

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés
Laboratoire Génie des Procédés



Mémoire

Présenté par

BITOUCHE Dahbia
AITAKIL Djadjigua

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière: **Génie des procédés**
Spécialité : **Génie chimique**

Adsorption des micropolluants sur des polymères en cyclodextrines : Etude théorique

Présenté le 02 /12 / 2020

Devant le jury composé de :

Nom enseignants	Grade	Université	
AITALI SALIMA	MCB	Univ. Bouira	Examineur
ABDRRAHIM AZZEDINE	MCB	Univ. Bouira	Examineur
HAMMACHE FADILA	MCB	Univ. Bouira	Encadrant

Remerciements

Nous tenons à remercier en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir donné le souffle et l'aptitude pour mener à terme ce travail.

Nous exprimons notre plus profonde gratitude à Madame **HAMMACHE. F** qui nous a encadrées et orientées.

Nous la remercions pour tous ses conseils, et son aide à progresser dans nos recherches grâce à son esprit critique et son soutien tout au long de la réalisation de ce modeste travail.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté d'examiner notre travail.

Un grand merci aux membres de nos familles pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

*A mon cher père **Rabah** qui surveillait mon confort et cherchait mon sucées «merci papa je promets que je ne vous décevrai jamais.

* A ma très chère mère Djamila qui ne cesse de me soutenir dans tous les domaines de la vie, particulièrement dans mes études, à toi maman, je te dis mille fois merci.

*A ma sœur **Abla**, mon soutien moral, le secret de mon sourire, ma vie.

*A mes deux chers frères **Hamza** et **Abdel Ghani** qui mon toujours encouragés et qui étaient toujours présents pour moi.

*A toute ma famille, et mes amis.

* A ma meilleure et unique copine **Assia**; merci pour les huit années d'amitié.

* A **Nour Elisselame**, qui est toujours avec moi pour le meilleur et pour le pire. Puisse DIEU le garder pour moi.

* A tous ceux qui m'ont soutenue de près ou de loin.

Dahbia

Dédicaces

Je dédie ce mémoire:

*A mon cher papa Nourdinne qui aurait bien voulu voir cet instant. Il n'avait jamais manqué à ses responsabilités. Son engagement et son soutien à mes côtés tant sur le plan moral que financier étaient constants.

Que son âme repose en paix.

*A ma très chère maman Fatiha. Merci pour son amour, son soutien, ses encouragements et son sacrifice.

*A mes chères sœurs Sabrina et Rim qui n'ont pas cessé de me conseiller, encourager et me soutenir tout au long de mes études. Que Dieu les protège et leur offre la chance et le bonheur qu'elles méritent.

*A mes chers frères Makhlof, Nabil et Redouane qui m'ont toujours encouragée. Ils étaient toujours là pour moi.

*A toute ma famille, amis et voisins que j'ai connus jusqu' à maintenant.

*Sans oublier Mourad qui est toujours là pour moi, qui n'a pas cessé de m'encourager conseiller et soutenir tout au long de mes études .Que dieu le garde pour moi.

*Merci pour tous, pour leur amour et leurs encouragements.

Djadjigua

SOMMAIRE

Sommaire.....	I
Liste des figures.....	II
Liste des tableaux.....	III
Liste des abréviations.....	IV
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I	3
I.1. DEFINITION D'UN MICROPOLLUANT.....	3
I.2. LES PRINCIPALES FAMILLES DE MICROPOLLUANTS.....	3
I.3. ORIGINES DES MICROPOLLUANTS	4
I.4. TOXICITE DES MICROPOLLUANTS	5
I.5. PROCEDES DE TRAITEMENT DES MICROPOLLUANTS	6
I.5.1.Oxydation par l'ozone des micropolluants -----	7
I.5.2. Traitement par adsorption -----	7
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	9
CHAPITRE II.....	10
II.1. LES CYCLODEXTRINES NATURELLES.....	10
II.1.1. Historique des cyclodextrines-----	10
II.1.2. Structure des cyclodextrines -----	10
II.1.3. Caractéristiques physicochimiques des cyclodextrines -----	11
II.1.4. Les complexes d'inclusion -----	12
II.1.4.1. Stœchiométrie des complexes -----	13
II.1.4.2. Constante de formation-----	14
II.1.4.3. Techniques analytiques de caractérisation des complexes d'inclusion-----	15
II.2. LES POLYMERES EN CYCLODEXTRINES	16
II.3. SYNTHESSES DES POLYMERES RETICULES.....	16
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	20

CHAPITRE III	23
III.1. DEFINITION DE L' ADSORPTION	23
III.2. TYPES D' ADSORPTION	23
III.2.1. L'adsorption physique ou physisorption -----	24
III.3. FACTEURS INFLUENTS	25
III.4 MECANISME D' ADSORPTION	25
III.5. ISOTHERMES D' ADSORPTION	26
III.5.1. Classification des isothermes d'adsorption-----	27
III.5.2. Modèles d'isothermes	28
III.5.2.1. Modèle de Langmuir-----	28
III.5.2.2. Modèle de Freundlich-----	28
III.5.2.3. Modèle de Temkin -----	29
III.6. CINETIQUE D' ADSORPTION	29
III.6. 1. Cinétique du premier ordre -----	29
III.6.2. Cinétique du second ordre	30
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	31
CHAPITRE IV	34
REFERENCES BIBLOGRAPHIQUES.....	39
CONCLUSION GENERALE	41

Liste des figures

Figure I.1: Sources des micropolluants	5
Figure I.2 : Le processus de traitement des micropolluants	6
Figure I.3 : Oxydation des micropolluants par voie physico-chimique.....	7
Figure I.4 : Traitement des micropolluants par adsorption.....	8
Figure II.1 : Structure des cyclodextrines	13
Figure II.3 : Représentation des différents types de complexes d'inclusion	14
Figure II.4 : Réaction de réticulation entre la β -CD et l'épichlorhydrine en milieu basique ...	17
Figure II.5 : Structure d'un polymère insoluble en CD réticulé à l'épichlorhydrine	17
Figure II.6 : Schéma de la structure du réseau polymère en β -CD obtenu par la réaction de substitution nucléophile	18
Figure III.1 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles.....	27
Figure IV.1 : Structure d'un polymère en cyclodextrines réticulé et le mécanisme d'adsorption associé	38

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Toxicité des micropolluants d'après le guide des substances toxiques	5
Tableau II.1: Caractéristiques des 3 principales CDs	12
Tableau II.2 : Quelques agents de réticulation les plus utilisés	19
Tableau III.1 : Principales différences entre les 2 adsorptions : physique et chimique....	24
Tableau IV.1 : Résumé de quelques travaux d'adsorption de micropolluants en solution aqueuse par les polymères en cyclodextrines	37

LISTE DES ABREVIATIONS

CDs:Cyclodextrines

HAP: Hydrocarbures aromatiques polycycliques

PCB:Polychlorobiphényles

PBB: Polybromobiphényles

MTBE:Méthyl tert-butyl éther

STEP:Station d'épuration

AOP: Advanced Oxidation Processes

α -CD:Alpha-cyclodextrine

β -CD:Beta-cyclodextrine

γ -CD:Gamma-cyclodextrine

UV: ultra Violet

RMN:Résonance magnétique nucléaire

DRX : Diffraction des rayonsX

IR:Infrarouge

TFN:Tetrafluoroterephthalonitrile

THF:Tétrahydrofurane

Poly: Polymère

DMF:Diméthylformamide anhydre

DB78: Bleu Direct 78

HMDI: Hexaméthylène diisocyanate

HP- β -CD:Hydroxypropyl- β -cyclodextrine

BPA: Bisphénol A

BPS:Bisphénol S

BPF:Bisphénol F

BM:Bleu de méthylène

RN: Rouge neutre

FTIR: Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

« Les micropolluants », un sujet qui préoccupe, de nos jours, la communauté scientifique. En effet, la contamination chimique de l'eau par divers polluants toxiques est un sérieux problème environnemental ; des molécules peuvent perturber l'environnement aquatique et ce même à très faibles concentrations de l'ordre du ng/L ou µg/L, d'où leur nom de 'micropolluants'.

Leur élimination est un vrai challenge pour les scientifiques. Les chercheurs de différentes disciplines (chimie, géologie, physiologie végétale,...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de ces éléments polluants impliqués directement dans l'apparition des déséquilibres au niveau des écosystèmes.

Pour réduire l'impact de cette pollution, plusieurs méthodes ont été utilisées, elles sont différentes les unes des autres : l'électrolyse, la solubilisation, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, etc.

Parmi ces techniques, l'adsorption, qui fera l'objet de notre étude, est la méthode la plus répandue, souvent jugée comme un moyen à la fois efficace, simple dans son utilisation et économique pour le traitement des eaux..

Depuis quelques années, on observe un développement de certains matériaux polymères adsorbants innovants ; il s'agit de polymères à base de cyclodextrines qui font l'objet de plusieurs travaux de recherche. Ces polymères sont des adsorbants naturels, non toxiques, biodégradables et présentant plusieurs avantages par rapport aux adsorbants conventionnels tel le charbon actif.

Les Cyclodextrines (CDs), dérivés essentiellement de l'amidon, sont des oligomères cycliques constitués de motifs glucopyranosyles reliés entre eux. De par leur structure particulière, elles présentent une propriété unique, celle d'encapsuler des molécules. En effet, cette structure est en forme de cône tronqué délimitant une cavité hydrophobe en son centre, capable d'accueillir des molécules peu hydrosolubles, tandis que l'extérieur du tore, hydrophile et très réactif, est capable de se lier à des molécules di- ou multifonctionnelles, pour donner naissance à des polymères dits réticulés ; la réaction de polycondensation entre la CD et le réticulant ne nécessite aucun solvant organique et se produit à une température ne dépassant pas 140 °C.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Une large gamme de réticulants est utilisée pour préparer des polymères solubles et insolubles dans l'eau. Hautement réticulés, les polymères sont insolubles dans l'eau.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire se fixe comme objectif de rassembler des notions théoriques nécessaires et indispensables avant de concevoir le sujet sur le procédé d'adsorption des micropolluants par des polymères en cyclodextrines.

Le mémoire est composé de quatre chapitres.

Le premier chapitre traite des micropolluants; leur définition, les différentes familles de micropolluants, la description des propriétés générales des micropolluants, les procédés de traitements y sont abordés.

Les cyclodextrines, les complexes d'inclusion et les polymères en cyclodextrines font l'objet du deuxième chapitre ; la synthèse des polymères en cyclodextrines, en particulier, des polymères réticulés, est aussi présentée.

Nous avons jugé utile de rappeler, dans le troisième chapitre, des notions de base sur le procédé d'adsorption en solution aqueuse, notamment les différents paramètres influents, les modèles cinétiques et les isothermes d'adsorption.

Le quatrième et dernier chapitre est consacré à une synthèse de quelques travaux sur les différentes applications des polymères en cyclodextrines insolubles, dans le traitement des micropolluants en solution aqueuse.

Enfin une conclusion générale clôture le mémoire.

CHAPITRE I

LES MICROPOLLUANTS

CHAPITRE I**LES MICROPOLLUANTS**

La pollution est un problème majeur qui présente un vrai danger pour la vie humaine et la vie aquatique. Les origines de la pollution sont variées mais intimement liées à l'activité humaine : pollutions domestiques, urbaines, industrielles et agricoles. La pollution peut être de nature chimique ou microbiologique. Nous présenterons dans ce chapitre, familles de micropolluants, ainsi que les sources de ces polluants. Les procédés principaux impliqués dans le traitement des eaux seront ensuite décrits.

I.1. Définition d'un micropolluant

Un micropolluant est une substance synthétique ou naturelle, caractérisée par des effets toxicologiques importants à des concentrations très faibles de l'ordre du mg/L ou du µg/L, d'où leur nom. Ce sont des substances généralement persistantes, non biodégradables et s'accumulant dans la chaîne alimentaire jusqu'à l'homme. Ces substances peuvent perturber l'environnement aquatique.

I.2. Les principales familles de micropolluants

On dénombre aujourd'hui près de cent mille molécules :

- Les métaux tels que le zinc, le cuivre, le chrome, le titane, l'arsenic, cadmium, sélénium, mercure... Ils peuvent être présents dans des produits du quotidien (cosmétiques, entretien, pesticides, engrais) ou issus de la corrosion de certaines infrastructures comme des canalisations ou toitures, l'usure des pneumatiques et l'incinération des ordures ménagères.
- Les alkylphénols : ils sont utilisés massivement comme précurseurs de détergents, additifs de carburants et lubrifiants et comme polymères. Ils sont également utilisés dans le cosmétique mais aussi dans les pneus, adhésifs, caoutchouc, revêtements...etc.
- Les herbicides, fongicides, insecticides tels que le glyphosate, les néonicotinoïdes, sont particulièrement nocifs pour les écosystèmes, étant donné que le but de leur action est d'empêcher la prolifération de certaines espèces. Leurs effets sont directs, on les retrouve dans les nappes souterraines comme dans les rivières.

- Les parabens, HAP, composés perfluorés, phtalates, médicaments :On regroupe certains sous l'appellation de «perturbateurs endocriniens»

L'agence de l'eau Seine-Normandie [1] propose un exemple de regroupement des micropolluants.

- Eléments traces.
- Métalloïdes.
- Organométalliques.
- HAP, PCB, PBDE/PBB, MTBE.
- Solvants (chlorés/benzéniques).
- Organochlorés (chloroalcanes, chlorophénols, chloroanilines).
- Détergents et plastifiants (Alkylphénols, Phtalates, Bisphénol A)

Biocides, produits pharmaceutiques, pesticides.

I.3. Origines des micropolluants

Les micropolluants peuvent être d'origine naturelle, industrielle, agricole et urbaine.

Ils se retrouvent dans les milieux naturels tels que les rivières, les lacs, les nappes souterraines, d'où provient une grande partie de notre eau potable. Le micropolluant va ensuite passer de l'environnement aux espèces vivantes et à l'homme.

Ces polluants sont aussi présents dans beaucoup de produits que nous utilisons au quotidien: les produits d'entretien, cosmétiques, pharmaceutiques ou encore les produits du jardinage ou bricolage. Ils se retrouvent dans les canalisations pour rejoindre ainsi le réseau de traitement des eaux usées (station d'épuration STEP) [2].

S'il est techniquement possible d'éliminer certaines substances dans les stations d'épuration, d'autres nécessitent un traitement tertiaire en sortie de la station.

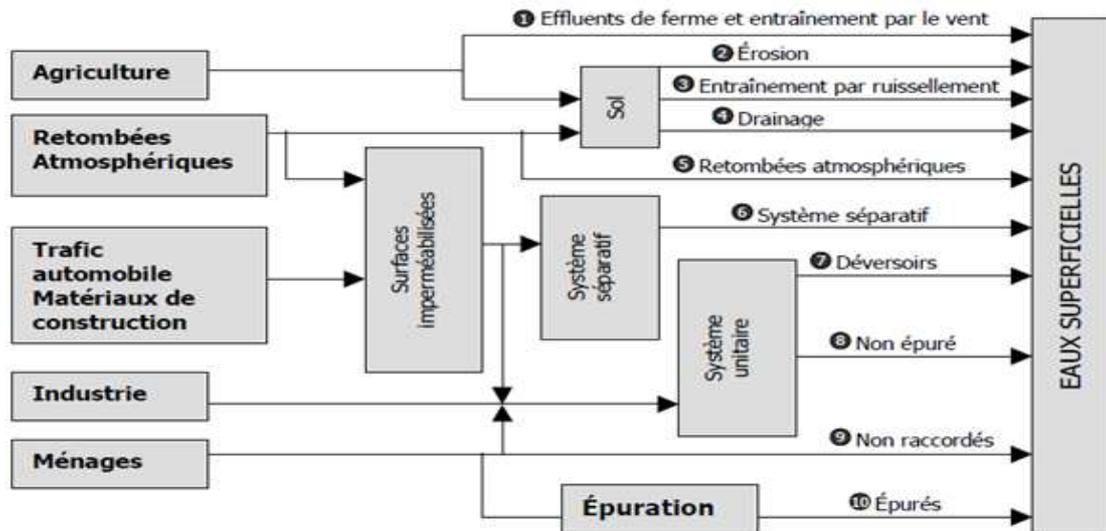


Figure I.1: Sources des micropolluants [3]

I.4. Toxicité des micropolluants

Le tableau I.1 rassemble les différents types de toxicité de quelques familles de micropolluants.

Tableau I.1: Toxicité des micropolluants d'après le guide des substances toxiques [4]

Famille	Type de toxicité
HAP	Cancérogènes, effet perturbateur endocrinien suspecté.
PCB	Perturbateurs endocriniens et cancérogènes.
PBDE	Troubles du développement, effets sur le foie et la thyroïde (études expérimentales sur des animaux) et effets sur l'homme mal connus.
Solvants chlorés	Intoxications, effets neurologiques et/ou cancérogènes sur le foie et le sang.
Solvants benzéniques	Grande toxicité pour les cellules sanguines et moelle osseuse, cancérogène
Chloroalcane	Cancérogènes
chlorophénols	Toxiques pour les organismes aquatiques. Irritation (peau et muqueuses), atteintes aux appareils digestif et respiratoire, au système nerveux, effets sur le cœur, le foie, le rein.
Alkylphénols	Potentiels perturbateurs endocriniens
Phtalates	Toxicité directe faible pour l'écosystème aquatique. Effets perturbateurs observés sur des poissons, cancérogènes.
Bisphénol A	Potentiel perturbateur endocrinien sur la faune aquatique et sur l'homme.

I.5. Procédés de traitement des micropolluants

Les technologies employées pour le traitement des micropolluants dans l'eau dépendent des caractéristiques physico-chimiques des composés présents dans l'eau. Le spécialiste du traitement de l'eau propose des procédés complémentaires pour l'élimination des micropolluants (Figure I.2)

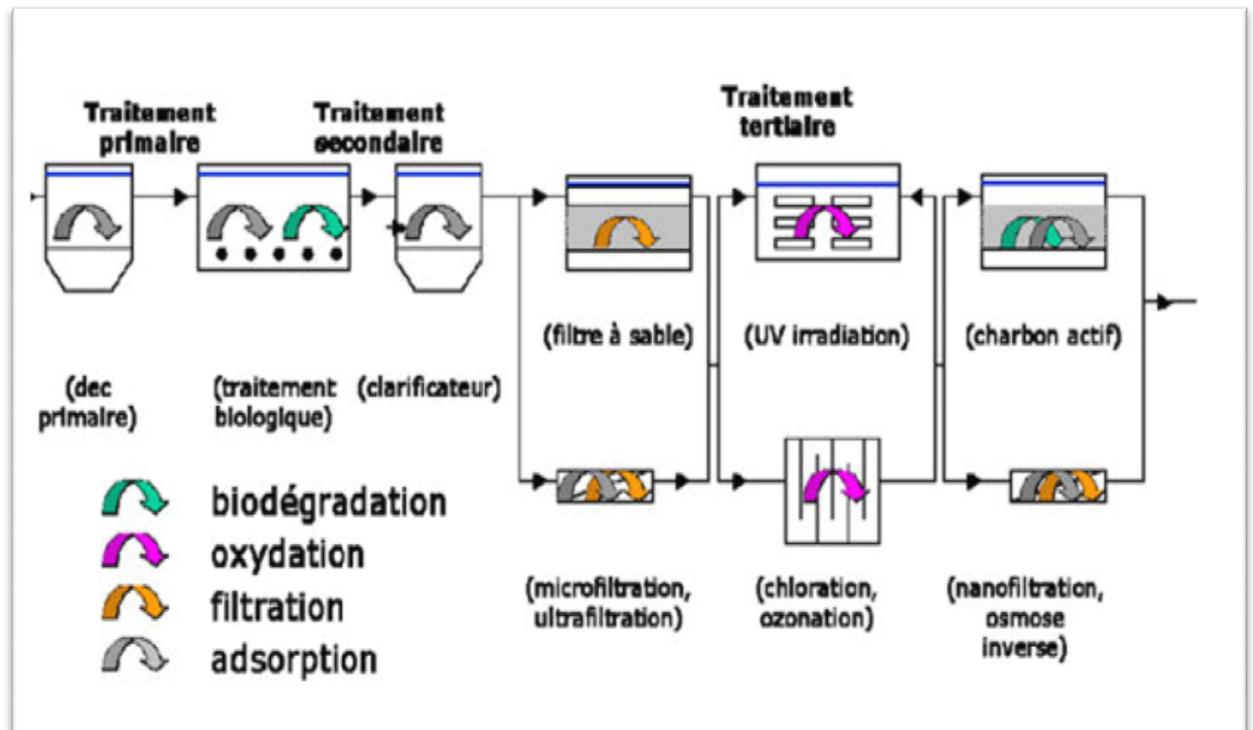


Figure I.2: Le processus de traitement des micropolluants [3]

Le traitement biologique fait appel à une grande variété de micro-organismes, principalement des bactéries. Les micro-organismes transforment les matières biodégradables, par absorption des constituants solubles et en suspension contenus dans les eaux, en produits simples tels que le gaz carbonique et la biomasse additionnelle, ou le nitrate et l'azote gazeux. Certaines bactéries, constituant les boues activées, possèdent des enzymes ayant des affinités pour tel ou tel micropolluant; elles peuvent ainsi dégrader ou transformer ces substances. D'autres bactéries minéralisent les micropolluants en les utilisant comme source de carbone et d'énergie. Plus le traitement biologique est poussé et plus l'élimination des micropolluants est efficace [2].

I.5.1. Oxydation par l'ozone des micropolluants

Le choix de l'oxydant à utiliser est imposé par la bonne sélectivité vis-à-vis de la pollution ciblée.

L'ozonation est un procédé très efficace, utilisé pour l'élimination ou la dégradation des Micropolluants. L'ozone est un gaz très instable, car il est constitué de trois atomes d'oxygène. C'est cette instabilité qui lui confère une capacité oxydante très importante. En oxydant les substances organiques, l'ozone détruit un certain nombre de micropolluants ou les rend plus facilement biodégradables. Des technologies d'oxydation avancée (type AOP Advanced Oxidation Processes) peuvent également être mises en œuvre. L'oxydation, en particulier l'ozonation, parvient à dégrader un large spectre de micropolluants organiques.

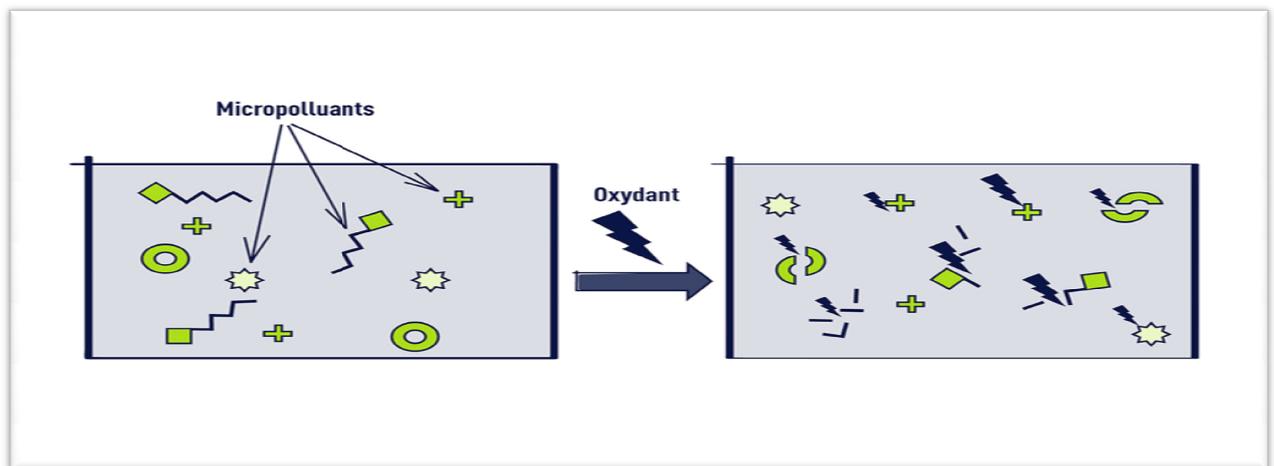


Figure I.3 : Oxydation des micropolluants par voie physico-chimique [5].

Ainsi, A. Rodriguez et al. [5] ont utilisé ce procédé pour le traitement d'un effluent issu d'une station d'épuration ; cet effluent contient principalement comme polluants diuron (herbicide), ibuprofène et diclofenac (anti-inflammatoire), atenolol (β -bloquant) carbamazépine (anti-épileptique), hydrochlorothiazide (diurétique), caféine (stimulant) et Nacetyl-4-amino-antipyrine un métabolite de dypirone un antipyrétique.

I.5.2. Traitement par adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des espèces se fixent sur un adsorbant (Figure I.4) selon divers processus plus ou moins intenses (adsorption physique

ou adsorption chimique). Efficace et économique, l'adsorption est aussi respectueuse de l'environnement, et sa consommation en réactifs et en énergie est réduite [2].

Le charbon actif est largement utilisé dans l'adsorption de micropolluants. Ce matériau se présente sous forme granulaire ou sous forme de poudre. Cependant, le charbon actif présente des inconvénients ; un coût de fabrication élevé, une saturation rapide et une régénération onéreuse. Aussi, une fois régénéré le charbon actif perd de ses performances.

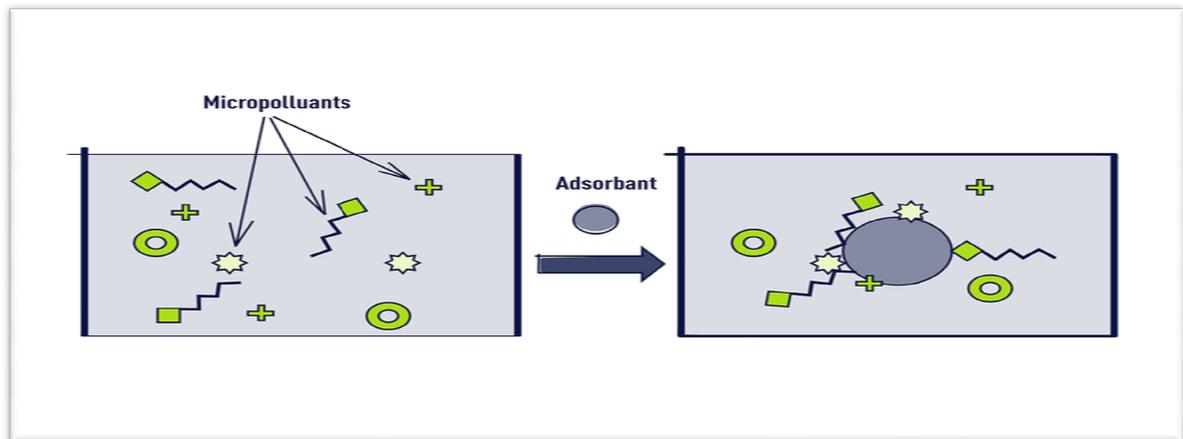


Figure I.4 : Traitement des micropolluants par adsorption [5].

Une alternative intéressante qui fait l'objet de beaucoup de travaux de recherches, actuellement est le traitement par des adsorbants naturels qui sont performants, peu coûteux et facilement régénérables.

Les polymères naturels à base de cellulose, amidon, chitosane et cyclodextrine présentent de nombreux avantages comme leurs biocompatibilité et biodégradabilité.

L'adsorption sur des polymères en cyclodextrines fera l'objet d'un chapitre.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] AESN-Ineris. Guide pratique des micropolluants dans les eaux du bassin Seine – Normandie (2018) 383.
- [2] S. Groupe and J. Choubert, Traitement des micropolluants . Science des eaux et territoires 94 (2012) 6-15.
- [3] A. Dubois and L. Lacouture, Bilan de présence des micropolluants dans les milieux aquatiques continentaux - Période 2007-2009. Rapport n° 54 Études & Documents du commissariat général au développement durable (2011) 56 p.
- [4] G. Armani, J. Merlin and Y. Perrodin, Représentation des micropolluants toxiques, ZABR (2012) 72 p.
- [5] A.Rodriguez, I. Muñoz, J. A.Perdigón-Melón, J. B. Carbajo, M. J. Martinez, A. R. Fernández-Alba, E. Garcia-Calvo, R. Rosal, Environmental optimization of continuous flow ozonation for urban wastewater reclamation. Science of the total environment 437 (2012) 68-75.

CHAPITRE II

LES CYCLODEXTRINES ET LES POLYMERES EN CYCLODEXTRINES

CHAPITRE II

LES CYCLODEXTRINES ET LES POLYMERES EN
CYCLODEXTRINES

Les cyclodextrines, de par leurs propriétés remarquables, constituent, ces dernières décennies, une alternative intéressante dans le traitement des micropolluants contenus dans les eaux usées.

Leur production a été améliorée par rapport aux années précédentes entraînant une baisse de leurs coûts. Ceci a mené à une plus large disponibilité commerciale des dérivés de cyclodextrines.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la structure particulière de cette macromolécule, ses caractéristiques et ses propriétés complexantes.

La synthèse des polymères en cyclodextrines, les techniques de caractérisation et les diverses applications de ces polymères constituer ont aussi l'objet de ce chapitre.

II.1. Les cyclodextrines naturelles

II.1.1. Historique des cyclodextrines

La cyclodextrine a été fabriquée pour la première fois par erreur en 1891 par Villiers. Celui-ci désirait réduire des dextrines grâce au bacillus amylobacter. Il découvrit, qu'en plus du produit qu'il voulait obtenir, la formation de quelques beaux cristaux. Après analyse, Villiers remarque que ce cristal est composé de plusieurs unités $(C_6H_{10}O_3).3H_2O$ et l'appela alors « cellulosine ».

Au début duXX^{ème}, Schardinger réussit à isoler plusieurs cyclodextrines mais ignorait leur structure ; ce n'est qu'en 1948 que la structure macrocyclique des cyclodextrines fut élucidée avec l'apparition des analyses au rayon X [1].

II.1.2. Structure des cyclodextrines

Les cyclodextrines sont des oligosaccharides cycliques, ayant la forme d'un cône tronqué, délimitant une cavité en leur centre. Elles forment une famille de macromolécules composées de 6 à 12 unités de D-glucose liées par des liaisons glucosidiques $\alpha(1,4)$, entre

le carbone en position 4 d'une unité et le carbone en position 1 d'une autre unité, comme présenté sur le schéma suivant (Figure II.1).

La cyclodextrine présente une cavité intérieure apolaire due aux hydrogènes des chaînes carbonées orientés vers l'intérieur de la cavité donnant ainsi à la cyclodextrine le pouvoir d'encapsuler des molécules hydrophobes[2]. La paroi extérieure est hydrophile par la présence de groupements hydroxyles, conférant ainsi à la CD une solubilité relativement bonne[3].

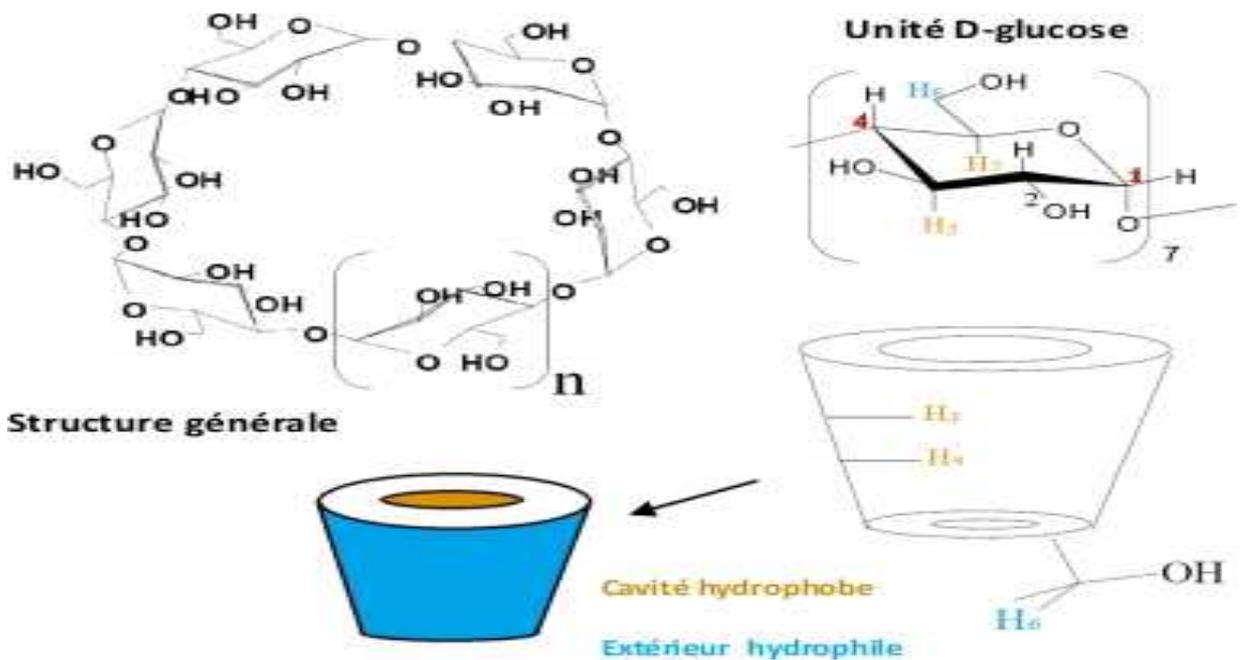


Figure II.1 : Structure des cyclodextrines [2]

Les cyclodextrines les plus utilisées sont les α -, β - et γ -cyclodextrines, contenant 6, 7 et 8 unités glucose, respectivement.

II.1.3. Caractéristiques physicochimiques des cyclodextrines

Les cyclodextrines se présentent sous une forme cristalline blanche. Leurs dimensions et certaines caractéristiques physico-chimiques sont présentées dans le tableau II.1.

La solubilité des cyclodextrines dans l'eau est relativement élevée. La β -CD est la moins soluble parmi les CDs, du fait de l'orientation des groupes hydroxyles (C2-OH) et

(C3-OH) et de la présence de liaisons hydrogènes établies avec les autres unités adjacentes ; de ce fait, ces groupements interagissent moins avec l'eau [4].

Dans une β -CD, ces liaisons hydrogènes forment une ceinture à la périphérie de la face secondaire, ce qui lui confère une certaine rigidité. Dans la α - et la γ – Cyclodextrine, les liaisons hydrogènes ne se font pas toutes sur la face secondaire. Il reste donc des fonctions hydroxyles libres qui peuvent interagir avec les molécules d'eau. De ce fait, ces deux cyclodextrines sont moins rigides mais plus solubles dans l'eau [5,6].

Tableau I.1: Caractéristiques des 3 principales CDs

Caractéristique	α -CD	β -CD	γ -CD
Nombre d'unités glucose	6	7	8
Masse molaire (g/mol)	972	1135	1297
Diamètre de la cavité (Å)	4.7-5.2	6-6.4	7.5-8.3
Hauteur du tore (Å)	7.9-8	7.9-8	7.9-8
Diamètre de la périphérie(Å)	14.2-15	15-15.8	17.1-17.9
Volume approximatif de la cavité	174	262	427
Solubilité dans l'eau à 25°C (g/100ml)	14.5	1.85	23.2
Nombre de molécules d'eau retenues dans la cavité	6-7.6	11-12	13.3-17
Formule brute	C ₃₆ H ₆₀ O ₃₀	C ₄₂ H ₇₀ O ₃₅	C ₄₈ H ₈₀ O ₄₀
Hauteur (nm)	0,79± 0,01	0,79± 0,01	0,79± 0,01
Solubilité dans l'eau (g/l à 25°C)	145	18.5	232

II.1.4. Les complexes d'inclusion

La caractéristique forte intéressante des cyclodextrines est certainement leur capacité à former des complexes d'inclusion (Figure II.2). Les cyclodextrines sont en effet capables d'accueillir dans leur cavité une molécule, dite « invité » ou « substrat ». L'invité

est maintenu à l'intérieur de la cavité par des forces non covalentes de type interactions hydrophobes, électrostatiques, de van der Waals et liaisons hydrogène [7].

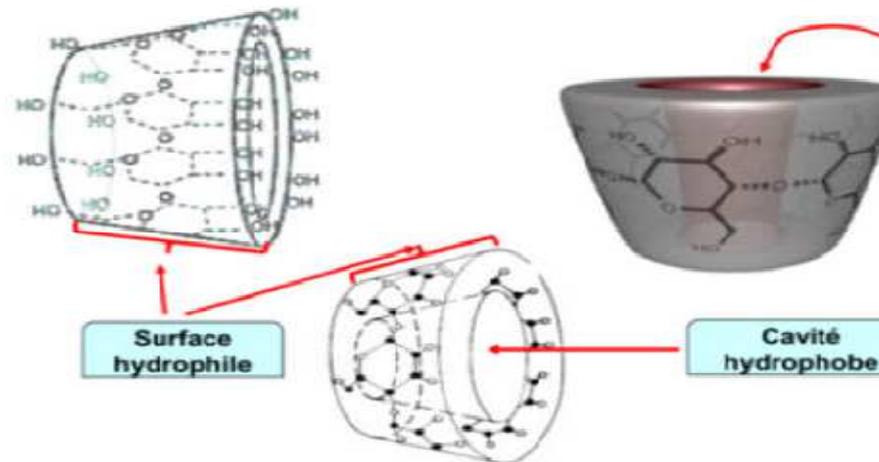


Figure II.2 : Le cône tronqué de la cyclodextrine (partie hydrophobe et hydrophile).

L'inclusion dépend de la taille relative de la cavité de la cyclodextrine par rapport à la taille de la molécule invitée. L'effet stérique joue donc un rôle important dans le phénomène de complexation. Ainsi, la α -CD complexe plus facilement des petites molécules comme des chaînes aliphatiques, la β -CD peut complexer les composés aromatiques ou les hétérocycles et la γ -CD s'accommode de grandes molécules comme les macrocycles et les stéroïdes [8].

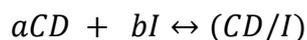
En solution aqueuse, la principale force gouvernant l'inclusion, est la force de remplacement des molécules d'eau, hautement énergétiques, contenues dans la cavité, par l'invité [9].

Les cyclodextrines sont capables de former des complexes d'inclusion avec de nombreux composés tels que des sels inorganiques, des gaz, des molécules organiques, des molécules organométalliques, des polypeptides...etc.

Selon la nature de la cyclodextrine et de l'invité, un complexe d'inclusion est caractérisé par sa stœchiométrie, sa constante d'association et sa structure spatiale.

II.1.4.1. Stœchiométrie des complexes

On définit la stœchiométrie d'un complexe d'inclusion par le rapport a/b , a et b étant les coefficients stœchiométriques respectifs de la cyclodextrine 'CD' et de l'invité 'I' dans l'équilibre chimique suivant :



Il existe dans la littérature de nombreux exemples de complexes d'inclusion avec divers arrangements structuraux comme des stoechiométries « hôte/invité » 1/1; 2/1; 1/2 et 2/2 (Figure II.3).

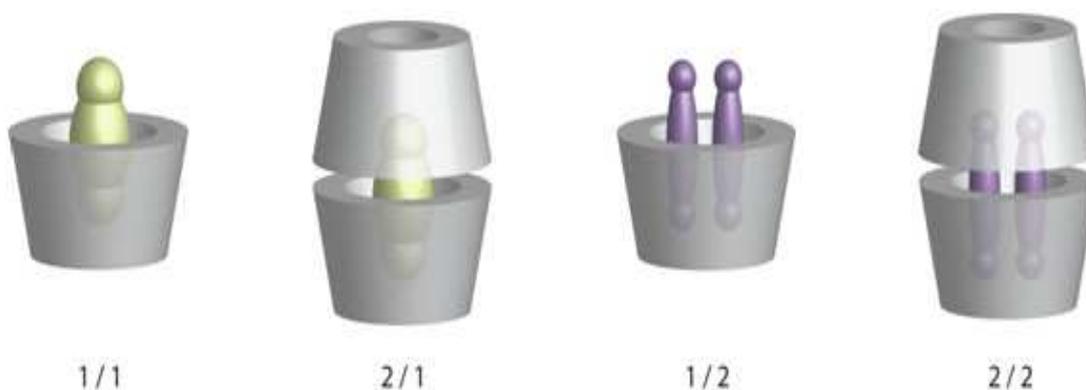


Figure II.3 : Représentation des différents types de complexes d'inclusion [10]

Différentes techniques peuvent être utilisées afin de mettre en évidence la stoechiométrie des complexes d'inclusion, comme la spectrométrie de masse et la méthode des variations continues ou de Job [10].

II.1.4.2. Constante de formation

La stabilité d'un complexe d'inclusion est fonction de plusieurs paramètres : la taille de la cyclodextrine, la nature du substrat et le milieu réactionnel.

Il est possible de comparer la force relative de plusieurs complexes au moyen de la constante de formation K_f .

Le calcul de la constante de formation requiert la connaissance de la stoechiométrie. Plus la valeur de K_f est élevée, plus le complexe est stable.

De nombreuses techniques expérimentales permettent le calcul de la constante de formation. On peut citer la chromatographie, les méthodes potentiométriques, la mesure de tension de surface, la microscopie à force atomique, la spectrométrie de fluorescence ou phosphorescence, la spectroscopie UV-visible ou encore la spectrométrie RMN.

La constante d'équilibre de la complexation K est définie, dans le cas le plus simple, comme suit:

$$K = \frac{[CD:I]}{[CD][I]} \quad (\text{II.1})$$

La valeur de K est évidemment liée à la stabilité du complexe.

L'énergie libre de Gibbs ΔG d'un processus d'inclusion est liée à K par l'équation :

$$\Delta G = - RT \ln K \quad (\text{II.2})$$

Cette valeur de ΔG est une mesure globale des forces motrices (enthalpie et entropie) du processus d'inclusion et peut inclure les contributions des forces de Van der Waals, des attractions électrostatiques, des liaisons hydrogène entre l'hôte et l'invitée compris le dégagement des molécules de solvant de la cavité, le dégagement des contraintes conformationnelles et de l'effet hydrophobe [11].

II.1.4.3. Techniques analytiques de caractérisation des complexes d'inclusion

La formation d'un complexe d'inclusion entre une CD et une molécule invitée peut être mise en évidence à l'aide de différentes méthodes d'analyse spectroscopiques. Suivant que la complexation s'effectue en solution ou en phase solide, les techniques d'analyse diffèrent.

En milieu aqueux, l'inclusion est souvent mise en évidence par la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H). Cette technique permet de montrer un décalage des protons H3 et H5, situés à l'intérieur de la cavité de la CD, vers les hauts champs qui confirme la formation d'un complexe [11]. Les autres protons H1, H2 et H4 subissent un décalage très limité du à leurs emplacements à l'extérieur de la cavité de fait qu'ils n'interagissent pas avec la molécule invitée [12].

En phase solide, l'étude des complexes d'inclusion peut être réalisée par la technique de diffraction des rayons X (DRX) afin d'observer le changement de structure cristalline lors de l'inclusion [12]. Une deuxième technique utilisée pour caractériser les complexes d'inclusion est l'infrarouge (IR). Cette technique permet de montrer le déplacement des bandes de l'invité et des CDs suite à la modification de leur environnement [13].

II.2. Les polymères en cyclodextrines

Les cyclodextrines, en raison de leur excellente réactivité chimique, peuvent réagir avec des agents de réticulation pour former des polymères dits 'réticulés'. Ces matériaux innovants serviront dans l'élimination de polluants.

Les polymères en CDs peuvent être aussi synthétisés par greffage chimique des CDs sur des supports macromoléculaires.

Aussi, les polymères en cyclodextrines sont souvent modifiés chimiquement afin d'acquérir de nouvelles propriétés telle la sélectivité.

Tout l'enjeu d'une synthèse est de ne pas bloquer l'accès à la cavité de la CD pour que les polymères conservent leurs propriétés complexantes.

II.3. Synthèses des polymères réticulés

De nombreux travaux de recherche décrivent diverses approches de synthèse des polymères en CDs réticulés, pour le traitement de l'eau par le procédé d'adsorption.

Parmi les différents matériaux proposés dans la littérature, les polymères en CDs réticulés sont de loin les adsorbants les plus étudiés, non seulement en raison de leur efficacité chimique à éliminer une large gamme de polluants, mais aussi pour leur synthèse simple et aisée.

La réticulation consiste à créer des liaisons chimiques covalentes lors d'une réaction de polymérisation ou de copolymérisation, en milieu basique, entre une molécule di- ou multi- fonctionnelles (réticulant) et les fonctions hydroxyles de la CD pour générer un réseau tridimensionnel stable avec des propriétés particulières [14]. Cette réaction donne lieu à un matériau polymère réticulé. Les différentes méthodes de synthèse ainsi que l'utilisation de différents agents réticulants permettent d'obtenir des polymères solubles ou insolubles dans l'eau. Aussi, la solubilité d'un polymère dépend de sa masse molaire et du degré de réticulation de celui-ci [15].

Les deux facteurs les plus importants contrôlant le taux d'adsorption des matériaux à base de polysaccharides sont : l'hydrophilie du polymère et la densité de réticulation. Lorsque le degré de réticulation est élevé, le matériau est majoritairement amorphe [15].

N. Morrin-Crini et coll. [16], [17] ont compilé, dans deux revues bibliographiques, la plupart des travaux inhérents à la synthèse de polymères en CDs avec le réticulant le plus ancien et le plus utilisé l'épichlorhydrine. La synthèse, la caractérisation, l'application

de ces polymères dans l'environnement ainsi que les différents mécanismes d'adsorption mis en jeu y sont décrits.

Les Figures II.4 et II.5 illustrent la réaction de réticulation entre la β -cyclodextrine et l'épichlorhydrine en milieu basique et la structure du réseau polymère obtenu.

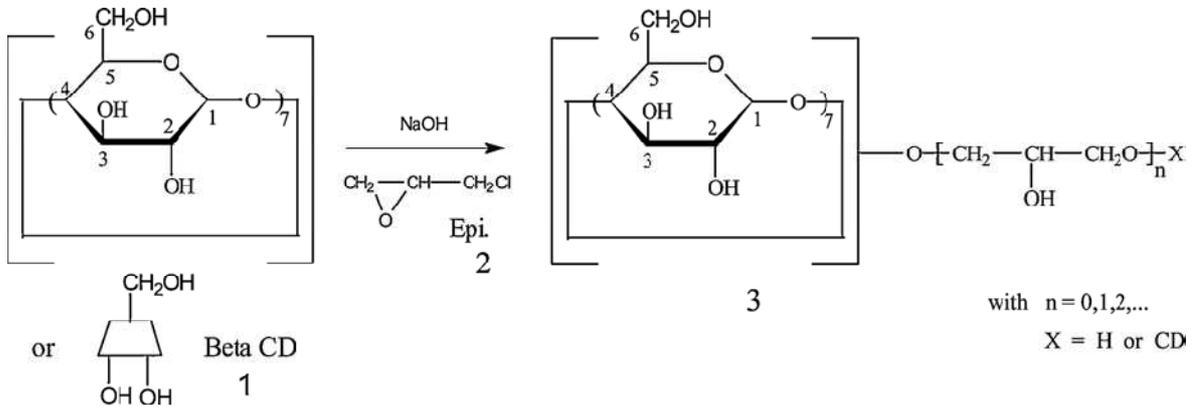


Figure II.4 : Réaction de réticulation entre la Beta-CD et l'épichlorhydrine en milieu basique [16,17].

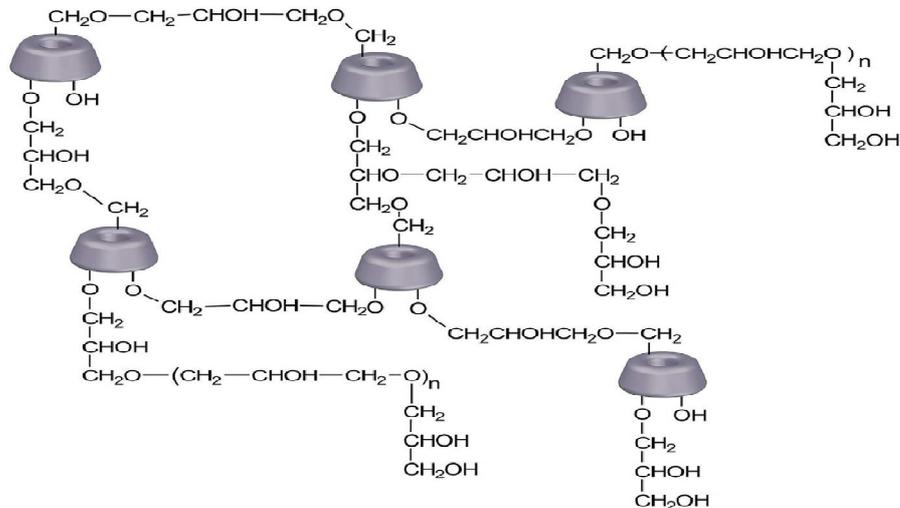


Figure II.5 : Structure d'un polymère insoluble en CD réticulé à l'épichlorhydrine [16,17]

Semeraro et coll. [18], ont aussi utilisé l'épichlorhydrine comme réticulant pour synthétiser trois types de polymères en α -, β - et γ -CDs. Les résultats de l'adsorption ont montré que les polymères en β - et γ -CDs présentaient de meilleures propriétés d'adsorption vis-à-vis du colorant azoïque 'Direct Blue 78' par rapport au polymère α -CDs.

Dong Zhao et coll. [19], ont synthétisé trois types de polymères en utilisant deux réticulants: l'acide citrique et l'épichlorhydrine. Les auteurs rapportent que l'efficacité

d'adsorption du polymère en poly β -CD, réticulé avec l'acide citrique, dépend plus fortement du taux de réticulation.

A. Alsbaiee et ses collaborateurs [20] ont synthétisé des polymères en β -cyclodextrines mésoporeux par réticulation avec des groupements aromatiques rigides ; le tétrafluoroterephtalonitrile (TFN).

Le polymère est obtenu par substitution nucléophile des groupements hydroxyles de la β - cyclodextrine par le TFN. La β -CD et le réticulant ont été polymérisés dans du tétrahydrofurane (THF) en présence de K_2CO_3 à 80 ° C pendant 48 heures. Un polymère insoluble, sous forme de précipité jaune pâle est formé avec un rendement de 20 %. Ce dernier est amélioré à 45 %, en effectuant la polymérisation dans un mélange THF/DMF à des proportions 9 :1 en volume.

Les auteurs rapportent aussi que les polymères obtenus éliminent une variété de micropolluants organiques avec des constantes de vitesse d'adsorption 15 à 200 fois supérieures à celles des charbons actifs et des matériaux adsorbants en β -cyclodextrines non poreux. De plus, le polymère peut être régénéré plusieurs fois sans perte de ces performances.

Le schéma II.6 illustre la réaction de polymérisation et la structure du réseau polymère en β -CD obtenu.

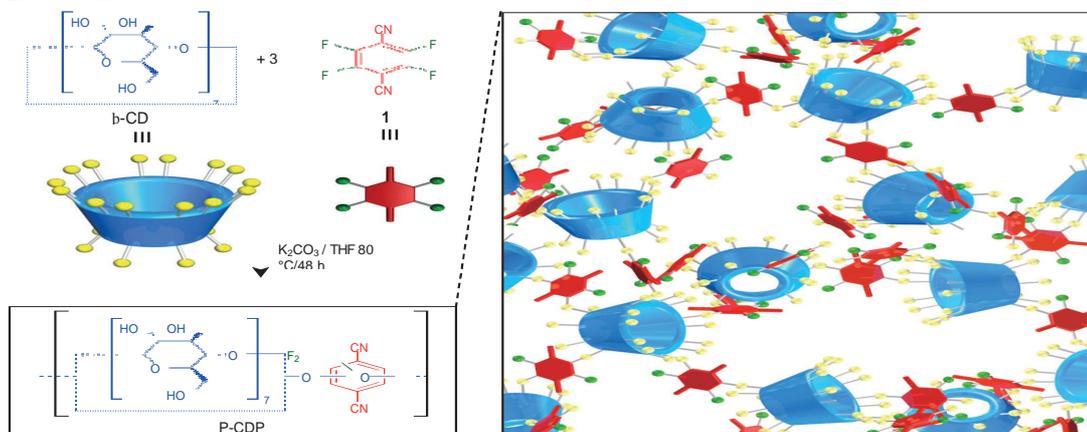


Figure II.6: Schéma de la structure du réseau polymère en β -CD obtenu par la réaction de substitution nucléophile [20]

Girek et coll. [15], en synthétisant des polymères en CD par réticulation de la β -CD avec l'anhydride maléique en présence d'hydruide de sodium dans le diméthylformamide anhydre (DMF), ont constaté que le poids moléculaire du polymère dépend fortement de la température de la réaction de polymérisation. Une température inférieure ou égale à 100 °C conduit à des polymères hydrosolubles de faibles poids moléculaires. Dans les mêmes

conditions opératoires, mais à une température de 130 °C, le polymère obtenu est insoluble avec un poids moléculaire supérieur à 200 000 Da.

Dans la littérature, une large gamme de réticulants est utilisée pour préparer des polymères solubles et insolubles en cyclodextrines. Le tableau II.2 regroupe les agents de réticulation les plus utilisés.

Tableau II.2: Quelques agents de réticulation les plus utilisés

Réticulant	Référence
HMDI et TDI	[21]
Polyamidoamine	[22]
HMDI	[23]
Epichlorhydrine	[16, 17, 24 - 25]
Acide citrique	[26]
Glutaraldéhyde	[27]
Tetrafluoroterephtalonitrile	[20]

En 2012, Chai et Ji[27] ont synthétisé un copolymère CDs/GA/Chitosane 'CGC' en greffant des β -CDs sur du chitosane en utilisant du glutaraldéhyde comme agent de réticulation, en milieu acide. Le greffage de la β -CD sur le chitosane a été confirmé par des analyses FTIR et DRX. Comparé au copolymère β -CD/épichlorhydrine(CDP) et le chitosane réticulé (CCR), le copolymère CGC a montré une excellente capacité à adsorber l'acide benzoïque.

Prabaharan et Mano [28], ont exposé en détail, dans une revue bibliographique, les différentes méthodes de greffage des cyclodextrines sur du chitosane ; ils décrivent la capacité d'inclusion, les propriétés de libération contrôlée de ces matériaux et les mécanismes de complexation des molécules organiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: E.M. Martin Del Valle, Cyclodextrins and their uses: a review. *Process Biochemistry* 39 (2004)1033-1046.
- [2]: H. J. Buchmann and E. Schollmeyer, Applications of cyclodextrins in cosmetic products: A review. *J. Cosmet. Sci.*53 (2002) 185-191.
- [3]: F.T. Vandamme, D. Poncelet, P. Subra-Paternault, *Microencapsulation*, Ed. TEC&DOC, Lavoisier, (2007).
- [4]: A. Voilley et P. Etiévant, *Flavour in food*, CRC Press, Woodhead publishing limited 223 (2006) 218-219.
- [5]: S. Weisse, *Complexes cyclodextrines / ester de vitamine A : Stabilisation, solubilisation et promotion de l'absorption cutanée*. Thèse de doctorat (2002) Université Paris XI (France).
- [6]: K . Harata, Structural Aspects of Stereodifferentiation in the Solid State. *Chem. Rev.* 98(1998) 1803–1827.
- [7]: J. Szejtli, Past, present, and future of cyclodextrin research. *Pure and Applied Chemistry* 76 (2004) 1825–1845.
- [8]: M. Singh, R. Sharma, U.C. Banerjee. Biotechnology applications of cyclodextrins. *Biotechnology Advances* 20 (2002) 341-359.
- [9]: J. Szejtli, Utilization of cyclodextrins in industrial products and processes. *Journal of Materials Chemistry* 7 (1997) 575–587.
- [10]: C.J. Easton, S.F. Lincoln. Modified cyclodextrins: scaffolds and templates for supramolecular chemistry 50 (2004) 19-24.
- [11]: Y. Bakkour, *Etude par RMN des complexes d'inclusion avec des cyclodextrines natives et polymérisées*. Thèse de Doctorat (2005) Université de Lille 1 (France).
- [12]: R. Jacquet, *Cyclodextrines hydrophiles, étude de leurs propriétés énantiosélective et*

complexante. Utilisation de la chromatographie en phase liquide et de la spectrométrie de masse. Thèse de doctorat (2006) Université d'Orléans (France).

[13]: B. Evrard, Etude des interactions entre les cyclodextrines et les membranes liposomales ou biologiques. Thèse de doctorat (2010) Université de Liège (France).

[14] G. Crini, Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science* 30 (2005) 38–70.

[15] T. Girek, W. Ciesielski, polymerization of β -cyclodextrin with maleic anhydride along with thermogravimetric study of polymer. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 69 (2011) 445–451.

[16] N. Morin-Crini, P. Winterton, S., L. D. Wilson, É. Fenyvesi, G. Crini, Water-insoluble β -cyclodextrin–epichlorohydrin polymers for removal of pollutants from aqueous solutions by sorption processes using batch studies: A review of inclusion mechanisms. *Progress in Polymer Science* 78 (2018) 1–23.

[17]: N. Morin-Crini, G. Crini, Environmental applications of water-insoluble beta-cyclodextrin-epichlorohydrin polymers. *Progress in Polymer Science* 38 (2013) 344 - 368.

[18] P. Semeraro, J.A. Gabaldón, P. Fini, E. Núñez, J.A. Pellicer, V. Rizzi & P. Cosma, Removal of an Azo Textile Dye from Wastewater by Cyclodextrin-Epichlorohydrin Polymers. *Cyclodextrin - A Versatile Ingredient* doi:10.5772/intechopen.72502.

[19] D. Zhao, L. Zhao, C. Zhu, X. Shen, X. Zhang and B. Sha, Comparative study of polymer containing β -cyclodextrin and –COOH for adsorption toward aniline, 1-naphthylamine and methylene blue. *Journal of Hazardous Materials* 171 (2009) 241–246.

[20] A. Alsbaiee, B. J. Smith, L. Xiao, U. Ling, D. E. Helbling, W. R. Dichtel, Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous β -cyclodextrin polymer. *NATURE* 529 (2016) 190-194.

[21] S. D. Mhlanga, B.B. Mamba, R.W. Krause & T.J. Malefetse. Removal of organic contaminants from water using nanosponge cyclodextrin polyurethanes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 82 (2007) 382–388.

- [22] N. Li, Z. Mei, X. Wei, Study on sorption of chlorophenols from aqueous solutions by an insoluble copolymer containing β -cyclodextrin and polyamidoamine units. *Chemical Engineering Journal* 192 (2012) 138-145.
- [23] E. Y. Ozmen, M. Yilmaz, Use of β -cyclodextrin and starch based polymers for sorption of Congo red from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 148 (2007) 303–310.
- [24] G. Crini, Kinetic and equilibrium studies on the removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto a cyclodextrin. *Dyes and Pigments* 77 (2008) 415-426.
- [25] D. Y. Pratt, L. D. Wilson, J. A. Kozinski, A. M. Mohart, Preparation and Sorption Studies of β -Cyclodextrin/Epichlorohydrin Copolymers. *Journal of Applied Polymer Science* 116 (2010) 2982–2989.
- [26] L. Moulahcene, O. Kebiche-Senhadj, M. Skiba, M. Lahiani-Skiba, F. Oughlis-Hammache, M. Benamor, Cyclodextrin polymers for ibuprofen extraction in aqueous solution: recovery, separation, and characterization. *Desalination and Water Treatment* 57 (2015) 11392-11402.
- [27] K. Chai, H. Ji, Dual functional adsorption of benzoic acid from wastewater by biological-based chitosan grafted β -cyclodextrin, *Chemical Engineering Journal* 203 (2012) 309-318.
- [28] M. Prabakaran and J.F. Mano, Chitosan derivatives bearing cyclodextrin cavities as novel adsorbent matrices. *Carbohydrate Polymers* 63 (2006) 153–166.

CHAPITRE III

ADSORPTION EN SOLUTION AQUEUSE

CHAPITRE III**ADSORPTION EN SOLUTION AQUEUSE**

Parmi les diverses méthodes d'élimination des micropolluants, le procédé d'adsorption est souvent jugé comme un moyen efficace et économique dans le traitement des eaux et des eaux usées.

Le principe de l'adsorption repose sur la propriété qu'ont les solides (adsorbant) à fixer sur leur surface certaines espèces (adsorbât) contenues dans un fluide (liquide ou gaz).

L'adsorption sur des polymères en cyclodextrines est utilisée pour éliminer des micropolluants en solution aqueuse. Plusieurs travaux de recherche ont été consacrés à ce sujet, notamment pour expliquer les mécanismes impliqués dans le procédé.

Dans ce chapitre, seront exposés des notions générales sur le procédé d'adsorption, les paramètres influents, les équilibres et la cinétique d'adsorption.

III.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans l'environnement.

Le phénomène d'adsorption peut être défini comme le processus au cours duquel des espèces (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc...), présentes dans un fluide viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant.

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [1].

III.2. Types d'adsorption

Il existe deux types d'adsorption qui se distinguent complètement par les énergies mises en jeu et par la nature des interactions adsorbât-adsorbant mettant en jeu différents mécanismes.

III.2.1. L'adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique est caractérisée par des forces intermoléculaires de type forces de Van der Waals ou encore des forces dues aux interactions électrostatiques dites coulombiennes.

L'adsorption physique se caractérise par une chaleur d'adsorption très faible (<10kcal) avec une température basse et une parfaite réversibilité [2].

III.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption

Dans le cas de l'adsorption chimique, les interactions entre la surface de l'adsorbant et les espèces adsorbées sont de nature chimique (liaisons covalentes).

L'adsorption est caractérisée par une chaleur d'adsorption élevée (10-200kcal) [2].

L'adsorption chimique se limite à la formation d'une seule couche moléculaire contrairement à l'adsorption physique.

Dans le cas d'un mélange, les molécules ne sont pas adsorbées qualitativement et quantitativement de la même façon.

Tableau III.1:Principales différences entre les 2 adsorptions : physique et chimique [3].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Physique	Chimique
Chaleur d'adsorption	≤ 6 kcal/mole	> 10 kcal /mole
Température du processus	Faible température	Température élevée
Désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Non spécifique	Spécifique
Energies de liaisons	0 et 40 KJ/mole	40kJ/mol
Vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
Prise de saturation	Phénomène multicouches	Phénomène monocouches

III.3. Facteurs influents

Le processus d'adsorption est un phénomène complexe qui dépend des propriétés de surface du matériau, de la nature de l'adsorbat et des conditions opératoires.

Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, le processus dépend de plusieurs facteurs :

[2, 4]

1- La nature de l'adsorbant

Elle est définie par les caractéristiques suivantes :

- Sa surface spécifique ;
- La distribution de la taille des pores ;
- Le taux de cendre dans le cas des charbons ;
- La densité et la nature des groupes fonctionnels se trouvant à la surface et déterminant la polarité de l'adsorbant.

2- La nature de l'adsorbât

Elle est caractérisée principalement par :

- Sa polarité ;
- La taille des molécules ;
- Sa solubilité ;
- La nature des groupements fonctionnels (acide ou basique).

3- Conditions opératoires

L'équilibre d'adsorption entre adsorbât- adsorbant dépend entre autres de :

- La température de la solution ;
- La nature du solvant (polaire ou apolaire);
- La force ionique ;
- La vitesse d'agitation de la solution à traiter [5] ;
- Le pH de la solution conditionne à la fois la charge superficielle de l'adsorbant et la structure de l'adsorbat [6] ;
- La présence d'espèces compétitives (cas des mélanges).
- La concentration initiale du soluté [7].

III.4. Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le processus d'adsorption implique trois étapes avant que l'adsorbat ne puisse entrer en interaction avec les sites actifs de l'adsorbant.

1- Le transfert de matière externe se fait par diffusion moléculaire à travers la couche limite de fluide entourant le grain d'adsorbant.

2- Diffusion interne dans la structure poreuse du solide ; cette deuxième étape implique la diffusion de l'adsorbât dans le système poreux de l'adsorbant sous l'effet d'un gradient de concentration. L'étape la plus lente, constitue l'étape limitante de la cinétique d'adsorption.

3- Adsorption sur les sites actifs

Cette troisième étape est très rapide pour les systèmes d'adsorption physique; elle constitue une étape non limitante de la cinétique d'adsorption.

Le taux de transfert d'un soluté de la solution jusqu'à l'adsorbant, nécessite la connaissance de la nature de rétention des molécules : adsorption sur la surface ou diffusion dans les espaces internes de l'adsorbant (HO et MCKAY, 1998).

Dans le cas des matériaux poreux conventionnels, la capacité d'adsorption est conditionnée par les caractéristiques de la structure poreuse de l'adsorbant (la surface spécifique, la distribution en taille des pores, le volume poreux, tortuosité, etc.).

Dans le cas de matériaux polymères en cyclodextrines, la surface spécifique n'est pas un facteur déterminant, mais la nature, le nombre et la taille des cavités des cyclodextrines peuvent jouer un rôle essentiel sur la capacité d'adsorption.

Le mécanisme d'adsorption des molécules sur ces polymères est différent de celui des adsorbants conventionnels. Il est essentiellement basé sur la formation de complexes d'inclusion entre la cyclodextrine et la molécule adsorbée ; l'existence d'une adsorption physique dans le réseau polymère peut être négligeable devant le mécanisme d'inclusion dans certains cas.

III.5. Isothermes d'adsorption

Les isothermes décrivent la relation existant, à l'équilibre et à température constante, entre la concentration C_e de l'adsorbât dans la phase liquide et la quantité q_e adsorbée à la surface du solide. Il s'agit de relations non cinétiques :

$$q_e = f(C_e)_T \quad (\text{III-1})$$

III.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

On distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haut affinité) et C (partition constante). La figure II.2 représente la classification des isothermes d'adsorption selon Giles.

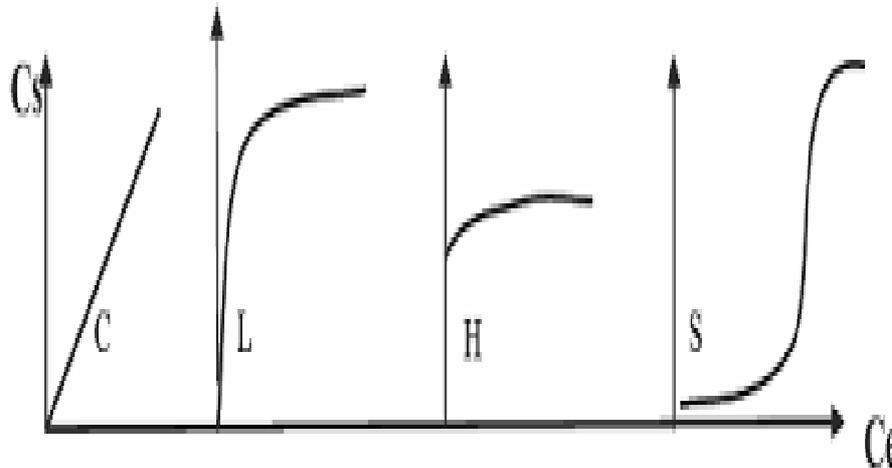


Figure III.1 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles [8].

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'entre les molécules adsorbées sont faibles [8].

L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [9]. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

Les isothermes de classe C se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier, le nombre de sites libre reste constant au cours de l'adsorption.

Les isothermes classe S présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de VAN DER WAALS, et se regroupent en écots dans lesquels elles se tassent les contres les autres.

III.5.2. Modèles d'isothermes

III.5.2.1. Modèle de Langmuir

Un modèle très répandu est basé sur des hypothèses réactionnelles [10]. Le solide est supposé avoir une capacité d'adsorption limitée liée Q_{max} à un nombre limité de sites d'adsorption (couche monomoléculaire). Les isothermes d'adsorption sont décrites suivant le modèle de Langmuir selon l'équation suivante :

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{III-2})$$

C_e (mg/l): Concentration de l'adsorbant à l'équilibre ;

q_e (mg/l) : Quantité adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant;

q_m (mg/l): Capacité maximum d'adsorption ;

K_L : Constante d'équilibre.

La transformé linéaire de Langmuir utilisé est la suivante [11]:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \frac{1}{C_e} \quad (\text{III-3})$$

III.5.2.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est décrite par l'équation [22]:

$$q_e = \frac{x}{m} = q_m K_L C_e \quad (\text{III-4})$$

q_e : Quantité de phénols adsorbée par un gramme d'adsorbant, (mg/l);

C_e : Concentration des solutions phénoliques à l'équilibre, (mg/l);

K_L et $1/n$: Constantes de Freundlich associés respectivement à la capacité d'adsorption et à l'affinité de l'adsorption.

Pour cette théorie l'adsorption est rétablie par la formation des multicouches de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant. La forme logarithmique donne une équation linéaire :

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{III-5})$$

III.5.2.3. Modèle de Temkin

L'isotherme de TEMKIN est basée sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec l'augmentation du taux de recouvrement de la surface solide. L'équation de TEMKIN formulée dans le cas de l'adsorption des gaz sur des solides et transposée à la phase liquides [12]. La forme de l'isotherme de Temkin à l'équilibre s'écrit:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln a \cdot C_e \quad (\text{III-6})$$

Sous sa forme linéaire :

$$q_e = B \ln a + B \ln C_e \quad (\text{III-7})$$

Où : avec $B = \frac{RT}{b}$

a et b sont des constantes caractéristiques du système adsorbat/adsorbant.

En traçant q_e en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente B et d'ordonnée à l'origine $B \ln a$; cela permet la détermination des deux paramètres de Temkin, a et b.

III.6. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans un procédé d'adsorption. Elle permet de mettre en évidence la spécificité des interactions physicochimiques entre le soluté et l'adsorbant

La cinétique d'adsorption, proprement dite, n'est pas encore décrite de façon satisfaisante ; divers modèles cinétiques sont proposés.

III.6. 1. Cinétique du premier ordre

L'équation différentielle de Lagergren (1898) qui régit la cinétique d'adsorption du 1^{er} ordre est la plus utilisée [13]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{III-8})$$

Où q_e et q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbées en mg/g à l'équilibre et à un instant t. k_1 est la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

L'équation permet la détermination de la constante de vitesse d'adsorption des solutés. La forme linéarisée de cette équation est obtenue par intégration entre l'instant initial et l'instant t.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{III-9})$$

La valeur de q_t en mg/g est obtenue à un instant t [13]:

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (\text{III-10})$$

V: Volume de la solution (L);

m: masse de l'adsorbant (g);

C_0 : Concentration initiale de la solution (mg/L);

C_t : Concentration résiduelle à l'instant t de la solution (mg/L).

III.6.2. Cinétique du second ordre

L'équation différentielle qui régit la cinétique d'adsorption du second ordre a la forme suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{III-11})$$

k_2 est la constante de vitesse du second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

L'intégration de cette équation conduit à [14]:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (\text{III-12})$$

Elle s'écrit aussi sous la forme linéarisée suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{III-13})$$

Notons que k_2 et q_e de l'équation (I-10) sont déterminés en traçant $\frac{1}{q_e - q_t}$ en fonction du temps

Comme les deux modèles précédents ne peuvent pas décrire le mécanisme de diffusion, Weber et Morris ont proposé un modèle théorique basé sur la diffusion intra particulaire, décrit par la fonction [15, 16]:

$$q_t = f(t^{\frac{1}{2}}) \quad (\text{III-14})$$

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : E. Errais, thèse du diplôme de docteur de l'université de STRASBOURG (géochimie de l'environnement), réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques 47(2011) 58-59.
- [2] : E. Koller, Génie chimique, Robert L, « Techniques de l'ingénieur – Génie des procédés », Adsorption. Ruthven D. M., Principles of adsorption and adsorption process, John Wiley (1984) 397.
- [3]: A.Kharfallah, les caractéristiques cinétiques, thermodynamique et d'équilibre de l'adsorption du bleu de méthylène sur le sable de mer, mémoire de master, université LARBI BEN M'HIDI-OUM EL BOUAGHI(2003).
- [4]: N.Berka, l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytiques Tio₂ supporté, thèse de doctorat, université IBN ZOHIR-AGADIR(2008).
- [5] : Liang-Ming Sun et Francis Meunier, technique de l'ingénieur, traité Génie des procédés, adsorption aspects théoriques, centre FRANÇIAS, P J2730-3.
- [6] : M. S.Ouli, cours de procédés unitaires biologiques et traitement des eaux, office des publications universitaire (2008).
- [7] : S. E. Chitour, chimie de surfaces, introduction à la catalyse, Edition OPU Alger (1981).
- [8] : Fiani. Adsorption de polluants gazeux sur des filtres à charbon actif.modélisation des échanges couplés de matière et de chaleur. INPG-EMSE, SAINT-ETIENNE, France (2000).
- [9]: J.F.Lepage, catalyse de contact –conception, préparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels, Edition technique(1978).
- [10] : INDUSTRIAL ALUMINA CHEMICALS. ACS MONOGRAPH 184(1986).
- [11] : MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous

solution on carbone matériaux, carbone 42(2004) 83-94.

[12] : AFNOR. La qualité des sols, thermologie, échantillonnage, contrôle et qualité. Tomme 1. Editor AFNOR ,paris(1996) 299-310.

[13] : S. Chitour, chimie physique des phénomènes de surface, OPU, Alger(1976).

[14] : F. Edeline, l'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux ED, CEBEDOC SPRL Liège (1998).

[15] : W. J. Messchelein. Processus unitaires du traitement de l'eau potable. ED, CEBEDOC SPRL Liège (1996).

[16] : R. Calvet, le sol, propriété et fonctions, tome I constitution et structure, phénomènes aux interfaces, Editions France Agricole (2003).

CHAPITRE IV

APPLICATIONS DES POLYMERES INSOLUBLES EN CYCLODEXTRINES DANS L'ADSORPTION DE MICROPOLLUANTS

CHAPITRE IV**APPLICATIONS DES POLYMERES INSOLUBLES EN
CYCLODEXTRINES DANS L'ADSORPTION DE
MICROPOLLUANTS**

Ces dernières décennies, la synthèse de polymères adsorbants en cyclodextrines est devenue un sujet d'actualité dans la science des matériaux adsorbants.

Des polymères solubles et insolubles en cyclodextrines sont obtenus avec différentes méthodes de synthèse et différents agents réticulants.

Les polymères en cyclodextrines insolubles dans l'eau, objet principal de notre étude, possèdent la propriété de piéger plusieurs types de micropolluants notamment les polluants organiques, grâce à leurs structures et pouvoirs complexants.

Plusieurs travaux traitent de diverses applications d'adsorbants à base de cyclodextrines dans le traitement des effluents en utilisant le procédé d'adsorption.

P. Semeraro et coll. [1] ont étudié l'adsorption d'un colorant textile azoïque, 'Bleu Direct 78' (DB78) en solution aqueuse sur des polymères en cyclodextrines réticulés avec l'épichlorhydrine (EP). Les paramètres étudiés, temps de contact, masse de l'adsorbant, concentration initiale du colorant, pH et la température de la solution, ont une influence sur le taux d'adsorption du colorant. Ces polymères CD/ EP ont montré une très bonne capacité d'élimination du colorant azoïque DB78. Des taux d'adsorption d'environ 99 % pour le polymère β -CD / EP et d'environ 97% pour le polymère γ -CD / EP sont atteints, dans des conditions de pH 6 et de température 25 ° C. Les auteurs expliquent que le mécanisme d'inclusion du colorant dans la cavité de la β -cyclodextrine et l'existence d'interactions physiques comme les liaisons hydrogènes et hydrophobes semblent jouer un rôle déterminant.

G. Crini [2] quant à lui, a étudié la capacité d'adsorption d'un polymère en β -cyclodextrines réticulé avec l'épichlorohydrine vis-à-vis de cinq types de colorants textiles (acide, basique et neutre). L'auteur rapporte que les taux d'adsorption de ces colorants diminuent avec l'augmentation de la taille des grains du polymère ; ceci est dû probablement à la diminution de la surface d'échange. Aussi, l'ajout de NaCl permet d'améliorer la capacité de sorption de ce polymère en neutralisant les charges électriques se trouvant à la surface du réseau polymère. Son étude a révélé que la sorption de ces

colorants augmente avec l'augmentation du nombre de β -cyclodextrines contenu dans les polymères ; ce qui prouve que le phénomène d'inclusion joue toujours un rôle prédominant dans le mécanisme de sorption.

E. Yilmaz Ozmen et coll. [3] ont montré que des polymères en β -cyclodextrines réticulés avec l'hexaméthylène diisocyanate (HMDI) peuvent être utilisés comme adsorbants dans l'élimination de colorants azoïques anioniques. Les auteurs rapportent que l'adsorption de ces colorants dépend fortement du pH de la solution ; ils attribuent cela à l'état d'ionisation de la molécule. En outre, l'ajout du NaCl améliore les propriétés d'adsorption de ces polymères ; cet effet est expliqué par la neutralisation des charges électriques se trouvant à la surface des polymères.

Les résultats obtenus ont montré que ces adsorbants présentaient des capacités de sorption élevées vis-à-vis du colorant ' Direct Violent 51' (80 % pour le polymère 1, 69% pour le polymère 2, 70% pour le polymère 3)

La présence de groupements sulfonâtes des colorants anioniques influe sur la capacité de sorption des colorants sur les polymères.

Les auteurs expliquent que le mécanisme d'adsorption est régi par des interactions physiques tels que la liaison hydrogène, l'échange d'ions en raison de la nature du réseau polymère et les interactions hôte-invité.

D. Zhao et coll. [4], ont étudié l'adsorption de trois molécules (aniline, naphthylamine et le bleu de méthylène) sur trois types de polymère en β -cyclodextrines à différentes compositions. Le premier polymère contient l'acide citrique et le poly-vinyle alcool sans β -cyclodextrines, le deuxième contient la β -cyclodextrine, le poly-vinyle alcool et l'épichlorohydrine comme réticulant tandis que le troisième contient la β -cyclodextrine, le poly-vinyle alcool et l'acide citrique comme réticulant. Le deuxième et le troisième polymère présentent des taux d'adsorption de la naphthylamine supérieurs au polymère sans CDs ; ceci est dû au phénomène d'inclusion de la molécule dont la taille et l'hydrophobicité sont favorables.

Le polymère en β -cyclodextrines contenant le groupement acide (-COOH) admet une meilleure capacité d'adsorption de l'aniline et de la naphthylamine ; cela peut être dû d'après les auteurs à la synergie entre la β -cyclodextrine et le groupement acide (-COOH). Les auteurs rapportent aussi qu'une molécule, contenant un groupement plus hydrophobe, est facilement adsorbée par les polymères contenant la β -cyclodextrine.

Dans le but d'améliorer la surface spécifique des polymères en cyclodextrines, Duan et coll. [5] ont préparé des polymères poreux en β -cyclodextrines en utilisant comme réticulant le tétrafluorotéréphtalonnitrile. Les auteurs ont modifié les polymères en substituant les groupements nitrile par l'éthanolamine et l'amine par réaction avec les complexes éthanolamine et borane. Les polymères obtenus sont utilisés dans l'élimination des colorants. La modification fonctionnelle a transformé la sélectivité d'adsorption du cation vers l'anion et a amélioré de manière significative la capacité d'adsorption du colorant anionique. En utilisant le méthylorange comme adsorbat anionique modèle, la capacité d'adsorption maximale du polymère fonctionnalisé à l'éthanolamine a atteint 625 mg g⁻¹, supérieure à celles de la plupart des adsorbants rapportés dans la littérature. Les auteurs suggèrent que ces polymères modifiés, présentant une capacité d'adsorption et une sélectivité élevées vis-à-vis des anions, soient utilisés dans l'élimination des polluants anioniques contenus dans des eaux usées.

En utilisant le même agent réticulant, le tétrafluorotéréphtalonnitril, J. Cai et coll. [6] ont préparé un polymère poreux d'hydroxypropyl- β -cyclodextrine (HP- β -CD). Le polymère est appliqué dans l'élimination des bisphénols (BPA, BPS et BPF) contenus dans les eaux usées.

A l'équilibre, un taux d'adsorption de 95 % en une minute pour le BPA, et un taux de 90 % en 10 min pour le BPS et BPF sont obtenus.

Les données d'équilibre montrent la présence de sites actifs hétérogènes dans le polymère.

Les auteurs affirment que le polymère présente ainsi des performances efficaces dans l'élimination des trois bisphénols, une régénération facile et une excellente réutilisabilité.

La synthèse de matériaux adsorbants par mélange de résidus agricoles avec la β -cyclodextrine est introduite pour la première fois en 2014 par Hu et coll. [7]. Ces derniers ont préparé des copolymères Scuire / β - cyclodextrines en utilisant le citrate comme réticulant pour l'élimination d'un composé organique toxique 'l'aniline'. Une capacité d'adsorption maximale de 84,03 mg/g est atteinte à 15 °C.

Toujours dans le même ordre d'idée, Mpatani et coll. [8], en 2020, ont valorisé la bagasse de canne à sucre en la mélangeant avec la β -cyclodextrine et l'acide citrique comme agent réticulant.

Les polymères Bagasse / β -cyclodextrines (poly B / β -CD) obtenus, ont été testés dans l'élimination de micropolluants, à savoir, le bisphénol A (BPA), le bleu de méthylène (BM) et le rouge neutre (RN) en solution aqueuse ; des taux d'adsorption optimaux sont

obtenus à faible température (25 °C) et au pH 7, 9 et 6, respectivement ; les capacités maximales sont de 121, 963 et 685 mg/g, respectivement.

Le polymère a montré une meilleure capacité d'adsorption et de meilleures performances de régénération ; par conséquent, il peut être utilisé pour l'élimination du BPA, du MB et du NR des eaux usées.

F. Mpatani et Hu concluent dans leurs études thermodynamiques, que l'adsorption est physique, spontanée et exothermique ; aussi ils affirment que le phénomène d'adsorption est régi principalement par le mécanisme d'inclusion hôte-invité.

Le tableau (IV.1) résume quelques autres travaux réalisés sur les applications des polymères en cyclodextrines réticulés.

Tableau IV.1 : Résumé de quelques travaux d'adsorption de micropolluants en solution aqueuse par les polymères en cyclodextrines.

polymère	Réticulant	Application	Référence
Poly α , β et γ - cyclodextrines	Toluène -2,4- diisocyanate (TDI) hexaméthylène diisocyanate (HMDI)	Elimination de l'aniline	[9]
Copolymère en β -CDs / polyamidoamine	Polyamidoamine	Adsorption de chlorophénols (CP, DCP et TCP)	[10]
Polymère en β -CDs	4,4'-methylene-bis-phenyldiisocyanate (MDI) et hexaméthylène diisocyanate (HMDI)	Adsorption du rouge congo	[11]
Polymère en β -CDs	Epichlorhydrine	Elimination des colorants cationiques	[12]
Polymère en β -CDs	Epichlorhydrine	Extraction des phénols	[13]
Polymères β , γ et HP-CDs	Epichlorhydrine	Adsorption des pesticides	[14]
Polymères en α , β , γ , α/β , β/γ - CDs	Epichlorhydrine	Adsorption des phénols	[15]
Polymères en α , β , γ - CDs	Epichlorhydrine	Adsorption de l'estrogène	[16]
Polymère en β -CDs	Epichlorhydrine	Elimination du paranitrophénol	[17]
Polymères en α , β , γ , α/β , β/γ - CDs	Acide citrique	Ibuprofène	[18]

En conclusion, les auteurs s'accordent à dire que le mécanisme d'adsorption de composés organiques sur des polymères en cyclodextrines est régi par trois types d'interactions :

- Interaction physique (liaisons hydrogènes, hydrophobes, électrostatiques et de van der Waals) à la surface du réseau polymère ;
- Interaction hôte / invité par formation de complexes d'inclusion ;
- Interaction entre les interstices formés lors de la réticulation.

Le mécanisme d'adsorption et la structure d'un réseau polymère en cyclodextrines proposé par Liu et ses collaborateurs [14] sont illustrés sur la Figure IV.1:

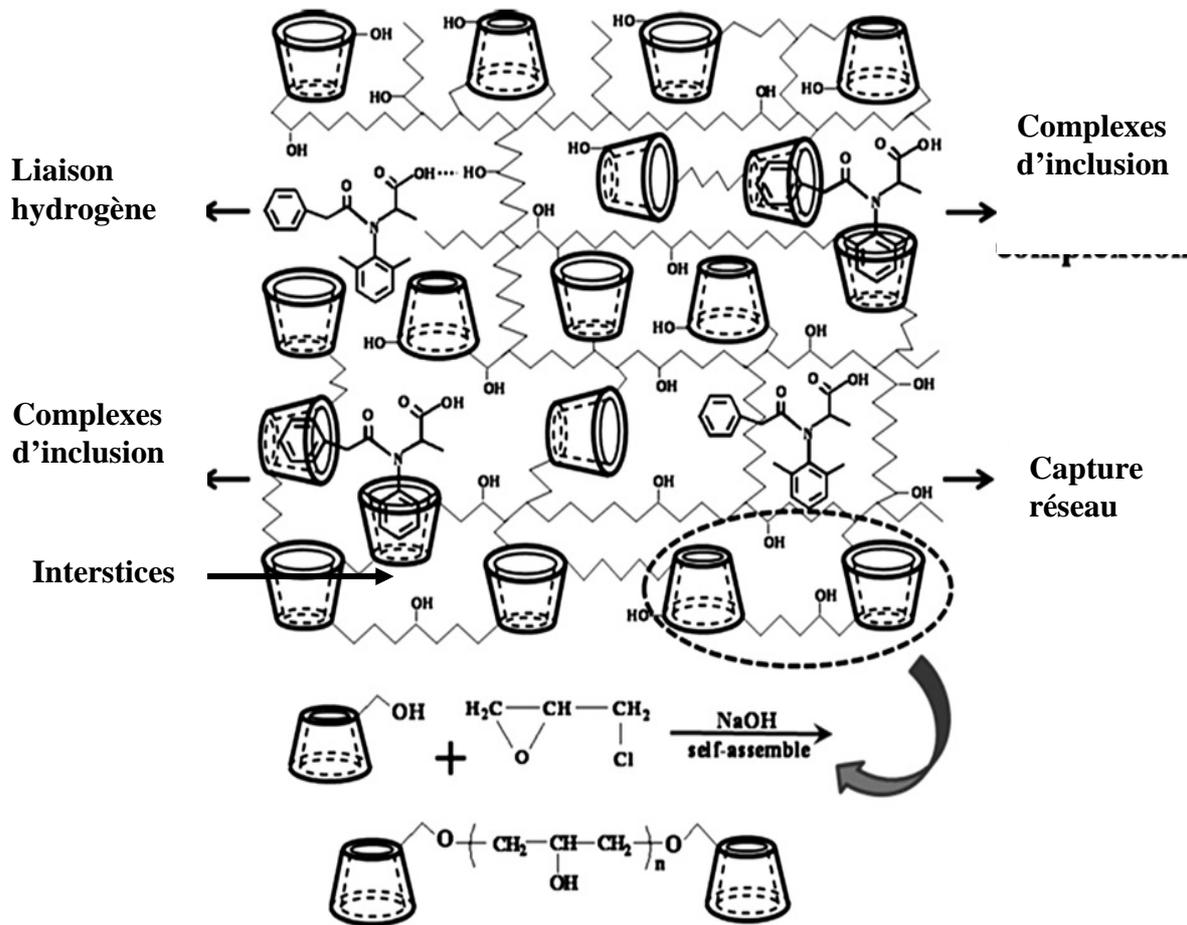


Figure IV.1 : Structure d'un polymère en cyclodextrines réticulé et le mécanisme d'adsorption associé [14].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P. Semeraro, J.A. Gabaldón, P. Fini, E. Núñez, J.A. Pellicer, V. Rizzi & P. Cosma, Removal of an Azo Textile Dye from Wastewater by Cyclodextrin-Epichlorohydrin Polymers. *Cyclodextrin - A Versatile Ingredient* (2018). doi:10.5772/intechopen.72502.
- [2] G. Crini, Studies on adsorption of dyes on beta-cyclodextrin polymer. *Bioresource Technology* 90 (2003) 193 – 198.
- [3] E. Yilmaz Ozmen, M. Sezgin, A. Yilmaz, M. Yilmaz, Synthesis of β -cyclodextrin and starch based polymers for sorption of azo dyes from aqueous solutions. *Bioresources Technology* 99 (2008) 526–531.
- [4] D. Zhao, L. Zhao, C.-S. Zhu, X. Shena, X. Zhang, B. Sha, Comparative study of polymer containing β -cyclodextrin and –COOH for adsorption toward aniline, 1-naphthylamine and methylene blue. *Journal of Hazardous Material* 171 (2009) 241–246.
- [5] H. L. Duan, X. Deng, J. Wang, L. Fan, Y.-C. Yang, Z.-Q. Zhang, Ethanolamine- and amine-functionalized porous cyclodextrin polymers for efficient removal of anionic dyes from water. *European Polymer Journal* 133 (2020) 109762.
- [6] J. Cai, P. Zhang, S. Kang, et al., Fast and efficient adsorption of bisphenols pollutants from water by using Hydroxypropyl- β -cyclodextrin polymer, *Reactive and Functional Polymers*, doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104678.
- [7] Q. Hu, D.W. Gao, H.Y. Pan, L.L. Hao, P. Wang, et al., Equilibrium and kinetics of aniline adsorption onto crosslinked sawdust-cyclodextrin polymers. *RSC Adv.* 4(2014) 40071- 40077.
- [8] F. M. Mpatani, A. A. Aryee, A. N. Kani, Q. Guo, E. Dovi, L. Qu, Z. Li, R. Han,; Uptake of micropollutant-bisphenol A, methylene blue and neutral red onto a novel bagasse-b-cyclodextrin polymer by adsorption process. *Chemosphere* 259 (2020) 127439.
- [9] S.D. Mhlanga, B.B. Mamba, R.W. Krause & T.J. Malefetse. Removal of organic contaminants from water using nanosponge cyclodextrin polyurethanes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 82 (2007) 382–388.
- [10] N. Li, Z. Mei, X. Wei, Study on sorption of chlorophenols from aqueous solutions by an insoluble copolymer containing β -cyclodextrin and polyamidoamine units. *Chemical Engineering Journal* 192 (2012) 138-145.
- [11] E. Y. Ozmen, M. Yilmaz, Use of β -cyclodextrin and starch based polymers for sorption of Congo red from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 148 (2007) 303–310.

- [12] G. Crini, Kinetic and equilibrium studies on the removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto a cyclodextrin. *Dyes and Pigments* 77 (2008) 415-426.
- [13] A. Romo, F. J. Penas, J. R. Isasi, I. X. Garcia-Zubiri, G. Gonzalez-gaitano, Extraction of phenols from aqueous solutions by β -cyclodextrin polymers. Comparison of sorptive capacities with other sorbents. *Reactive and Functional Polymer* 68 (2008) 406–413.
- [14] H. Liu, X. Cai, Y. Wang, J. Chen, Adsorption mechanism-based screening of cyclodextrin polymers for adsorption and separation of pesticides from water. *Water Resource* 45 (2011) 3499-3511.
- [15] R. Machin, I. Velaz, J. R. Isasi, Sorption of phenols by single and mixed cyclodextrin polymers. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 86(2016) 283–289.
- [16] K. Oishi, A. Moriuchi, Removal of dissolved estrogen in sewage effluents by β -cyclodextrin polymer. *Science of the Total Environment* 409 (2010) 112–115.
- [17] D. Y. Pratt, L. D. Wilson, J. A. Kozinski, A. M. Mohart, Preparation and Sorption Studies of β -Cyclodextrin/Epichlorohydrin Copolymers. *Journal of Applied Polymer Science* 116 (2010) 2982–2989.
- [18] L. Moulahcene, O. Kebiche-Senhadji, M. Skiba, M. Lahiani-Skiba, F. Oughlis-Hammache, M. Benamor, Cyclodextrin polymers for ibuprofen extraction in aqueous solution: recovery, separation, and characterization. *Desalination and Water Treatment* 57 (2015) 11392-11402.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le sujet de ce mémoire est orienté vers un thème théorique dont l'objectif est de rassembler des notions de base et des concepts disponibles dans des revues scientifiques concernant le problème étudié.

Ce mémoire constitue en fait, une base théorique pour l'étudiant intéressé par les thèmes relatifs aux micropolluants, les cyclodextrines, les polymères en cyclodextrines et le procédé d'adsorption.

Une synthèse bibliographique de quelques travaux sur les polymères en cyclodextrines et leurs applications dans le traitement des effluents chargés en micropolluants a fait l'objet d'un chapitre.

En perspectives, il est souhaitable que ce travail constitue un cadre théorique pour une étude pratique sur l'adsorption de micropolluants par des polymères en cyclodextrines.

Résumé

Ce mémoire constitue un cadre théorique sur le thème adsorption de micropolluants sur des polymères en cyclodextrines. Des notions fondamentales sur les micropolluants, les cyclodextrines, les polymères en cyclodextrines et le phénomène d'adsorption, permettant de mieux cerner le sujet y sont exposées.

Une synthèse bibliographique de quelques travaux scientifiques sur la synthèse et les applications des polymères en cyclodextrines réticulées, dans le traitement des eaux et eaux usée chargées en contaminants, a fait l'objet d'un chapitre.

Mot clé : Micropolluants, adsorption, polymères en cyclodextrines.

Abstract

This thesis constitutes a theoretical support on the topic of adsorption of micropollutants on polymers of cyclodextrins. Fundamental notions on micropollutants, cyclodextrins, cyclodextrins polymers and adsorption phenomena, allowing a better understanding of the subject are exposed.

A bibliographical synthesis of some scientific works on the synthesis and applications of polymers in crosslinked cyclodextrins, in the treatment of water and wastewater laden with contaminants, was the subject of a chapter.

Key words: Micropollutants, adsorption, Cyclodextrins polymers.