocomposites for effective isolation of cellulose-decomposing microorganisms*. *Materials Letters*, 2016. **163**: p. 154-157.
28. Douhal, A. and M. Anpo, *Chemistry of silica and zeolite-based materials: synthesis, characterization and applications*. 2019: Elsevier.
29. Na, K. and G.A. Somorjai, *Hierarchically Nanoporous Zeolites and Their Heterogeneous Catalysis: Current Status and Future Perspectives*. *Catalysis Letters*, 2015. **145**(1): p. 193-213.
30. Feng, C., et al., *Recent progress in zeolite/zeotype membranes*. *Journal of Membrane Science and Research*, 2015. **1**(2): p. 49-72.
31. Petrov, I. and T. Michalev, *Synthesis of zeolite A: a review*. *НАУЧНИ ТРУДОВЕ НА РУСЕНСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ*, 2012. **51**: p. 30-35.
32. Wang, C., et al., *Preparation of amino functionalized hydrophobic zeolite and its adsorption properties for chromate and naphthalene*. *Minerals*, 2018. **8**(4): p. 145.
33. Gaffer, A., A.A. Al Kahlawy, and D. Aman, *Magnetic zeolite-natural polymer composite for adsorption of chromium (VI)*. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2017. **26**(4): p. 995-999.
34. Pizarro, C., et al., *Nanomagnetite-zeolite composites in the removal of arsenate from aqueous systems*. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2015. **26**(9): p. 1887-1896.

35. Yuan, M., et al., *Effective removal of Pb²⁺ from aqueous solutions by magnetically modified zeolite*. Powder technology, 2018. **332**: p. 234-241.
36. Pérez, E., et al., *Removal of chromium (VI) using nano-hydrotalcite/SiO₂ composite*. Journal of environmental chemical engineering, 2015. **3**(3): p. 1555-1561.
37. Barquist, K. and S.C. Larsen, *Chromate adsorption on amine-functionalized nanocrystalline silicalite-1*. Microporous and mesoporous materials, 2008. **116**(1-3): p. 365-369.
38. Vankelecom, I.F., et al., *Silylation to improve incorporation of zeolites in polyimide films*. The Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(9): p. 3753-3758.
39. Edwin, L., et al., *Leaching of chromated copper arsenate (CCA) wood preservative into the aquatic environment-a review*. 2006.
40. Janin, A., *Développement d'un procédé chimique de décontamination de bois usagé traité à l'arséniate de cuivre chromaté*. 2009.
41. Cooper, P. *A review of issues and technical options for managing spent CCA treated wood*. in *American Wood Preservation Association (AWPA) Annual Meeting, Boston, Mass.* 2003.
42. Bakhti, A. and M. Ouali, *Étude des facteurs contrôlant la sorption de Cr (VI) sur une hydrotalcite de synthèse*. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 2007. **20**(2): p. 241-250.
43. Bobik, M., I. Korus, and L. Dudek, *The effect of magnetite nanoparticles synthesis conditions on their ability to separate heavy metal ions*. Archives of Environmental Protection, 2017. **43**(2): p. 3-9.
44. Mockovčiaková, A., et al., *Iron Oxide Contribution to the Modification of Natural Zeolite*. Acta Montanistica Slovaca, 2006. **11**.
45. Derrouiche, I., et al., *Synthesis and characterization of functionalized zeolite reinforced lignocellulosic date palm fibers*. Cellulose Chemistry and Technology, 2017. **51**(3-4): p. 379-385.
46. Ponomarev, N., *Synthesis of novel cellulose based nanocomposites by green methods and their possible use as adsorbents*. 2017.
47. *Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)*, in *Association des Archéologues du Québec*.

48. *Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS).*
49. Onchoke, K.K. and S.A. Sasu, *Determination of Hexavalent Chromium (Cr (VI)) concentrations via ion chromatography and UV-Vis spectrophotometry in samples collected from nacogdoches wastewater treatment plant, East Texas (USA).* Advances in Environmental Chemistry, 2016. **2016**.
50. Marzougui, Z., *Élaboration de Latex magnétique fonctionnalisée pour le traitement des eaux usées par adsorption.* 2016.
51. Bhawna Soni, E.B.H.e.B.M., *Chemical isolation and characterization of different cellulose nanofibers from cotton stalks*, in *Carbohydrate Polymers*. 2015. p. 581-589.
52. Alexandre, M. and P. Dubois, *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2000. **28**(1-2): p. 1-63.
53. Iftekhar, S., V. Srivastava, and M. Sillanpää, *Synthesis and application of LDH intercalated cellulose nanocomposite for separation of rare earth elements (REEs)*. Chemical Engineering Journal, 2017. **309**: p. 130-139.
54. Mekdad, S., M.N. Bennani, and H. Ahlafi, *Elaboration d'un nanomatériau à partir d'une cellulose microcristalline et d'une Hydrotalcite Mg₂AlCO₃ (Elaboration of a nanomaterial from microcrystalline cellulose and a Hydrotalcite Mg₂AlCO₃)*. Journal Mater. Environ. Sci. 5 (S1)(2014) 2236-2243, 2014.
55. Ciolacu, D., F. Ciolacu, and V.I. Popa, *Amorphous cellulose—structure and characterization*. Cellulose chemistry and technology, 2011. **45**(1): p. 13.
56. Sobhana, S.L., et al., *Cellulose biotemplates for layered double hydroxides networks*. Microporous and Mesoporous Materials, 2016. **225**: p. 66-73.
57. Wang, W., et al., *Phosphorylated cellulose applied for the exfoliation of LDH: An advanced reinforcement for polyvinyl alcohol*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017. **94**: p. 170-177.
58. Vaishnavi Sureshkumar, S.C.G.K.D., K. Ruckmani et M. Sivakumar, *Fabrication of chitosan–magnetite nanocomposite strip for chromium removal*, in *Appl Nanoscience*. 2016. p. 277-285.

59. Imene Derrouiche, A.M., Imed Ben Marzoug et Sadok Roudesli, *The effect of deposit Zeolites ZSM-5 Onto Date Palm Fibers on Curing Cationic Dyes Decolourisation*, in *International journal of applied research on textile*. 2015. p. 69-78.
60. Wlodzimierz Mozgawa, M.K.e.K.B., *FT-IR studies of zeolites from different structural groups*, in *Chemik*. 2011. p. 667-674.
61. Amaury Pérez-Verdejo, A.S., Heriberto Pfeiffer, Mayra Ruiz-Reyes, Juana-Deisy Santamaría et Geolar, *Nanoporous composites prepared by a combination of SBA-15 with Mg-Al mixed oxides. Water vapor sorption properties*, in *Journal of Nanotechnology*. 2014. p. 1226–1234.
62. Thangaraj Baskaran, J.C., Mariyamuthu Mariyaselvakumar et Ayyamperumal Sakthivel, *Preparation of an MCM-22/Hydrotalcite Framework Composite and Its Catalytic Application*, in *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. p. 2396–2405.
63. Santos, V., *Caractérisation et modification de l'acidité résiduelle de zéolithes cationniques* 2008.
64. M.R. Othman, N.M.R., W.J.N. Fernando, *Mg-Al hydrotalcite coating on zeolites for improved*. 2006.
65. N.Majoul, S.A.e.B.B., *Progress of porous silicon APTES-functionalization by FTIR investigations*, in *Applied Surface Science*. p. 388-391.
66. Li, J.K.e.C., *A Study on the Hydrophobicity of Organosilane-Modified Zeolites*. 2015, Worcester polytechnic institute
67. Yaacoba, M.Y.e.I.I., *Synthesis and characterization of iron oxide nanostructured particles in Na-Y zeolite matrix*, in *Journal of materials research*.
68. Ouali, A.B.e.M.S., *Sorption of Chromate Ions on a Calcined Synthetic Hydrotalcite*, in *Water Qual. Res. J. Canada*. 2005. p. 177–183.
69. Amany Gaffer, A.A.A.K.e.D.A., *Magnetic zeolite-natural polymer composite for adsorption*, in *Egyptian Journal of Petroleum*. 2017.
70. KarnaBarquist, S.C.L., *Chromate adsorption on amine-functionalized nanocrystalline silicalite-1*, in *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008. p. 365-369.