

Ministère de l'Enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique

Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

Mémoire présenté pour l'obtention du

DIPLOME DE MAGISTER

OPTION : Chimie Appliquée et Développement Durable

PAR

M^{lle} DJILALI Yamina

**Synthèse de Nouveaux Matériaux Cellulosiques - Application au
Traitement d'Effluents de l'Industrie Textile**

Soutenue le : 07/12/2009

Membres du jury :

Mr. OUALI Mohand Said	Professeur	U. Mostaganem	Président
Mr. IDDOU Abdelkader	M.C.	USTO-Oran	Examineur
Mr. AZIZ Abdellah	M.C.	U. Mostaganem	Examineur

Mr. ELANDALOUSSI El Hadj

M.C.

U. Mostaganem

Rapporteur

AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Valorisation des Matériaux que dirige Monsieur **OUALI Mohand Said** Professeur de l'Université de Mostaganem.

Je voudrais adresser mes plus sincères remerciements à Monsieur **ELANDALOUSSI El Hadj** Maître de conférences à l'université de Mostaganem pour son encadrement pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de diriger cette étude, pour sa disponibilité, ses remarques fructueuses.

Je tiens à remercier Monsieur **OUALI Mohand Said** Professeur de l'Université de Mostaganem pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je remercie également à Monsieur **A. IDDOU**, Maître de Conférences au département de chimie à l'université d'ORAN (l'USTO) ainsi qu'à Monsieur **AZIZ Abdellah**, Maître de conférences à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Enfin je voudrais remercier toute personne qui m'a aidé de près ou de loin. Je remercie tous les professeurs de chimie.

DÉDICACES

A la mémoire de mon père que Allah l'accueille au paradis

Ma mère qui m'a toujours aidé. Que Dieu la garde pour moi.

Tous mes frères et sœurs

Ma chère amie KARIMA et sa petite fille AMIRA

Toute la famille

Toutes mes amies

A tous ceux qui me sont chers

TABLE DES MATIERES

Avant Propos

Dédicaces

Listes des Figures

Listes des Tableaux

Chapitre I: Introduction.....	1
Chapitre II: Rappels bibliographiques.....	4
II-1 Mise en forme	4
II-1-1- Charbon actif en poudre (CAP).....	5
II-1-1-1- Utilisation du charbon actif en poudre	5
II-1-1-2-Avantages du charbon actif en poudre.....	5
II-1-1-3-Inconvénients du charbon actif en poudre	5
II-1-2. Charbon actif granulé (CAG)	5
II-1-2-1-Utilisation du charbon actif granulé	6
II-1-2-2-Avantages du charbon actif granulé.....	6
II-1-2-3-Inconvénients du charbon actif granulé	6
II-2-Les adsorbants hors charbon actif	7
II-3-Transformation d'un matériau végétal en charbon actif	8
II-3-1-Constitution des matériaux végétaux	8
II-3-1-1-La cellulose	8
II-3-1-2-L'hémicellulose	9
II-3-1-3-La lignine	9
Chapitre III: Matériels et méthodes	11
III-1-Synthèses des matériaux.....	11
III-1-2-Synthés de cellulose succinique (SC).....	11
III-1-3-Synthés de cellulose succinique sodée (NaSC).....	13
III-2-Technique de caractérisation	14
III-2-1-Spectroscopie infrarouge.....	14

III-2-1-1-Le spectre FT/IR du matériau C (cellulose)	14
III-2-1-2- Le spectre FR/IR du matériau SC (cellulose succinique).....	14
II-3-Détermination du pH de charge zéro : pH_{zpc}	16
III-4- Adsorption	17
III-4-1-Principe d'adsorption	17
III-4-2- Les différents types d'adsorption	18
III-4-2-1-Adsorption physique	18
III-4-2-2-Adsorption chimique	18
III-4-3-Modèles d'adsorption.....	19
III-4-3-1-Modèle de Langmuir	20
III-4-3-2-Modèle de Freundlich	21
III-4-3-3-Coefficient de distribution	21
III-4-3-4-Etude des paramètres thermodynamiques	22
III-4-3-5-Modèles cinétiques.....	23
III-4-3-5-1-Modèles cinétiques du pseudo-premier ordre	23
III-4-3-5-2-Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre	23
III-5- Elimination de la safranine	24
III-5-1-Etablissement de la courbe d'étalonnage	24
III-5-2-Effet du pH	25
III-5-3-L'étude cinétique	25
III-5-4-Les isothermes d'adsorption	26
III-5-5- L'étude de l'effet de la température	26
III-5-6- Etablissement de la courbe d'étalonnage (Safranine/NaCl)	26
III-5-7-Régénération et réutilisation des matériaux	27
Chapitre IV :Résultats et discussions.....	28
IV-1-l'effet du pH	28
IV-2-L'étude cinétique	29
IV-3-Modélisation de la cinétique	31
IV-3-1-Modèle cinétique du pseudo premier ordre	31
IV-3-2-Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre	33
IV-3-3-Modèle cinétique de diffusion intra-particule	34

IV-4-Les isothermes d'adsorption	39
IV-5-L'étude de l'effet de la température	42
IV-6-Etablissement de la courbe d'étalonnage (Safranine/ NaCl).....	44
IV-7-Régénération et réutilisation des matériaux.....	45
Chapitre V: Conclusion.....	47
Références bibliographiques	49

Listes des figures

Figure II-3-1 : Représentation schématique de la molécule de cellulose	8
Figure II-3-2: Exemple d'une unité d'hémicellulose	9
Figure II-3-3: Structure des précurseurs de la lignine. (I) : Alcool p-coumarylique ; (II) : Alcool coniférylique ; (III) : Alcool sinapylique	9
Figure II-3-4: Structure des liaisons principales dans la lignine	10
Figure II-3-5: Structure moléculaire de la lignine.....	10
Figure III-1: Organigramme récapitulatif des différents modes opératoires de synthèse (SC)	12
Figure III-2 : Organigramme récapitulatif des différents modes opératoires de synthèse(NaSC).....	13
Figure III-3 : spectre FT/IR du matériau C.....	15
Figure III-4 : Spectre FT /IR du matériau SC.....	16
Figure III-5 : Détermination du pH correspondant à la charge zéro (pH_{zpc}).....	17
Figure IV-1: Effet du pH initial sur l'élimination de la safranine par NaSC et SC.....	28
Figure IV-2: Effet du temps de contact sur le taux d'élimination de la safranine par SC.....	29
Figure IV- 3: Effet du temps de contact sur le taux d'élimination de la safranine par NaSC.....	30
Figure IV-4 : Cinétique du pseudo premier ordre d'elimination de la safranine par SC.....	32
Figure IV-5 : Cinétique du pseudo premier ordre d'elimination de la safranine par NaSC($C_i=2000mg/l$).....	33
Figure IV-6: Cinétique du pseudo second ordre d'elimination de la safranine par NaSC ($C_i=2000 mg/l$).....	34
Figure IV- 7: Effet du temps de contact sur la quantité adsorbée de la safranine par NaSC.....	35
Figure IV-8 : Représentation graphique de diffusion inrtaparticule pour SC	36
Figure IV-9 : Représentation graphique de diffusion intraparticule pour NaSC et SC ($C_i=2000mg/l$).....	36
Figure IV-10: l'isotherme d'adsorption de la safranine par NaSC et SC.....	39
Figure IV-11: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de la safranine par NaSC et SC.....	40
Figure IV-12 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de la safranine par SC.....	41

Figure IV-13: Effet de la température sur la sorption de la safranine par Na SC.....	42
Figure IV- 14: Effet de la température sur la sorption de la safranine par SC.....	43
Figure IV-15: Courbe d'étalonnage de la safranine / NaCl.....	44
Figure IV- 16: Comparaison du pourcentage d'élimination de la safranine par NaSC après première utilisation et 5 cycles de régénération.....	45
Figure IV-17: Comparaison du pourcentage d'élimination de la safranine par SC après première utilisation et 5 cycles de régénération.....	46

Liste des tableaux

Tableau II-1 : Porosité et surface spécifique de quelques absorbants.....	8
Tableau IV-1 : Comparaison des valeurs expérimentales et calculées des paramètres cinétiques du premier et second ordre de sorption de la safranine sur NaSC et SC	38
Tableau IV-2: Paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes de sorption de la safranine sur NaSC et SC.....	41
Tableau IV-3: valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption de la safranine sur NaSC.....	42
Tableau IV-4: Valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption de la safranine sur SC.....	43

Chapitre I : Introduction

La contamination des eaux par des polluants de nature organique et/ou minérale est un souci majeur pour la protection des ressources en eaux. Les industries du textile, papier, plastique, peinture, tanneries, et autres consomment des quantités considérables d'eau et utilisent lors de la fabrication de leurs produits finis des produits chimiques destinés à les colorer. En conséquence, ces industries produisent des quantités énormes d'eaux usées polluées.

Actuellement, on répertorie dans le commerce plus de 100000 colorants disponibles avec une production annuelle estimée à 700000–1000000 de tonnes [1-3]. De cette production énorme, des chiffres exacts concernant les quantités de colorants rejetées dans l'environnement ne sont pas disponibles. Toutefois, Hai et al. [4] et Husain [2] rapportent qu'entre 10 et 15% de ces colorants chimiques sont systématiquement déversés dans les écosystèmes aquatiques à travers les rejets.

De par leur toxicité, les rejets industriels à forte teneur en colorants organiques déversés sans traitement préalable représentent un danger réel pour l'environnement [5] et sont à l'origine de la pollution aquatique. Cette pollution spécifique est typiquement caractérisée par une forte demande en oxygène biochimique (DBO), une forte demande en oxygène chimique (DCO), turbidité, odeur nauséabonde, et plus particulièrement la couleur qui est déjà un signe visuel de la pollution [5, 6]. En effet, la présence de colorants même à de très faibles concentrations dans l'eau est nettement visible et déplaisante [7, 8]. En plus, la toxicité de ces polluants est bien établie [9], elle est essentiellement due à l'ingestion orale ou l'inhalation. Ils provoquent l'irritation de la peau et des yeux alors que d'autres études ont clairement mis en évidence le caractère cancérigène de ces produits [10, 11]. L'interférence des colorants avec la transmission de la lumière dans les écosystèmes aquatiques perturbe fortement les processus de métabolismes biologiques et par suite peut entraîner une conséquence néfaste à la vie aquatique. Par ailleurs, des études ont mis en évidence l'aptitude de certains colorants à séquestrer des métaux pour former des complexes organométalliques. Cette association peut ainsi provoquer une microtoxicité aux poissons et autres organismes vivants [12]. Ainsi, l'élimination de colorants par le traitement de ces effluents est d'un intérêt fondamental pour la sauvegarde de l'environnement.

Durant les trois dernières décennies, plusieurs méthodes de traitement des effluents industriels ont été rapportées et mises en œuvre pour l'élimination de colorants organiques.

Les méthodes couramment appliquées pour le traitement d'effluents contaminés par les colorants peuvent être classées en trois catégories :

- les techniques conventionnelles : coagulation/floculation, précipitation/floculation, biodégradation, adsorption sur charbon actif...
- les techniques établies : oxydation, traitement électrochimique, séparation sur membrane, échange ionique, incinération...
- les techniques émergentes : biosorption, biomasse, oxydation avancée...

Il est en effet bien connu que les eaux chargées en colorants sont difficiles à traiter puisque ces polluants sont pour la plupart des molécules réfractaires et sont plus ou moins stables vis-à-vis des réactifs oxydants. Le problème est d'autant plus prononcé pour les eaux faiblement contaminées. Ainsi, même après traitement, les concentrations résiduelles en colorants excèdent souvent la valeur standard préconisée. En pratique, l'application d'un procédé ne peut permettre à lui seul un traitement adéquat et le plus souvent il est d'usage de faire recours à des procédés combinés pour parvenir à une meilleure qualité de l'eau.

Il est maintenant reconnu que l'élimination de polluants à l'aide d'adsorbants peu onéreux (LCAs) "*low-cost adsorbents*" est une méthode effective et économique pour la décontamination des eaux. De nombreuses études ont fait preuve de la capacité de bon nombre de matériaux adsorbants non conventionnels d'éliminer les colorants à partir de solutions aqueuses. Ainsi, une analyse de la littérature des dix dernières années sur le traitement des effluents colorés au moyen de techniques non conventionnelles révèle que les LCAs figurent désormais au premier rang et dont la faisabilité de leurs applications à la décontamination des eaux a bien été démontrée au stade du laboratoire [1, 6-8, 13-18].

Parmi les procédés émergents, l'utilisation de biomasse et biopolymères pour l'adsorption de colorants est désormais l'une des méthodes prometteuses la plus fréquemment rapportée dans la littérature pour l'élimination de polluants. C'est à la mise en œuvre de ce procédé d'élimination que nous nous sommes attachés au cours de ce travail. Ainsi, deux nouveaux supports innovants ont été synthétisés à partir d'une cellulose bon marché que nous avons chimiquement modifiée par l'incorporation de groupements succinyle de façon à créer des sites plus favorables à l'adsorption. Les deux supports adsorbants, l'acide et sa base conjuguée se sont révélés très efficaces pour l'élimination d'un colorant basique, en l'occurrence la safranine. En outre, Ils présentent de nombreux avantages telle la facilité et la rapidité de préparation et l'efficacité exceptionnelle de sorption. Leurs propriétés de sorption

ont été étudiées en utilisant différentes conditions opératoires. Les capacités de fixation de ces matériaux cellulosiques ont été comparées à celles de supports classiquement utilisés. Par ailleurs, la possibilité de régénération de ces matériaux a été testée et établie après plusieurs cycles de désorption et re-adsorption.

Chapitre II : Rappels bibliographiques

II- Charbon actif

C'est en allumant son premier feu que l'Homme a fabriqué son premier produit chimique: le charbon [19]. L'exploitation des propriétés filtrantes du charbon de bois pour la purification et en médecine débute avec les égyptiens en l'an 1500 avant Jésus Christ. Quant aux anciens hindous, ils filtraient déjà leur eau avec des charbons pour la rendre potable.

L'industrialisation du charbon actif proprement dit commence au XX^{ème} pour répondre aux besoins des raffineries de sucre. Le charbon actif est alors utilisé comme décolorant. Ces premiers charbons actifs sont obtenus par carbonisation de matériaux végétaux en présence de chlorure métallique et par action du dioxyde de carbone ou de vapeur sur du charbon actif de bois [20]. La production des charbons actifs s'intensifie pendant la première guerre mondiale en raison de la prolifération des gaz toxiques et du développement des masques à gaz [21].

Aujourd'hui, la production mondiale annuelle en charbons actifs atteint 420 000 tonnes. Le faible coût des charbons actifs et leur caractère non sélectif leur assurent leur place sur le marché des adsorbants, en dépit de l'apparition récente des nombreux concurrents décrits précédemment et en particulier des zéolites, les principales rivales des charbons actifs qui présentent les mêmes propriétés que les charbons actifs en termes de conductivité et de résistance à la chaleur avec une répartition de taille de pores très étroite.

II-1-Mise en forme

Les charbons actifs se présentent traditionnellement sous forme de grains. Selon leur taille, ces grains sont classés dans l'une des deux catégories suivantes:les poudres (diamètres inférieurs à 25 μm) et les granulés [22]. Les années 70 ont vu émerger une mise en forme originale:le tissu. Les tissus de carbone activé sont aujourd'hui des charbons actifs disponibles sur le marché des adsorbants. Dans le cas des poudres et des granulés, la mise en forme intervient au choix avant ou après activation. Concernant les tissus, l'ordre des opérations est fixé:les fils sont toujours tissés puis activés.

Le choix d'un charbon actif (tissu, poudre ou granulé) adapté à une application donnée est important dans la mesure où la mise en forme influence grandement les propriétés hydrodynamiques perte de charge à la traversée du filtre, diffusion des molécules à adsorber (du fluide vers la surface ou vers l'entrée des pores).

II-1-1- Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains, 95-100% de ces particules traverseront un tamis de maille donnée. Par exemple la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égale a 0,177 mm comme CAP.

II-1-1-1- Utilisation du charbon actif en poudre

Le charbon actif en poudre est utilisé en combinaison avec un traitement de clarification.

Le charbon actif en poudre est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculants. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau. La dose d'ozone nécessaire dans le cadre d'un inter oxydation est alors réduite. La principale conséquence est que le nombre de sous-produits d'ozonation diminue.

II-1-1-2-Avantages du charbon actif en poudre

Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon en granulé. Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.

L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.

II-1-1-3-Inconvénients du charbon actif en poudre

Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.

Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.

II-1-2. Charbon actif granulé (CAG)

Les caractéristiques physiques du charbon actif granulé varient considérablement selon les produits. Il peut être soit en forme granulée soit extrudée il est représenté par des tailles telles que 8x20, 20x40, ou 8x30 pour des applications en phase liquide et par 4x6 4x8 ou 4x10 pour des applications en phase vapeur [7]. Par exemple, un charbon 20x40 est formé de particules traversant une maille standard américaine N° 20 (0,84 mm) mais retenues par une maille N° 40 (0,42 mm).

II-1-2-1-Utilisation du charbon actif granulé

Le charbon actif granulé est utilisé dans des différents types dans le système de traitement des eaux pour la réduction des oxydants chlorés résiduels et une très faible élimination de certains sous-produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates, et aussi utilisé pour enlever la turbidité et pour dissoudre des composés organiques, l'odeur, les taches, les colorants. Le traitement au charbon actif granulé est reconnu comme étant le procédé le plus efficace contre les goûts et les odeurs. Ce composé de faible poids moléculaire favorise une durée de vie prolongée.

Le charbon actif granulé est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique.

Il est utilisé en filtration pour traitements de finition, car il permet l'amélioration de nombreux paramètres liés à la matière organique naturelle (MON) : couleur, goût, odeur, demande en désinfectant. En outre, son utilisation en filtration biologique permet d'obtenir des rendements d'élimination du carbone organique biodégradable (COBD) pouvant aller jusqu'à 80% à 18°C, mais ne dépassent pas 30% à 8°C.

II-1-2-2-Avantages du charbon actif granulé

- La durée de vie du charbon actif granulé dépend de l'abaissement de la matière organique et du lissage des points de pesticide. Le choix du type de charbon actif est également déterminant sur le rendement de l'élimination.
- Le charbon actif granulé a une capacité d'adsorber une partie de presque toutes les vapeurs.
- Il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en particulier les solvants.
- Il retient un grand nombre de substances chimiques en même temps.
- Ils fonctionnent bien dans un domaine large de température et d'humidité.
- Il est inerte et on peut l'utiliser en toute sécurité.
- Il est facilement disponible et de bon marché.

II-1-2-3-Inconvénients du charbon actif granulé

- Durée de vie limitée.
- Pré-filtration: Les carburants dissous et matières en particules peuvent rapidement encrasser le charbon, nécessitant un pré-traitement dans la plupart des cas.

- Coût: Le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend le charbon actif granulé plus cher que le stripping pour des concentrations élevées de contaminants.
- Déchets dangereux: tout le charbon doit être finalement jeté, puisque il ne peut être régénéré qu'un certain nombre de fois, ou pas du tous dans le cas de l'adsorption de métaux ou de résidus d'explosifs. Selon les caractéristiques du charbon épuisé, il peut être jeté comme déchet dangereux, ce qui augmenterait le coût et responsabilité.

II-2-Les adsorbants hors charbon actif

Des milieux adsorbants, mauresque les matériaux carbonés, sont en service de nos jours, pour la récupération de constituants organiques, des flux de vapeur ou de liquides. Les argiles organiquement modifiées, les adsorbons polymériques et les tamis moléculaires sont des adsorbants primaires hors charbons actifs présentement utilisés dans le traitement des rejets toxiques. D'autres matériaux adsorbants sont l'alumine activée produite à partir de l'alumine hydratée, la silice, et les zéolithes. L'alumine activée est utilisée pour extraire les matières oxygénées et les mercaptans des hydrocarbures et les fluorures de l'eau. Elle est utilisée comme support de catalyseurs ou comme dessiccateur dont la surface varie entres 200 et 400 m²/g.

La silice est utilisée pour séparer les hydrocarbures (surface de 300 à 900 m²/g). Les zéolithes sont des aluminosilicates. Ils sont cristallins et contiennent des micropores de dimensions uniformes. Ce sont des tamis moléculaires en raison de leur capacité à discriminer entre les molécules dont la taille est très différente. Ils sont utilisés dans les différents domaines tels la pétrochimie, la purification du gaz naturel, les industries de fabrication des détergents et des peintures et autres; ainsi le domaine d'application des zeolithes est très vaste [24], et sa surface spécifique (de 500 à 600m² /g) [25].

Les facteurs influençant la capacité d'un adsorbant comprennent la surface spécifique, la taille des pores, et la porosité. Quelques données concernant la surface spécifique et la porosité d'adsorbants usuels sont présentées dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : Porosité et surface spécifique de quelques adsorbants.

Adsorbant	Porosité interne (%)	Surface spécifique (m ² /g)
Alumine activée	25-30	235
Gel de silice	Variable	300-800
Montmorillonites (argile)	30-50	50-300
Zéolithes	20-60	300-600
Charbon de coque	50-80	800-1500
Charbon de tourbe	55	500-1600
Charbon de houille	55-80	500-1500
Charbon de bois	30-75	600-1500

II-3-Transformation d'un matériau végétal en charbon actif

II-3-1-Constitution des matériaux végétaux

Les matériaux végétaux sont constitués essentiellement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine.

II-3-1-1-La cellulose

La cellulose est une structure polymérique linéaire composée de résidus de glucose lié par liaison β (1 \rightarrow 4) glucidique

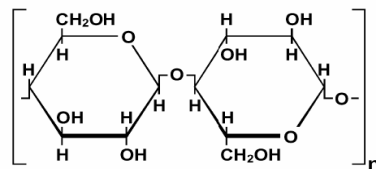


Figure II-3-1 : Représentation schématique de la molécule de cellulose [26].

La cellulose présente sur sa chaîne de nombreux groupements hydroxyles qui sont responsables de son comportement physico-chimique. Ils sont capables de former deux types de liaisons hydrogènes selon leurs positions dans l'unité de glucose. Elles existent entre deux fonctions hydroxyle adjacentes présentes dans la même chaîne de cellulose (liaison intramoléculaires) et entre celles issues de deux chaînes adjacentes (liaisons intermoléculaires). Celles-ci sont imbriquées dans une matrice d'hémicellulose et de lignine pour constituer la paroi cellulaire [27].

II-3-1-2-L'hémicellulose

Contrairement à la cellulose, les hémicelluloses sont des hétéropolysaccharides constituées de divers monosaccharides incluant principalement des hexoses tels que le glucose, le mannose et le galactose ainsi que des pentoses [28].

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

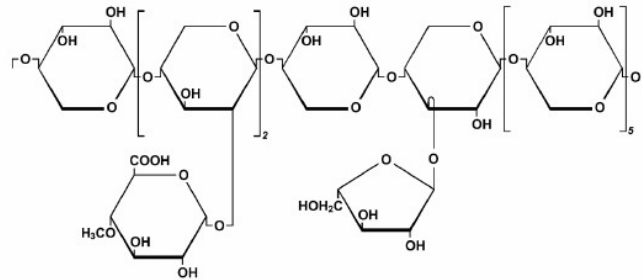


Figure II-3-2: Exemple d'une unité d'hémicellulose [29].

II-3-1-3-La lignine

La lignine est une macromolécule complexe composée d'unités de type phénylpropanoïde. Après les polysaccharides, la lignine est le polymère le plus abondant dans la nature [29]. Les trois unités primaires de la lignine sont l'alcool p-coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique (Figure II-3-3)

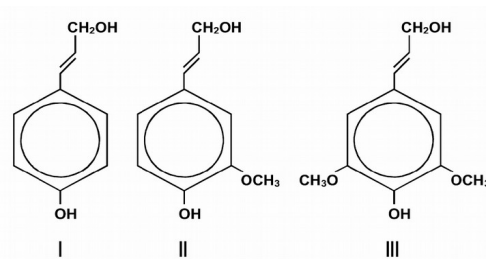


Figure II-3-3: Structure des précurseurs de la lignine. (I) : Alcool p-coumarylique ; (II) : Alcool coniférylique ; (III) : Alcool sinapylique [29].

La lignine résulte de la polymérisation de sous unités liées entre elles par trois liaisons majeures : les liaisons arylglycérol- β -aryléther qui peuvent représenter jusqu'à 50% des liaisons et en moindre proportions les liaisons carbone-carbone et les liaisons Phénylcoumaranes (Figure II-3-4).

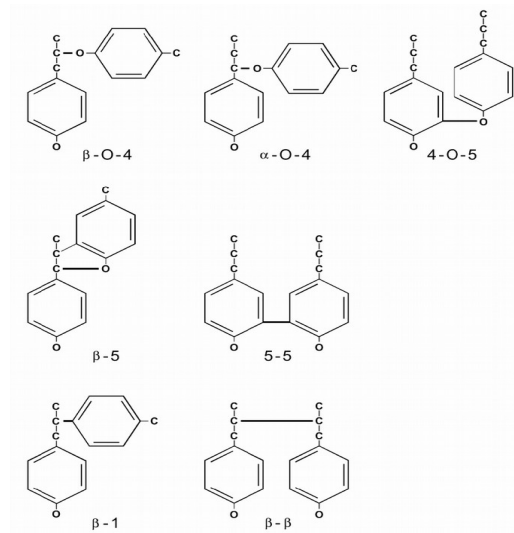


Figure II-3-4: Structure des liaisons principales dans la lignine [29].

La structure de la lignine n'est pas encore totalement résolue. Jusqu'à présent, la lignine est considérée uniquement comme une macromolécule tridimensionnelle (figure II-3-5)

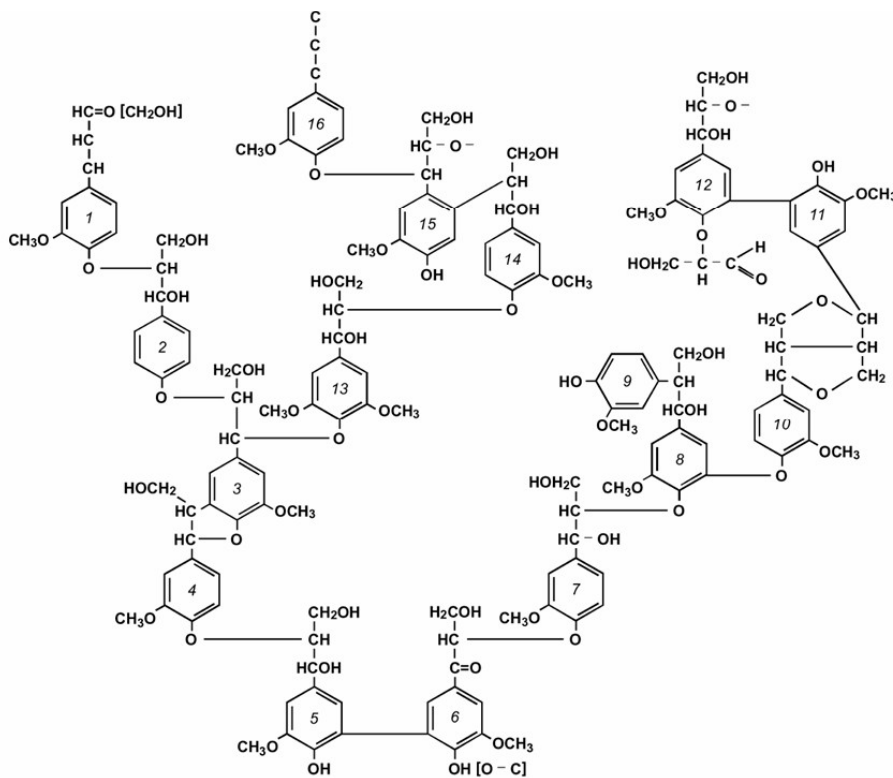


Figure II-3-5: Structure moléculaire de la lignine [30].

Chapitre III : Matériels et méthodes

III-1-Synthèses des matériaux

III-1-2-Synthés de cellulose succinique (SC)

*Cellulose tamisée à diamètre de 500 μm .

Dans un béchers on introduit 20.5 g de cellulose on ajoute une masse de 94.97 g de Anhydride Succinique et de volume 77 ml de pyridine avec 400 ml de toluène. Le mélanges sont agités dans un agitateur à température $T= 95\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 23 heures. La solution est refroidie à 40°C , puis filtrés, le matériau obtenue est lave plusieurs fois par l'acétone pour éliminer l'excès de Anhydride Succinique, et enfin, séché à l'étuve à température d'environ 100°C pendant 3 heures.

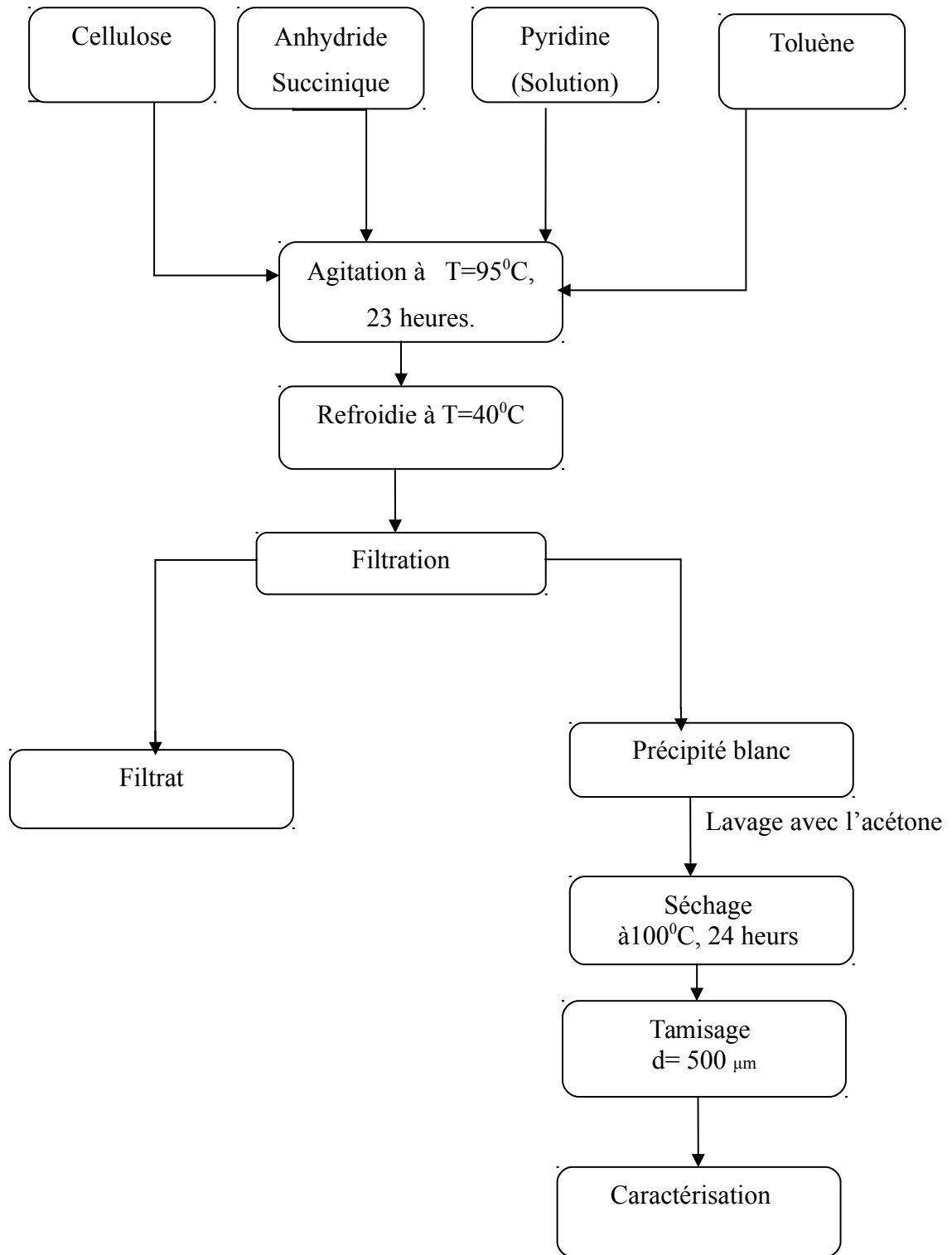


Figure III-1: Organigramme récapitulatif des différents modes opératoires de synthèse(SC)

III-1-3-Synthés de cellulose succinique sodée (NaSC)

Une solution saturée de NaHCO_3 on ajoute 13 g de SC, le mélange sont agité pendant 1 heurs, puis filtrée, le matériau obtenue est lavée plusieurs fois par l'eau distillée pour éliminée l'excès de NaHCO_3 , en suit sèche à l'étuve à une température d'environ 100°C pendant 16 heurs, puis rince avec l'eau distille jusqu'a pH neutre, ensuit avec l'acétone, en fin séchée à l'étuve à une température $T=80^\circ\text{C}$.

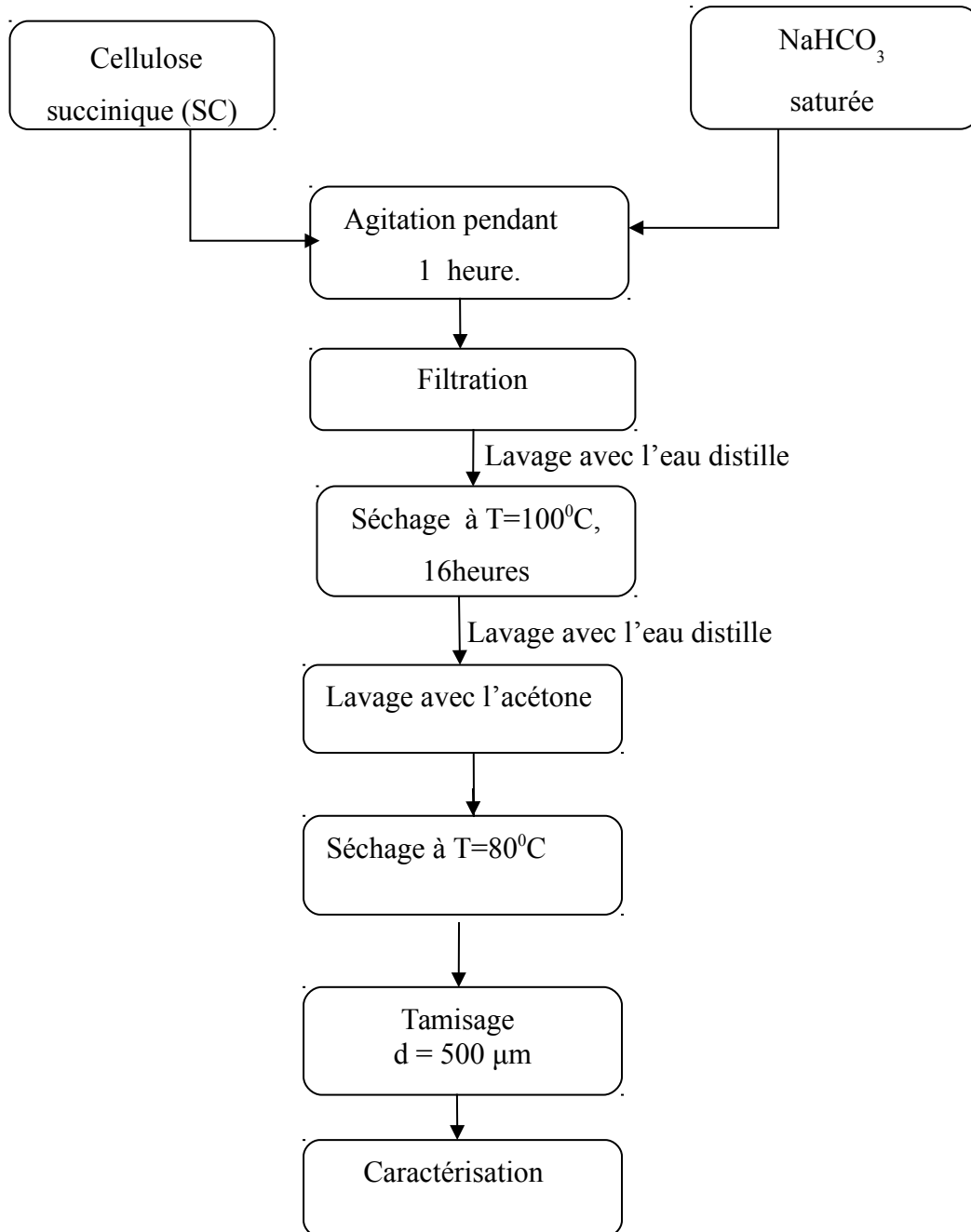


Figure III-2 : Organigramme récapitulatif des différents modes opératoires de synthèse (NaSC)

III-2-Technique de caractérisation

III-2-1-Spectroscopie infrarouge

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

On entend par mode normal de vibration un mouvement d'oscillation simple autour de la position d'équilibre. Cette méthode complète les résultats des analyses chimiques thermiques et des rayons X. elle permet de donner des informations précises sur les molécules adsorbées et les groupements hydroxyles structuraux.

III-2-1-1-Le spectre FT/IR du matériau C (cellulose)

Le spectre infrarouge représentatif de la cellulose (C). Il présente une bande d'adsorption large à 3412.6 cm^{-1} correspondant à des groupements OH d'alcools.

On remarque également une multitude des bandes de vibration d'élongation entre $970-1250\text{ cm}^{-1}$ qui correspondent à la présence des groupements C–O d'alcools.

On observe une bande d'adsorption associée à l'existence de liaison C–H se manifeste à environ 2898.7 cm^{-1} .

III-2-1-2- Le spectre FT/IR du matériau SC (cellulose succinique)

Le spectre infrarouge du matériau SC (figure III-5). Il présente une bande d'adsorption large à 3414.8 cm^{-1} correspondant à des groupements OH des alcools.

On remarque également une multitude de bandes entre $970-1250\text{ cm}^{-1}$ qui correspondent des liaisons C – O des alcools.

Le spectre infrarouge de SC montre la présence d'une bande de vibration de déformation des liaisons C–O–H d'acide à 1427.1 cm^{-1} .

On remarque aussi une autre bande de vibration d'élongation à 2901.4 cm^{-1} qui est attribuée de liaison C–H.

On observe une bande de vibration de liaison C=O (esters) à 1738.8 cm^{-1} .

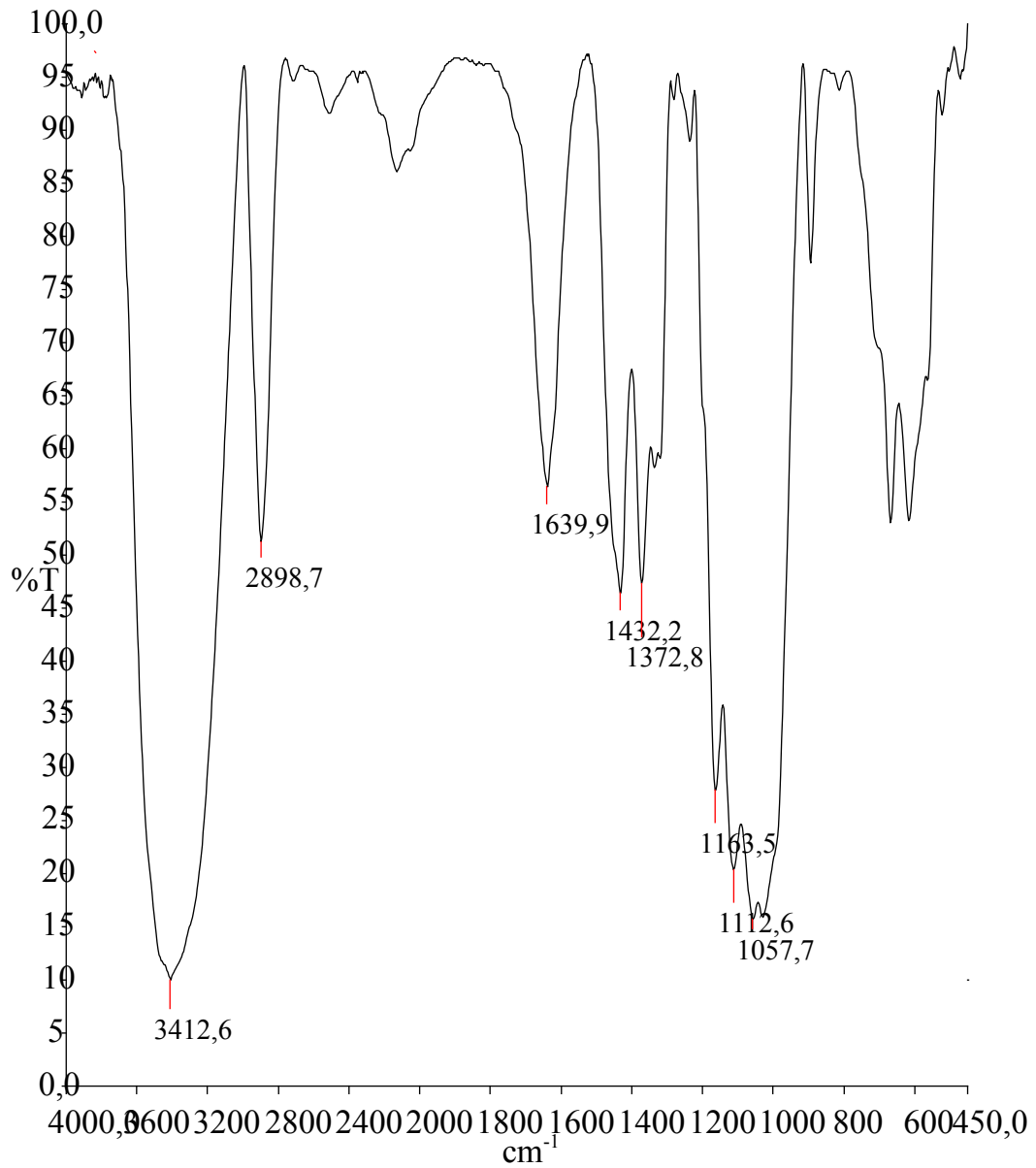


Figure III-4 : spectre FT/IR du matériau C

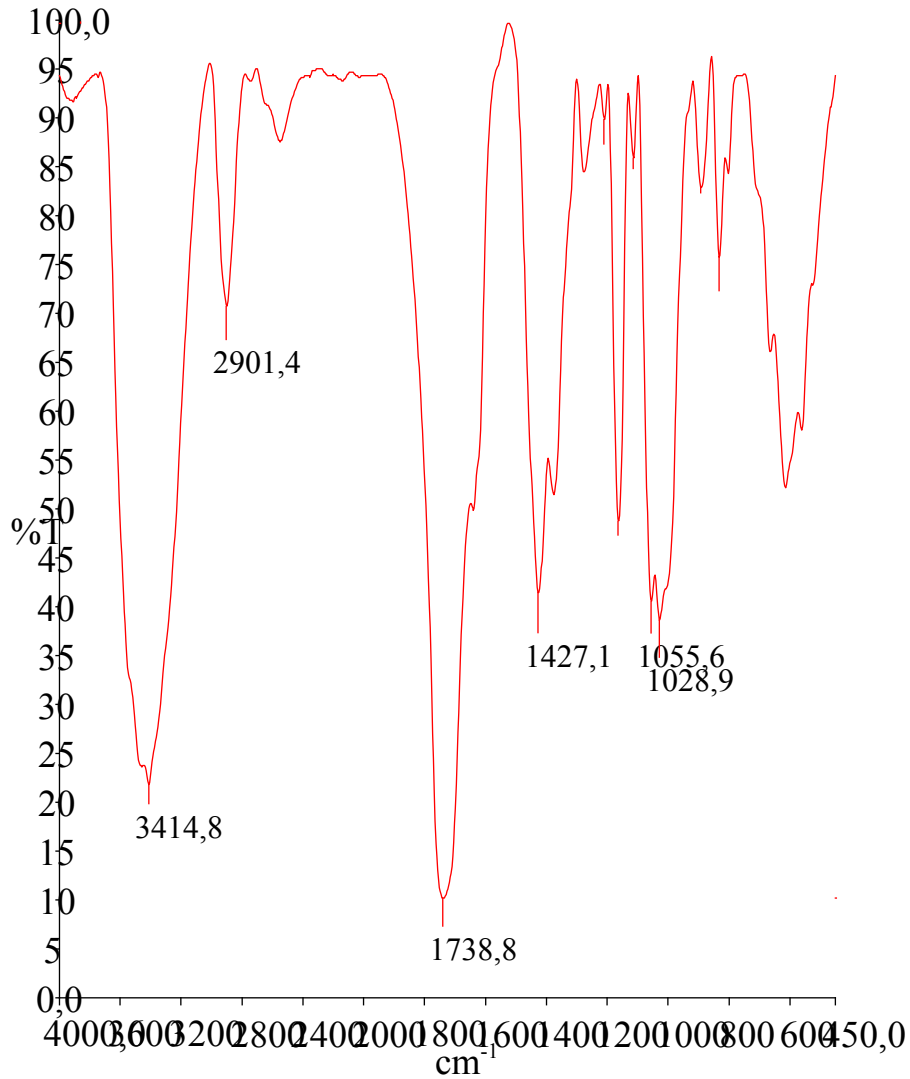


Figure III-5 : spectre FT/IR du matériau SC

III-3-Détermination du pH de charge zéro : pH_{zpc}

Dans une série d'erlenmeyers contenant chacun 40 ml de NaCl $5 \cdot 10^{-3}$ M à des pH ajustés entre 2 et 10 avec des solutions de l'acide chlorhydrique ou de l'hydroxyde de sodium, on introduit 50 mg de SC des chaque erlenmeyer.

Le mélange est agité pendant 40 heures après on prélève le pH final. On trace le pH final en fonction du pH initial; le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne pH final égal pH initial, c'est le pH_{zpc} .

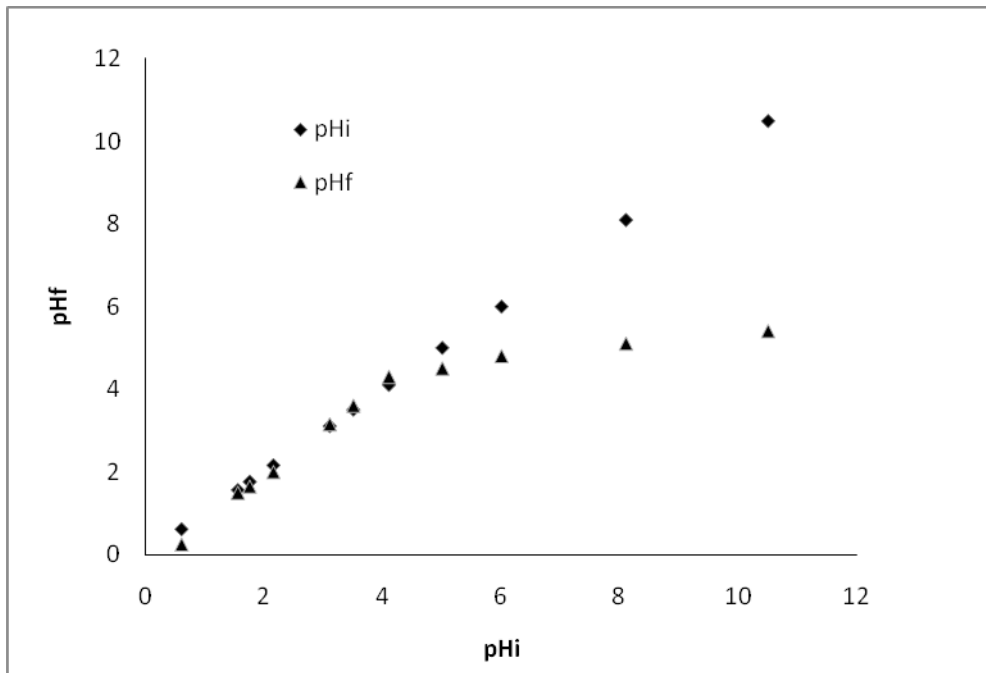


Figure III-6 : Détermination du pH correspondant à la charge zéro de SC

La surface de l'adsorbant est neutre lorsque le $\text{pH}=\text{pH}_{\text{zpc}}$. Elle est chargée négativement lorsque le pH est supérieur au pH_{zpc} et devient positivement chargée dès que le pH est inférieur à celui du pH_{zpc} [31].

La valeur du pH_{zpc} (2.86).

III- 4-Adsorption

L'adsorption est définie comme étant la fixation des molécules de solutés (contenue dans une phase liquide ou gazeuse) à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons de type de Van Der Waal ou chimique. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre au quel correspond une concentration bien déterminée du soluté [32].

L'affinité de l'adsorbant vers l'adsorbat est due à deux types de liaisons: chimique ou physiques et on parle alors de chimisorption et physisorption [33].

III-4-1-Principe d'adsorption

Fontana et Scheele [34] ont découvert le phénomène d'adsorption en 1711. Ce phénomène rend compte de la « fixation » des molécules gazeuses (espèce adsorbable) à la surface d'un solide (adsorbant) sous l'effet de forces d'interaction entre les deux composés. Ce phénomène exothermique met en jeu deux types d'interaction:

Les interactions (adsorbant)/adsorbat (entre le solide et les molécules adsorbées) et les interactions adsorbat/adsorbat (entre les différentes molécules adsorbées).

En 1881, Keyser [35] introduit la notion d'adsorption pour rendre compte de la condensation des gaz sur des surfaces «libres» (externe et interne) et la différencier de l'adsorption qui se rapporte à la propriété qu'ont les solides et les liquides de retenir certains liquides ou gaz dans la totalité de leur volume.

En 1909, Mc Bain propose d'utiliser le terme «sorption» pour englober les deux phénomènes [36] mais cette dénomination n'a jamais fait l'unanimité.

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

Selon la nature des forces d'interaction mises en jeu au cours de l'accumulation des molécules de gaz à la surface du solide, l'adsorption peut être qualifiée de chimique ou physique [37,38].

III-4-2- Les différents types d'adsorption

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

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

Il est possible de distinguer deux types d'adsorption:

- ◆ Adsorption chimique (chimisorption)
- ◆ Adsorption physique (physisorption)

III-4-2-1-Adsorption physique

Elle est caractérisée par une faible énergie de liaison inférieure à 10 Kcal/mol et elle correspond aux liaisons de nature électrostatique de type de Van Der Waal [39-40].

Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbante peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé [40].

III-4-2-2-Adsorption chimique

Elle met en jeu une énergie élevée (supérieure à 10Kcal/mol) et correspond aux liaisons covalentes plus permanentes entre l'adsorbant et la molécule adsorbée [41].

Les mécanismes les plus fréquents dans ce cas sont la protonation et l'échange d'ions. Dans ce type d'adsorption le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption [40].

L'adsorption d'une substance est gouvernée par de multiples types d'interaction. Selon la nature des constituants de l'adsorbant et des molécules adsorbées, différents types de liaisons peuvent exister simultanément. Les liaisons les plus importantes sont [42]:

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

III-4-3-Modèles d'adsorption

Les modèles d'adsorption classiques peuvent être appliqués dans le cas des phénomènes d'échange, si les sites d'échange sont assimilés à des sites d'adsorption et cela, lorsque la répartition de ces sites est régulière, et proportionnelle à la surface spécifique du matériel solide.

Cette utilisation de ces modèles est reportée dans de nombreux de la littérature dans des études se rapportant au phénomène, qui régissent les interactions entre les solides et les espèces chimiques.

Plusieurs modèles mathématiques peuvent être utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption en solution aqueuse, mais seuls les modèles de Langmuir et de Freundlich sont fréquemment appliqués.

Une isotherme d'adsorption permet d'évaluer la répartition d'un polluant entre deux phases, à l'équilibre et à la température donnée. La notion d'isotherme a été utilisée pour décrire l'adsorption du gaz sur des solides poreux. Elle a été ensuite étendue rapidement à l'adsorption de soluté en phase aqueuse.

Une courbe isotherme d'adsorption est définie par le tracé de la quantité adsorbée par unité de masse du solide q_e (mg/g) en fonction de la concentration d'adsorbant en équilibre C_e (mg/l) dans la solution et à la température constante.

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

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

m : masse du solide (g)

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

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

V : Volume de la solution

III-4-3-1-Modèle de Langmuir

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

$$\frac{x}{m} = Q_0 \frac{b.C_e}{1 + b.C_e}$$

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

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

Q_0 : Capacité maximale d'adsorption du solide (mg/g) ou capacité maximale de sorption du solide.

b : Constante de Langmuir est une fonction de l'énergie d'adsorption dépend de la température et croit avec la force de l'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant (L/g ou dm³/g)

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

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

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

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

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

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

III-4-3-2-Modèle de Freundlich

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

Elle est le plus souvent formulée par:

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

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

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

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

$1/n$: est le paramètre d'intensité de la réaction d'adsorption de l'isotherme, reflétant le degré de son linéarité de l'isotherme; La valeur de n permet d'estimer l'efficacité de l'adsorption ainsi pour $1/n < 1$

On a une fixation qui suit un phénomène d'adsorption.

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

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

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

III-4-3-3-Coefficient de distribution

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

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

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

C_i : concentration initiale de soluté (mg/L)

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

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

V : le volume de la solution (cm³)

III-4-3-4-Etude des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température, sont déterminés à partir des relations entre eux et le Coefficient de distribution K_d [43,44].

La relation thermodynamique:

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

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

nous permet de déterminer les paramètres thermodynamiques a partir de l'équation:

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

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

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

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

III-4-3-5-Modèles cinétiques

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

III-4-3-5-1-Modèles cinétiques du pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre est souvent formulé par l'équation de Lagergren de la forme [45]:

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

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

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

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

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

t : temps de contact (min)

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

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

III-4-3-5-2-Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre

Ce modèle peut être exprimé par une équation de la forme suivante [46]:

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

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

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

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

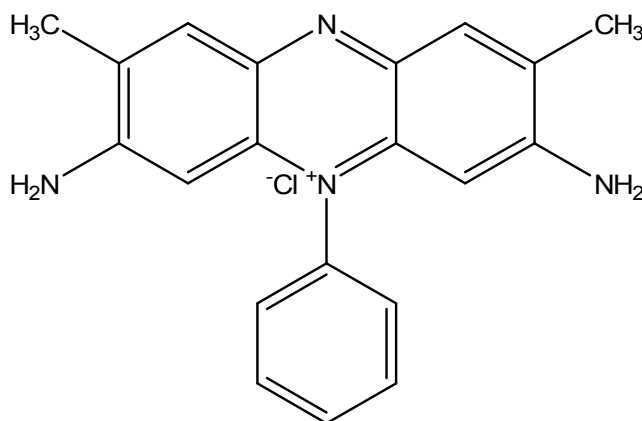
t : temps de contact (min)

k_2 : constante de vitesse d'adsorption du pseudo deuxième ordre ($\text{g}/\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$)

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

III-5- Elimination de la safranine.

Le colorant choisi est un colorant basique, la safranine de formule brute $\text{C}_{20} \text{H}_{19} \text{N}_4 \text{Cl}$ et dont la structure est donnée ci-dessous,



Masse molaire: 350.85 g/mol

Odeur: inodore

Solubilité dans l'éthanol: 3.4 %

Solubilité dans l'eau: 5.45%

Colorant basique

III-5-1-Etablissement de la courbe d'étalonnage

Les analyses des solutions colorées (safranine) sont effectuées par un spectrophotométrie de type *HACH DR/4000U* La longueur d'ondes d'absorption maximale (λ_{max}) a été obtenue par balayage automatique entre 400 et 600 nm pour la safranine. Ces λ_{max} sont de 516 nm.

A cette valeur λ_{max} , nous avons établi la courbe d'étalonnage en colorant, ce qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, dans un domaine de concentration comprise entre 0 et 50 mg/l. La droite d'étalonnage représentant la densité optique DO (ou Absorbance), au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C, obéit à la loi de Beer-Lambert avec un coefficient de détermination $R^2 > 0.99$.

L'équation de la courbe d'étalonnage s'écrit: $A=0.0118C$ avec un coefficient de régression $R^2=0.9927$, ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution inconnue de la safranine.

III-5-2-Effet du pH

L'effet du pH a été étudié dans la gamme de 1 à 12 sur des suspensions de 50 mg de NaSC ou SC dans 50 ml d'une solution de safranine de concentration 150 mg/l.

Les suspensions sont agitées sous agitation constante 1 heures. Une fois le temps de contact épuisé, le solide est séparé par centrifugation et les concentrations à l'équilibre en colorant dans les surnageant, sont déterminées par spectrophotométrie à la longueur d'onde de

516 nm.

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

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

Où :

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

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

III-5-3-L'étude cinétique

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

L'étude cinétique a été réalisée sur une série de suspension de 50 mg de NaSC ou SC respectivement dans 50 ml d'une solution du colorant safranine de concentration 150 mg/l puis dans 500, 1000, et 2000 mg/l. Les suspensions sont mises sous agitation constante pendant des durées allant de 1 à 120 minutes à la température ambiante. A la fin du temps imparti à chaque échantillon, le surnageant est séparé par centrifugation.

La concentration résiduelle en colorant est déterminée par spectrophotomètre à la longueur d'onde 516 nm.

III-5-4- Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été établies en utilisant des suspensions de 50 mg de NaSC ou SC dans 50 ml de solution à teneurs croissant de 50 à 4000 mg/l. Les suspensions sont agitées pendant un temps optimum de 60 minutes à la température ambiante, puis centrifugées et analysées à 516 nm.

III-5-5- L'étude de l'effet de la température

L'effet de la température sur l'élimination de la safranine a été étudié sur des suspensions de 50 mg de NaSC ou SC dans 50 ml d'une solution de safranine de concentration 500 et 1000 mg/l à trois températures constantes (293, 308 et 318 K). Ces suspensions sont placées dans un bain marie réglé à la température désirée. Les suspensions sont agitées sous agitation constante pendant 1 heure. Une fois le temps de contact épuisé, le solide est séparé par centrifugation.

Les concentrations à l'équilibre sont déterminées par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 516 nm.

III-5-6- Etablissement de la courbe d'étalonnage (Safranine/NaCl)

La préparation de la solution mère a été faite en transférant 0,5g de safranine dans une fiole de 500 ml. Après dissolution de 1 mol de NaCl est ajustée jusqu'au très de jauge. La concentration correspondante est 100 mg/L.

On prépare des solutions filles des concentrations allant de 4 à 50 mg/l. Chaque solution a été analysée dans le domaine du visible par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 510 nm, qui a été déterminée par balayage.

III-5-7-Régénération et réutilisation des matériaux

Les cycles de régénération ont été étudiés sur la désorption de la safranine retenue sur les matériaux NaSC et SC qui a été fait comme suit:

Les matériaux NaSC et SC saturés en safranine ont été préparés en utilisant de suspension de 100 mg de solide NaSC ou SC dans 100 ml de solution à 50 mg/l de safranine. La suspension est agitée pendant 1 heure. Après séparation par centrifugation les surnageants sont analysés par spectrophotométrie dans le visible à 516 nm. Le solide récupérés sont lavés par l'eau distillée.

Le matériau est séché à 80 °C pendant une nuit, puis introduire dans 100 ml de solution de NaCl (1M). La suspension est agitée pendant 150 min à la température ambiante. Après séparation par centrifugation. Le surnageant sont analyse à 510 nm. Le solide récupère est lavé avec l'eau distillée jusqu'à neutralité (test négatif AgNO_3), en suit séché à 80 °C, puis réutilisé pour la sorption de la safranine pour les 5 cycles de régénérations.

Chapitres IV : Résultats et discussions

IV-1-l'effet du pH

Les résultats du taux d'élimination de la safranine par SC et NaSC en fonction du pH initial (pH_i) sont présentés sur la figure IV-1.

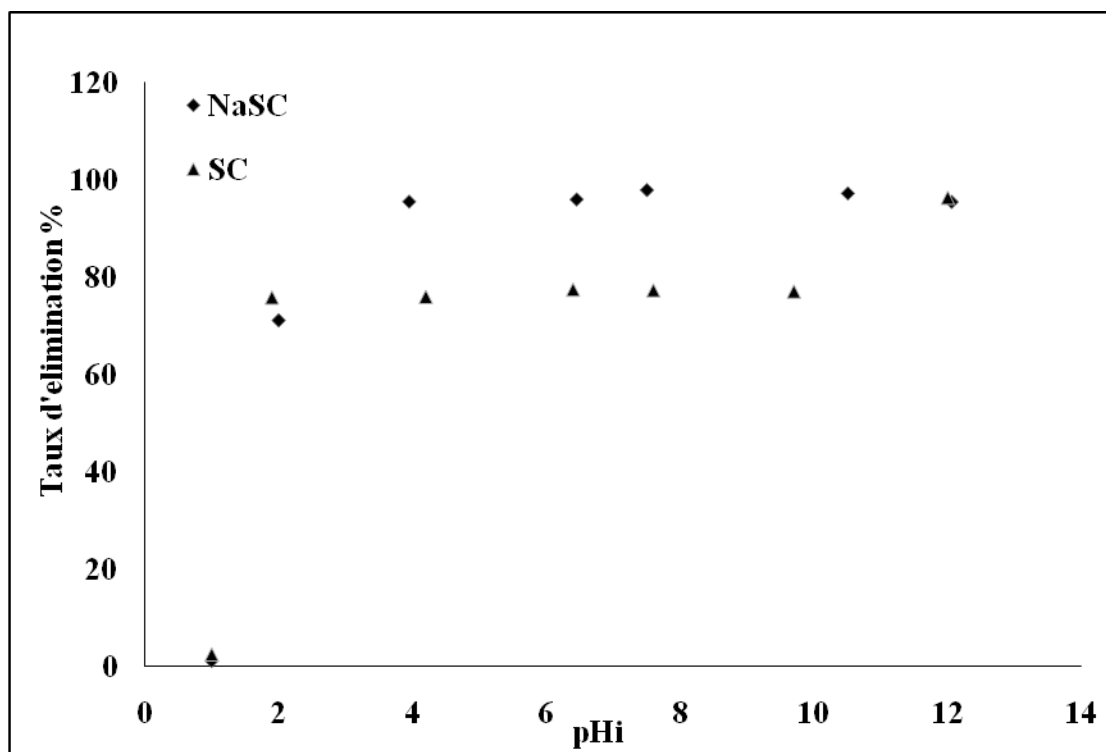


Figure IV-1: Effet du pH initial sur l'élimination de la safranine par NaSC et SC

L'examen de la figure IV-1 permet de constater que dans le domaine de $pH= 3.95$ à 10.5 l'allure des deux courbes est identique, et les taux d'élimination du colorant par SC et NaSC sont constants, ce qui prouve que le pH de la solution n'a que peu d'influence sur le pourcentage d'élimination. Toutefois, le taux d'élimination de NaSC est supérieur à 20% par rapport SC.

En revanche, pour SC, les capacités d'adsorption sont constantes dans le domaine de pH allant de 1.9 à 9.7. Ce résultat indique que le matériau SC élimine le colorant cationique avec la même efficacité que NaSC dans cette gamme de valeurs du pH, ce qui prouve que le pH n'a pas influence sur l'élimination. Les valeurs maximales des taux d'élimination 77% pour SC.

A pH inférieur à pH_{zpc} , la surface de SC étant chargée positivement et le colorant ayant une charge positive, il ya répulsion. Donc, une diminution de la capacité d'adsorption.

A pH supérieur à pH_{zpc} , il ya attraction entre la safranine chargé positivement et la surface de SC chargée négativement. Donc, augmentation de la capacité d'adsorption.

A $pH < 2$ pour NaSC, il ya une protonation excessive de la forme sodique, ce qui provoque la diminution du pourcentage d'élimination de la safranine, lorsque le pH de la solution est entre 3.95 et 6.4 le pourcentage d'élimination augmente et atteint 95% pour NaSC. Cela peut être expliqué par la diminution de la compétition entre les protons et le colorant cationique. Ce qui prouve que le pH de la solution influe sur l'élimination. Les valeurs maximales des taux d'élimination 97% sont atteintes à pH supérieur à 2 pour NaSC.

IV-2-L'étude cinétique

D'après la figure IV-2, pour une concentration initiale égale à 150 mg/l, le phénomène d'adsorption est tellement rapide que l'équilibre est atteint au bout de 5 minutes de temps de contact et atteint 67.85%.

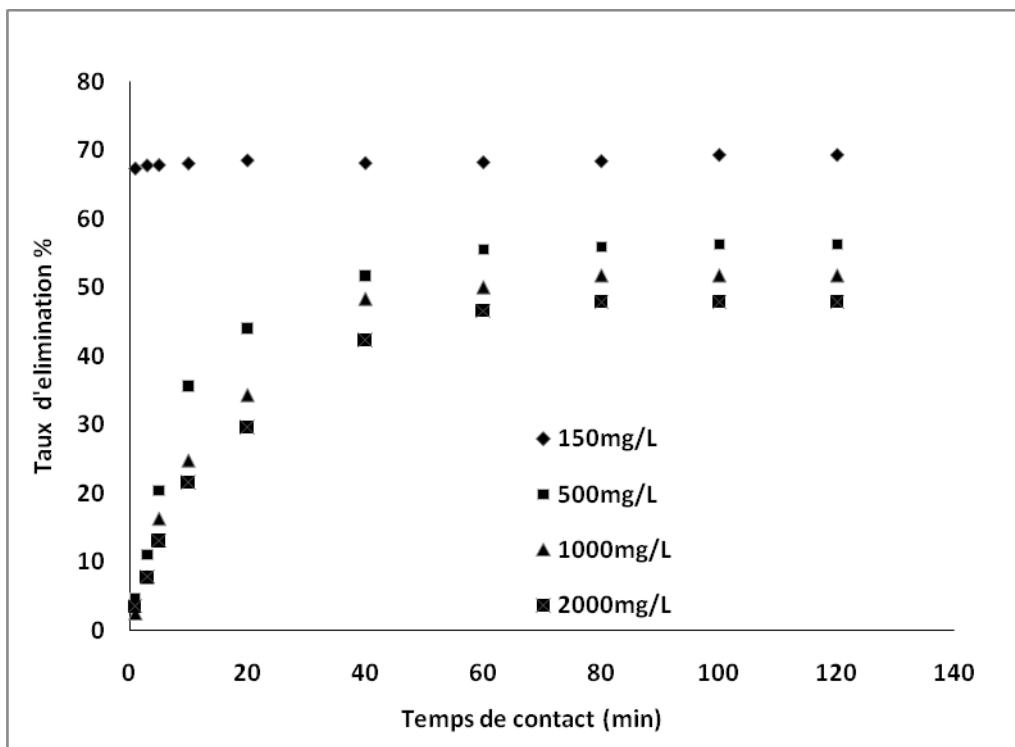


Figure IV-2: Effet du temps de contact sur le taux d'élimination de la safranine par SC

Cependant, pour des concentrations initiales de 500, 1000 et 2000 mg/l pour SC, l'allure de la cinétique d'élimination est caractérisée par une montée rapide dans le taux d'élimination de la safranine avec le temps jusqu' à un palier d'équilibre qui est atteint au bout d'une heure d'agitation.

Les expériences préliminaires de la cinétique d'adsorption montrent que cette période est suffisante pour atteindre l'équilibre un temps de 1heure, temps à été supposé amplement suffisant pour toutes les manipulations.

En effet, les pourcentages d'élimination de la safranine sur SC à des concentrations initiales de 500, 1000 et 2000 mg/l sont respectivement 56, 51 et 47 %.

Le suivi des taux d'élimination de la safranine par NaSC en fonction du temps d'agitation est tracé sur le graphe de la figure IV- 3.

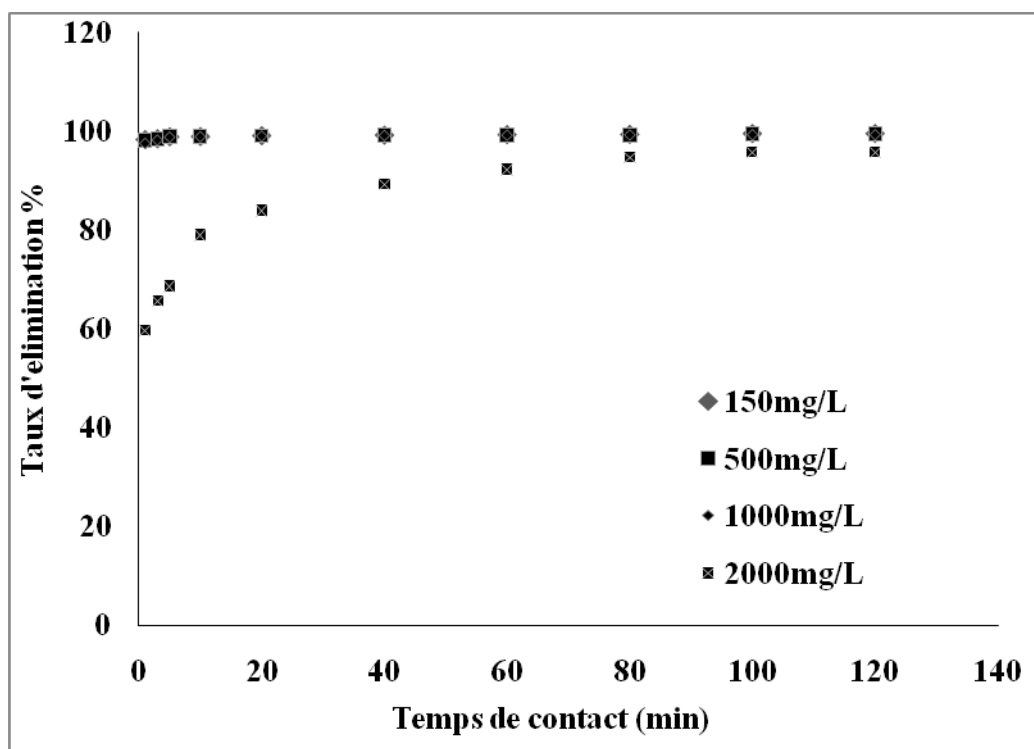


Figure IV- 3: Effet du temps de contact sur le taux d'élimination de la safranine par NaSC

Le phénomène d'adsorption est tellement rapide que l'équilibre est atteint au bout de 5 minutes de contact à des concentrations initiales égales à 150,500 et 1000 mg/l.

D'après le tracé, l'allure de la cinétique d'élimination pour une concentration initiale de 2000 mg/l, est caractérisée par une montée rapide dans le taux d'élimination et ce dans un court intervalle de temps, situé en deçà de 10 minutes.

Entre 10 et 60 minutes de temps de contact, nous observons un ralentissement, qui est probablement lié à un processus de diffusion intra particulaire. Le palier d'équilibre est atteint à partir de 60 minutes. Ce résultat peut probablement être la conséquence d'un processus d'échange ionique. Pour la suite de notre travail, nous avons néanmoins choisi de mener nos expériences en prolongeant le temps de contact à 1 heure.

IV-3-Modélisation de la cinétique

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

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

IV-3-1-Modèle cinétique du pseudo premier ordre

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

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

La variation de $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps (t) donne une droite linéaire de pente $(-k_1/2.303)$ et l'ordonnée à l'origine $\log q_e$, nous permet de déduire les valeurs de la constante de vitesse k_1 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e . Ces paramètres cinétiques sont déterminés pour la sorption de la safranine à différentes concentrations sur SC et NaSC.

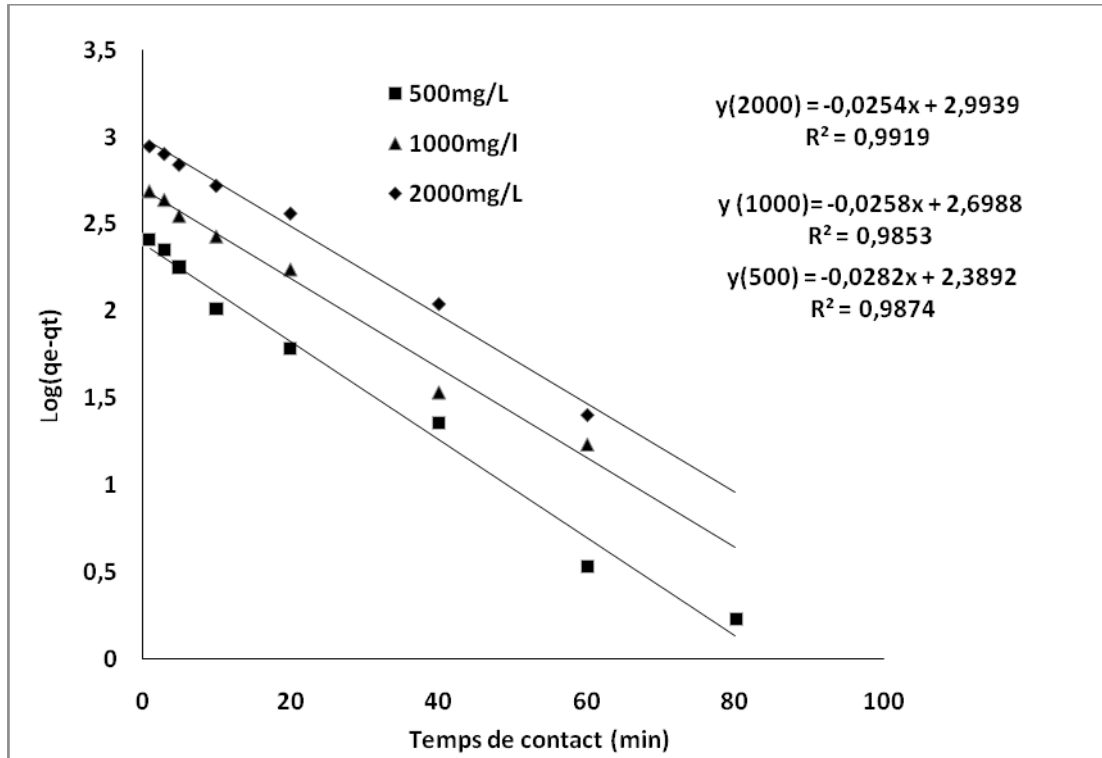


Figure IV-4 : Cinétique du pseudo premier ordre d'élimination de la safranine par SC

D'après la représentation graphique et le tableau récapitulatif, nous remarquons que l'adsorption de la safranine par SC a la cinétique du premier ordre avec des coefficients de corrélation $> 0,98$ à des concentrations 500, 1000 et 2000 mg/l et une capacité $q_{e(exp)}$ presque égale à la capacité $q_{e(cal)}$ pour SC.

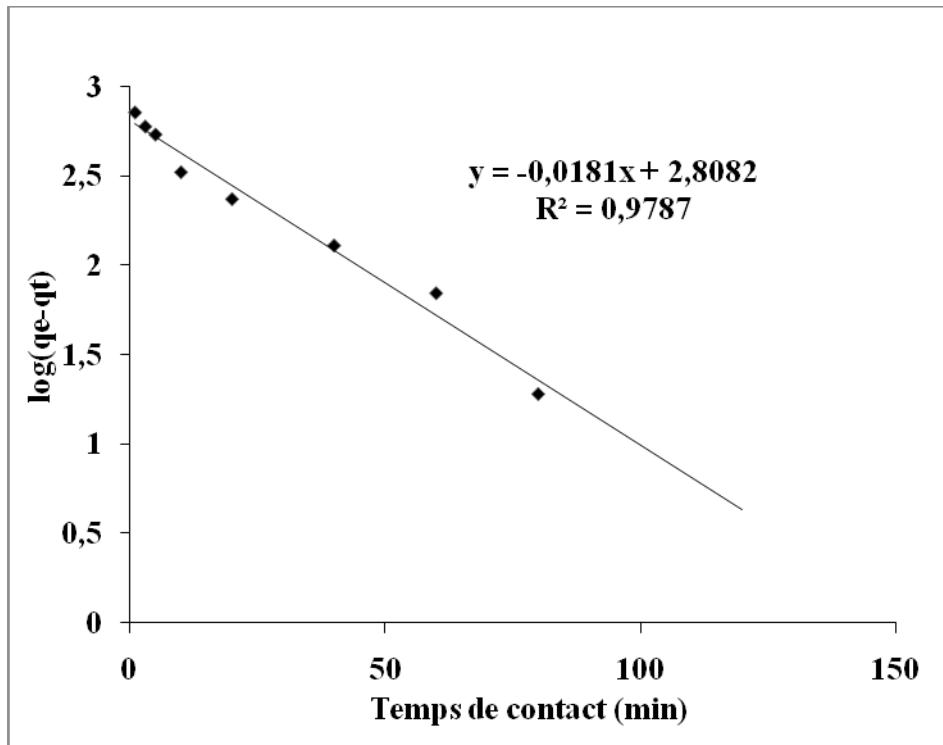


Figure IV-5: Cinétique du pseudo premier ordre d'élimination de la safranine par NaSC ($C_i=2000\text{mg/l}$)

Malgré que le coefficients de corrélation obtenus pour le modèle du pseudo premier ordre et de 0.978 pour NaSC mais la capacité $q_{e(\text{exp})}$ sont très différente à celle calculée, donc la cinétique n'est pas du premier ordre.

Nous remarquons aussi que la constante de vitesse d'adsorption est passé 0.064 à 0.057 min^{-1} Pour SC.

IV-3-2-Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t , représenté sur la figure IV-6 donner une droite linéaire de pente $1/q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/k_2q_e^2$.

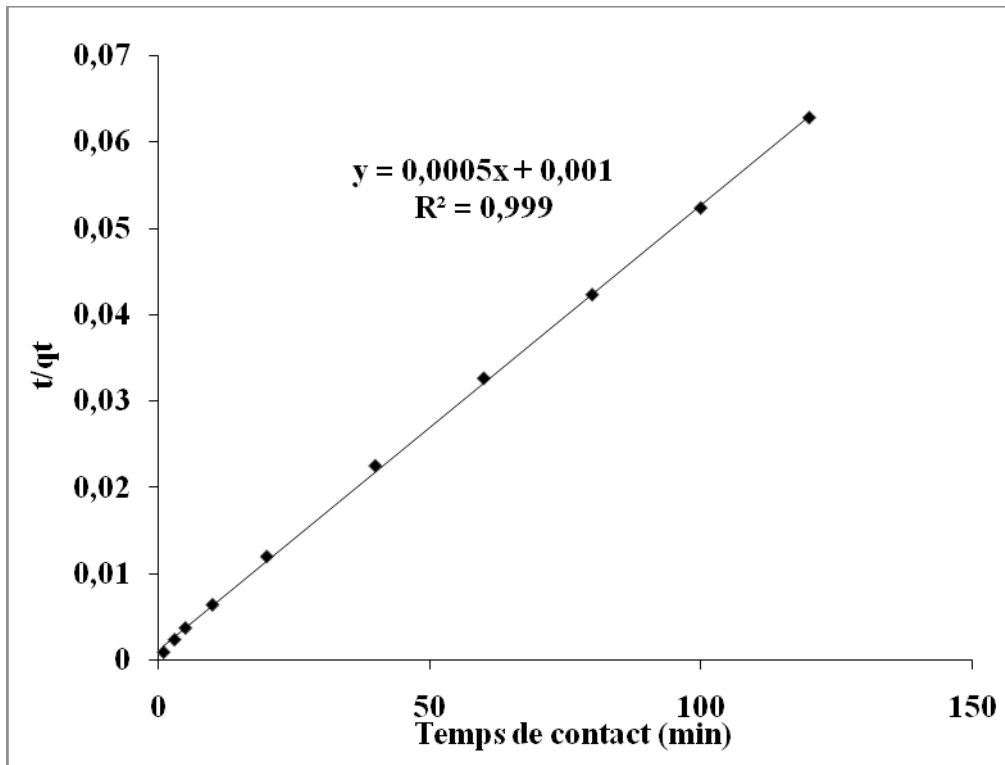


Figure IV-6: Cinétique du pseudo second ordre d'élimination de la safranine par NaSC ($C_i=2000$ mg/l)

D'après la figure IV-6 pour NaSC à des concentration 2000 mg/l. Une bonne corrélation a été observée avec le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre est supérieur à 0.98. Avec les capacités $q_{e(exp)}$ qui s'approchent des capacités $q_{e(cal)}$, donc l'adsorption de la safranine par NaSC est en accord avec le modèle du pseudo-second ordre.

Nous remarquons aussi que la constante de vitesse d'adsorption est $2.5.10^{-4}$ g/(mg.min). La valeur calculée de k_2 et de q_e ainsi que les valeurs des coefficients de détermination R^2 sont reportées dans le tableau IV-1.

IV-3-3-Modèle cinétique de diffusion intra-particule

Pour le troisième modèle appliqué (diffusion intra-particule) présente une multilinéarité, indiquant que trois étapes ont lieu: la 1^{ère} étape attribuée à la diffusion de l'adsorbat à la surface externe de l'adsorbant, où la vitesse est rapide. La 2^{ème} étape décrit l'étape progressive de l'adsorption où la vitesse de diffusion est lente, suivi d'un plateau (étape 3) qui est attribuée à l'étape finale d'équilibre [47].

Le paramètre du taux Intra-particule pour la diffusion est déterminé à l'aide de l'équation suivant:

$$q_t = K_{int} t^{1/2} + C$$

Où C est l'ordonnée à l'origine et k_{int} est la constante de diffusion intra-particule ($\text{mg/g}\cdot\text{min}^{-1/2}$).

Les valeurs de k_{int} sont déterminées à partir de la pente de la 2^{ème} étape de cette représentation.

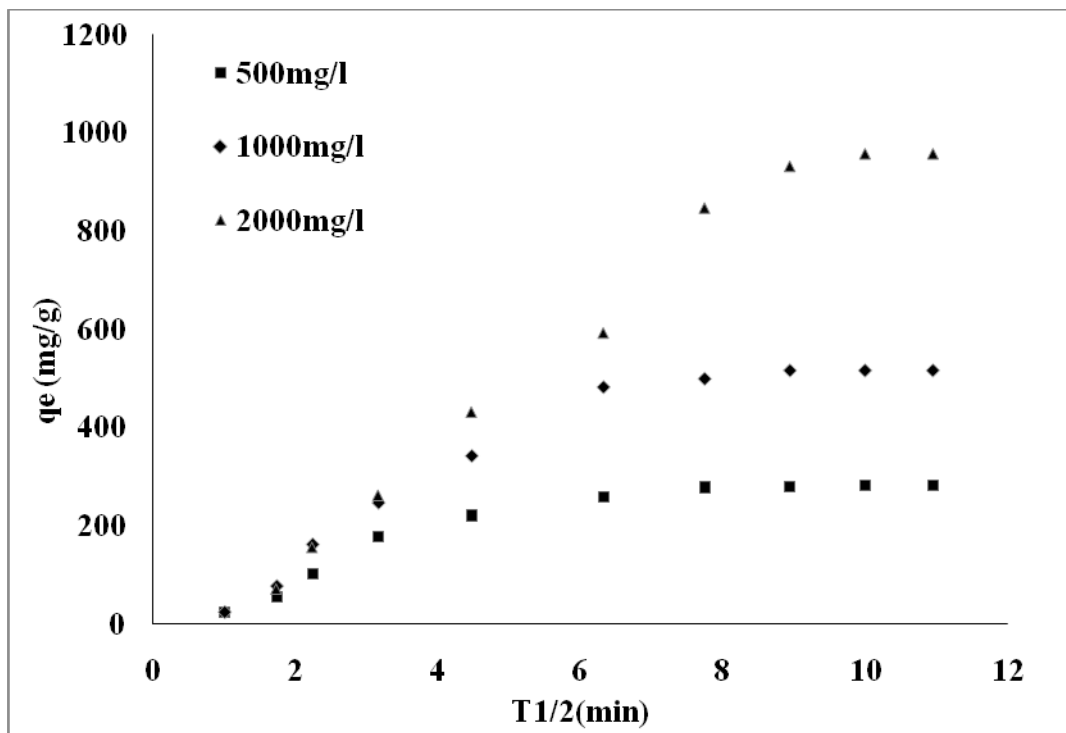


Figure IV- 7: Effet du temps de contact sur la quantité adsorbée de la safranine par NaSC

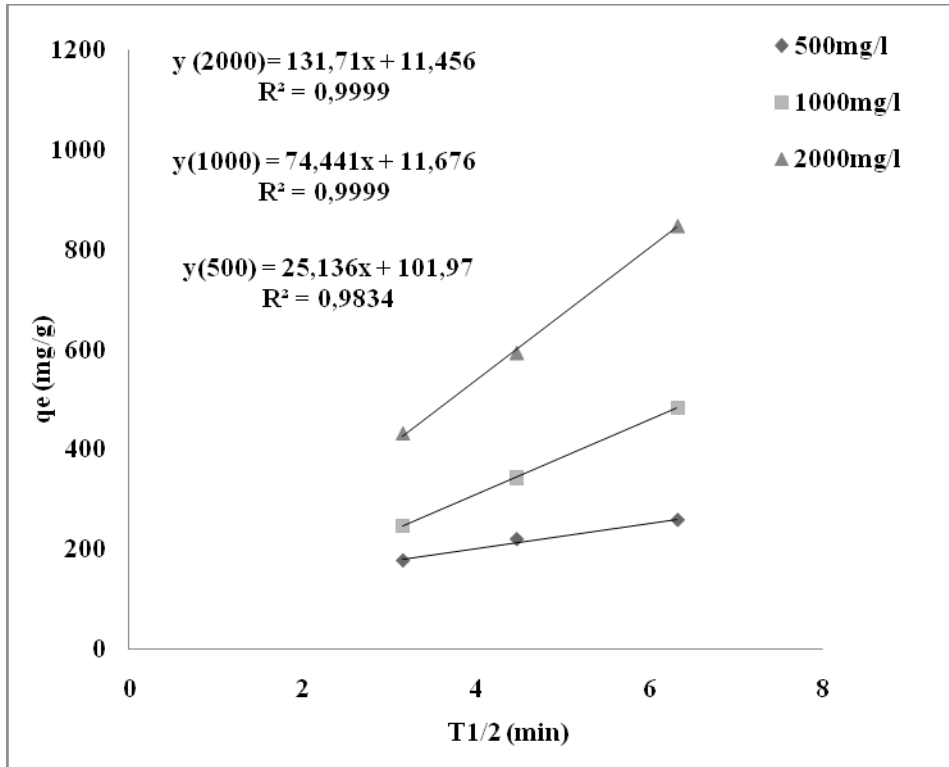


Figure IV-8 : Représentation graphique de diffusion intraparticule pour SC.

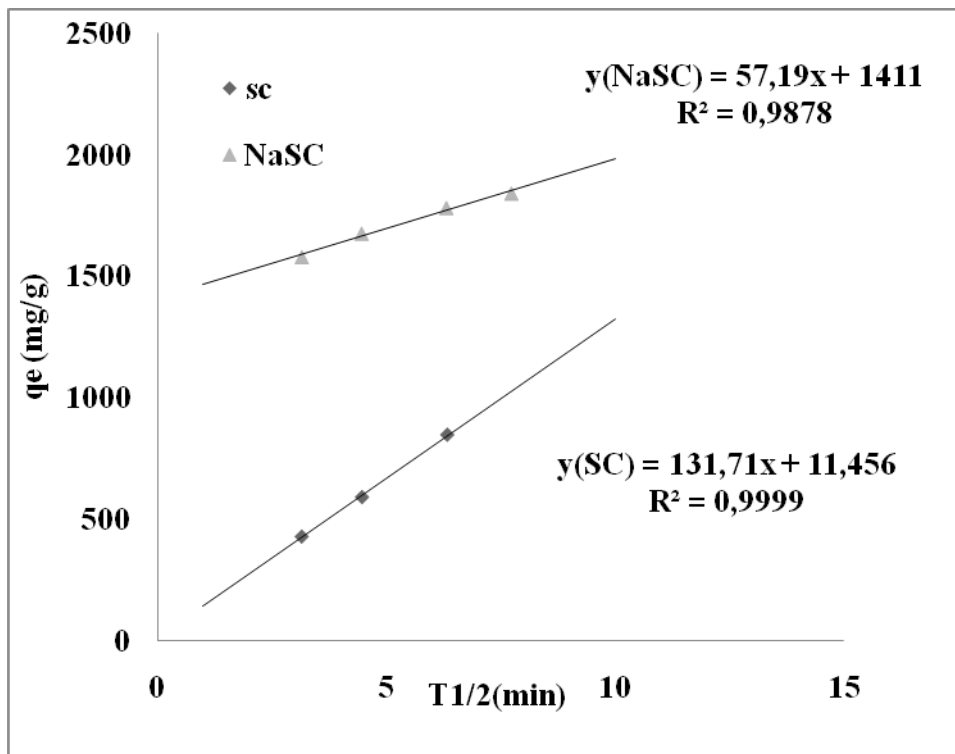


Figure IV-9 : Représentation graphique de diffusion intraparticule pour NaSC et SC($C_i=2000\text{mg/l}$).

Les coefficients de corrélation de SC sont plus élevés que 0.98 à des concentration initiales de (500,1000 et 2000 mg/l), indiquant que le modèle s'adapte à l'adsorption de colorant SC.

Tableau IV-1 : Comparaison des valeurs expérimentales et calculées des paramètres cinétiques du premier et second ordre de sorption de la safranine sur NaSC et SC

Ci (mg/l)	Matériaux	Qe (mg/g) exp	1 ^{re} ordre			2 ^{eme} ordre			Diffusion intra-particule		
			Qe cal (mg /g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Qe cal (mg/g)	K ₂ g/(mg.min)	R ²	K _{int} mg/(g.min ^{1/2})	C	R ²
500	SC	281,35	245,01	0,064	0,9874				25,13	101,97	0,9834
1000	SC	516,94	499,80	0,057	0,9853				74,44	11,67	0,9999
2000	SC	957,62	986,05	0,057	0,9919				113,7	11,45	0,9999
	Na SC	1913,13	642,98	0,041	0,9787	2000	2,5.E -4	0,9999	57,19	1411	0,9878

IV-4-Les isothermes d'adsorption

-La figure IV-11 représente la variation des quantités de la safranine adsorbées par gramme de NaSC ou SC (x/m) en fonction de concentration à l'équilibre (C_e).

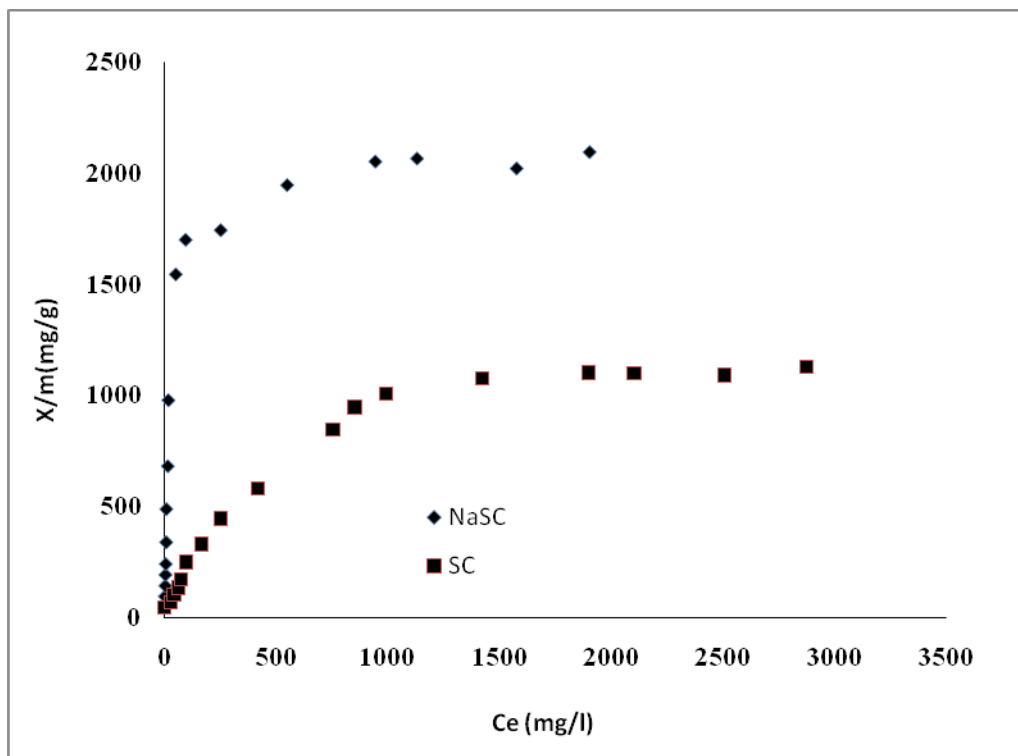


Figure IV-10: l'isotherme d'adsorption de la safranine par NaSC et SC

Selon l'allure de la courbe (NaSC) on distingue trois étapes indiquant le suivi de l'adsorption.

Etape 1 : Suite à l'existence de sites vacants sur la surface de l'adsorbant, la quantité adsorbée s'accélère à des concentrations initiales avoisinant 1000 mg/l.

Etape 2 : Occupation de la majorité des sites par la safranine, fait diminuer la vitesse d'adsorption ce qui est représenté graphiquement par une faible pente à des concentrations allant de 1600 mg/l jusqu'à 3000.

Etape 3 : Les quantités adsorbées de la safranine sont constantes à partir de concentrations initiales supérieures à 3000 mg/l, donc c'est une étape de saturation de l'adsorption de la safranine.

L'allure de la courbe l'isotherme d'adsorption de la safranine par SC est du type I. Lorsque la concentration du colorant à l'équilibre augmente, la quantité fixée augmente jusqu'à atteindre

le seuil de saturation maximal. La constatation montre que le matériau NaSC retient plus de colorant basique que SC.

Les observations faites à partir des figures (IV-11, IV-1 2) révèlent que les résultats expérimentaux sont bien décrits par le modèle de Langmuir pour NaSC.

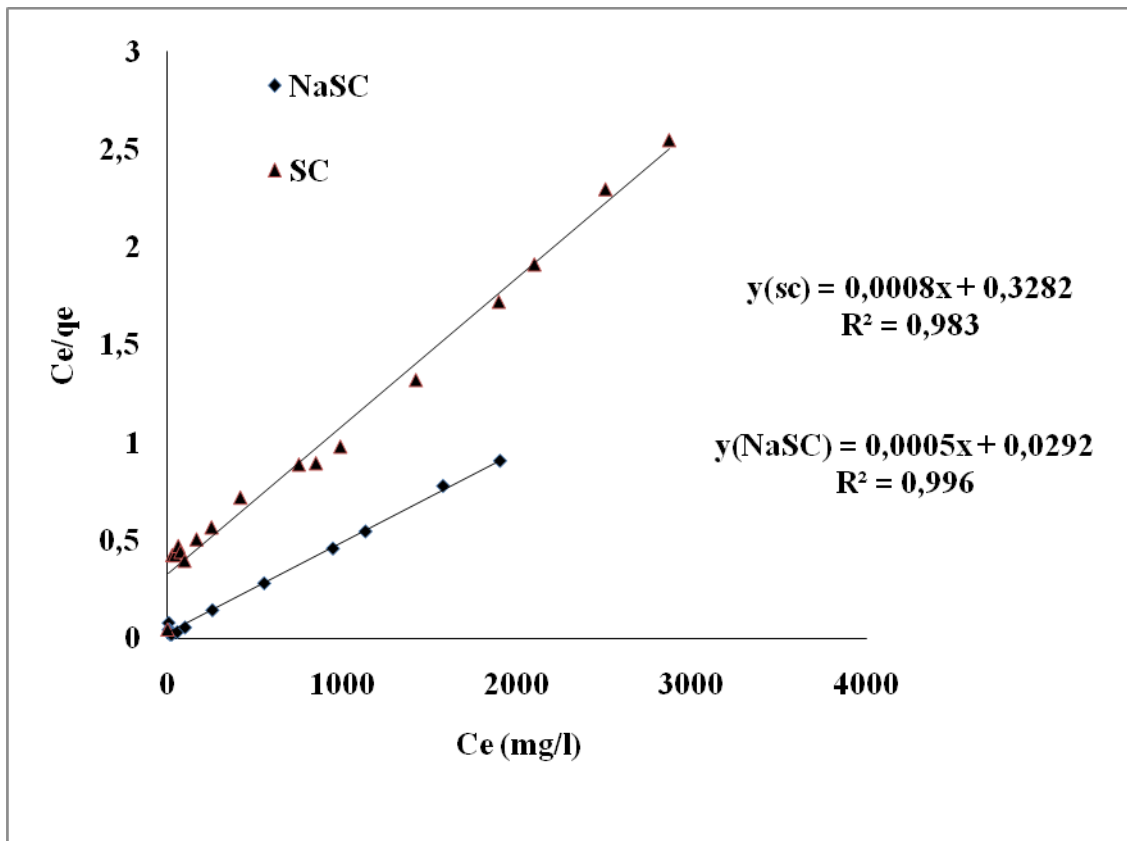


Figure IV-11: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de la safranine par NaSC et SC

La valeur du coefficient de détermination pour le modèle de Langmuir est de 0.996. Les paramètres calculés de Langmuir sont rapportés dans le tableau IV-2.

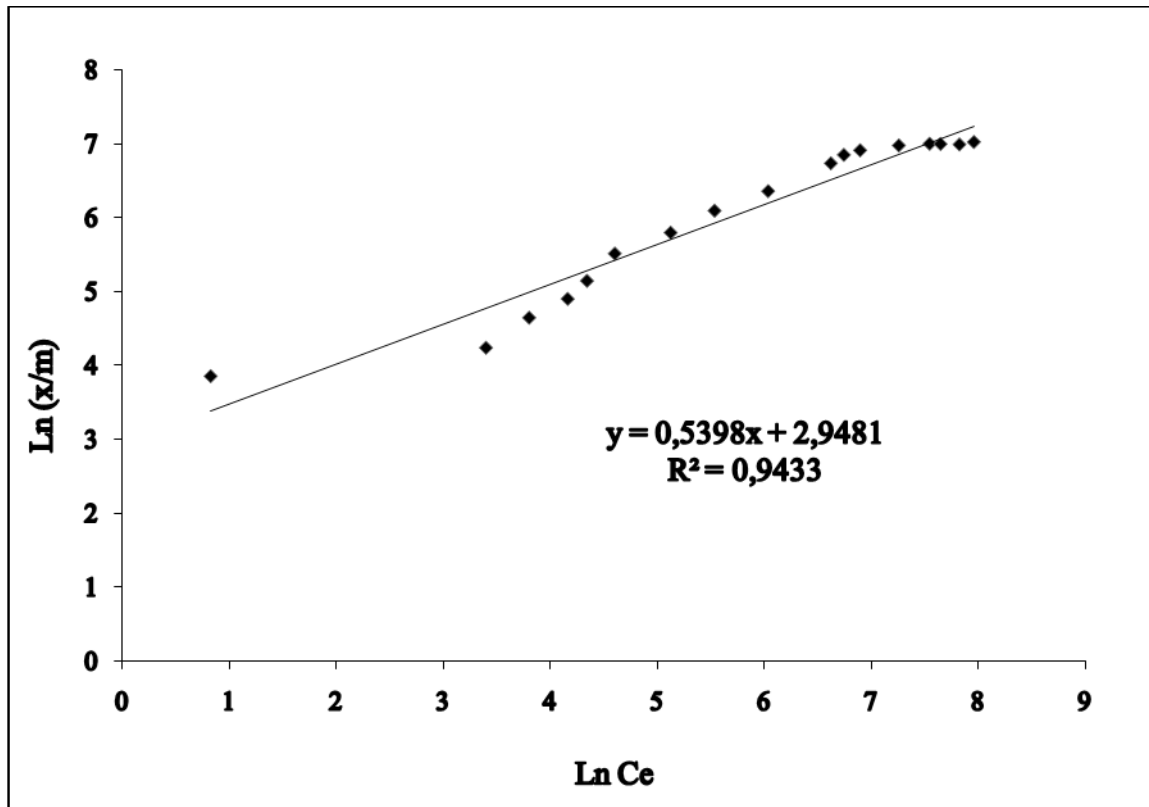


Figure IV-1 2: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de la safranine par SC

Les observations faites à partir des figures IV (11-12) pour SC révèlent que les résultats expérimentaux sont bien décrits par les deux modèles, mais le modèle de Langmuir convient mieux pour ce type de sorption. La valeur du coefficient de détermination pour le modèle de Langmuir (0.983) est plus élevée que ceux du modèle de Freundlich.

Tableau IV-2: Paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes de sorption de la safranine sur NaSC et SC.

Matériaux	Paramètres de Langmuir			Paramètre de Freundlich		
	$Q_{max}(mg/g)$	$b (l/mg)$	R^2	K_F	n	R^2
NaSC	2000	0.01712	0.9965	-	-	-
SC	1250	0.00243	0.9831	2.12	1.852	0.9431

Les paramètres calculés de Freundlich et de Langmuir sont rapportés dans le tableau (IV-2).

Les valeurs de la capacité maximale Q_{max} de sorption et la constante de Langmuir b sont plus élevés pour NaSC que pour SC (2000 mg/g et 0.01712 l/mg) contre (1250 mg/g et 0.00243 l/mg pour NaSC et SC respectivement).

IV-5-L'étude de l'effet de la température

Les tracés des droites $\ln k_d = f(1000/T)$ (voir les figure (IV-13, IV-14)) permettent de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS^0 et ΔH^0 à partir de l'ordonnée ($\Delta S/R$) et de la pente ($-\Delta H^0/R$) respectivement. Les valeurs sont présentées dans les tableaux (IV-3, IV-4).

Les graphes $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$ (voir les figures (IV-13, IV-14)) pour l'élimination de la safranine par NaSC et SC présentent des droites linéaires avec des pentes positives.

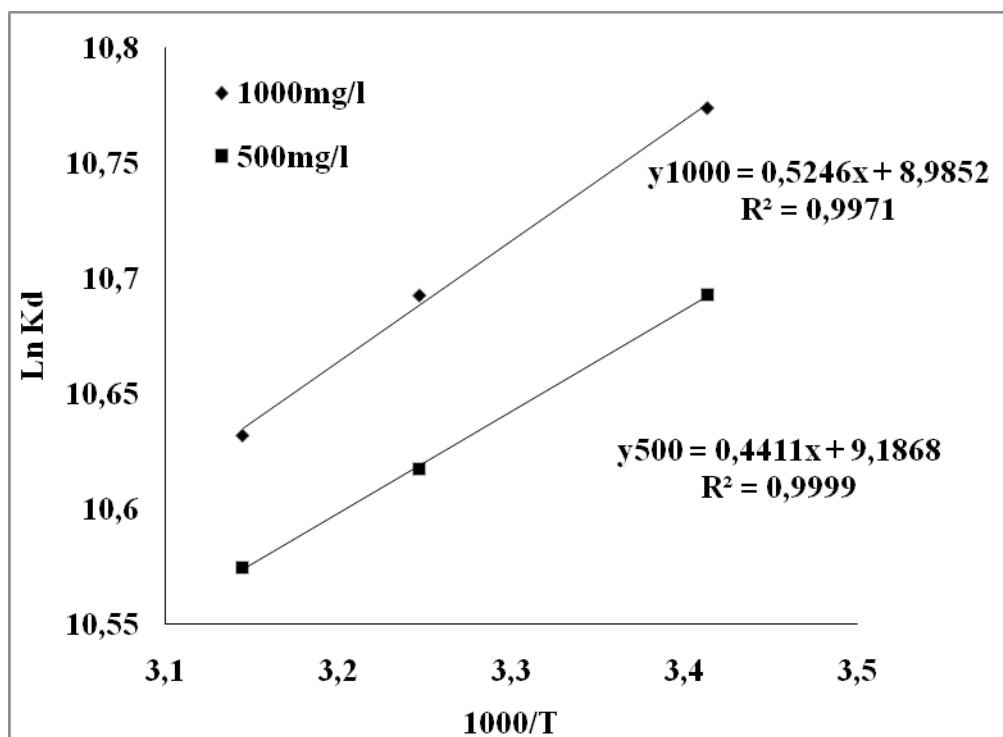


Figure IV-13: Effet de la température sur la sorption de la safranine par Na SC

La valeur de ΔG^0 est négative indique que le processus d'élimination est spontanés pour NaSC.

Tableau IV-3: valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption de la safranine sur NaSC

C_i		ΔH^0	q_e (mg/g)	ΔG^0 (KJ/mol)
-------	--	--------------	--------------	-----------------------

(mg/l)	ΔS^0 (J/mol,k)	(KJ/mol)	293 K	308K	318K	293 K	308K	318K
1000	74.66	-4.35	979.491	977.79	976.44	-21.981	-22.999	-23.74
500	76.342	-3.665	488.89	488.05	487.54	-22.36	-23.51	-24.28

La valeur négative de ΔH^0 a montré que le processus est exothermique.

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

Pour NaSC la valeur de ΔH^0 (>-20 KJ/mol) indique que le processus est probablement chimisorption

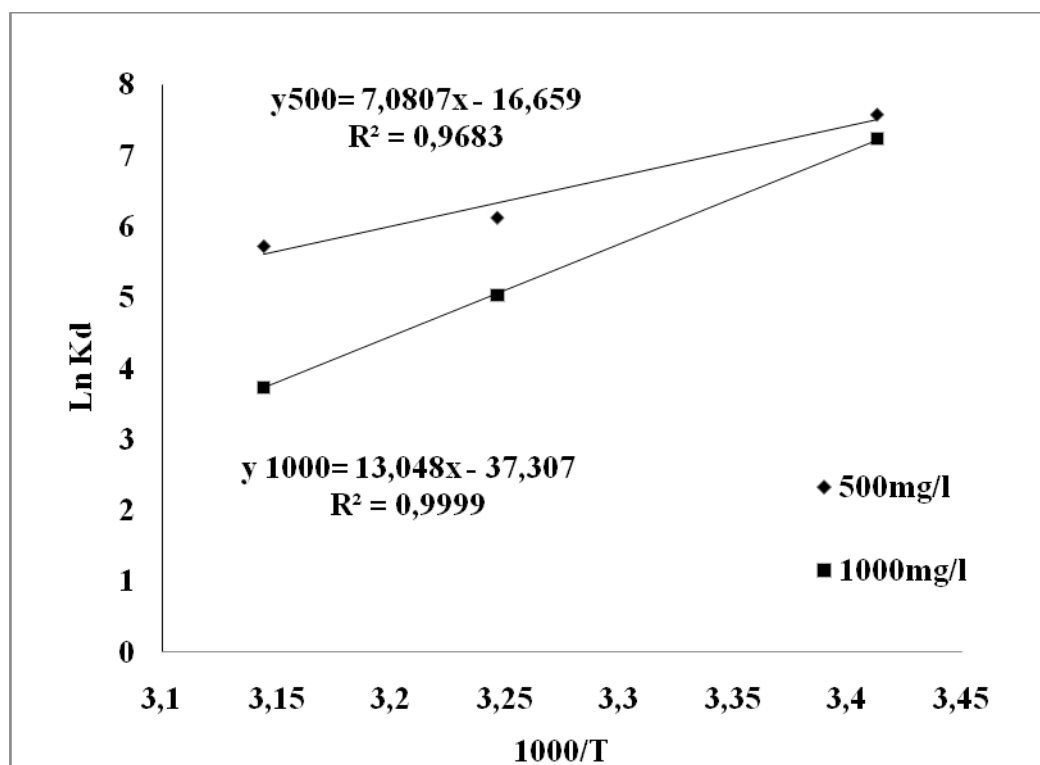


Figure IV- 14: Effet de la température sur la sorption de la safranine par SC

L'analyse de ces paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption du colorant sur SC est spontané et favorable ($\Delta G < 0$). Les valeurs négatives de ΔH^0 montrent que les réactions sont exothermiques.

Tableau IV-4: Valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption de la safranine sur SC

C_i (mg/l)	ΔS^0 (J/mol.k)	ΔH^0 (KJ/mol)	q_e (mg/g)			ΔG^0 (KJ/mol)		
			293 K	308K	318K	293 K	308K	318K
1000	-310.02	-108.42	580.50	133.47	40.25	-17.58	-12.93	-9.83
500	-138.43	-58.84	331.35	157.62	117.79	-18.27	-16.20	-14.81

Les faibles valeurs de ΔH^0 ($\Delta H^0 < -20$ KJ/mol) indiquent que le processus d'élaboration est de type physique (physisorption), et la quantité adsorbée (q_e) diminue avec l'augmentation de la température.

IV-6-Etablissement de la courbe d'étalonnage (Safranine/ NaCl)

La préparation de la solution mère a été faite en transférant 0.5g de safranine dans une fiole de 500 ml .Après dissolution de 1 mol de NaCl est ajustée jusqu'au très de jauge. La concentration correspondante est 100 mg/l.

On prépare des solutions filles des concentrations allant de 4 a 50 mg/l .chaque solutions a été analysé dans le domaine du visible par spectrophotométrie a la longueur d'onde de 510 nm, qui a été déterminée par balayage.

Figure IV-15: Courbe d'étalonnage de la safranine / NaCl

L'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction de la concentration (C) de la safranine est: $A = 0.0087.C$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0.9904$, ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution inconnue de la safranine.

IV-7-Régénération et réutilisation des matériaux

L'efficacité d'adsorption de la safranine par NaSC a été examinée pour cinq cycles de régénération (voir la figure IV- 16).

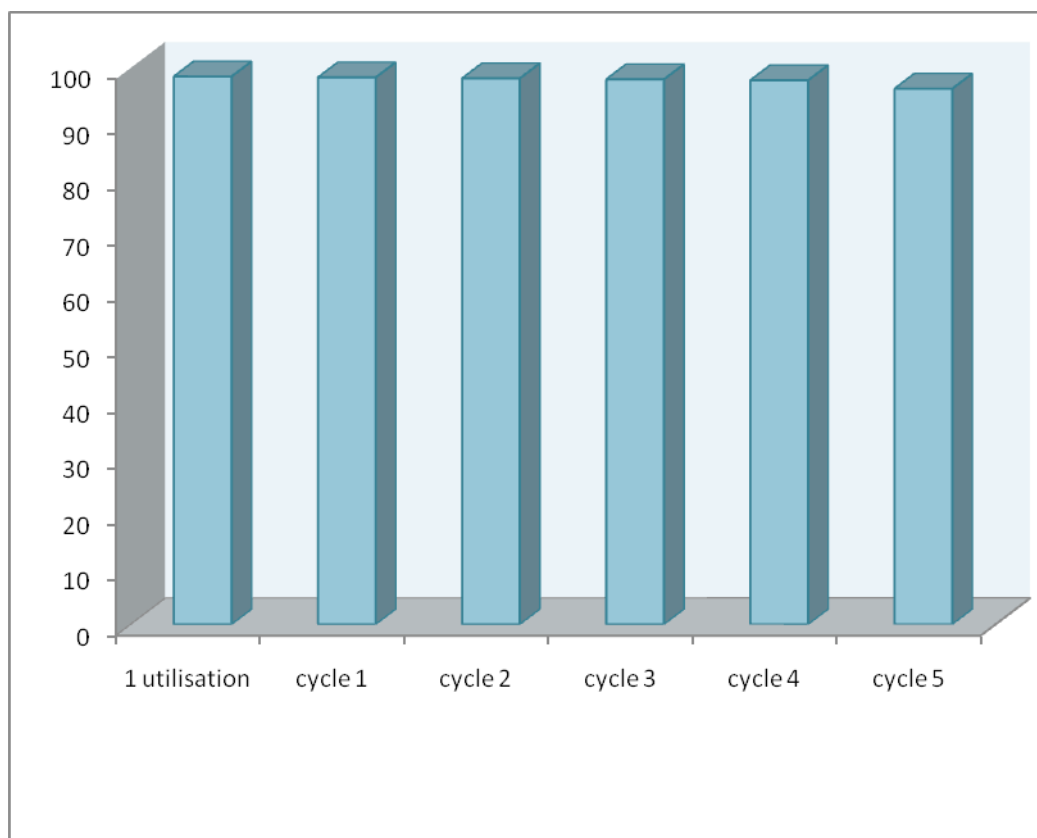


Figure IV- 16: Comparaison du pourcentage d'élimination de la safranine par NaSC après première utilisation et 5 cycles de régénération

L'élimination de la safranine par NaSC a donné un taux maximal égal à 98.47%. La réutilisation de ce matériau après une décoloration avec chlorure de sodium nous a permis d'obtenir des taux d'élimination très appréciables.

Les régénérations de notre matériau saturé par la safranine nous ont donné des taux d'éliminations très satisfaisants (variant entre 96.27 et 98.47%).

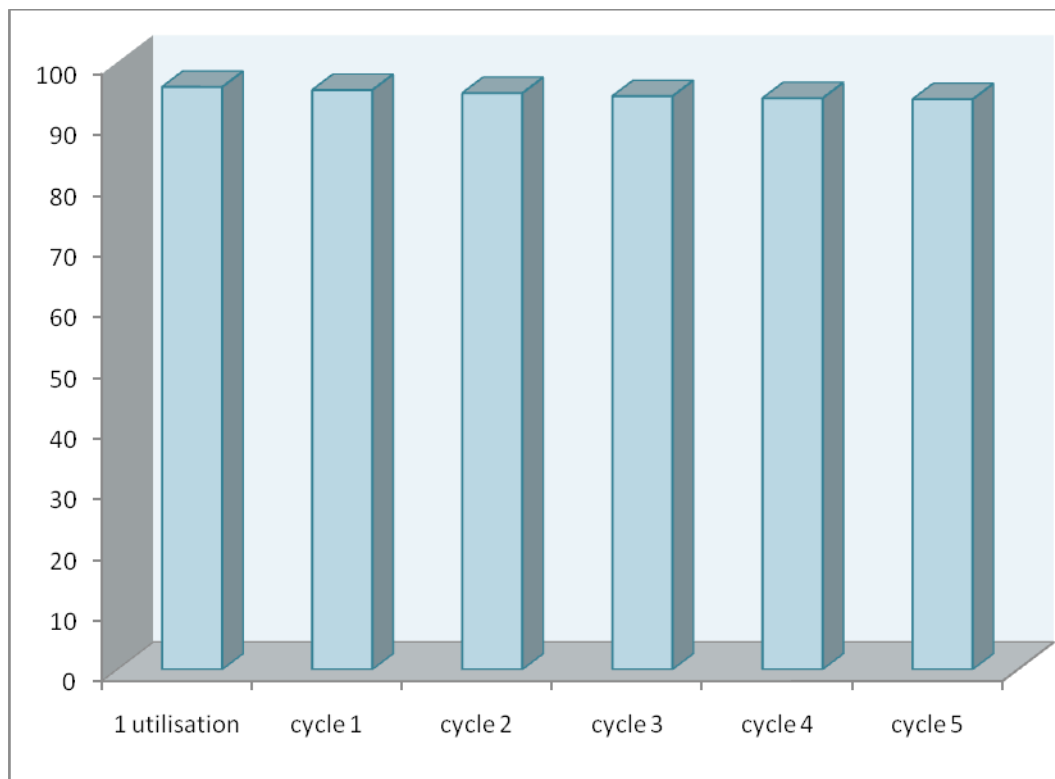


Figure IV-17: Comparaison du pourcentage d'élimination de la safranine par SC après première utilisation et 5 cycles de régénération

L'élimination de la safranine par SC a donné un taux maximal égal à 95.93%. La réutilisation de ce matériau après une décoloration avec NaCl (1M) nous a permis d'obtenir des taux d'élimination très appréciables.

Les essais de régénération de notre matériau saturé par la safranine nous ont donné des taux de désorption très satisfaisants (variant entre 93.89 et 95.93%), et avec une récupération de colorant adsorbé.

La première, deuxième, et cinquième régénération de NaSC n'ont pas affecté la capacité de sorption de colorant, les mêmes résultats ont été obtenus pour SC (voir figure IV-17).

Cette observation est très importante pour des raisons économiques car elle a mené à déduire que ces adsorbants peuvent être réutilisés avec la même efficacité.

Chapitre V : Conclusion

Au cours de notre travail, nous avons procédé à une étude comparative de l'élimination d'un colorant basique (Safranine) de l'industrie textile par deux adsorbants (NaSC et SC)

Les résultats de cette étude indiquent que :

La variation du pH des solutions a un effet sensible sur la capacité d'adsorption par les matériaux SC et NaSC.

En outre le pourcentage d'éliminée ne sont pas constant, ce qui prouve que le pH de la solution influe sur l'élimination.

L'élimination de colorant par les matériaux NaSC et SC est favorisée par un pH= 7.5 et 12 respectivement, pour une concentration $C_i = 150$ mg/l et un rapport solide sur solution de 1 g/l.

L'étude cinétique pour NaSC obéit au modèle cinétique du pseudo second ordre avec un temps de contact optimum de 60 minutes. Les taux d'élimination atteignent des valeurs maximales de 95.65 % pour une concentration $C_i = 2000$ mg/l, et 1^{ère} ordre pour SC à des concentrations initiale 500,1000 et 2000 mg/l.

Le tracé des isothermes d'adsorption pour NaSC et SC est décrit par le modèle de Langmuir avec un coefficient de détermination supérieur à 0.99, 0.98 respectivement.

L'examen de ces résultats fait ressortir que les quantités maximales du colorant basique éliminées par NaSC et SC sont de l'ordre de 2000 mg/g et 1250 mg/g respectivement.

Ces résultats suggèrent que ces matériaux peuvent être employés pour éliminer les colorants basiques des concentrations relativement élevées.

L'élimination de la safranine par NaSC a donné de meilleurs résultats que SC car la quantité maximale éliminée par NaSC est 1.6 fois supérieure à celle par SC.

Les paramètres thermodynamiques donnent lieu à une réaction (processus) exothermique ($\Delta H^0 < 0$) et spontané $\Delta G^0 < 0$.

La valeur de ΔH^0 (> -20 kJ/mol) indique que le processus est probablement chimisorption pour NaSC.

Les valeurs pour SC des quantités d'énergies faibles ($\Delta H^0 < -20$ KJ/mol) mises en jeu lors des phénomènes d'élimination, montrent que les interactions colorant-matériaux sont de types physiques.

La régénération des matériaux qui ont été soumis aux expériences de la sorption de colorant a été suivie d'un cinquième cycle de régénération.

Les résultats obtenus nous ont menés à déduire que les cycles multiples de régénération sont possibles sans aucune diminution de l'efficacité de la sorption, et avec une récupération de colorant adsorbé.

Les matériaux NaSC et SC ce sont des matériaux réutilisables pour la sorption et la récupération de colorant.

La régénération des matériaux NaSC et SC saturés par la safranine nous a donné des taux d'éliminations très satisfaisants variant entre (98.47 et 96.27%), (95.93 et 93.89%).

Pour conclure, nous tenons à préciser que la NaSC et SC est un excellent support. Il présente plusieurs avantages à savoir :

-Matériau largement répandu dans la nature.

-Peu coûteux.

-Régénération rapide avec des taux d'élimination presque similaires, avec récupération de colorant.

Références bibliographiques

- [1] V.K. Gupta, Suhas. Application of+ low-cost adsorbents for dye removal – A review. *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 2313–2342.
- [2] Q. Husain. Potential applications of the oxidoreductive enzymes in the decolorization and detoxification of textile and other synthetic dyes from polluted water: A review. *Crit. Rev. Biotechnol.* 26 (2006) 201–221.
- [3] H. Zollinger. Colour chemistry – Synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments. Azo dyes and pigments, *VCH Publishers, New York*, (1987) 92–100.
- [4] F.I. Hai, K. Yamamoto, K. Fukushi. Hybrid treatment systems for dye wastewater. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 37 (2007) 315–377.
- [5] M. Ali, T.R. Sreekrishnan. Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: A review. *Adv. Environ. Res.* 5 (2001) 175–96.
- [6] D. Pokhrel, T. Viraraghavan. Treatment of pulp and paper mill wastewater – A review. *Sci. Total Environ.* 333 (2004) 37–58.
- [7] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.* 77 (2001) 247–55.
- [8] I.M. Banat, P. Nigam, D. Singh, R. Marchant. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A review. *Bioresour. Technol.* 58 (1996) 217–27.
- [9] J.S. Bae, H.S. Freeman. Aquatic toxicity evaluation of new direct dyes to the *Daphnia magna*. *Dyes Pigments* 73 (2007) 81–85.
- [10] K.L. Hatch, H.I. Maibach. Dyes as contact allergens: A comprehensive record. *Text. Chem. Color.* 1 (1999) 53–59.
- [11] H.S. Rai, M.S. Bhattacharyya, J. Singh, T.K. Bansal, P. Vats, U.C. Banerjee. Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: A review of emerging techniques with reference to biological treatment. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 35 (2005) 219–238.
- [12] G.E. Walsh, L.H. Bahner, W.B. Horning. Toxicity of textile mill effluents to freshwater and estuarine algae, crustaceans and fishes. *Environ. Pollut.* A 21 (1980) 169–179.
- [13] G. Crini, P.M. Badot. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 399–447

- [14] G. Crini. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour. Technol.* 60 (2006) 67–75.
- [15] G. Crini. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005) 38–70.
- [16] Z. Aksu. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. *Process. Biochem.* 40 (2005) 997–1026.
- [17] E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros. Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. *Environ. Int.* 30 (2004) 953–971.
- [18] G. Thompson, J. Swain, M. Kay, C.F. Forster. The treatment of pulp and paper mill effluent: A review. *Bioresour. Technol.* 77 (2001) 275–286.
- [19] Pacault, A. Les carbones (Masson et Cie, Paris).**1965**.
- [20] Bansal, R.C, J-B. Stoeckli, F. Active Carbon (Marcel Dekker, New-York).**(1988)**.
- [21] Flood, E.A. The Solid-Gas Interface (Marcel Dekker, New York).**(1967)**.
- [22] Bansal, R.C, Donnet, J.B. & Stoeckli, F. Active Carbon (Marcel Dekker, New York).**(1988)**.
- [23] B. Bestani, Thèse de Doctorat ES Sciences; Amélioration du pouvoir d'adsorption d'une plante saharienne en vue de l'élimination des substances organiques et inorganiques.
- [24] J.V. Smith. Min, Soc, Am; Special paper.**1963**.
- [25] Mattson, J.S. and H.B. Mark, Jr. **1971**. Activated Carbon. New York; Dekker.
- [26] Stevenson, F. J. (**1994**) « Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions » (seconded.), John Wiley & Sons Eds, pp. 521, New York.
- [27] Marchessault R.H. and Sundararajan P. R. (**1983**) « Cellulose, the Polysaccharides, Molecular Biology Series » Aspinnall, Academic Press, XNC. London, 2, 11 – 95.
- [28] Lynch, J. M. (**1992**) « Substrate availability in the production of composts. In Science and Engineering of Composting » Design, Environmental, Microbiological and Utilization Aspects, the Ohio State University Press Eds. pp. 24-35, Columbus.
- [29] Kogel-Knabner I. (**2002**) « The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter » *Soil Biology and Biochemistry*, 34, 139-162.
- [30] Banoub, J. H. & Delmas, M. (**2003**) « Structural elucidation of the wheat straw lignin polymer by atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry and matrix-assisted Laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry » *Journal of Mass Spectrometry* 38, 900-903.

- [31] Nouri S., Haghseresht F. and Lu M. (2002) « Adsorption of aromatic compounds by Activated carbon: effects of functional groups and molecular size » *Adsorpt. Sci. Techno.*20, 1-15.
- [32] A.TALIDI. Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. Thèse de doctorat.Universite Mohammed V-AGDAL,Rabat- Maroc.(2006).
- [33] MaE.F.Ibanez, Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, Thèse dotera, l'université de Granada, (2002).
- [34] S.T.Gregg et K.X.Sing.Adsorption, surface area and porosity.2nd Ed. Academic press, London, (1777).
- [35] H.Kayser. *Wiedl Ann*, 451, (1881).
- [36] J.W.McBain.*Z.Physik Chem*; 38, 471, (1909).
- [37] R.M.Barrer.Specificity in physical sorption. *J.Colloid Interface Sci.*, 21, 415, (1966)
- [38] A.V.Kiselev.Non-specific and specific interaction of molecules of different electronic Structures with solid surfaces. *Disc.Far.Soc. Intermoleculaire Forces*,40, 205, (1965).
- [39] El Azzouzi M. Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau. Thèse de doctorat d'état. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat. Maroc. (1999).
- [40] Mechrafi E. Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse de doctorat. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat. Maroc. (2002).
- [41] Mekaoui M.Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Methyle (TBM) dans le sol et l'eau. These de Doctorat d'etat. Univ. Mohammed V,Faculte des Sciences-Rabat.(2001).
- [42] Montacer H. (1999) « Contribution à l'étude du devenir de la terbuthylazine dans le sol et l'eau ». Doctorat d'Etat. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat
- [43] D.G.Krishna,G.Bhattacharyya,Adsorption ofmethylene blue on kaolinite,*Appl.Clay.Sci* 20(2002)295-303.
- [44] T.Vengris,R.Binkiene,A. Sveikauskaite, Nickel, Copper, and Zinc removal from waste water by a modified clay sorbent.,*Applied Clay Science* 18(3-4) (2001) 183-190.
- [45] S.Lagergren,About The theory of so-called adsorption of soluble substance,*Handlingar*,Vol.16(1998) 1-39.
- [46] Y.S.Ho,G.Mckay,Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.*34(1999) 451-465.

[47] W.J.Weber Jr,J.C.Morris,J.Saint,Eng Div.Am Soc Cvil Eng.89(1963).