

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE
ET POPULAIRE**

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abdelhamid Ibn Badis - Mostaganem

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie de Procédés

Mémoire présenté pour l'obtention du

DIPLOME DE MAGISTER

SPECIALITE : Elaboration et Valorisation des Matériaux

PAR

M^{elle} BENDJELLOUL Meriem

**Optimisation des performances d'adsorption de déchets
lignocellulosiques par prétraitement et modification
chimiques**

Soutenu le : 22 / 02 /2012

Membres du jury :

Mr. AZIZ Abdellah	M.C.	U. Mostaganem	Président
Mr. FEDAG Ahmed	M.C.	U. Mostaganem	Examineur
Mr. DJENNAD M'Hamed	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 dirigeait Monsieur le Professeur feu **OUALI Mohand Said**.

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

Je tiens à remercier Monsieur **AZIZ Abdallah**, Maître de conférences à l'Université de Mostaganem pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je remercie également Messieurs **DJENNAD M'Hamed**, Maître de conférences à l'Université de Mostaganem et **FEDDAG Ahmed**, Maître de conférences à l'Université de Mostaganem pour avoir accepté d'examiner ce travail.

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

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail aux personnes qui sont très chères à mon cœur et pour honorer tous ceux qui ont cru en moi.

A mes très chers et meilleurs parents dans l'univers.

A Mes sœurs.

A mes petites nièces, mon neveu et mes beaux frères.

A toute la famille Bendjelloul.

Enfin, à mes amis Ahmed, Asma, Zahra, Amina.

Table des matières

Avant Propos	
Listes des Figures.....	4
Listes des tableaux.....	5
Introduction générale.....	6
Chapitre I. Rappels bibliographiques.....	9
I. Introduction.....	9
I.1. Charbon actif.....	9
I.2. Structure poreuse du charbon actif.....	10
I.3. Types de charbon actif.....	10
I.3.1. Le charbon actif en poudre (CAP).....	10
I.3.2. Charbon actif granulé (CAG).....	10
I.4. Sources du charbon actif	11
I.5. Les adsorbants hors charbon actif	12
I.6. Valorisation des déchets lignocellulosiques.....	12
I.6.1. Composition chimique des matériaux végétaux.....	12
I.6.1.1. La cellulose	12
I.6.1.2. L'hémicellulose.....	13
I.6.1.3. La lignine.....	13
I.7. Généralités sur le cadmium (Cd).....	15
I.7.1. Introduction.....	15
I.7.2. Le cadmium.....	15
I.7.2.1. Propriétés physico-chimiques du cadmium.....	15
I.7.2.2. Sources d'exposition.....	16
I.7.2.3. Normes admissibles.....	17
I.7.2.4. Intoxication par le cadmium.....	17
I.7.2.5. Prévention.....	18
I.7.3. Techniques d'élimination des métaux lourds.....	18
I.7.3.1. L'élimination par précipitation chimique.....	18
I.7.3.2. L'élimination par échange ionique.....	18

I.7.3.3. L'élimination par adsorption.....	19
Chapitre II. Généralités sur l'adsorption.....	20
II.1. Adsorption	20
II.1.1. Définition.....	20
II.1.2. Principe.....	20
II.1.3. Les différents types d'adsorption.....	20
II.1.3.1. Adsorption chimique.....	20
II.1.3.2. Adsorption physique.....	20
II.1.4. Les isothermes d'adsorption	21
II.1.4.1. Isotherme de Langmuir.....	22
II.1.4.2. Isotherme de Freundlich.....	22
II.1.4.3. Coefficient de distribution	23
II.1.4.4. Etude des paramètres thermodynamiques	23
II.2. Modèles cinétiques.....	24
II.2.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre	24
II.2.2. Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre.....	24
Chapitre III. Matériels et méthodes	26
III.1. Synthèses des matériaux.....	26
III.1.2. Préparation de la sciure de bois sodée (SB-ONa).....	26
III.1.3. Synthèse de l'éther lignocellulosiques.....	28
III.1.3.1. Préparation du sel de sodium de l'acide chloroacétique (Cl-CH ₂ -CO ₂ Na).....	28
III.1.3.2. Synthèse de matériau SBO-CH ₂ -CO ₂ Na.....	28
III.2. Techniques de caractérisation	30
III.2.1. Spectroscopie infrarouge.....	30
III.2.1.1. Le spectre IRTF du matériaux SB-OH brut et SB-ONa.....	30
III.2.1.2. Le spectre IRTF du matériaux SB-ONa et SBO-CH ₂ -CO ₂ Na.. ..	31
III.3. Elimination de cadmium Cd(II).....	31
III.3.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	31
III.3.2. L'étude cinétique.....	32
III.3.3. Les isothermes d'adsorption	32
III.3.4. L'étude de l'effet de la température	32
III.3.5. Régénération et réutilisation des matériaux	32

Chapitre IV. Résultats et discussions.....	33
IV.1. L'étude cinétique	33
IV.1.1. Modélisation de la cinétique	33
IV.1.1.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre.....	33
IV.1.1.2. Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre.....	34
IV.2. Les isothermes d'adsorption	35
IV.2.2. Isotherme de Langmuir.....	36
IV.2.3. Isotherme de Freundlich.....	36
IV.3. L'étude de l'effet de la température.....	38
IV.4. Régénération et réutilisation des matériaux.....	39
Conclusion générale.....	40
Références bibliographiques.	

Listes des figures

Figure 1 : structure moléculaire de la cellulose.....	13
Figure 2: Exemple d'une unité d'hémicellulose.....	13
Figure 3: structures moléculaires des différents monomères constituant la lignine. (I) : Alcool p-coumarylique ; (II) : Alcool coniférylique ; (III) : Alcool sinapylique.....	14
Figure 4: Principales liaisons formant la lignine.....	14
Figure 5: Structure moléculaire de la lignine.....	15
Figure 6: Traitement alcalin de la sciure de bois.....	26
Figure 7: Organigramme récapitulatif du mode opératoire de préparation de SB-ONa	27
Figure 8: Schéma réactionnel de la modification chimique du matériau SB-ONa	28
Figure 9: Organigramme récapitulatif des différents modes opératoires de synthèse SBO-CH₂-CO₂Na	29
Figure 10 : Spectre IRTF de SB-OH brute et SB-ONa	30
Figure 11 : Spectre IRTF de SB-ONa et SB-OCH₂CO₂Na	31
Figure 12 : Cinétique d'élimination du Cd (II) par SBO-CH₂-CO₂Na	33
Figure 13 : Cinétique du pseudo-premier ordre d'élimination du Cd (II) par SBO-CH₂-CO₂Na	34
Figure 14: Cinétique du pseudo-second ordre d'élimination de Cd (II) par SBO-CH₂CO₂Na	34
Figure 15 : l'isotherme d'adsorption de Cd (II) par SBO-CH₂-CO₂Na	35
Figure 16 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de Cd (II) par SBO-CH₂-CO₂Na	36
Figure 17 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de Cd (II) par SBO-CH₂-CO₂Na	36
Figure 18 : Effet de la température sur la sorption de Cd (II) par SBO-CH₂-CO₂Na	38
Figure 19: Comparaison du pourcentage d'élimination de Cd (II) par SBO-CH₂-CO₂Na après première utilisation et 3 cycles de régénération.....	39

Liste des tableaux

Tableau 1 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants.....	12
Tableau 2 : Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique.....	21
Tableau 3 : Comparaison des valeurs expérimentales et calculées des paramètres cinétiques du premier et second-ordre de sorption de cadmium Cd (II) sur SBO-CH₂-CO₂Na	35
Tableau 4 : Paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes de sorption de Cd (II) par SBO-CH₂-CO₂Na	37
Tableau 5 : Etudes comparatives de l'élimination du cadmium par différents adsorbants....	37
Tableau 6 : Les valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption de Cd (II) par SBO-CH₂-CO₂Na	38

Introduction générale

Au cours ces dernières décennies, l'évolution des techniques industrielles a souvent engendré une production de déchets qui ont inévitablement conduit à une pollution de plus en plus importante et complexe.

La contamination chimique de l'eau par un large éventail de dérivés toxiques, en particulier les métaux lourds, les molécules aromatiques et colorants, est un problème écologique sérieux [1]. Leur rejet dans la nature est susceptible d'entraîner une pollution de la nappe phréatique et des eaux de surface.

Les rejets industriels constituent la source principale de la pollution de l'eau par différents métaux lourds [2, 3]. Les ions de métaux lourds sont rapportés comme polluants majeurs, en raison de leur mobilité dans les écosystèmes normaux de l'eau et de leur toxicité [4, 5]. Les ions de métaux lourds sont des contaminants stables et persistants puisqu'ils ne peuvent pas être dégradés et détruits.

La présence du cuivre, zinc, cadmium, mercure, fer, nickel et d'autres métaux a un effet potentiellement préjudiciable sur la physiologie humaine et d'autres systèmes biologiques quand des seuils de tolérance sont dépassés.

Au vu de ces différents problèmes posés à notre environnement, beaucoup de méthodes de traitement des rejets industriels ont été rapportées dans la littérature [6]. Parmi ces méthodes, la neutralisation, la filtration sur membrane, l'électrolyse, la précipitation chimique, l'échange ionique et l'adsorption sont parmi les méthodes les plus largement employées pour l'élimination des métaux lourds dans le traitement des eaux résiduelles, bien qu'elles soient appropriées aux concentrations élevées en métaux [7, 8].

Cependant pour de faible concentrations en métal, ces techniques deviennent souvent inefficaces et coûteuses [9].

Parmi tous les traitements proposés, l'adsorption est l'une des méthodes la plus largement utilisée pour l'élimination de polluants des eaux contaminées. L'adsorption est un procédé de choix pour traiter les effluents industriels et un outil utile pour protéger l'environnement [1].

Le charbon actif comme adsorbant représentatif a été fréquemment employé pour éliminer des ions métalliques des eaux de rejet. Toutefois, le charbon actif est plus efficace dans le traitement des eaux chargées en colorants [10] plutôt que celle chargées en métaux lourds [1].

En outre, les coûts de revient du processus d'élimination des métaux lourds par le charbon actif est élevé. D'ailleurs, le processus lent de la cinétique de sorption affecte sensiblement les taux d'élimination de métaux lourds de la solution [11]. De plus, le faible taux de régénération du charbon actif utilisé après quelques cycles est un inconvénient sérieux pour son application pratique [12, 13].

Afin de contourner ces problèmes, les chercheurs ont essayé de développer des adsorbants alternatifs dérivant de ressources renouvelables ou des matériaux moins chers [14].

Ainsi, durant ces dix dernières années, l'application de la biosorption dans le traitement des eaux a fait ses preuves à l'échelle du laboratoire et dès lors cette technique est devenue incontestablement l'un des axes de recherche le plus prometteur pour l'avenir [15]. En effet, La biosorption des métaux lourds au moyen de ce nouveau processus a été largement rapportée dans la littérature et cette technique a permis d'éliminer une large variété de contaminants à partir d'effluents aqueux.

Les matériaux adsorbants obtenus à partir de déchets agricoles peuvent être employés pour l'élimination des métaux lourds présents dans les eaux usées résiduelles [16, 4, 17, 18].

Les avantages principaux de la biosorption incluent : l'efficacité dans l'élimination des métaux lourds en faible concentration dans l'eau, le faible coût du matériau adsorbant, sa disponibilité en grande quantité, la facilité de sa régénération [19], le rendement élevé dans l'élimination et enfin la possibilité de récupération du polluant [20].

Les sous-produits agricoles se composent habituellement de lignine et de cellulose en tant que constituants principaux. La structure chimique de la lignine comporte des groupements fonctionnels polaires tels que les groupements alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, phénol et éther. Ces groupements ont la capacité dans une certaine mesure de s'associer avec des métaux lourds par donation d'une paire d'électron de ces groupements pour former des complexes avec les ions métalliques en solution [21].

Plus récemment, un grand effort a été fourni pour contribuer au développement de nouveaux adsorbants lignocellulosiques et ainsi beaucoup de chercheurs ont étudié la faisabilité d'utiliser des déchets agricoles [22, 23]. Parmi les adsorbants disponibles issus de déchets agricoles sont : les coquilles de noisette [24, 25], la coque d'arachide [26, 22], le sapin rouge [27], écorce de pinus [28, 29], la cosse de grain de paume [30] et la cosse de noix de coco [31, 32], les peaux d'arachide [33], matériaux cellulosique modifiés [34, 35], coton chimiquement modifié [36], coques de riz [37], des algues brunes [38], Lignine [39], et les différents sous-produits agricoles [40, 41] ont été employés et étudiés.

Les déchets végétaux et en particulier les sciures de bois ont des propriétés physico-chimiques et texturales très variées. Ils sont capables d'établir des liaisons avec des molécules organiques ainsi que des métaux lourds.

L'objectif principal de notre travail est de valoriser un déchet lignocellulosique, en l'occurrence, une sciure de bois par un prétraitement chimique permettant la modification chimique des groupements fonctionnels de la matrice lignocellulosique. Notre matériau ainsi préparé a été testé dans des essais d'élimination du cadmium en solution aqueuse et les résultats obtenus lors de cette étude ont permis d'établir la performance de ce support adsorbant par rapport à d'autres déchets lignocellulosiques.

Le présent mémoire est composé de quatre chapitres ; dans le premier chapitre, nous présenterons brièvement les matériaux adsorbants, notamment les charbons actifs, la composition de la matière végétale et des généralités sur le cadmium ainsi que les méthodes d'élimination des métaux lourds. Le second chapitre concerne le phénomène d'adsorption qui est le principe physique réactionnel mis en jeu dans l'équilibre solide-liquide. Nous expliquerons les différents modèles d'adsorption (isothermes et cinétique) que nous avons utilisés lors de l'interprétation de nos résultats expérimentaux. Le troisième chapitre est dédié à la synthèse du déchet végétal utilisé dans cette étude et à sa caractérisation ainsi qu'à son application dans l'élimination du cadmium en solution aqueuse. Le quatrième chapitre sera consacré aux résultats expérimentaux et à leur interprétation. Enfin, une conclusion générale résume l'essentiel de notre travail.

Chapitre I. Rappels bibliographiques

I. Introduction

Les premiers adsorbants utilisés, il y a plusieurs siècles furent les argiles et les terres décolorantes, puis à la fin du XIX siècle furent développés les charbons actifs. La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis dans les années 1939-1940, les alumines activées.

En 1945 sont reconnus les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolites naturelles, en 1950, les premières zéolithes synthétiques ouvrent la voie au fantastique développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants. Actuellement l'adsorbant le plus couramment utilisé et le plus connu est le charbon actif [42].

I.1. Charbon actif

Le charbon actif est le plus ancien adsorbant fabriqué industriellement, il peut être obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone organique d'origine animale, végétale ou minérale, la tourbe, le bois, ou les coques. Le principe est de créer une structure rigide et poreuse. On calcine le matériau pour obtenir un solide en carbone amorphe et on réalise une activation pour dégager un réseau de pores.

Il existe deux procédés de fabrication de charbon actif :

➤ **La carbonisation** : inclut le séchage et ensuite le chauffage pour séparer les sous-produits tels que les goudrons ainsi les traces de soufre ou d'azote sous forme de produits volatils. La carbonisation s'effectue sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 1000 °C. La nature du précurseur, la température finale de carbonisation et la vitesse de chauffage influent sur les propriétés du produit formé [43].

Au cours de la carbonisation, les atomes de carbone se réarrangent pour former une structure condensée. La structure interne obtenue est constituée d'un assemblage aléatoire de cristallites de type graphitique, appelés unité structurale de base (USB). L'espace entre ces unités constitue la microporosité.

➤ **L'activation** : ce traitement sert à améliorer la porosité du matériau en augmentant le volume poreux et en élargissant le diamètre des pores formés lors de la carbonisation, mais également en créant de nouveaux pores.

L'activation sert également à accroître le nombre de sites actifs nécessaires. Pour simplifier les mécanismes, on peut résumer l'activation en deux étapes.

Dans la première, la structure du squelette carboné est désorganisée, ce qui entraîne l'ouverture des pores et permet d'optimiser les capacités d'adsorption. Dans la seconde, l'activation est un peu plus poussée et permet l'oxydation des atomes de carbone des cycles aromatiques produisant des sites actifs et des pores plus importants [43].

I.2. Structure poreuse du charbon actif

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

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

D'après leurs dimensions, les pores sont classés en trois catégories:

- ✓ Les micropores dont le diamètre est inférieur à 2 nm.
- ✓ Les mésopores dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nm.
- ✓ Les macropores dont le diamètre est supérieur à 50 nm.

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption.

I.3. Types de charbon actif

I.3.1. Le charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre (CAP) se présente sous forme de grains. La quasi-totalité de ces particules (95-100%) traversent un tamis de maille donnée. Par exemple la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0,177 mm comme CAP.

L'utilisation du CAP est particulièrement adaptée aux usines possédant une filière complète de clarification. Elle permet également de traiter des pollutions accidentelles.

L'avantage de charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon en granulé. L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible. Cependant l'inconvénient est qu'il 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.

I.3.2. Charbon actif granulé (CAG)

Le charbon actif granulé (CAG) peut être soit sous forme granulée soit extrudée. Il est représenté par des tailles telles que 8x20, 8x30, ou 20x40 pour des applications en phase liquide et par 4x6 4x8 ou 4x10 pour des applications en phase vapeur [44]. 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). La taille 8x30 est la plus utilisée pour de nombreuses applications.

Le charbon actif granulé est utilisé dans des différents types dans le système de traitement des eaux pour la réduction des oxydants chlorés résiduels, 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.

Le charbon actif granulé est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques, de la matière organique en particulier les solvants. Il retient un grand nombre de substances chimiques en même temps et est ainsi utilisé en filtration pour traitements de finition.

L'avantage du charbon actif granulé réside dans sa capacité d'adsorber un large éventail de polluants.

L'un des inconvénients du CAG est sa durée de vie limitée. Le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend le charbon actif granulé plus cher. Tout le charbon doit être finalement jeté, puisque il ne peut pas être régénéré qu'un certain nombre de fois, ou pas du tous dans le cas de l'adsorption de métaux. Selon les caractéristiques du charbon épuisé, il peut être jeté comme déchet dangereux, ce qui augmenterait le coût.

I.4. Sources du charbon actif

Le charbon actif obtenu à partir de biomasse ou de sous-produits agricoles revenant moins chers que les charbons actifs issus de matières fossiles peut être fabriqué à partir de beaucoup de substances ayant une grande teneur en carbone [45].

A l'heure actuelle la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche intensive dans la fabrication des charbons actifs à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux [46].

Parmi les matières de base utilisées aujourd'hui pour fabriquer le charbon actif, figurent les déchets végétaux, la lignite, la cellulose [47]. Le charbon actif fabriqué à partir de déchets végétaux est très intéressant du point de vue économique, comme l'ont montré différentes études [48, 49, 50]. Les matériaux les plus efficaces et commercialement viables sont les coques de noix, les noyaux de fruits, les coques d'amande [51, 52, 53], les noyaux d'olives, les noyaux de pêches [52], et les coques de pécan [53, 54]. Les sous-produits agricoles de grains haricots sont aussi des sources pour la production de charbon actif. Par exemple : l'épi de maïs [55], cosses de grain de soja [53] sont facilement accessibles dans beaucoup d'endroits.

I.5. Les adsorbants hors charbon actif

De nos jours, différents matériaux adsorbants sont mise en œuvre pour la récupération de polluants organiques, des flux de vapeur ou de liquides. Les argiles organiquement modifiées, les adsorbants à base de polymères et les tamis moléculaires sont des adsorbants primaires hors charbons actifs présentement utilisés dans le traitement des rejets toxiques.

Les facteurs influençant sur 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 1.

Adsorbant	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbons actifs	400 à 2 000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Tamis moléculaires carbonés	300 à 600	0.3 à 0.8	0.35 à 0.5
Zéolites	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6
Adsorbants à base de polymère	100 à 700	4.0 à 20	0.4 à 0.6

Tableau 1 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants [56].

I.6. Valorisation des déchets lignocellulosiques

La composition chimique du bois est complexe. Une première distinction peut être faite entre les principaux composants macromoléculaires des parois cellulaires (cellulose, Hémicelluloses et lignine) et ceux minoritaires à bas poids moléculaires tels que les substances minérales et extractibles. Les proportions et la composition chimique de la lignine et des polyoses diffèrent suivant les types de bois (dur ou mou) [57, 58].

I.6.1. Composition chimique des déchets lignocellulosiques

En général, les matériaux végétaux sont constitués essentiellement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine.

I.6.1.1. La cellulose

La cellulose est le constituant majoritaire du bois [59]. Elle possède une structure polymérique linéaire composée de résidus de glucose liés par liaisons β (1→4) glucosidique.

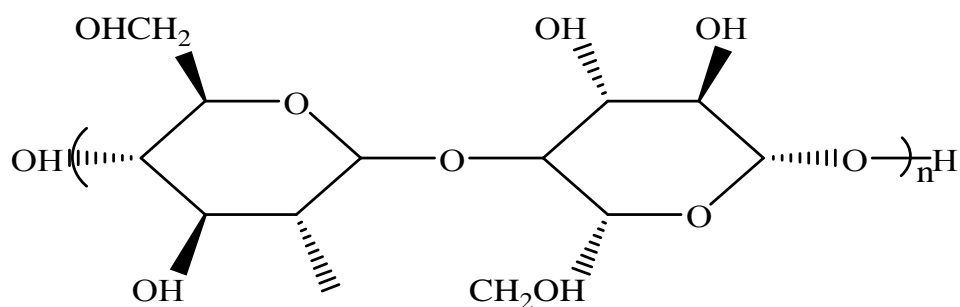


Figure 1: Structure moléculaire de la cellulose [60].

La cellulose présente sur sa chaîne de nombreux groupements hydroxyle qui sont responsables de son comportement physico-chimique. Ces groupements sont capables de former deux types de liaison hydrogène selon leurs positions dans l'unité de glucose. Elles existent entre deux fonctions hydroxyle adjacentes présentes dans le même brin de cellulose (liaisons 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 [61].

1.6.1.2. 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 [62].

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

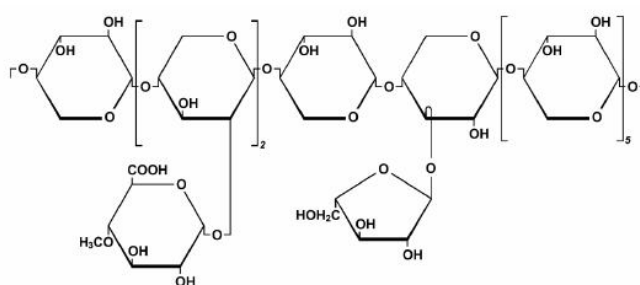


Figure 2: Exemple d'une unité d'hémicellulose [63].

1.6.1.3. 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 [63]. Les trois unités primaires de la lignine sont l'alcool p-coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapique (Figure3).

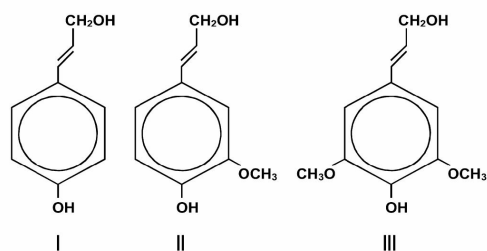


Figure 3: Structure moléculaires des différents monomères constituant la lignine (I) : Alcool p-coumarylique ; (II) : Alcool coniférylique ; (III) : Alcool sinapylique [63].

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 (Fig. 4).

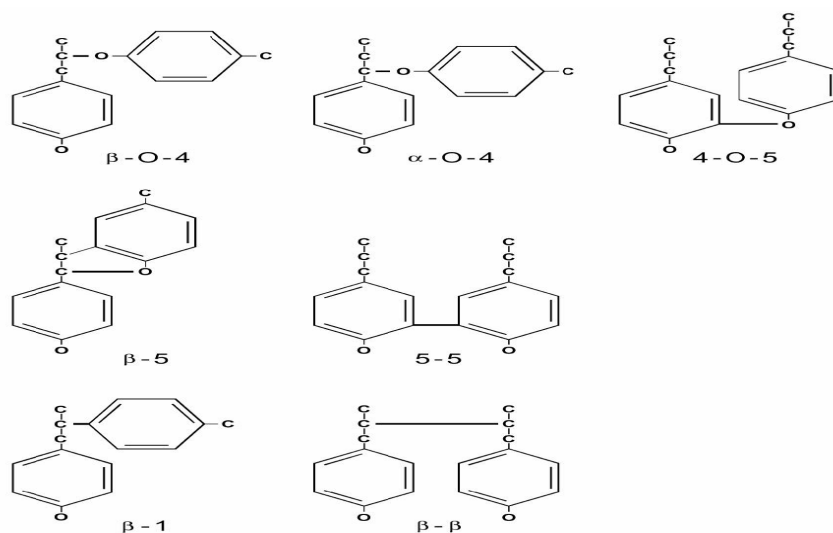


Figure 4: Principales liaison formant la lignine.

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

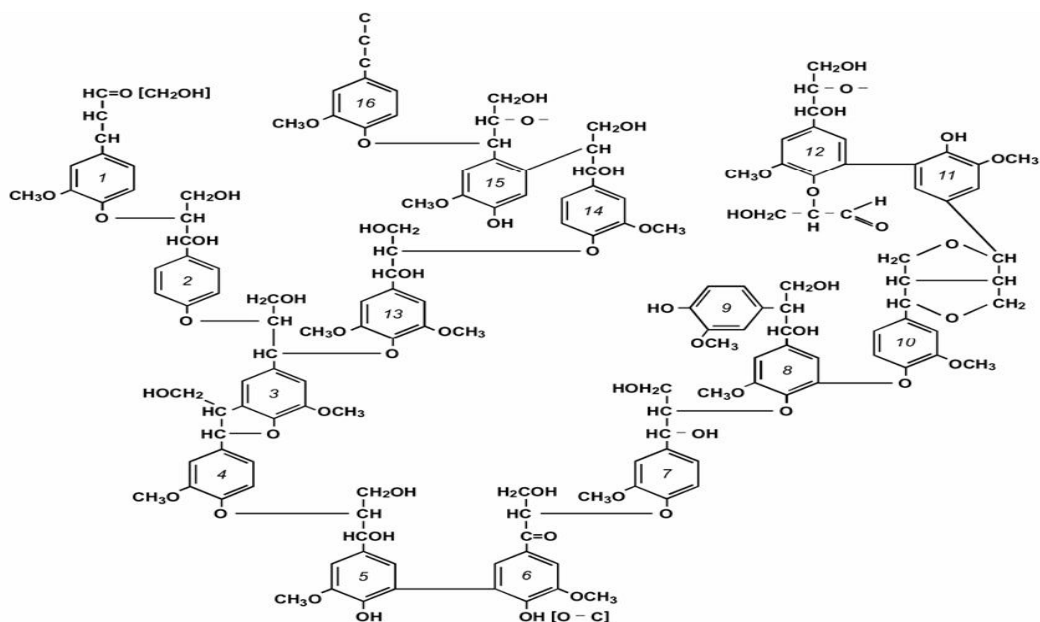


Figure 5: Structure moléculaire de la lignine [64].

I.7. Généralités sur le cadmium (Cd)

I.7.1. Introduction

Le cadmium est un polluant très toxique particulièrement présent dans les déchets ménagers contenant des batteries Ni-Cd usagées et des matières plastiques (pigments). Le sol et l'eau pourraient être contaminés, loin de la source d'émission. Les particules de cadmium pouvant être transportées dans l'air sur de longues distances. Néanmoins, la pollution de l'eau par des métaux lourds dont le cadmium est due essentiellement aux activités industrielles [65].

Les techniques conventionnelles d'élimination des métaux lourds en solution aqueuse implique des processus d'adsorption sur charbon actif [66, 67], d'échange d'ions [68, 69], complexation par des réactifs naturels et synthétiques [70, 71].

I.7.2. Le cadmium [72]

Le cadmium est un métal gris argenté métallique ayant l'aspect de l'étain. Il est ductile et malléable, ayant la volatilité du zinc.

Le cadmium est un métal relativement rare 0.1 à 0.2 ppm. Son minerai naturel est le grunokite dans lequel le cadmium est à l'état de sulfure.

I.7.2.1. Propriétés physico-chimiques du cadmium

- Symbole : Cd.
- Numéro atomique : Z=48.
- Masse atomique : A=112.41g/mol.

- Valence $n=2$.
- Point de fusion : 321°C .
- Point d'ébullition : $767^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$
- Isotopes naturels : 106, 108, 111, 112, 113, 114, 116.
- Couleur : gris argenté métallique.
- Oxyde : base faible.
- Structure cristalline : hexagonal.
- Série chimique : métal de transition.

Le cadmium est insoluble dans l'eau et les solvants organiques. Par contre, il est facilement attaqué par les acides, même faibles, y compris les acides organiques présents dans les substances alimentaires.

Il se dissout lentement dans les acides chlorhydrique et sulfurique dilués avec dégagement d'hydrogène. Avec l'acide nitrique dilué il se dégage des vapeurs d'oxydes nitreux et nitrique.

Le Cd se combine directement avec les halogènes, l'oxygène et le soufre avec dégagement de chaleur.

1.7.2.2. Sources d'exposition [73]

Le cadmium semble quantitativement absorbé d'abord par inhalation et moindrement par absorption gastro-intestinale. Il n'est pas absorbé par la peau. En dehors de l'exposition professionnelle, on peut y être exposé via :

- Les fumées et les poussières perdues par certaines industries (métallurgie, recyclage des batteries au cadmium, engrais phosphorés).
- La fumée de cigarette (la source principale de contamination de la population générale).
- Les engrais phosphorés de synthèse (ou naturels parfois), qui en contiennent beaucoup et qui polluent le sol et les nappes.
- Certains aliments (dont par exemple les champignons, ou les organes tels le foie et les reins en contiennent souvent des taux supérieurs aux normes parce que ces organes ont pour rôle justement de capter et réduire les concentrations de cadmium circulant dans le système. Le blé et certains végétaux (épinards) semblent pouvoir l'accumuler plus que d'autres. Certains légumes et les céréales peuvent concentrer le cadmium.
- Les cendres et résidus d'incinération, après combustion d'objets contenant du cadmium (peintures, PVC, etc.) comme colorant, additif ou catalyseur.

1.7.2.3. Normes admissibles [72]

- La concentration normale du cadmium est de $0.001 \mu\text{g}/\text{m}^3$, alors la pollution atmosphérique a mène de 0 à $1.5 \mu\text{g}$ de cadmium par jour.
- La concentration normale dans l'eau est de $1 \mu\text{g}/\text{l}$. Elle peut apporter jusqu'à $20 \mu\text{g}/\text{l}$. Elle doit être inférieure à $15 \mu\text{g}/\text{l}$.
- Chaque cigarette peut contenir de 0.5 à $2 \mu\text{g}$ du cadmium.

1.7.2.4. Intoxication par le cadmium [74]

Il existe deux types d'intoxications dues au cadmium :

1.7.2.4.1. Intoxication aigue

➤ **Fièvre des fondeurs**

L'inhalation de fumées d'oxyde de cadmium (générées lorsque le cadmium métallique est porté à haute température). Il entraîne des symptômes semblables à ceux de la fièvre des fondeurs (état grippal débutant). Le traitement est uniquement symptomatique.

➤ **Atteinte pulmonaire**

L'exposition à des niveaux plus élevés peut causer de sérieux dommages pulmonaires voire la mort. Les fumées d'oxyde de cadmium sont des irritantes pulmonaires sévères (dû à la taille de leurs particules). Les symptômes sont de types soit pulmonaires (les signes cliniques étant le reflet de lésions variant l'irritation naso-pharyngée et bronchique à l'œdème pulmonaire) soit de type maux de tête, douleurs musculaires, nausées, vomissements, et diarrhée. Les concentrations fatales de fumées varient de 40 à $50 \text{mg}/\text{m}^3$.

1.7.2.4.2. Intoxications chroniques

➤ **Atteintes rénales**

L'exposition chronique au cadmium, par inhalation ou ingestion, a comme conséquence des atteintes rénales qui peuvent continuer de progresser même après la cessation de l'exposition.

➤ **Atteinte pulmonaire**

L'exposition de longue durée par inhalation à de bas niveaux peut causer une diminution de la fonction pulmonaire et l'emphysème.

➤ **Atteinte osseuse**

Même si l'absorption par ingestion est basse, l'exposition chronique à des niveaux élevés de cadmium dans la nourriture peut causer des désordres osseux, incluant l'ostéoporose et l'ostéomalacie.

Elle se caractérise par des douleurs au dos et dans les articulations, des fractures osseuses.

1.7.2.5. Prévention [72]

Vu que le cadmium présente un danger pour les utilisateurs, ces derniers doivent se prévenir en :

- Interdisant l'utilisation de produits de soudure à base de cadmium.
- Effectuant les opérations de chauffage des divers cadmiés sur un système d'aspiration très efficace.
- Surveillant les atmosphères de travail et veiller à ne pas dépasser les concentrations maximales admissibles de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ aussi bien pour les fumées d'oxyde de Cd que pour les poussières du métal et les solubles de Cd.

1.7.3. Techniques d'élimination des métaux lourds

Différents traitements conventionnels d'élimination des métaux lourds sont utilisés, les principaux procédés sont : la précipitation, l'échange ionique et l'adsorption.

1.7.3.1. L'élimination par précipitation chimique

La mise à pH (neutralisation) des eaux résiduaires a deux objectifs : ramener les effluents acides et basiques dans une zone de pH compatible avec les conditions de rejet dans le milieu réceptacle, puis transformer les ions métalliques en solution en composés insolubles, ce qui permet alors leurs séparations ultérieures après décantation et filtration [42].

La neutralisation des eaux provoque toujours la précipitation des ions métalliques sous forme de composés peu solubles (souvent des hydroxydes) alors qu'ils ne sont pas présents sous forme d'ions complexes. Dans ce cas, il est nécessaire, avant neutralisation, de détruire les complexes métalliques par oxydation. La précipitation des métaux présents dans les effluents acides est effectuée le plus souvent à l'aide de la chaux ou de la soude, cette précipitation peut également se faire par d'autres réactifs sous forme de carbonates et de sulfures [74].

1-7-3-2-L'élimination par échange ionique

L'échange ionique est une technique de purification dans laquelle les ions présents dans une solution peuvent être fixés sur un matériau solide (résine) à la place d'une quantité équivalente d'ions de même charge relargués par la résine. Lorsque les ions échangés sont de charges positives, la résine sera appelée cationique et anionique dans le cas contraire.

Les échangeurs d'ions sont des substances granulaires insolubles ayant dans leur structure moléculaire des groupements acides ou basiques susceptibles d'échanger, sans qu'il

y ait une modification apparente de leur aspect physique et sans altération ou solubilisation des ions négatifs ou positifs fixés sur ces groupements qui se trouvent à leur contact [42].

1.7.3.3. L'élimination par adsorption

L'adsorption est un phénomène de transfert de matière d'une phase liquide ou gaz vers un solide, elle est liée à la structure du solide à savoir sa porosité.

L'adsorbant ou le support d'adsorption est caractérisé par une grande surface grâce à l'existence de pores dans le solide. Cette surface est définie comme l'espace accessible aux particules minérales ou organiques, c'est ainsi que chaque solide possède une capacité d'adsorption vis-à-vis d'une substance.

Cette capacité d'adsorption dépendra :

- de la surface spécifique du support.
- de la dimension, de la valence et de la concentration des substances à adsorber.
- des paramètres tels que : le pH, le temps de contact, la température, la vitesse

d'agitation.

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 ou adsorption chimique [75].

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 [76] :

- Liaison de London-Van Der Waals.
- Liaison ionique.
- Liaison hydrogène.
- Liaison covalente.

Chapitre II. Généralités sur l'adsorption

II.1. Adsorption

II.1.1. Définition

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant [45]. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté [77].

II.1.2. Principe

L'adsorption est un phénomène de fixation de molécules sur la surface d'un solide. Ce phénomène est utilisé pour récupérer les molécules indésirables de fluide (liquide ou gazeux) dispersées dans un solvant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs [78].

L'affinité de l'adsorbat vers l'adsorbant est due à deux types de liaisons: chimique ou physique et on parle alors de chimisorption ou physisorption [79].

II.1.3. Les différents types d'adsorption

D'après le principe de l'adsorption on distingue deux types d'adsorption :

II.1.3.1. Adsorption chimique

L'adsorption chimique, aussi appelée chimisorption, met en jeu une énergie élevée (supérieure à 10 Kcal/mol) et correspond aux liaisons covalentes plus permanentes entre l'adsorbant et la molécule adsorbée [80].

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.

II.1.3.2. Adsorption physique

Appelée également physisorption, elle est caractérisée par une faible énergie de liaison inférieure à 10 Kcal/mol et correspond aux liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals [81, 82]. 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 [81].

Paramètres	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Quelque kcal/mol	Quelque dizaine de kcal/mol
Nature de liaison	Van der Waals	Covalente
Température	Relativement basse comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Réversibilité	Réversible pour les solides non poreux	Irréversible
Cinétique	Très rapide	Très lente
Nature des couches	Formation de monocouche ou multicouches	Formation de monocouche

Tableau 2 : Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique [83].

II.1.4. Les isothermes d'adsorption

Une isotherme est une fonction qui décrit la quantité adsorbée ($\frac{x}{m}$) en fonction de la concentration (C) à température constante [84]. L'allure des isothermes d'adsorption à une température donnée dépend des interactions adsorbant adsorbat et en particulier des propriétés physico-chimiques de l'espèce adsorbée et de la nature de l'adsorbant.

Plusieurs modèles mathématiques permettent une description satisfaisante du phénomène d'adsorption [85]. Les modèles les plus appliqués sont ceux de Langmuir et de Freundlich, et ils diffèrent par leurs conditions de validité.

La quantité du produit adsorbée, ou la capacité d'adsorption peut être calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Avec :

m : masse du solide (g)

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

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

V : Volume de la solution

II.1.4.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle d'isotherme proposé par Langmuir est le plus simple, il repose sur l'hypothèse d'une surface parfaitement homogène, chaque site donne lieu à l'adsorption d'une molécule d'adsorbat, et le nombre de molécules qui arrivent à la surface est égal au nombre de molécules qui quittent la surface (adsorption réversible).

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

$$\frac{x}{m} = q_{\max} \left(\frac{b.C_e}{1+b.C_e} \right) \quad (2)$$

Avec :

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

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

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

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

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

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

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

$$\frac{C_e}{(x/m)} = \frac{1}{q_{\max}.b} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (3)$$

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

II.1.4.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich a été représenté au cours des études d'adsorption [86-87]. La relation empirique de l'isotherme de Freundlich s'écrit sous de la forme suivante [88] :

$$\frac{x}{m} = K.C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Avec :

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

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

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

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

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

$$\text{Log} \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \cdot \text{Log} C_e + \text{Log} K \quad (5)$$

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

II.1.4.3. 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 :

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m} \quad (\text{cm}^3/\text{g}) \quad (6)$$

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

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

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

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

II.1.4.4. 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 [89, 90].

La relation thermodynamique:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (7)$$

Associée a la relation obtenue par intégration de l'équation de Van' Hoff :

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \text{Ln} K_d \quad (8)$$

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

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (9)$$

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

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

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

II.2. Modèles cinétiques

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

II.2.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre est souvent formulé par l'équation de Lagergreen de la forme [91]:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (10)$$

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

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}q_e - \frac{k_1}{2.303}t \quad (11)$$

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

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

t : temps de contact (min).

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

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

II.2.2. Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre

Ce modèle peut être exprime par une équation de la forme suivent [78]:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

Après intégration suivie d'une linéarisation, l'équation (12) devient sous la forme suivante:

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

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 ($\text{g}/\text{mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t donne une droite de pente $1/q_e$ et une ordonnée à l'origine $1/k_2 q_e^2$. 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 .

Chapitre III. Matériels et méthodes

III.1. Synthèses des matériaux

III.1.2. Préparation de la sciure de bois sodée (SB-ONa)

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

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

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

Le traitement par la soude permet d'une part d'éliminer complètement les substances minérales et extractibles et d'autre part de solubiliser les hémicelluloses et les pectines [92,93] et la lignine. Ces fractions sont éliminées il reste que la cellulose ayant subi la mercerisation parce que la cellulose est insoluble dans la plupart des solvants [15].

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

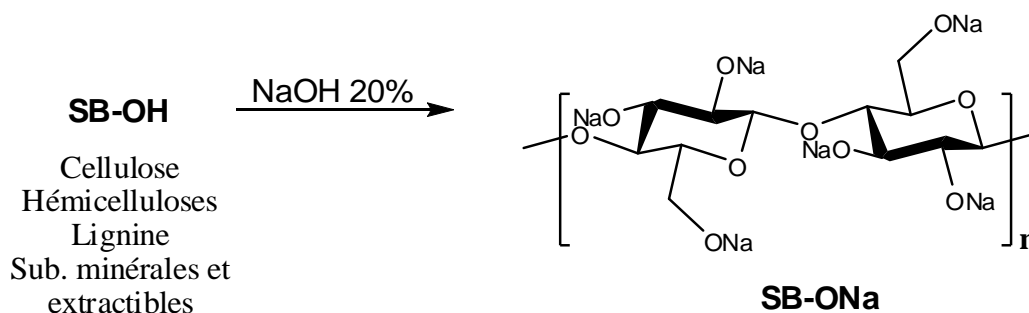


Figure 6: Traitement alcalin de la sciure de bois.

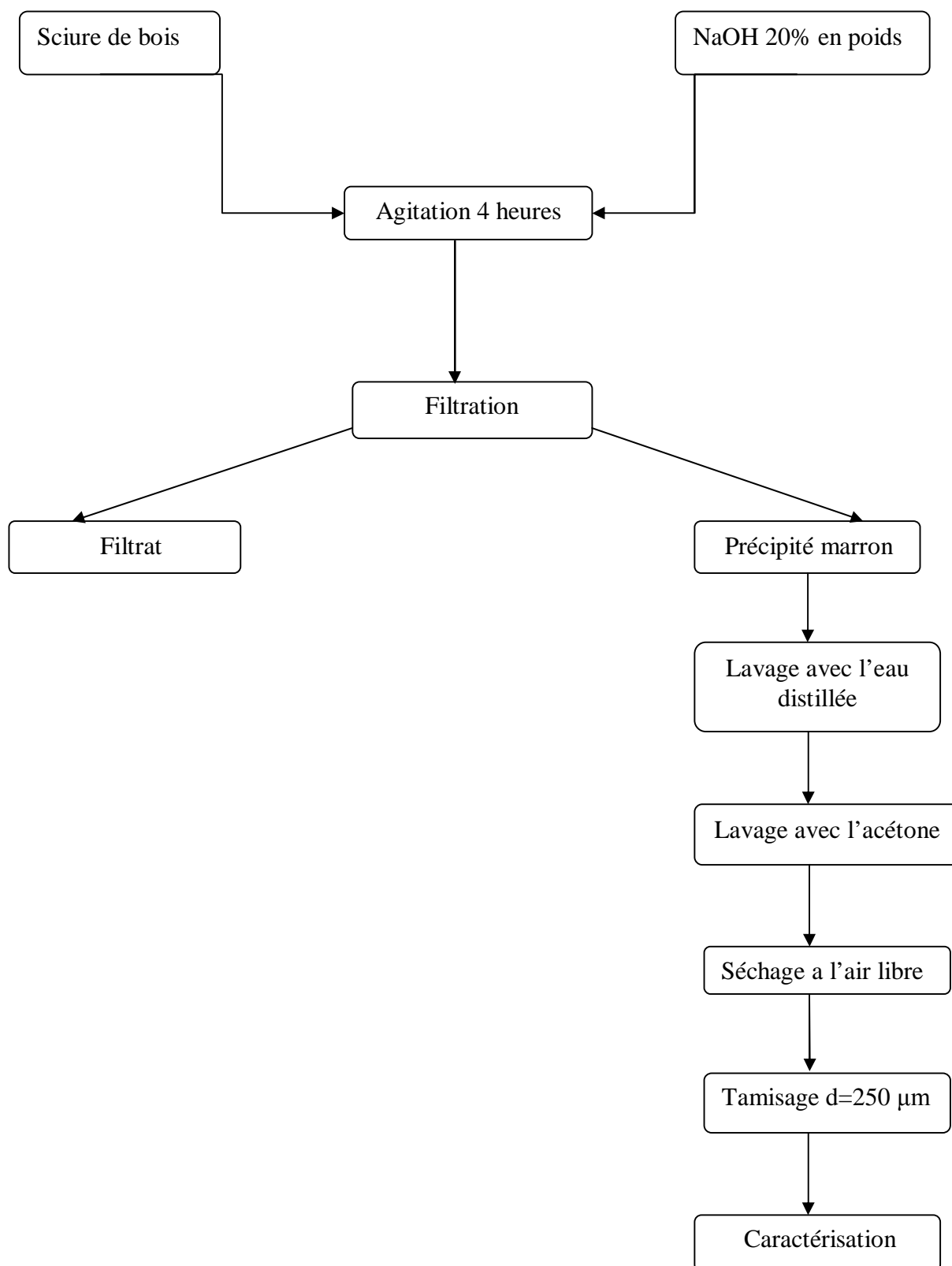


Figure 7: Organigramme récapitulatif du mode opératoire de préparation de **SBONa**.

III.1.3. Synthèse de l'éther lignocellulosique

III.1.3.1. Préparation du sel de sodium de l'acide chloroacétique

(Cl-CH₂-CO₂Na)

A une solution contenant 99.255 g d'acide chloroacétique dans 600 ml d'acétone, on introduit goutte à goutte 50 ml d'une solution aqueuse de NaOH (20M). Il se forme un précipité blanc au fur et à mesure de l'addition. A la fin de l'addition, le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 30 min. Le précipité est filtré puis séché dans l'étuve.

III.1.3.2. Synthèse de matériau SBO-CH₂-CO₂Na

A une suspension contenant 11.4 g de SB-ONa dans 200 ml de pyridine on introduit en une fois 23.30 g du sel de sodium de l'acide chloroacétique (Cl-CH₂-CO₂Na). Le mélange réactionnel est agité pendant 24 heures à la température de 95 °C. Après refroidissement, le mélange réactionnel est filtré et le solide obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau distillée puis à l'acétone. Le matériau est enfin séché à l'étuve pendant 24 heures à une température d'environ 70°C. On obtient 11.42 g de produit sous forme de solide marron foncé.

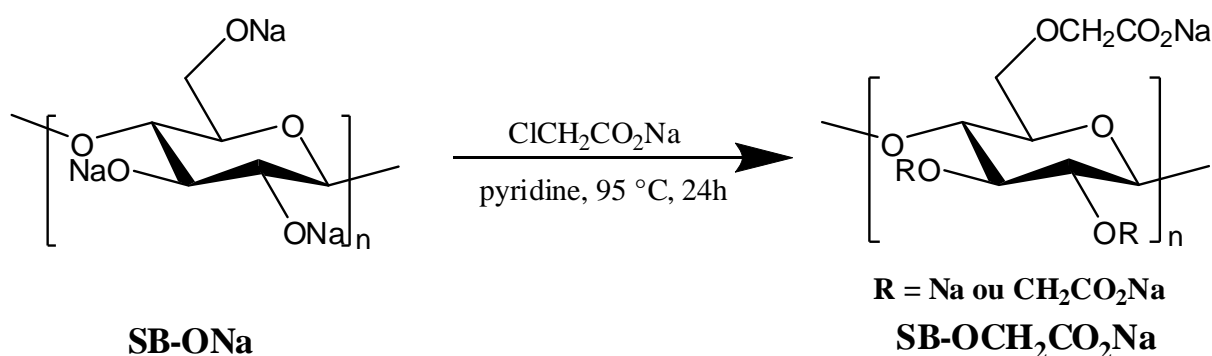


Figure 8: Schéma réactionnel de la modification chimique du matériau SB-ONa

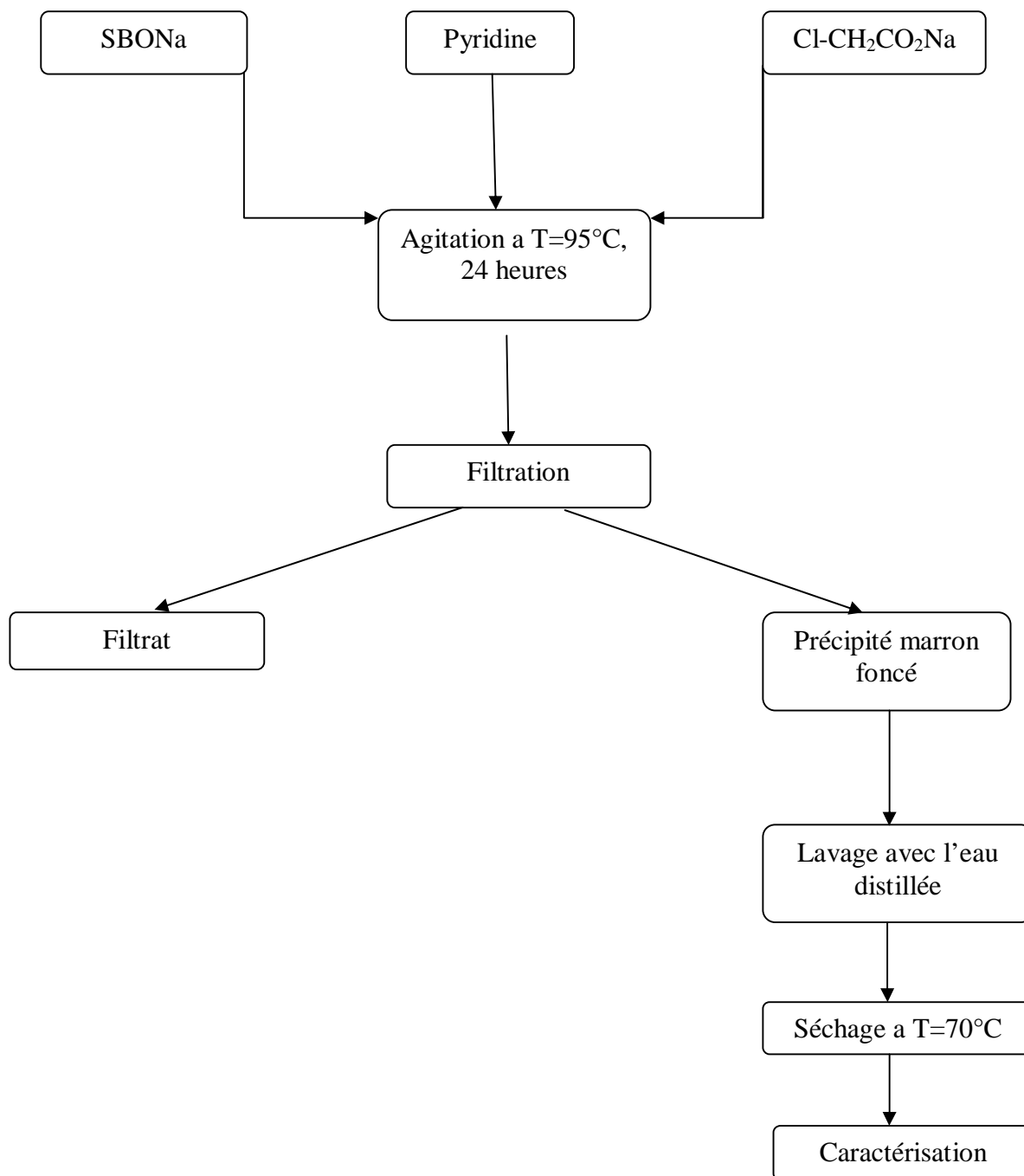


Figure 9: Organigramme récapitulatif de mode opératoire de synthèse de **SBO-CH₂-CO₂Na**

III.2. Techniques de caractérisation

III.2.1. Spectroscopie infrarouge

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

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

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

La figure 10 représente le spectre IRTF de la sciure de bois brute avant et après traitement avec la soude.

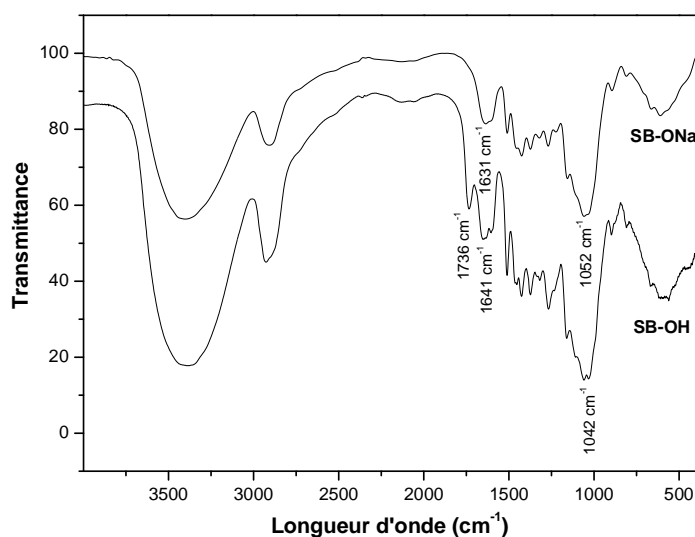


Figure 10 : Spectre IRTF de SB-OH brut et SB-ONa.

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

La bande d'absorption à 1042 cm^{-1} correspond à la vibration des groupements C-O-C du cycle pyranose.

III.2.1.2. Le spectre IRTF des matériaux SB-ONa et SBO-CH₂-CO₂Na

La figure 11 présente le spectre IRTF de SB-ONa et SBO-CH₂-CO₂Na.

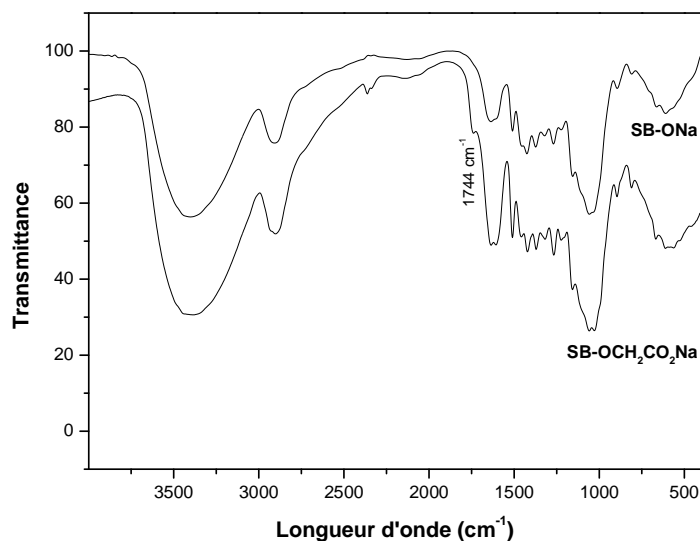


Figure 11 : Spectre IRTF de SB-ONa et SBO-CH₂-CO₂Na.

L'examen du spectre IRTF de SBO-CH₂CO₂Na révèle l'apparition de la bande d'absorption à 1744 cm⁻¹, cette bande est caractéristique de l'absorption des groupements carbonyles des fonctions acide carboxylique.

A partir de cette bande on peut dire que le greffage de l'espaceur acétate a bel et bien eu lieu sur la matrice lignocellulosique.

III.3. Elimination de cadmium Cd(II)

III.3.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Les analyses des solutions de cadmium sont effectuées par spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme (Pye Unicam Phillips, modèle SP9), équipé d'une flamme d'air-acétylène. La longueur d'onde utilisée pour le Cd (II) est de 228.8 nm, à cette valeur de $\lambda_{(\max)}$ nous avons établi la courbe d'étalonnage de Cd (II) dans un domaine de concentration compris entre 0 et 5 mg/l.

L'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration cadmium est : $A = 0.0218C$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,9994$ ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution inconnue du cadmium.

III.3.2. L'étude cinétique

Nous avons effectué une étude de la cinétique afin de déterminer le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre. A plusieurs aliquotes de 50 ml de solutions contenant une concentration initiale en Cd (II) de 20 mg/l à pH 4 (préparées à partir du nitrate de cadmium, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [14], on ajoute une masse de 50 mg de **SBO-CH₂-CO₂Na**. Les mélanges sont mis sous agitation magnétique pendant des durées variant de 5 à 180 minutes.

Les suspensions sont ensuite filtrées sur papier filtre (Schleicher et Schull). Le filtrat contenant les concentrations résiduelles en Cd (II) est analysé à 228,8 nm par spectroscopie d'absorption atomique.

III.3.3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été établies en utilisant une quantité de 50 mg de **SBO-CH₂-CO₂Na** dans 50 ml de solutions dont la concentration en Cd (II) varie entre 20 et 300 mg/l à pH 4, pendant un temps de contact de 1 heure.

III.3.4. L'étude de l'effet de la température

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

Des flacons contenant 50 mg de **SBO-CH₂-CO₂Na** et 50 ml de solution de Cd (II) à une concentration de 40 mg/l à pH 4 sont placés dans un bain-marie réglé successivement à 25, 35 et 45°C pendant 1h d'agitation. Une fois le temps épuisé, les surnageants sont séparés sur du papier filtre et analysés par absorption atomique.

III.3.5. Régénération et réutilisation du matériau

Le matériau **SBO-CH₂-CO₂Na** saturé en Cd (II) a été obtenu en utilisant une suspension de 100 mg de matériau **SBO-CH₂-CO₂Na** dans 100ml de solution à 40 mg/l de Cd (II) avec un rapport solide/solution de 1 g/l. Après 1 heure de temps de contact, la suspension est filtrée et la concentration en cadmium déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Le matériau récupéré est séché dans l'étuve à une température de 80 °C puis remis en suspension dans 100 ml de solution de chlorure de sodium (1M). La suspension est agitée pendant 120 min. Après filtration, le support solide est lavé avec de l'eau distillée jusqu'à test négatif au nitrate d'argent (AgNO_3). Une fois séché à 80°C, le matériau est réutilisé pour la sorption de Cd (II). La même procédure est appliquée trois fois de suite.

Chapitre IV. Résultats et discussions

IV.1. L'étude cinétique

Le suivi des quantités adsorbées de Cd (II) par **SBO-CH₂-CO₂Na** en fonction du temps d'agitation est tracé sur le graphe de la figure 12. D'après l'allure du graphe, on remarque que le phénomène d'adsorption est assez rapide puisque pas moins de 86% du Cd(II) présent dans la solution est séquestré à la surface du support adsorbant. Le processus d'élimination du Cd(II) progresse de façon monotone avec le temps jusqu'à un taux d'élimination de 97.70%. Ainsi, l'équilibre est atteint au bout de 60 minutes de temps de contact.

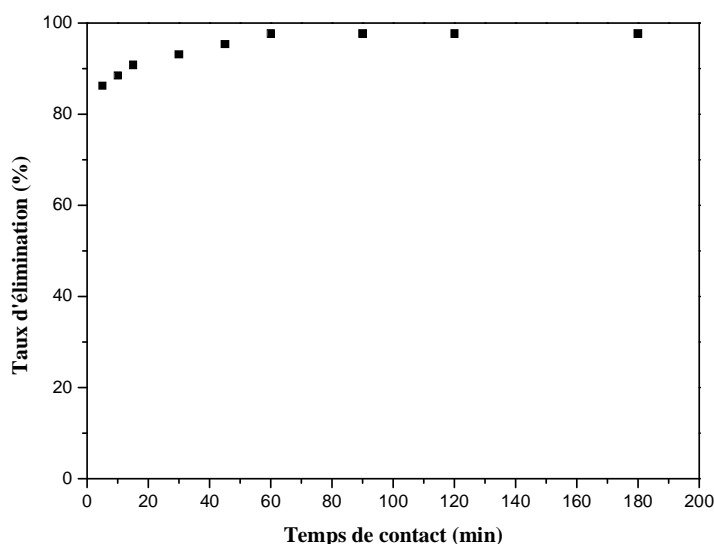


Figure 12 : Cinétique d'élimination du Cd (II) par **SBO-CH₂-CO₂Na**.

Les expériences de la cinétique d'adsorption ont montré qu'un temps de contact d'une heure est largement suffisant pour l'établissement de l'équilibre. Ce temps assez court nous renseigne sur la prépondérance de sites favorables à l'adsorption du polluant et qui sont représentés par les groupements acétate greffés à la surface du matériau lignocellulosique.

Pour la suite de notre travail, nous avons mené nos expériences d'élimination de Cd (II) en prenant soin de les soumettre à un temps de contact de 1 heure.

IV.1.1. Modélisation de la cinétique

IV.1.1.1. Modèles cinétiques du pseudo-premier ordre

La variation de $\log (q_e - q_t)$ en fonction du temps (t) représenté sur la figure 13 donne une droite linéaire de pente $(-k_1/2.303)$ et d'ordonnée à l'origine $\log q_e$. Ces valeurs nous permettent de déduire les valeurs de la constante de vitesse k_1 et de la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e .

Ces paramètres cinétiques sont déterminés pour la sorption de cadmium Cd (II) sur **SBO-CH₂-CO₂Na**.

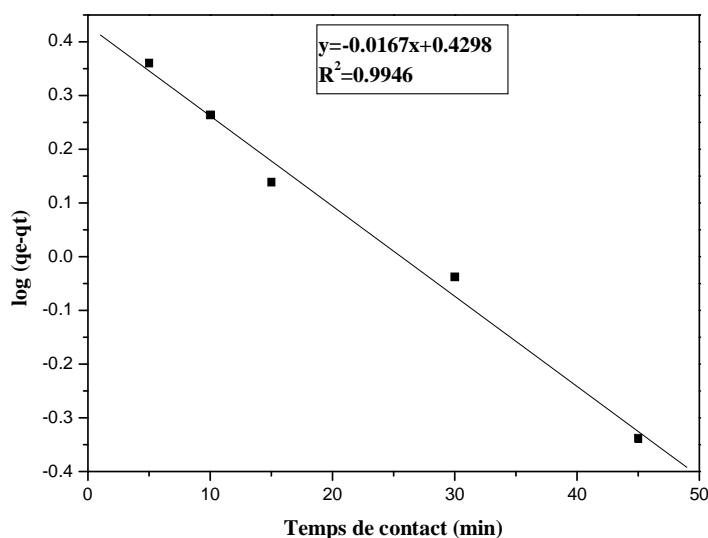


Figure 13 : Cinétique du pseudo-premier ordre d'élimination du Cd (II) par **SBO-CH₂-CO₂Na**.

IV.1.1.2. Modèles cinétiques du pseudo-second ordre

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t , représenté sur la figure 14 donne une droite linéaire de pente $1/q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/k_2q_e^2$. La connaissance de ces valeurs permet de déduire les valeurs de la constante de vitesse k_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e .

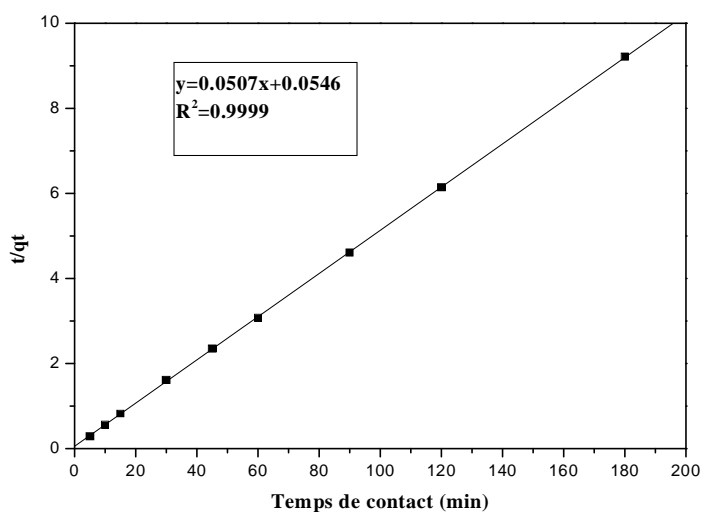


Figure 14: Cinétique du pseudo-second ordre d'élimination de Cd (II) par **SBO-CH₂-CO₂Na.**

Comme le montrent les figures 13 et 14, la cinétique d'élimination de Cd (II) s'accorde mieux avec le modèle du pseudo-second ordre avec un excellent coefficient de corrélation R^2 de l'ordre de l'unité. Par contre, l'application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre donne un coefficient de corrélation R^2 de 0.9851.

D'après les calculs des paramètres cinétiques du premier et second ordre représentés dans le tableau 3 on remarque que la constante de vitesse de pseudo-second ordre est largement inférieure à celle du premier ordre. Cependant, la capacité d'adsorption à l'équilibre calculée $q_{e (cal)}$ est presque égale à la capacité d'adsorption à l'équilibre expérimentale avec un écart inférieur à 1%. En résumé, bien que les deux modèles cinétiques soient bien représentés par nos résultats expérimentaux, il y a toutefois lieu de spécifier que le modèle cinétique de second ordre demeure le modèle le mieux adapté pour décrire les résultats expérimentaux.

Matériau	C _i (mg/l)	q _{e exp} (mg/g)	1 ^{er} ordre			2 ^{eme} ordre		
			q _{e cal} (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _{e cal} (mg/g)	K ₂ g/(mg.min)	R ²
SBO-CH ₂ -CO ₂ Na	20	19.541	1.5163	0.3608	0.9851	19.7238	0.0470	0.9999

Tableau 3 : Comparaison des valeurs expérimentales et calculées des paramètres cinétiques du premier et second ordre de sorption de Cd (II) sur **SBO-CH₂-CO₂Na.**

IV.2. Les isothermes d'adsorption

La figure 15 représente la variation des quantités de cadmium Cd (II) adsorbées par gramme de $\text{SBO-CH}_2\text{-CO}_2\text{Na}$ (x/m) en fonction de concentration à l'équilibre (C_e).

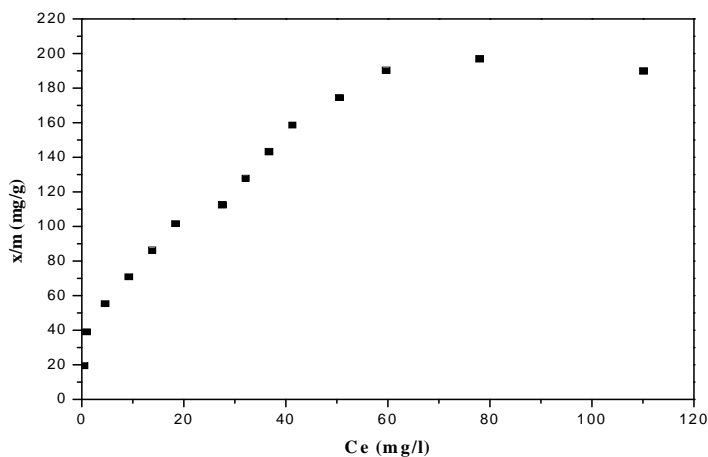


Figure 15 : l'isotherme d'adsorption de Cd (II) par $\text{SBO-CH}_2\text{-CO}_2\text{Na}$.

On constate d'après la figure 12 qui représente l'isotherme d'adsorption de Cd (II) par $\text{SBO-CH}_2\text{-CO}_2\text{Na}$ que le tracé suit une isotherme de type I. C'est pourquoi nous avons testé les modèles de Freundlich et Langmuir pour déterminer l'adéquation ou non de nos résultats expérimentaux.

IV.2.2. Isotherme de Langmuir

La figure 16 représente la modélisation de l'isotherme d'adsorption par le modèle de Langmuir.

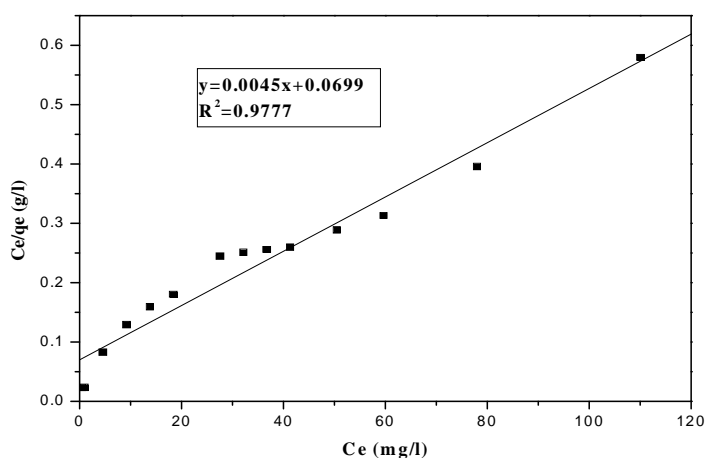


Figure 16 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de Cd (II) par $\text{SBO-CH}_2\text{-CO}_2\text{Na}$.

La valeur du coefficient de détermination pour le modèle de Langmuir est de 0.9777

Les paramètres calculés de Langmuir sont rapportés dans le tableau 4.

IV.2.3. Isotherme de Freundlich

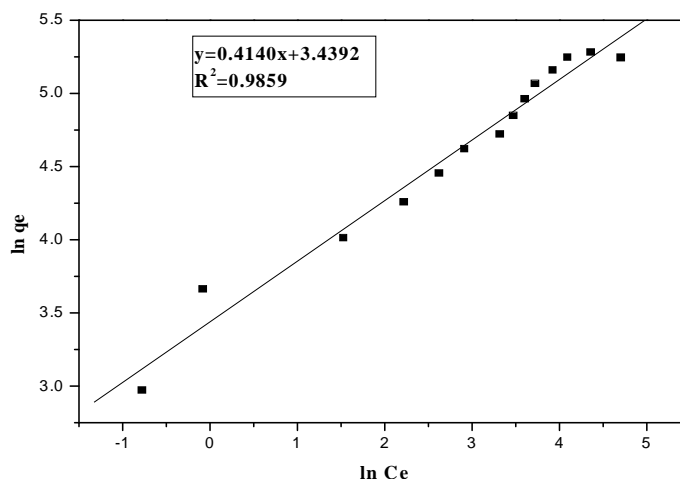


Figure 17 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de Cd (II) par **SBO-CH₂-CO₂Na**.

Les observations faites à partir des figures 16 et 17 pour **SBO-CH₂-CO₂Na** révèlent que les résultats expérimentaux sont bien décrits par les deux modèles, mais le modèle de Freundlich convient mieux pour ce type de sorption. La valeur du coefficient de détermination pour le modèle de Freundlich (0.9859) est plus élevée que celle du modèle de Langmuir.

La capacité d'adsorption maximale de **SBO-CH₂-CO₂Na** du cadmium est de 222.22 (mg/g) Cette capacité est meilleure que celles de nombreux matériaux rapportés dans la littérature.

Matériau	Paramètres de Langmuir			Paramètre de Freundlich		
	q _{max} (mg/g)	b (l/mg)	R ²	K _F	N	R ²
SBO-CH₂-CO₂Na	222.22	0.0643	0.9777	31.1620	2.4154	0.9859

Tableau 4 : Paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes de sorption de Cd (II) par **SBO-CH₂-CO₂Na**.

Adsorbants	q_{\max} (mg/g)	Reference
Noyau d'olive (Brut)	0.9	[94]
Noyau d'olive (Brut)	7.73	[95]
Noyau d'olive (Brut)	9.72	[96]
Grignon d'olive (700°C)	13.5	[97]
Noyau d'abricot (H ₂ SO ₄ à 200°C)	33.57	[98]
Tige de maïs (H ₂ SO ₄ + ZnCl ₂ à 200°C)	36.4	[99]
Peau de Jackfruit (H ₂ SO ₄ at 160°C)	52	[100]
Noyau d'olive (H ₂ SO ₄ , temperature ambiante. + reflux dans NaOH 0,1N pendant 1h)	128.2	[101]
Cellulose succinique sodée (NaSC)	185.18	[65]
Noyau d'olive fonctionnalisé avec l'acide succinique (NaS-OS)	200	[14]
Sciure de bois modifié (SBO-CH ₂ -CO ₂ Na)	222.22	Notre travail

Tableau 5 : Etudes comparatives de l'élimination du cadmium par différents adsorbants.

IV.3. L'étude de l'effet de la température

Le tracé de droite $\ln k_d = f(1000/T)$ présentée sur la figure 18 permet 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 le tableau (6).

Le tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$ (figure 15) donne une droite linéaire avec une pente positive.

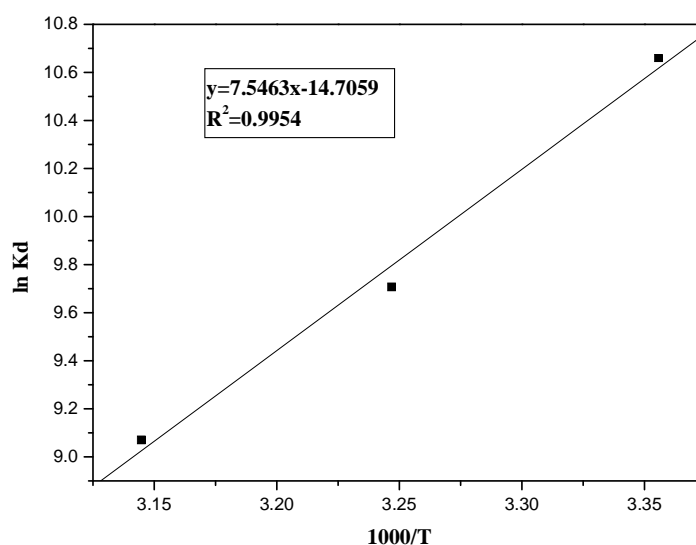


Figure 18 : Effet de la température sur la sorption de Cd (II) par **SBO-CH₂-CO₂Na**.

Ci (mg/l)	ΔS^0 (J/mol,k)	ΔH^0 (KJ/mol)	qe (mg/g)			ΔG^0 (KJ/mol)		
			298 K	308K	318K	293 K	308K	318K
40	-122.257	-62.739	39.028	37.706	35.871	-26.306	-25.083	-23.861

Tableau 6 : Les valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption de Cd (II) par **SBO-CH₂-CO₂Na**.

La valeur négative de ΔG^0 indique que le processus d'élimination est spontané pour **SBO-CH₂-CO₂Na**.

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

La valeur de ΔS^0 peut être utilisée pour décrire le désordre ou l'ordre dans l'interface solide-solution durant le processus d'élimination.

La quantité adsorbée de cadmium (q_e) diminue avec l'augmentation de la température.

La valeur de ΔH^0 (\square -20 KJ/mol) indique que le processus est probablement une physisorption [102].

IV.4. Régénération et réutilisation des matériaux

L'efficacité d'adsorption de Cd (II) par **SBO-CH₂-CO₂Na** a été examinée pour trois cycles de régénération (fig. 19).

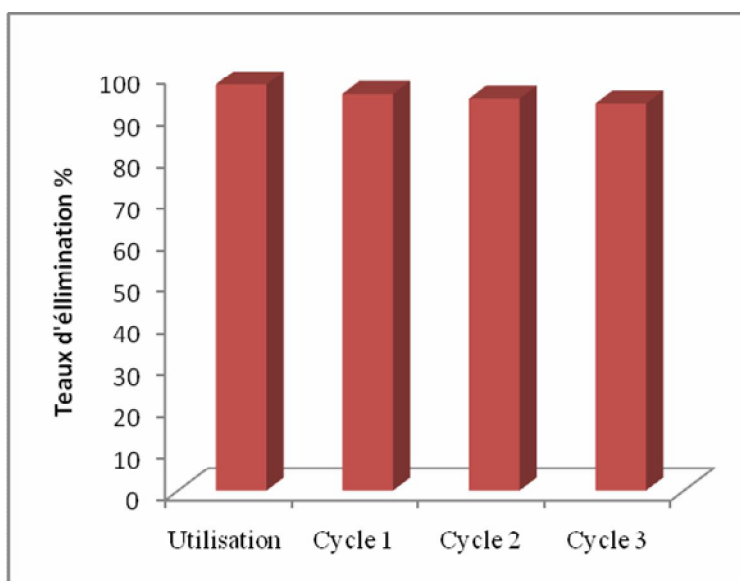


Figure 19 : Comparaison du pourcentage d'élimination de Cd (II) par **SBO-CH₂-CO₂Na** après une première utilisation et 3 réutilisations.

L'élimination des ions cadmium par **SBO-CH₂-CO₂Na** a donné un taux maximal égal à 97.70% lors de la première utilisation. La régénération de notre matériau chargé en ions cadmium s'effectue à l'aide d'une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium. Dans ce cas, la desorption est pratiquement totale et la soumission subséquente du matériau régénéré à des tests d'élimination de Cd(II) donne des résultats extrêmement prometteurs puisqu'au terme de la troisième réutilisation, le matériau conserve constamment son pouvoir adsorbant et permet d'obtenir un taux d'élimination d'ions cadmium avoisinant les 96%. En conclusion, on remarque que les trois tests successifs d'adsorption-desorption-réadsorption ne conduisent clairement qu'à une perte minime dans les propriétés d'adsorption du matériau **SBO-CH₂-CO₂Na**.

Conclusion générale

Au cours de ce travail nous avons étudié l'élimination d'un ion métallique cadmium (II) par un matériau synthétisé à partir d'un déchet lignocellulosique que nous avons soigneusement fonctionnalisé par le biais d'un greffage d'un espaceur portant un groupement acétate à son extrémité. Ce type de fonctionnalisation nous a permis d'aboutir à un matériau renfermant davantage de sites favorables à l'adsorption des ions Cd(II).

D'après la comparaison faite avec des autres supports synthétisés, il apparaît de façon claire et évidente que le matériau ainsi préparé possède des caractéristiques d'adsorption exceptionnelles et s'est révélé très efficace dans l'élimination de Cd(II).

Nous avons commencé par une étude cinétique du processus, le temps d'équilibre déterminé expérimentalement a été de 60 minutes, un temps largement suffisant pour atteindre un rendement maximal de 97.70% d'élimination d'ions cadmium par **SBO-CH₂-CO₂Na**. L'étude cinétique s'accorde parfaitement avec le modèle cinétique du pseudo-second ordre avec un excellent coefficient de corrélation R^2 proche de l'unité.

Le tracé de l'isotherme d'adsorption est décrit par le modèle de Freundlich avec un coefficient de détermination de 0.9859 plus élevée que celui obtenu avec le modèle de Langmuir. La capacité d'adsorption maximale du cadmium(II) par **SBO-CH₂-CO₂Na** est de 222.22 mg/g. Cette capacité est bien meilleure que celles de bon nombre de matériaux rapportés dans la littérature.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques indiquent que le processus d'élimination est spontané $\Delta G^\circ < 0$, et exothermique avec un $\Delta H^\circ < 0$. La quantité d'énergie faible ($\Delta H^\circ < -20 \text{ KJ/mol}$) mise en jeu lors du phénomène d'élimination montrent que les interactions métal-matériau sont de type physique. Pour l'effet de la température, la capacité d'adsorption décroît quand la température augmente.

Le matériau **SBO-CH₂-CO₂Na** peut être pleinement régénéré au moyen d'une solution de NaCl et la réutilisation pour la troisième fois du matériau régénéré ne conduit qu'à une perte mineure dans sa capacité d'élimination.

A la lumière des résultats obtenus au cours de ce travail on peut conclure que le support ainsi synthétisé est un excellent matériau adsorbant possédant une forte affinité pour les métaux lourds, en particulier le cadmium. Il présente également plusieurs avantages tels le faible coût et la disponibilité de la matière première, la facilité d'accès au matériau fonctionnalisé par le biais de réactions chimiques simples et moins coûteuses. Enfin, la

régénération facile et rapide du matériau en fait de ce support un matériau extrêmement prometteur dans l'élimination de métaux lourds à partir de solutions aqueuses.

Références bibliographiques

- [1] Grégorio Crini. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005) 38–70.
- [2] K. Pastircakova, Determination of trace metal concentrations in ashes from various biomass, *Mater. Energy Edu. Sci. Technol.* 13 (2004) 97–104.
- [3] A. Demirbas, A. Sari, O. Isildak, Adsorption thermodynamics of stearic acid onto bentonite, *J. Hazard. Mater.* 135 (2006) 226–231.
- [4] B. Volesky, Z.R. Holan, Biosorption of heavy metals, *Biotechnol. Prog.* 11 (1995) 235–250.
- [5] S. Qaiser, A.R. Saleemi, M.M. Ahmad, Heavy metal uptake by agro based waste materials, *Environ. Biotechnol.* 10 (2007) 409–416.
- [6] S.V. Dimitrova, D.R. Mehandgiev, Lead removal from aqueous solution by granulated blast-furnace slag, *Water Res.* 32 (1998) 3289–3292.
- [7] S.E. Bailey, T.J. Olin, R.M. Bricka, D.D. Adrian, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Res.* 33 (1999) 2469–2479.
- [8] K.C. Sekhar, C.T. Kamala, N.S. Chary, Y. Anjaneyulu, Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control, *Int. J. Miner. Proc.* 68 (2003) 37–45.
- [9] S. Chaiyasith, P. Chaiyasith, C. Septhu, Removal of cadmium and nickel from aqueous solution by adsorption onto treated fly ash from Thailand, *Thammasat. Int. J. Sci. Technol.* 11 (2006) 13–20.
- [10] V. Gomez, M.S. Larrechi, M.P. Callao, Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon, *Chemosphere* 69 (2007) 1151–1158.
- [11] M. Suzuki, *Water Sci. Technol.* 23 (1991) 1649–1658.
- [12] E. Sabio, E. González, J.F. González, C.M. González-García, A. Ramiro, J. Gañan, *Carbon* 42 (2004) 2285–2293.
- [13] C.O. Ania, J.A. Menéndez, J.B. Parra, J.J. Pis, *Carbon* 42 (2004) 1383–1387.
- [14] A. Aziz, E. Elandaloussi. Efficiency of succinylated-olive stone biosorbent on the removal of cadmium ions from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 73 (2009) 192–198.

- [15] Ayhan Demirbas. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials* 157 (2008) 220–229.
- [16] Z.R. Holan, B. Volesky, Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae, *Biotechnol. Bioeng.* 43 (1994) 1001–1009.
- [17] H.S. Lee, B.Volesky, Interaction of light metals and protons with seaweed biosorbent, *Water Res.* 31 (1997) 3082–3088.
- [18] D. Park, Y.-S. Yun, J.H. Jo, J.M. Park, Biosorption process for treatment of electroplating wastewater containing Cr(VI): laboratory-scale feasibility test, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 5059–5065.
- [19] M.A. Hashem, Adsorption of lead ions from aqueous solution by okra wastes, *Int. J. Phys. Sci.* 2 (2007) 178–184.
- [20] N. Ahalya, T.V. Ramachandra, R.D. Kanamadi, Biosorption of heavy metals, *Res. J. Chem. Environ.* 7 (2003) 71–79.
- [21] F. Pagnanelli, S. Mainelli, F. Veglio, L. Toro, Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterization and equilibrium modeling, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 4709–4717.
- [22] A. Hashem, E.S. Abdel-Halim, Kh.F. El-Tahlawy, A. Hebeish, Enhancement of adsorption of Co (II) and Ni (II) ions onto peanut hulls through esterification using citric acid, *Adsorp. Sci. Technol.* 23 (2005) 367–380.
- [23] A. Hashem, R.A. Akasha, A. Ghith, D.A. Hussein, Adsorbent based on agricultural wastes for heavy metal and dye removal: a review, *Energy Edu. Sci. Technol.* 19 (2007) 69–86.
- [24] G. Cimino, A. Passerini, G. Toscano, Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell, *Water Res.* 34 (2000) 2955–2962.
- [25] E. Demirbas, Adsorption of Cobalt (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from hazelnut shells, *Adsorp. Sci. Technol.* 21 (2003) 951–963.
- [26] P.D. Johnson, M.A. Watson, J. Brown, I.A. Jefcoat, Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater, *Waste Manage.* 22 (2002) 471–480.
- [27] P.S. Bryant, J.N. Petersen, J.M. Lee, T.M. Brouns, Sorption of heavy metals by untreated red fir sawdust, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 34–35 (1992) 777–778.
- [28] G. Vazquez, G. Antorrena, J.C. Parajo, Studies on the utilization of *Pinus pinaster* bark Part 1: chemical constituents, *Wood Sci. Technol.* 21 (1987) 65.

- [29] G. Vazquez, J. Gonzalez-Alvarez, S. Freire, M.L. Lopez-Lorenzo, G. Antorrena, Removal of cadmium and mercury ions from aqueous solution by sorption on treated *Pinus pinaster* bark: kinetics and isotherms, *Biores. Technol.* 82 (2002) 247.
- [30] J.A. Omgbu, V.I. Iweanya, Dynamic sorption of Pb^{2+} and Zn^{2+} with Palm (*Eleasis guineensis*) kernel husk, *J. Chem. Ed.* 67 (1990) 800.
- [31] W.T.Tan, S.T. Ooi, C.K. Lee, Removal of Cr(VI) from solution by coconut husk and palm pressed fibres, *Environ. Technol.* 14 (1993) 277–282.
- [32] N.A.A. Babarinde, Adsorption of zinc (II) and cadmium (II) by coconut husk and goat hair, *J. Pure Appl. Sci.* 5 (2002) 81–85.
- [33] J.M. Randall, F.W. Reuter, A.C. Waiss Jr., Removal of cupric ions from solution with peanut Skins, *J. Appl. Polym. Sci.* 19 (1975) 563.
- [34] S.R. Shukla, V.D. Sakhardande, Cupric ion removed by dyed cellulosic materials, *J. Appl. Polym. Sci.* 41 (1990) 2655.
- [35] B. Acemioglu, M.H. Alma, Equilibrium studies on the adsorption of Cu(II) from aqueous solution onto cellulose, *J. Colloid Interface Sci.* 243 (2001) 81.
- [36] E.J. Roberts, S.P. Rowland, Removal of mercury from aqueous solution by nitrogen-containing chemically modified cotton, *Environ. Sci. Technol.* 7 (1973) 552.
- [37] K.S. Low, C.K. Lee, A.Y. Ng, Column study on the sorption of Cr(VI) using quaternized rice hulls, *Biores. Technol.* 68 (1999) 205–208.
- [38] Y. Liua, Q. Cao, F. Luo, J. Chen, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 931–938.
- [39] D. Mohan, C.U. Pittman Jr., P.H. Steele, *J. Colloid Interface Sci.* 297 (2006).
- [40] W.E. Marshall, E.T. Champagne, Agricultural byproducts as adsorbents for metal ions in laboratory prepared solutions and manufacturing wastewater, *J. Environ. Sci. Health Part A: Environ. Sci. Eng.* 30 (1995) 241–261.
- [41] I.A.H. Schneider, J. Rubio, R.W. Smith, Biosorption of metals onto plant biomass: exchange adsorption or surface precipitation? *Int. J. Miner. Proc.* 62 (2001) 111–120.
- [42] M. TERMOUL mémoire de magister, préparation d'un charbon actif a partir de noyaux d'olive pour l'adsorption du bleu de méthylène, phénol et 4-chlorophénol . Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem, Algérie(2006).
- [43] A. AZIZ Thèse de doctorat, Elimination de pollutions minérale et organique par divers supports adsorbants. Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem, Algérie.
- [44] 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.

- [45] Young, C.T. 1996. Nuts. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* 17: 521-579.
- [46] K. Gergova, N. Petrov, S. Eser. *Carbon* 32, 4 (1994) 693-702.
- [47] Lambiotte, A. 1942. Process of continuous carbonation of cellulosic materials. US Patent 2,289,917.
- [48] Laila B. Khalil. *Adsorption Sci. and Technol.*, Vol.17, No 9, (1999).
- [49] K. Gergova, N. Petrov, S. Eser. *Carbon* 32, 4 (1994) 693-702.
- [50] F. Rodriguez-Reinoso, J.M. Martin-Martinez, M. Molina-Sabio, I. Perz-Lledo, C. Prado-Burguete. *Carbon* 23, 1 (1985) 19-24.
- [51] Laine, J. and Calafat, A. 1991. Factors affecting the preparation of activated carbons from coconut shells catalyzed by potassium. *Carbon* 29 : 949-953.
- [52] Mozammel, H.M. Marsahiro, O, and SC. B. 2002. Activated charcoal from coconut shell using ZnCl₂ activation. *Biomass and Bioenergy* 22 : 397-400.
- [53] Rodriguez-Reinoso, F.J. and Molina-Sabio, M. 1992. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation : An overview. *Carbon* 30 : 1111-1118.
- [54] Ahmadena, M., Marshall, W.E., and Rao, R.M. 2001. Granular Activated Carbons From Agricultural By-Products. Preparation, Properties, and Application in Cane Sugar Refining. Baton Rouge. *LSU Ag Center Bulletin* 809.
- [55] Shawabkeh, R., Rackstraw, D.A, and Bhada, R.K. 2001. Activated Carbon feedstock. US Patent # 6,225,256.
- [56] Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, adsorption. Lian-Ming Sun, Francis Meunier.
- [57] VALETiE P. DE CHOUDENS C., Le bois, la pâte, le papier, Ed. CTP Grenoble.
- [58] SJOSTROM E.198 1, Wood Chemistry. Fundamentals and Applications, Academic Press, Inc. London LTD
- [59] S.THIEBAUD Thèse de doctorat, valorisation chimique de composés lignocellulosiques : obtention de nouveaux matériaux. L'institut national polytechnique de Toulouse (1995).
- [60] E. Fernandez, I. 2002. Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et moux, Ph.D.Thèse, Institut De Chimie, Université De Granada.
- [61] Marchessault R.H. and Sundararajan P. R. (1983) « Cellulose,the Polysaccharides, Molecular Biology Series» Aspinnall, Academic Press, XNC. London, 2, 11 – 95.
- [62] 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.
- [63] 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.
- [64] Banoub, J. H. & Delmas, M. (2003) « Structural elucidation of the wheat straw lignin polymer by atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry and matrixassisted Laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry » *Journal of Mass Spectrometry* 38, 900-903.
- [65] B.BELHALFAOUI Thèse de doctorat, Etude de l'élimination des métaux lourds en solution aqueuse par une bentonite et une cellulose modifiées. Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem, Algérie.
- [66] A. Macias-Garcia, V. Gomez-Serrano, M.F. Alexandre-Franco, C. Valenzuela-Calahorro, Adsorption of cadmium by sulphur dioxide treated activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 103 (2003) 141–152.
- [67] P. Galiatsatou, M. Metaxas, V. Kasselouri-Rigopoulou, Adsorption of zinc by activated carbons prepared from solvent extracted olive pulp, *J. Hazard. Mater.* B91 (2002) 187–203.
- [68] J. Peric, M. Trgo, N. Vukojevic Medvidovic, Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite: A comparison of adsorption isotherms, *Water Res.* 38 (2004) 1893–1899.
- [69] X. Zhao, W.H. Holl, G. Yun, Elimination of cadmium trace contaminations from drinking water, *Water Res.* 36 (2002) 851–858.
- [70] T. Saitoh, F. Satoh, M. Hiraide, Concentration of heavy metal ions in water using thermoresponsive chelating polymer, *Talanta* 61 (2003) 811–817.
- [71] J. Brown, L. Mercier, T.J. Pinnavaia, Selective adsorption of Hg²⁺ by thiol-functionalized nanoporous silica, *Chem. Commun.* (1999) 69–70.
- [72] Klemm D, Schmauder H-P, Heinze T (2002) Cellulose. In: De Baets S, Vandamme EJ, Steinbüchel A (eds) *Biopolymers. Polysaccharides II*, vol 6. Wiley, Weinheim, pp 275.
- [73] Huynh R, Chaubet F, Jozefonvicz J (1998) *Angew Makromol Chem* 254:61
- [74] Degrémont (1978) « Mémento technique de l'eau » Huitième édition française, Paris.

- Dias N.L., doCarmo D.R. (2006). « Study of an organically modified clay: Selective adsorption of heavy metal ions and voltammetric determination of mercury(II) ». *Talanta*. 68: 919-927.
- [75] El Azzouzi M. (1999) «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.
- [76] 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
- [77] 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. Université Mohammed V – AGDAL, Rabat – Maroc. (2006).
- [78] Julien Reungoat. Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone: Application au traitement d'effluents aqueux industriels. Thèse de doctorat. Institut national des sciences appliquées de Toulouse, Université de Toulouse ,2007
- [79] MaE.F.Ibanez, Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, Thèse dotera, l'université de Granada, (2002).
- [80] Mekaoui M. (2001) « Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau ». Thèse de Doctorat d'état. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat.
- [81] 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)
- [82] 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)
- [83] C.E. Chitour, Physico-chimie des surface, vol 2, édition OPU 1992.
- [84] G. Scacchi, M. Bouchy, J. F. Foucaut, O. Zahraa. Cinétique et catalyse. 1^{ère} édition, Tec et doc, Paris, (1996).
- [85] R. Calvet, M. Terce, J. C. Arvieu. Mise au point bibliographique : Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. Ann. 31, (1980) 413-427.
- [86] T. Khafif, C. M. Coste, J. Bastide. Degradation reactions of a carbamate herbicide, effect of soil factors. J. Environ. Sci. Health B, 17, (1982) 153-170.

- [87] J. H. Smelt, M. Leistra. Conversion of Metham-sodium to methyl Isothiocyanate and Basic Data on the Behaviour of Méthyl Isothiocyanate in soil. *Pestic.SCi.*, 5, (1974) 401-407.
- [88] H. Freundlich, Uber die Adsorption in Losungen. *Z. Physik. Chem.*, 57, (1907) 385-470.
- [89] D.G.Krishna,G.Bhattacharyya,Adsorption ofmethylene blue on kaolinite,*Appl.Clay.Sci* 20(2002)295-303.
- [90] 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.
- [91] S.Lagergren,About The theory of so-called adsorption of soluble substance,*Handlingar*,Vol.16(1998) 1-39.
- [92] T.E. Timell, Recent progress in the chemistry of wood hemicelluloses, *Wood Sci. Technol.* 1 (1967) 45–70.
- [93] I.S. Goldstein, *Organic Chemical from Biomass*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1981.
- [94] Blazquez G., Hernainz F., Calero M., Ruiz-Nuñez L.F. (2005) « Removal of cadmium ions with olive stones: the effect of some parameters » *Process Biochem.*, 40, 2649-2654.
- [95] Fiol N., Villaescusa I., Martinez M., Miralles N.,Poch J. and Serarols J. (2006) « Sorption of Pb (II), Ni (II), Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by olive stone waste » *Sep. Purif. Technol.*, 50, 132-140.
- [96] Calero de Hoces M., Bermudez de Castro F. H., Blazquez Garcia G. and Tenorio Rivas G. (2006) « Equilibrium modeling of removal of cadmium ions by olive stones » *Environ. Progress*, 25, 261-266.
- [97] Cimino G., Cappello R. M., Caristi C., and Toscano G. (2005) «Characterization of carbons from olive cake by sorption of wastewater pollutants » *Chemosphere*, 61, 947-955.
- [98] Kobyas M., Demirbas M., Senturk E. and Ince M. (2005) « Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone » *Bioresource Technol.*,96, 1518-1521.
- [99] Youssef A. M., El-Nabarawi T. h. and Samra S. E. (2004) «Sorption properties of chemically activated carbons.Sorption of cadmium (II) ions ». *Colloid & Surface A*, 235, 153-163.
- [100] Inbaraj B. S. and Sulochana N. (2004) « Carbonised jackfruit peel as and adsorbent for the removal of Cd (II) from aqueous solution » *Bioresource Technol.*, 94, 49-52.

- [101] Abdellah Aziz, Mohand Said Ouali. Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 441–447.
- [102] Y.DJILALI, mémoire de magister. Synthèse de Nouveaux Matériaux Cellulosiques - Application au Traitement d'Effluents de l'Industrie Textile Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem, Algérie (2009).