



**UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS
MOSTAGANEM**



**Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés**

THESE

Présentée pour l'obtention du grade de

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Chimie

Par

DJILALI Yamina

**ÉLIMINATION DE POLLUANTS ORGANIQUES PAR DES
DÉCHETS AGRICOLES CHIMIQUEMENT
FONCTIONNALISÉS**

Soutenue le 19 /11 / 2014

Devant la Commission d'Examen

Mr. GHOMARI Abdelhamid	Professeur	U. Mostaganem	Président
Mr. BELOUATEK Aissa	Professeur	U .Mostaganem	Examineur
Mr. BENABDALLAH Tayeb	Professeur	USTO-Oran	Examineur
Mr. ILIKTI Hocine	Professeur	USTO-Oran	Examineur
Mr. IDDOU Abdelkader	Maitre de Conference	U.Mostaganem	Examineur
Mr. ELANDALOUSSI El Hadj	Professeur	U. Mostaganem	Rapporteur

Résumé

Ce travail est consacré à la synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux adsorbants peu onéreux et entièrement régénérables dérivés d'une cellulose bon marché et de déchets lignocellulosiques (noyau d'olive et sciure de bois) et à leur application pour l'élimination de colorants basiques à partir de solutions aqueuses.

Les matériaux de la première série sont élaborés par le greffage covalent de motifs carboxylate des acides succinique et maléique au polyol de la matrice cellulosique et lignocellulosique. La caractérisation des propriétés de sorption montre que l'association de ces espaceurs porteurs de sites de sorption chargés négativement et des biopolymères dans une structure hybride permet d'aboutir à des supports possédant un fort potentiel adsorbant pour les colorants cationiques. D'autre part, Les études d'adsorption sont caractérisées par une cinétique très rapide de telle sorte que le l'équilibre est atteint dès que l'adsorbant mouille les solutions de colorants et l'élimination de ces polluants est quasi indépendante du pH. Ces adsorbants peuvent être pleinement régénérés au contact d'une solution aqueuse de NaCl et la réutilisation subséquente pour la troisième fois des matériaux régénérés ne conduit qu'à une perte mineure dans leurs capacités d'élimination.

Au cours de la seconde partie, nous avons développé la synthèse d'un adsorbant issu d'un déchet de l'industrie du bois par un traitement alcalin de ce dernier de façon à générer des fonctions alcoolate sur la matrice lignocellulosique. L'analyse des propriétés de sorption a montré que le matériau traité exhibe des capacités d'adsorption deux à trois fois supérieures pour les colorants cationiques que son précurseur. D'autre part, la nature exothermique de l'adsorption est démontrée par la diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température. Enfin, La spontanéité de l'adsorption est mise en évidence par les valeurs négatives de l'énergie libre.

Mots clés

Fonctionnalisation chimique, matrices lignocellulosiques, colorants, Adsorption, Régénération,

Summary

This work is devoted to the synthesis and characterization of new series of low-cost adsorbent materials thoroughly regenerable derived from a low value cellulose and lignocellulosic wastes (olive stone and timber sawdust) and their application for the removal of basic dyes from aqueous solutions.

Materials of the first series are prepared by covalent grafting of succinate and maleate moieties at the polyol structure of cellulose and lignocellulosic matrices. Analysis of the sorption characteristics show that the association of these spacers bearing negatively charged sorption sites with the biopolymers in hybrid structures leads to materials with enhanced sorption capacities of cationic dyes. On the other hand, sorption studies revealed that the removal of dyes is so fast that equilibrium is reached as soon as the sorbent is wet and the pH change has nearly no effect on the process. Regenerability of the adsorbent materials is quite effective with brine solution and subsequent reuse of the matrices for three repeated cycles led to just a slight attenuation in their performances.

The second part aimed at developing the synthesis of a new low-cost adsorbent derived from low value by-product of timber industry by alkaline treatment of the sawdust with aqueous sodium hydroxide. The presence of new functional groups on the surface of the treated material resulted in a dramatic increase of surface polarity and the density of sorption sites, thereby improving by two- to threefold higher adsorption capacities of the cationic dyes than those of the untreated analog. On the other hand, the exothermic nature of adsorption is demonstrated by a decrease of adsorption capacity with increasing temperature, and the negative value of free energy change indicated the spontaneity of adsorption.

Keywords

Chemical functionalization, lignocellulosic matrices, Dyes, Adsorption, regeneration.

المخلص

يتضمن هذا العمل تحضير مواد جديدة ممتصة ذات تكلفة رخيصة ودراسة خصائصها وامكانية اعادة استعمالها وهي السليلوز و بقايا ليغنوسليلولوز (نواة الزيتون ونشارة الخشب) واستعمالها لازالة الاصباغ الأساسية من المحاليل المائية. في المرحلة الاولى يتم صناعة المواد عن طريق تفاعلها المشترك لمجموعة الكربوكسييلات لحمض السكسينيك و المالنريك الى بوليول في السليلوز و الليغنوسليلوز وخصائص الامتصاص تبين ان مجموعة الثقوب (الفراغات) تحمل مواقع الامتصاص ذات الشحنة السالبة والبيوبوليمار في بنية هجينة من أجل الحصول على مادة ذات امتصاص فعال للصبغيات الموجبة.

من جهة اخرى دراسة الامتصاص تتميز بحركة سريعة للغاية بحيث يتم الوصول الى التوازن عند امتلاء الممتص بالمحاليل الملونة وازالة هذه الملونات لا يتأثر بدرجة الحموضة (PH).

هذه الممتصات يمكن اعادة تجديدها وذلك بواسطة محلول NaCl واستعمالها حتى ثلاث مرات مع فقدان مهم من قدراتها على الازالة.

في المرحلة الثانية نقوم بتطوير في صناعة ممتص ناتج عن بقايا في صناعة الخشب بواسطة معالجة قاعدية لهذه الاخيرة عن طريق الوظيفة الكحولية على مصفوفة الليغنوسليلوز.

خصائص هذا الامتصاص تبين ان المادة المعالجة اظهرت قدر امتصاص اثنان الى ثلاث مرات اكبر للصبغات الموجبة الذي يتقدم غيره (السابق).

من جهة أخرى الطبيعة الناشئة لحرارة الامتصاص تؤدي الى نقصان في قدرة الامتصاص مع ارتفاع درجة الحرارة وفي الاخير عفوية الامتصاص تظهر بقيمة سالبة للطاقة الحرة.

مفتاح الكلمة

التحضير الكيميائي. مصفوفة الليغنوسليلوز. صبغيات. امتصاص. إعادة الاستعمال.

AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Valorisation des Matériaux que dirige Monsieur **ELANDALOUSSI El Hadj** Professeur de l'Université de Mostaganem.

Je voudrais adresser mes plus sincères remerciements à Monsieur **ELANDALOUSSI El Hadj** 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 **GHOMARI Abdelhamid** 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 à l'Université de Mostaganem ainsi qu'à Monsieur **BENADALLAH Tayeb**, Professeur de l'Université de USTO-Oran, à Monsieur **ILIKLTI Hocine** Professeur de l'Université de USTO-Oran et Monsieur **BELOUATEK Aissa** Professeur de l'Université de relizane 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

A Mon marie

A la lumière de ma vie, mon adorable fils AHMED NADJI

Ma chère amie KARIMA et sa petite fille AMIRA

Toute la famille

Toutes mes amies

A tous ceux qui me sont chers

Avant Propos	
Listes des Figures	
Listes des Tableaux	
Chapitre 1: Introduction générale.....	1
Chapitre 2: Généralités et aperçu bibliographique sur la cellulose.....	6
2.1. Généralités et aperçu bibliographique sur la cellulose.....	6
2.1.1. La cellulose.....	6
2.1.1.1. Structure chimique.....	6
2.1.1.2. Morphologie de la cellulose native.....	7
2.1.2. Modification chimique de la cellulose.....	10
2.1.2.1. Généralités.....	10
2.1.2.2. Réactivité de la cellulose.....	10
2.1.2.2.1. Accessibilité.....	10
2.1.2.2.2. Réaction en phase homogène et hétérogène sur la cellulose.....	11
2.1.2.3. Modifications les plus courantes.....	13
2.1.2.3.1. Estérification de la cellulose.....	14
2.1.2.3.1.1. Généralités sur les esters organiques de cellulose.....	15
2.1.2.3.1.2. Les esters de cellulose à plus longues chaînes - Voies de synthèses.....	15
2.1.2.3.1.2.1. Estérification homogène de la cellulose.....	16
2.1.2.3.1.2.2. Nouvelles méthodes d'estérification en phase hétérogène.....	18
Chapitre 3. Matériels et méthodes.....	21
3.1. Produits de départ.....	21
3.1.1. La Cellulose(C).....	21
3.1.2. Le noyau d'olive (NO).....	21

3.1.3. Sciure de bois (SB-OH).....	21
3.2. Les colorants.....	21
3.2.1. Vert de méthyle.....	21
3.2.1.1. Nature du colorant.....	21
3.2.1.2. Utilisation.....	22
3.2.2. Bleu de méthylène.....	22
3.2.2.1. Propriétés physico-chimique.....	22
3.2.2.2. Utilisation.....	23
3.2.2.3. Toxicité.....	23
3.2.3. Rhodamine B.....	23
3.3. Méthodes de caractérisation.....	24
3.3.1. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	24
3.3.2. Spectroscopie RMN ¹³ C.....	24
3.3.4. Détermination du pH de charge zéro pH _{zpc} :.....	24
3.3.5. Degré de substitution de la cellulose.....	25
3.3.6. Spectroscopie UV-visible.....	25
3.4. Adsorption.....	26
3.4.1. Principe d'adsorption.....	26
3.4.2. Les différents types d'adsorption.....	27
3.4.2.1. Adsorption physique.....	27
3.4.2.2. Adsorption chimique.....	27
3.4.3. Modèles d'adsorption.....	28
3.4.3.1. Modèle de Langmuir.....	28

3.4.3.2. Modèle de Freundlich.....	29
3.4.4. Coefficient de distribution.....	30
3.4.5. Etude des paramètres thermodynamiques.....	30
3.4.6. Modèles cinétiques.....	31
3.4.6.1. Modèles cinétiques du pseudo-premier ordre.....	31
3.4.6.2. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre.....	32
3.4.7. Effet du pH	32
3.4.8. L'étude cinétique.....	33
3.4.9. Les isothermes d'adsorption	33
3.4.10. L'étude de l'effet de la température.....	33
3.4.11. Régénération et réutilisation des matériaux.....	34
<i>Chapitre 4 : Elimination de colorants basique par un dérivé cellulosique succinylé.....</i>	35
4.1. Synthèse du matériau NaSC.....	35
4.2. Caractérisation des matériaux.....	36
4.2.1. Caractérisation par FTIR.....	36
4.2.2. Caractérisation par RMN du solide.....	37
4.2.3. Degré de substitution.....	38
4.3. Application de la cellulose sodée a l'élimination des colorants basique.....	38
4.3.1. L'effet du pH.....	38
4.3.2. L'étude cinétique.....	39
4.3.2.1. Modèles cinétiques du pseudo-premier ordre.....	40
4.3.2.2. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre.....	41
4.3.3. Les isothermes d'adsorption.....	42

4.3.4. L'étude de l'effet de la température.....	45
4.3.5. Régénération et réutilisation des matériaux.....	47
Conclusion.....	62
Chapitre 5 : Dérivés succinique et maléique d'un déchet lignocellulosique.....	50
5.1. Synthèse des matériaux.....	50
5.1.1. Succinylation et maléation du noyau d'olive (NO-SNa et NO-MNa).....	50
5.2. Caractérisation des matériaux.....	51
5.2.1. Par spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier.....	51
5.2.2. Par RMN solide du ¹³ C.....	52
5.3. L'élimination de bleu de méthylène par les noyaux d'olive modifiée.....	54
5.3.1. L'effet du pH.....	54
5.3.2. L'étude cinétique.....	55
5.3.3. Les isothermes d'adsorption.....	57
5.3.4. L'étude de l'effet de la température.....	59
5.3.5. Régénération et réutilisation des matériaux.....	61
5.4. L'élimination de verts de méthyle par les noyaux d'olive modifiée.....	62
5.4.1. L'effet du pH.....	62
5.4.2. L'étude cinétique.....	62
5.4.3. Les isothermes d'adsorption.....	65
5.4.4. L'étude de l'effet de la température.....	67
5.4.5. Régénération et réutilisation des matériaux.....	69
5.5. L'élimination de rhodamine B par les noyaux d'olive modifiée.....	70
5.5.1. L'effet du pH.....	70
5.5.2. L'étude cinétique.....	71

5.5.3. Les isothermes d'adsorption.....	74
5.5.4. L'étude de l'effet de la température.....	77
5.5.5. Régénération et réutilisation des matériaux.....	79
Conclusion.....	81
<i>Chapitre 6 : Traitement Alcalin d'un Sous-Produit de l'Industrie du bois</i>	81
6.1. Synthèse de la sciure de bois modifiée (SB-ONa).....	81
6.2. Caractérisation des matériaux.....	82
6.2.1. Caractérisation par FTIR.....	82
6.2.2. Caractérisation par RMN du solide.....	82
6.3. Application de la sciure de bois à l'élimination des colorants basique.....	83
6.3.1. L'étude cinétique	83
6.3.2. L'effet du pH.....	86
6.3.3. L'isotherme d'adsorption.....	88
6.3.4. L'effet de la température.....	91
6.3.5. Régénération et réutilisation des matériaux.....	94
Conclusion générale.....	96
Refférence bibliographoque.....	98

LISTES DES FIGURES

Figure 2.1.1 : Structure chimique de la cellulose et nomenclature utilisée.....	7
Figure 2.1.2: Motif de répétition : le glucose (les atomes de carbone du cycle pyranose sont numérotés de 1 à 6).....	7
Figure 2.1.3 : Représentation schématique des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires.....	8
Figure 2.1.4 : Représentation schématique de la hiérarchie de structure dans une fibre cellulosique.....	8
Figure 2.1.5 : Modèles d'arrangement des chaînes de cellulose dans la microfibrille.....	9
Figure 2.1.6 : Principe de solvation de la cellulose dans le système LiCl/DMAc.....	12
Figure 2.1.7 : Modifications chimiques les plus rencontrées en relation avec la structure du polymère.....	14
Figure 2.1.8: Synthèse en phase homogène d'esters de cellulose à longues chaînes	16
Figure 4.1: Synthèse du matériau adsorbant NaSC.....	36
Figure 4.2.1. Spectres IR de la cellulose de départ (en pointillés) et de la cellulose NaSC (trait plein).....	36
Figure 4.2.2. Spectres de RMN du solide de cellulose de départ (C) et du dérivé succinylé (NaSC).....	37
Figure 4.3.1. Effet du pH initial sur l'élimination de VM et BM par NaSC.....	38
Figure 4.3.2. Cinétique d'élimination de VM et BM par NaSC.....	41
Figure 4.3.3. Cinétique du pseudo premier ordre d'élimination de VM et BM par NaSC.....	41
Figure 4.3.4. Cinétique du pseudo second ordre d'élimination de VM et BM Par NaSC.....	41
Figure 4.3.5. L'isotherme d'adsorption de VM et BM par NaSC.....	43
Figure 4.3.6. Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de VM et BM par NaSC	43
Figure 4.3.7. Effet de la température sur la sorption de BM par NaSC.....	46
Figure 4.3.8. Effet de la température sur la sorption de VM et BM par NaSC.....	46

Figure 4.3.9. Comparaison du pourcentage d'élimination de BM et VM par NaSC après première utilisation et 3 cycles de régénération	47
Figure 5.1. Synthèse de noyaux d'olive succinique sodée.....	50
Figure.5.2.1. Spectres de FT-IR de noyau d'olive à l'état brute (NO) et le noyau d'olive succinique (NO-SN) et maléique (NO-MNa).....	51
Figure 5.2.2.Spectre RMN solide du ^{13}C de NO (a) et NO-SNa (b).....	52
Figure 5.2.3: Spectre RMN solide du ^{13}C de NO-M (1) et NO (2).....	53
Figure 5.3.1.Effet du pH initial sur l'élimination de BM par NO-SNa et NO-MNa.....	54
Figure 5.3.2.Effet du temps de contact sur le taux d'élimination de BM par NO-SNa et NO-MNa.....	55
Figure 5.3.3. Cinétique du pseudo premier ordre d'élimination de BM par NO-SNa et NO-MNa.....	56
Figure 5.3.4. Cinétique du pseudo second ordre d'élimination de BM par NO-SNa et NO-MNa.....	56
Figure 5.3.5 .L'isotherme d'adsorption de BM par NO-S.Na et NO-M.Na.....	57
Figure 5.3.6.Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de BM par NO-SNa et NO-MNa.....	58
Figure 5.3.7. Effet de la température sur la sorption de BM par NO-SNa.....	60
Figure 5.3.8. Effet de la température sur la sorption de BM par NO-MNa.....	60
Figure 5.3.9.Comparaison du pourcentage d'élimination de BM par NO-SNa et NO-MNa après première utilisation et 3 cycles de régénération.....	61
Figure 5.4.1.Effet du pH initial sur l'élimination de VM par NO-SNa et NO-MNa.....	62
Figure 5.4.2.Effet du temps de contact sur le taux d'élimination de VM par NO-SNa et NO-MNa.....	63
Figure 5.4.3. Cinétique du pseudo premier ordre d'élimination de VM par NO-SNa et NO-MNa.....	64
Figure 5.4.4. Cinétique du pseudo second ordre d'élimination de VM par NO-SNa et NO-MNa.....	65
Figure 5.4.5: L'isotherme d'adsorption de VM par NO-SNa et NO-MNa.....	66

Figure 5.4.6: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de VM par NO-SNa et NO-MNa....	66
Figure 5.4.7 : Effet de la température sur la sorption de VM par NO-SNa.....	68
Figure.5.4.8 : Effet de la température sur la sorption de VM par NO-MNa	69
Figure 5.4.9: Comparaison du pourcentage d'élimination de VM par NO-SNa et NO-MNa après.. première utilisation et 3 cycles de régénération	70
Figure 5.5.1: Effet du pH initial sur l'élimination de RH par NO-SNa et NO-MNa.....	71
Figure 5.5.2: Effet du temps de contact sur le taux d'élimination de RH par NO-SNa et NO-MNa.....	72
Figure 5.5.3: Cinétique du pseudo premier ordre d'elimination de RH par NO-SNa et NO-MNa.....	73
Figure 5.5.4: Cinétique du pseudo second ordre d'elimination de RH par NO-SNa et NO-MNa.....	73
Figure 5.5.5 :l'isotherme d'adsorption de RH par NO-SNa et NO-MNa.....	75
Figure 5.5.6: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de RH par NO-SNa et NO-MNa.....	75
Figure 5.5.7 : Effet de la température sur la sorption de RH par NO-SNa.....	77
Figure 5.5.8: Effet de la température sur la sorption de RH par NO-MNa.....	78
Figure 5.5.9: Comparaison du pourcentage d'élimination de RH par NO-SNa et NO-MNa après première utilisation et 3 cycles de régénération.....	79
Figure 6.2.1: Spectre infrarouge de SB-OH et SB-ONa.....	82
Figure 6.2.2 : Spectres RMN ¹³ C du SB-OH et SB-ONa.....	83
Figure 6.3.1. Cinétique d'élimination de VM et BM par SB-OH et SB-ONa.....	84
Figure 6.3.2 :Cinétique du pseudo second ordre d'elimination de VM et BM par SB-OH.....	85
Figure 6.3.3. Effet du pH initial sur l'élimination de VM et BM par SB-OH et SB-ONa.....	86
Figure 6.3.4. L'isotherme d'adsorption de VM et BM par SB-OH et SB-ONa.....	88
Figure 6.3.5. Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de VM et BM par SB-OH et SB-ONa.....	89

Figure 6.3.6. Comparaison du pourcentage d'élimination de BM et VM par SB-OH.....94

LISTES DES TABLEAUX

Tableau 4.3.1. Comparaison des valeurs expérimentales et calculées des paramètres cinétiques du premier et second ordre d'élimination de VM et BM par NaSC.....	42
Tableau 4.3.2. Les paramètres d'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de VM et BM par NaSC.....	44
Tableau 4.3.3. Etudes comparatives de l'élimination de bleu de méthylène par différents adsorbants.....	44
Tableau 4.3.4. Adsorption de VM et BM par SB-ONa à différentes températures.....	45
Tableau 3.4.5. Valeurs des paramètres thermodynamiques de l'élimination du VM et de BM par NaSC.....	47
Tableau 5.3.1. Comparaison des valeurs expérimentales et calculées des paramètres cinétiques du premier et second ordre d'élimination de BM par NO-SNa et NO.....	57
Tableau 5.3.2. Les paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir MNa.....	59
Tableau 5.3.3. Adsorption de bleu de méthylène par NO-SNa et NO-MNa à différentes températures.....	59
Tableau 5.3.4. Valeurs des paramètres thermodynamiques de l'élimination de Bleu de méthylène par NO-SNa et NO-MNa.....	61
Tableau 5.4.1: Comparaison des valeurs expérimentales et calculées des paramètres cinétiques du premier et second ordre d'élimination de VM par NO-SNa et NO-MNa.....	65
Tableau 5.4.2: Les paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.....	67
Tableau 5.4.3 : Adsorption de vert de méthyle par NO-SNa et NO-MNa à différentes températures.....	67
Tableau 5.4.4 : Valeurs des paramètres thermodynamiques de l'élimination du VM par NO-SNa et NO MNa.....	69
Tableau 5.5.1: Comparaison des valeurs expérimentales et calculées des paramètres cinétiques du premier et second ordre d'élimination de RH par NO-SNa et NO-MNa.....	74
Tableau 5.5.2: Les paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.....	76

Tableau 5.5.3 : Etudes comparatives de l'élimination de la Rhodamine B par différents adsorbant.....	76
Tableau 5.5.4: Adsorption de Rhodamine B par NO-SNa et NO-MNa a différentes températures.....	77
Tableau 5.5.5 : Valeurs des paramètres thermodynamiques de l'élimination du RH par NO-SNa et NO-MNa.....	78
Tableau 6.3.1: Isotherme de Langmuir et les constants d'adsorption de VM et BM sur SB-ONa et SB-OH.....	89
Tableau 6.3.2: Les valeurs des paramètres thermodynamiques de l'élimination du VM et de BM par SB-OH et SB-ONa.....	93

Introduction générale

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société et est motivée à la fois par des études sur la réduction des facteurs créateurs de pollution et le développement croissant de recherches pour l'amélioration des méthodes de dépollution.

Les activités industrielles sans cesse croissantes génèrent d'énormes quantités d'effluents liquides qui sont le plus souvent contaminés par des substances chimiques toxiques. La pollution des eaux est une préoccupation majeure à la fois pour la santé publique et la qualité de l'environnement. Parmi ces substances, les métaux lourds et les colorants chimiques sont les plus dangereux pour l'environnement.

Selon un rapport des Nations Unies, le besoin en eau a considérablement augmenté avec une demande accrue en eau des secteurs de l'agriculture, de l'industrie et domestique qui consomment des quantités respectivement de 70, 22 et 8% d'eau fraîche disponible. Cette consommation génère nécessairement de grandes quantités de rejets contenant un certain nombre de polluants [1-3]. Parmi ces polluants, les colorants occupent une place importante et leur présence même à de faibles concentrations dans les effluents est fortement indésirable et peut causer de sérieux problèmes de pollution des eaux. Les industries du textile quant à elles utilisent de grandes quantités de colorants qui se retrouvent dans leurs effluents. Aux concentrations habituelles rejetées, les colorants sont peu toxiques mais la couleur résiduelle dans les eaux de rejets peut cependant interférer avec la pénétration de la lumière et par conséquent affecte potentiellement la vie aquatique dans l'écosystème. Les colorants sont difficilement biodégradables et la coloration reste visible pour de très faibles concentrations, parfois inférieures à 1 mg L^{-1} [4-5]. La coloration peut donc persister dans l'effluent après un traitement biologique, et l'on constate qu'un procédé à lui seul ne peut entièrement éliminer les colorants et très souvent on fait recours à une combinaison de procédés pour assurer un meilleur traitement des eaux.

Ainsi, l'analyse de la littérature des douze dernières années sur les méthodes de traitement des eaux révèle que de nombreuses techniques ont été développées pour l'élimination de colorants organiques à partir d'effluents industriels. Outre le traitement biologique [6-8], d'autres techniques ont été mises en œuvre dans la dépollution des eaux.

Telle que les procédés membranaires [9-12], les procédés d'oxydation avancés [13-16] et les techniques chimiques et électrochimiques [17-19]. Récemment, Gupta [20] et Crini [21] ont rendu compte des nombreuses études faisant état de la faisabilité de ces techniques dans le traitement des eaux. Parmi ces méthodes, l'adsorption occupe une place privilégiée en ce qui concerne le nombre de publications et de ce point de vue, elle demeure l'un des procédés ayant prouvé son bienfondé et se manifeste comme la technique la plus fréquemment appliquée dans la dépollution des eaux, en particulier dans l'élimination de polluants organiques [22-24]. L'adsorption est depuis longtemps reconnue comme étant une technique efficace et économique pour des applications de décontamination des eaux. D'une manière générale, les matériaux adsorbants utilisés dans l'élimination de colorants organiques sont principalement de nature minérale, organique ou biologique tels que l'alumine [25-26], silice [27], zéolite [28], charbon actif [29-32], sous-produits industriels [33-34], déchets agricoles [35-36], biomasse [37-38], matériaux polymériques [39], etc.

Le charbon actif est incontestablement l'adsorbant le plus largement utilisé dans les procédés de traitement des eaux [40] grâce à son excellente capacité d'adsorber divers polluants. Ce fort pouvoir adsorbant est essentiellement lié à sa structure poreuse qui lui confère une grande surface spécifique. Cette caractéristique est aussi attribuée à sa nature chimique qui moyennant quelques traitements chimiques, ce matériau peut être aisément modifié dans le but de peaufiner ses propriétés de sorption. Bien que le charbon actif présente de nombreux avantages, il est cependant non sélectif, son coût est relativement élevé et par conséquent, plus le matériau est de meilleure qualité plus il revient à un prix fort. De plus, le coût de la régénération du matériau saturé en polluants que ce soit par des procédés thermiques ou chimiques demeure assez élevé et plus souvent le processus s'accompagne de faibles taux de régénération, ce qui représente un inconvénient majeur et limite fortement son utilisation pratique [41-44].

Ce constat a conduit durant la dernière décennie, différents auteurs à la recherche d'autres alternatives visant la conception de matériaux adsorbants moins onéreux pouvant substituer le charbon actif dans le contrôle de la pollution à travers le procédé d'adsorption. De nombreux travaux ont ainsi été portés sur le développement et l'application d'adsorbants moins onéreux (*low-cost adsorbents*, LCAs) et dès lors un protocole pour le design de ces matériaux fut adopté par les différents chercheurs ayant conduit ces recherches. En effet, Bailey *et al.* [45], ont suggéré que les matériaux naturels ou les déchets ou sous-produit.

industriels ou encore des matériaux de synthèse nécessitant un moindre coût à leur mise en œuvre en tant qu'adsorbants que ce soit dans leur état brut ou suite à une légère modification chimique peuvent être classés comme adsorbants moins onéreux (LCAs).

Les nouvelles possibilités d'application offertes par ce concept ainsi que les propriétés intrinsèques de ces matériaux ont suscité depuis un intérêt croissant qui s'est concrétisé par un nombre considérable de publications. Parmi ces matériaux, les matériaux lignocellulosiques (cellulose et déchets agricoles) ont rapidement acquis une position privilégiée liée à la fois à leur abondance ainsi qu'à leur caractère renouvelable. Ainsi, des avancées réelles ont été atteintes avec des adsorbants lignocellulosiques que ce soit sous leur forme brute ou modifiés chimiquement lors de l'élimination de colorants à partir de solutions aqueuses [46-50].

D'un point de vue structural, il est bien établi que les déchets agricoles renferment des proportions relativement importantes de lignine dans leurs compositions chimiques. Le fait que la lignine soit un polymère polyfonctionnel à structure tridimensionnelle rend le déchet lignocellulosique quelque peu moins enclin à une fonctionnalisation chimique par le biais de réactions propres et simples du fait de la présence d'une multitude de groupements fonctionnels incorporés dans la matrice lignocellulosique. En revanche, la structure parfaitement définie de la cellulose (polymère monofonctionnel linéaire portant un nombre considérable de groupements hydroxyle réactifs) en fait un support particulièrement intéressant pour un meilleur contrôle des réactions de fonctionnalisation chimique.

Différents auteurs se sont ainsi intéressés à la synthèse et à la caractérisation de dérivés cellulosiques et des groupements fonctionnels aussi divers que des calix[4]arene [51], xanthogénate [52], polyglycidyl [53], polyéthylèneimine [54], succinate [55–58] et même des polymères fonctionnels [59] ont été incorporés avec succès dans la matrice cellulosique par le moyen de fonctionnalisations appropriées.

Hormis le dérivé succinylé, la quasi-totalité des matériaux cellulosiques synthétisés ont été atteints par des voies d'accès coûteuses en termes de temps et procédures. Bien que Gurgel *et al.* [55] aient récemment décrit une voie rapide et simple pour la préparation d'un dérivé succinylé de la cellulose, il est à noter cependant que le précurseur de départ utilisé lors de l'estérification est de qualité chromatographique, matériau relativement cher. Le prix du matériau de départ est bien entendu crucial et doit être pris en considération lors de l'élaboration de LCAs. De même, la capacité d'adsorption est un facteur particulièrement

important dans l'évaluation et la comparaison d'adsorbants moins onéreux. La capacité de régénération de ces matériaux pose cependant un sérieux problème qui limite considérablement leur application pratique. Par conséquent, quand un adsorbant est régénéré d'une manière effective sans perte majeure dans sa capacité d'adsorption lors des cycles répétés de réutilisation, le matériau peut alors offrir une solution efficace en termes de coût dans le processus d'élimination de polluants, voire même une meilleure approche à la récupération de polluants.

C'est à la mise en œuvre de cette approche et à la poursuite des objectifs précités propres à la problématique des matériaux adsorbants moins onéreux que nous nous sommes attachés au cours de ce travail. Après un bref aperçu sur la cellulose et le mode synthèse des dérivés cellulosiques destiné à situer nos travaux dans le contexte actuel de la chimie des systèmes lignocellulosiques, nous exposerons ensuite dans une deuxième partie les matériels et méthodes. Dans ce chapitre seront détaillés tous les produits utilisés, les caractéristiques des appareillages, les méthodes de caractérisation des polymères ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés dans cette étude.

Au cours des chapitres suivants nous exposerons la synthèse, la caractérisation et l'application de trois nouvelles classes d'adsorbants lignocellulosiques pour l'élimination de colorants basiques en solutions aqueuses. Les composés de la première série ont été élaborés par greffage d'un motif succinyle sur la matrice cellullosique. Cette étude a donc fait l'objet du chapitre 4 qui est consacré à la modification chimique d'une cellulose industrielle de faible coût, par l'incorporation de groupements succinyle par le biais d'une réaction d'estérification de la cellulose avec l'anhydride succinique en milieu hétérogène sous des conditions basiques. Le matériau ainsi synthétisé a été par la suite mis en œuvre dans l'élimination de colorants basiques, en l'occurrence le bleu de méthylène (BM) et le vert de méthyle (VM). Le travail a consisté également à examiner l'influence des différents paramètres régissant la sorption tel que la cinétique, l'effet du pH, les isothermes et l'effet de la température afin de déterminer les conditions optimales de sorption des colorants cationiques sur ce matériau. Enfin la régénération du matériau a été minutieusement examinée en soumettant le matériau à plusieurs cycles d'adsorption-désorption et de réadsorption. A l'issue de ce travail, nous avons prouvé que le greffage de groupements succinyle sur la matrice cellullosique permet d'aboutir à un matériau adsorbant prometteur et hautement performant dans l'élimination de polluants organiques.

Au cours de la seconde partie de notre travail, les enseignements tirés de cette première étape et qui concernent en particulier la facilité d'accès à des dérivés cellulosiques fonctionnalisés avec un excellent degré de substitution, ont été mis à profit pour élargir ce mode de synthèse à un déchet lignocellulosique, à savoir le noyau d'olive. Cette étude (chapitre 5) a consisté en la modification d'un déchet agroalimentaire (noyau d'olive) par sa fonctionnalisation avec de l'anhydride succinique et maléique. Les deux supports adsorbants ainsi obtenus ont été caractérisés et mis en œuvre dans l'étude de l'élimination de trois colorants basiques, le bleu de méthylène (BM), le vert de méthyle (VM) et la rhodamine B (RH) à partir de solutions aqueuses.

La troisième partie de notre travail a été consacrée à la valorisation d'un déchet industriel de l'industrie du bois. A la lumière des résultats obtenus au cours deux premières étapes, nous avons assumé qu'un simple traitement alcalin de la sciure de bois pourrait conduire à un matériau modifié qui serait à même d'assurer un accroissement spectaculaire de la capacité d'adsorption pour les colorants basiques. En fait, le traitement de la sciure de bois par une solution aqueuse de soude permettra d'une part d'éliminer les hémicelluloses et de solubiliser une quantité non négligeable de lignine et d'autre part garantir la conversion de la structure polyol en alcoolate. Le matériau ainsi conçu portera sur sa surface un nombre considérable de sites de sorption chargés négativement favorisant ainsi l'adsorption de colorants cationiques par le biais d'attractions électrostatiques. Cette étude a fait l'objet du chapitre 6 et le matériau traité et son précurseur ont été appliqués à l'élimination du bleu de méthylène (BM) et le vert de méthyle (VM). Les propriétés d'adsorption de la sciure de bois dans son état brut ont été d'abord évaluées puis comparées avec celles du matériau assujetti au traitement alcalin.

2. Généralités et aperçu bibliographique sur la cellulose

2.1. Généralités et aperçu bibliographique sur la cellulose

2.1.1. La cellulose

Bien que la cellulose ait été utilisée pendant des siècles dans des applications très diversifiées, sa composition chimique, sa structure et sa morphologie sont restées très longtemps ignorées. La découverte de la cellulose en tant que substance chimique revient à Payen (1838) qui suggère que les cellules des plantes sont presque toutes composées d'une même substance fibreuse qui subsiste à des traitements à l'acide ou à l'ammoniaque. Le terme « cellulose » a été utilisé pour la première fois en 1839 dans un rapport de l'académie française sur les travaux de Payen.

La cellulose est le polymère le plus abondant sur terre. Elle représente environ 50% de la biomasse et les végétaux en produisent 50 à 100 milliards de tonnes par an. Elle est le principal constituant de la paroi cellulaire des plantes et du bois (jusqu'à 95% dans les fibres de coton et de 40 à 55% dans le bois).

2.1.1.1. Structure chimique

La formule brute exacte de la cellulose ($C_6H_{10}O_5$) a été déterminée par Willtatter et Zechmeister [60]. L'élucidation de sa structure polymère date de 1926 avec les travaux de Staudinger. Puis, des travaux sur la structure du glucose et du cellobiose [61-63] et des expériences de dégradation chimique partielle de la cellulose ou de ses dérivés [64-65] ont permis d'établir sans ambiguïté que la cellulose est un homopolymère constitué d'unités D-anhydroglucopyranose liées entre elles par des liaisons glycosidiques β -(1→4).

Des investigations plus récentes ont montré que les maillons de D-glucopyranose avaient une conformation chaise 4C_1 [66]. L'unité de répétition est le glucose (Figure 2-1-1). Les deux extrémités des chaînes de cellulose ne sont pas équivalentes chimiquement. Une extrémité est constituée d'un D-glucopyranose dont le carbone anomère est engagé dans une liaison glycosidique et qui possède une fonction alcool secondaire libre sur le C_4 . L'autre extrémité est une unité D-glucopyranose dont le carbone anomère est libre : on a donc à ce niveau une fonction hémiacétal cyclique qui est en équilibre avec une forme aldéhydrique

2. Généralités et aperçu bibliographique sur la cellulose

minoritaire. Cette extrémité est appelée réductrice car elle a la capacité de réduire des ions Cu^{2+} dans une solution de Fehlings en ions Cu^+ . Cela confère à la cellulose native une certaine polarité chimique.

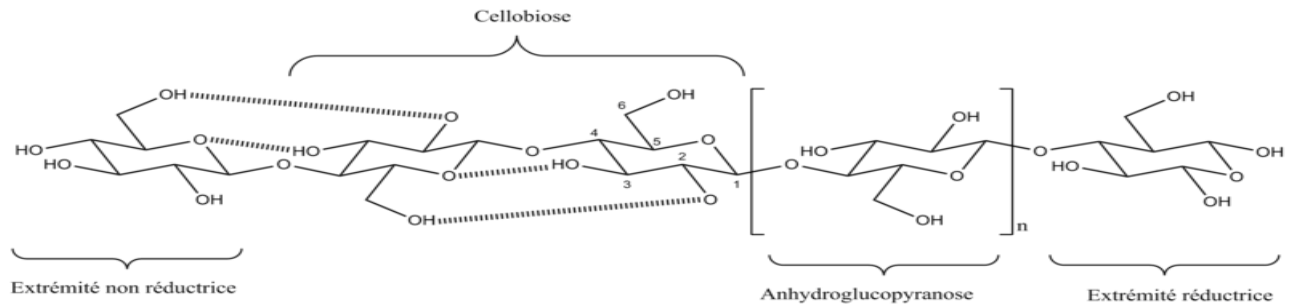


Figure 2.1.1 : Structure chimique de la cellulose et nomenclature utilisée

Chaque unité anhydroglucose porte trois groupements hydroxyles libres : deux fonctions alcool secondaire sur les carbones 2 et 3 et un alcool primaire sur le carbone 6 (Figure 2.2). Les substituants sur le cycle ainsi que les liaisons glycosidiques sont dans les positions équatoriales et les atomes d'hydrogènes en positions axiales.

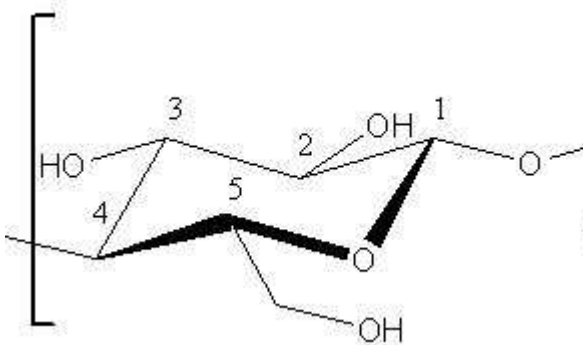


Figure 2.1.2: Motif de répétition : le glucose (les atomes de carbone du cycle pyranose sont numérotés de 1 à 6)

2.1.1.2. Morphologie de la cellulose native

* Structure des microfibrilles de cellulose.

Comme nous l'avons vu précédemment, la présence de nombreux groupes hydroxyles le long de la chaîne est à l'origine d'un réseau de liaisons hydrogène intra et

intermoléculaires. De plus, un réseau de liaisons van der Waals est établi entre les feuillets de chaînes [67]. Ces deux réseaux de liaisons permettent l'établissement d'édifices cristallins ordonnés. Les liaisons hydrogène intramoléculaires se font principalement entre l'hydrogène porté par le groupement OH du carbone C₃ d'un cycle et l'oxygène du cycle adjacent (O-5) (voir figure 2.1.3). Il peut également y avoir une interaction entre l'hydrogène porté par le groupement OH primaire du carbone C₆ et l'oxygène de l'hydroxyle du carbone 2 du cycle adjacent. Les liaisons intermoléculaires se font entre l'hydrogène de l'hydroxyle primaire HO-6 et l'oxygène en position O-3 d'un cycle d'une unité voisine.

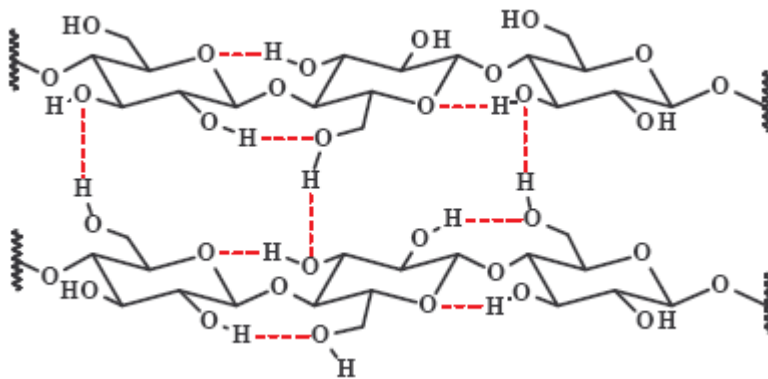


Figure 2.1.3 : Représentation schématique des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires

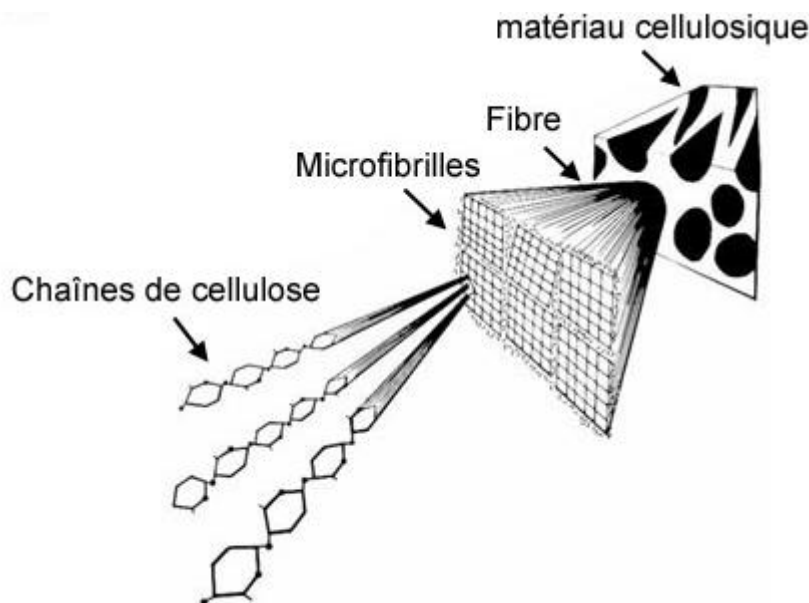


Figure 2.1.4 : Représentation schématique de la hiérarchie de structure dans une fibre cellulosique [68]

La deuxième moitié du XIX siècle a vu le développement d'une théorie sur la nature des structures biréfringentes dans les membranes des cellules végétales observées en lumière polarisée. On parle alors de micelles cristallines qui sont des particules submicroniques constitutives des éléments observés. Afin de tenir compte des zones amorphes de la cellulose, cette théorie des micelles a évolué vers celle des franges micellaires. Les micelles ne sont plus des briques cristallines bien définies mais des zones bien ordonnées distribuées dans les microfibrilles séparées par des régions plus désordonnées.

C'est au moyen de la microscopie électronique que fut établie la nature microfibrillaire de la cellulose [69-70]. Pour décrire l'arrangement des chaînes à l'intérieur des microfibrilles, plusieurs modèles ont été proposés comme le montre la figure 2.1.5. On peut les regrouper en deux catégories : les modèles à chaînes étirées [71,72] et les modèles à chaînes repliées [73-75]. Ces derniers ont été abandonnés au profit d'un cristal ayant des chaînes étirées suite à des mesures de DP réalisés sur des fibres de ramie tronçonnées au microtome [76] et à des expériences de diffraction des rayons X aux petits angles menées par Bonarden 1966. Cette adoption du modèle à chaînes étirées a été validée par une étude des propriétés mécaniques des fibrilles de cellulose et du DP en fonction de la longueur de l'échantillon [77] qui indique clairement que les chaînes de cellulose existent sous une forme étirée dans le cristal. Des travaux plus récents sur la polarité des chaînes au sein des microfibrilles de cellulose ont montré que les chaînes sont parallèles à l'axe de ces microfibrilles à l'aide d'expériences mettant en évidence le caractère unidirectionnel de la dégradation de microcristaux de cellulose de Valonia sous l'action d'exo-cellulases [78].

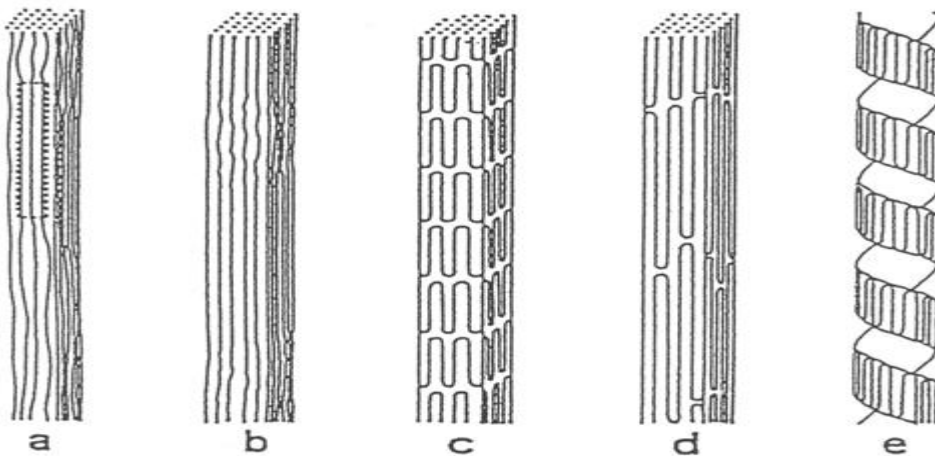


Figure 2.1.5 : Modèles d'arrangement des chaînes de cellulose dans la microfibrille [75] : a) Frey-Wyssling (1954) [71] ; b) Hess et al. (1957) [72]. Modèles à chaînes repliées : c) Dolmetsch (1962)[79] ; d) Marx-Figini et Schultz (1966) [73]; e) St John Manley (1964) [74].

2.1.2. Modification chimique de la cellulose

2.1.2.1. Généralités

La modification chimique de la cellulose n'est pas un problème nouveau. Elle a fait l'objet de nombreuses études qui se poursuivent encore aujourd'hui non seulement pour l'intérêt que présentent les matériaux d'origines végétales mais également pour élucider des mécanismes souvent complexes qui sont mis en jeu avec la cellulose. La structure supramoléculaire de la cellulose rend délicat le transfert des réactions de chimie organique classique sur la cellulose [80].

Parmi les applications visées lors de la modification chimique des renforts celluloses, on peut citer l'effort porté sur la compatibilisation de la cellulose (hydrophile) avec des matrices apolaires (hydrophobes). En effet, une diminution de la valeur de la composante polaire de l'énergie de surface du substrat cellulosique facilitera sa dispersion dans des substances ayant une énergie superficielle moins importante. Les réactifs utilisés pour modifier la surface des fibres celluloses, couramment appelés agents de greffage et/ou agents de couplage dans la littérature, sont très nombreux, allant des petites molécules permettant d'hydrophober la cellulose jusqu'aux macromolécules visant à établir une interface efficace entre les différents composants du composite. En ce qui concerne le choix des agents de greffage, différents paramètres doivent être pris en compte suivant l'application souhaitée : taille, fonctionnalité, structure de la chaîne dans le cas des macromolécules, degré de polymérisation. Pour augmenter l'adhérence entre phases d'un matériau composite par exemple, le cas idéal serait une macromolécule monofonctionnelle de masse molaire la plus importante possible et de structure identique à celle de la matrice avec une distribution de greffons par unité de surface assez élevée. Il faut un recouvrement assez grand et des molécules qui puissent s'interpénétrer avec la matrice [81-82].

2.1.2.2. Réactivité de la cellulose

2.1.2.2.1. Accessibilité

Le terme accessibilité représente la facilité de mettre en contact certains groupements, ici les hydroxyles de cellulose, avec un réactif ou un solvant.

L'accessibilité est fonction de divers paramètres comme la surface spécifique de l'échantillon ainsi que sa morphologie, les conditions dans lesquelles est pratiquée la réaction.

La diffusion des réactifs est ainsi contrôlée principalement par la viscosité du milieu (fonction de la température, de la masse molaire des réactifs et de leur concentration), la nature du milieu dispersif (liquides gonflants ou non du réseau cellulosique, solvants) et l'origine de la cellulose utilisée. En effet, plus la cristallinité de l'échantillon est importante, plus les hydroxyles ont de chances d'être impliqués dans des liaisons hydrogène ce qui entraîne une décroissance du nombre de sites accessibles [83].

L'étude de la surface de la cellulose peut s'effectuer en mesurant sa réactivité chimique. En faisant réagir sur la cellulose un réactif spécifique, Rowland [84-87] a montré que les groupes OH(2) présentaient une disponibilité quasi-totale. A l'opposé, les groupes OH(3) sont très peu réactifs et leur accessibilité s'approche de 0 dans le cas d'une cellulose très cristalline car ils sont impliqués dans des liaisons hydrogène. Les groupes OH(6) ont une réactivité intermédiaire. Le séchage peut entraîner une désorganisation de cette perfection cristalline par des phénomènes de torsion et rendre ainsi disponible les OH(3).

Cependant, ce phénomène n'affecte pas tous les substrats cellulosiques. La section de ces derniers est également à prendre en compte. Ainsi, les microfibrilles de coton présentant une petite section sont fortement torsadées pendant le séchage, alors que la Valonia qui présente une section de taille supérieure est préservée. L'accessibilité de OH(3) reste donc faible même après dessiccation pour ce substrat. Dans le cas d'une cellulose amorphe, les trois groupements présentent la même accessibilité. La réactivité de cette phase peut également être fortement altérée, quel que soit le procédé, par la dessiccation de la cellulose [88-89]. Le séchage conduit en effet au racornissement du substrat, probablement par formation irréversible de nouvelles liaisons hydrogène qui modifieraient défavorablement la morphologie du matériau cellulosique.

Par conséquent, la cellulose devra être mise en oeuvre en évitant la dessiccation, soit

en effectuant la réaction en milieu aqueux (ce qui exclut l'utilisation de réactifs trop hydrolysables comme les chlorures d'acides ou les isocyanates), soit en remplaçant le milieu aqueux initial par un milieu organique sans déshydrater la cellulose. Ceci n'est possible qu'au prix d'une longue et coûteuse série d'échanges de solvants.

2.1.2.2.2. Réaction en phase homogène et hétérogène sur la cellulose

Les procédés et méthodes de modifications des polymères nécessitent le plus souvent leur fusion ou leur dissolution. Dans le cas de la cellulose, le phénomène de fusion est difficilement observable car elle se décompose avant de fondre. Un de seuls moyens d'observer sa fusion est de la soumettre au faisceau d'un laser CO₂ [88].

Pour la modifier, il est donc souvent nécessaire de la dissoudre de manière à rompre les liaisons hydrogène intra et intermoléculaires si l'on souhaite augmenter la réactivité de la cellulose et permettre ainsi une modification de type homogène.

●Solvants de la cellulose

Une analyse des résultats de la littérature fait apparaître un nombre assez restreint de systèmes dissolvant la cellulose. Ils peuvent être classés en différentes catégories correspondant aux propriétés chimiques des groupements hydroxyles du polymère. Nous ne les détaillerons pas ici.

Le système de solvant le plus utilisé pour la dissolution de la cellulose à l'échelle du laboratoire est le chlorure de lithium/N,N-diméthylacétamide (LiCl/DMAc) car il présente l'avantage de ne pas dégrader la cellulose [90] et d'être compatibles avec de nombreuses réactions chimiques. De plus, il permet d'obtenir des solutions de cellulose relativement concentrées. Le mécanisme de la solvatation de la cellulose dans LiCl/DMAc est présenté sur la figure 2.1.6.

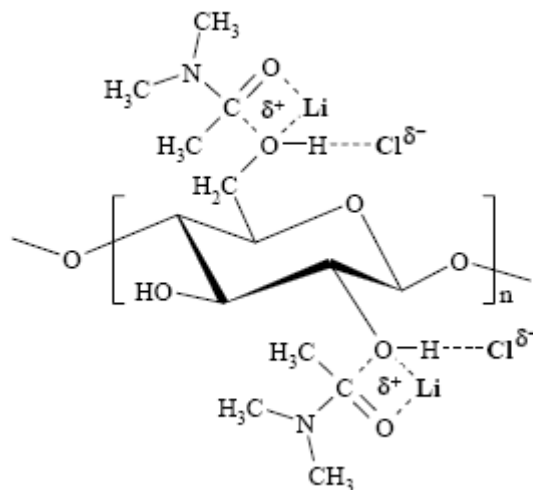


Figure 2.1.6 : Principe de solvatation de la cellulose dans le système LiCl/DMAc, [91].

D'autres solvants peuvent aussi être utilisés sans altération de la cellulose, comme les mélanges LiCl/DMI (1,3-diméthyl-2-imidazolidinone) [92] ou fluorure de tetrabutyl ammonium trihydrate/DMSO [93]. D'un point de vue industriel, ces systèmes de solvants sont impensables car ils posent des problèmes de toxicité et de recyclage.

Industriellement, les méthodes les plus rencontrées pour la dissolution de la cellulose sont :

l'oxyde d'amine, le procédé viscosé, la rayonne au cuivre, la soude à 9% pour des températures comprises entre -20 et 4°C.

●En phase hétérogène :

Il est important de distinguer les traitements hétérogènes dits « non-gonflant » pour lesquelles les chaînes suffisamment dérivées deviennent solubles dans le milieu réactionnel et quittent donc la surface du cristal ce qui se traduit par une diminution de la section de ce dernier des traitements hétérogènes dits « gonflant ». En effet, outre la solubilisation de la cellulose, des synthèses efficaces de dérivés cellulosiques peuvent être réalisées par activation préalable (ex. traitement à la soude) ou par des interactions avec le milieu de synthèse (gonflement). Les propriétés visées au départ et une bonne reproductibilité peuvent ainsi être obtenues non seulement à l'échelle du laboratoire mais également au niveau industriel.

2.2.3. Modifications les plus courantes

Selon les modifications apportées au polymère, les réactions peuvent être classées en deux catégories :

- modifications des groupements hydroxyles
- modifications du squelette en lui-même.

On peut envisager à priori tous les types de réactions chimiques auxquelles se prêtent les fonctions alcools comme par exemple l'oxydation. Cette réaction transforme les alcools primaires en aldéhydes, eux-mêmes très facilement oxydables en fonctions acides hydrophiles. Les alcools secondaires sont oxydés en cétones ou, en cas de coupure entre C2 et C3, en dialdéhydes, puis en diacides. Les réactions d'oxydation n'ont pas pour but de diminuer l'hydrophilie de la cellulose. Afin de satisfaire ce dernier point, les modifications les plus fréquemment rencontrées sont l'estérfication et l'éthérfication des groupements hydroxyles.

Outre les modifications des alcools, il est possible d'effectuer sur la cellulose toutes les modifications applicables aux liaisons cétales (C2-C3), aux liaisons glycosidiques (liaisons $\beta(1-4)$) et, à un moindre niveau, aux fonctions aldéhydes (extrémité réductrice du polymère).

Les différents types de modification de la cellulose sont répertoriés sur la figure 2-1-7 [94].

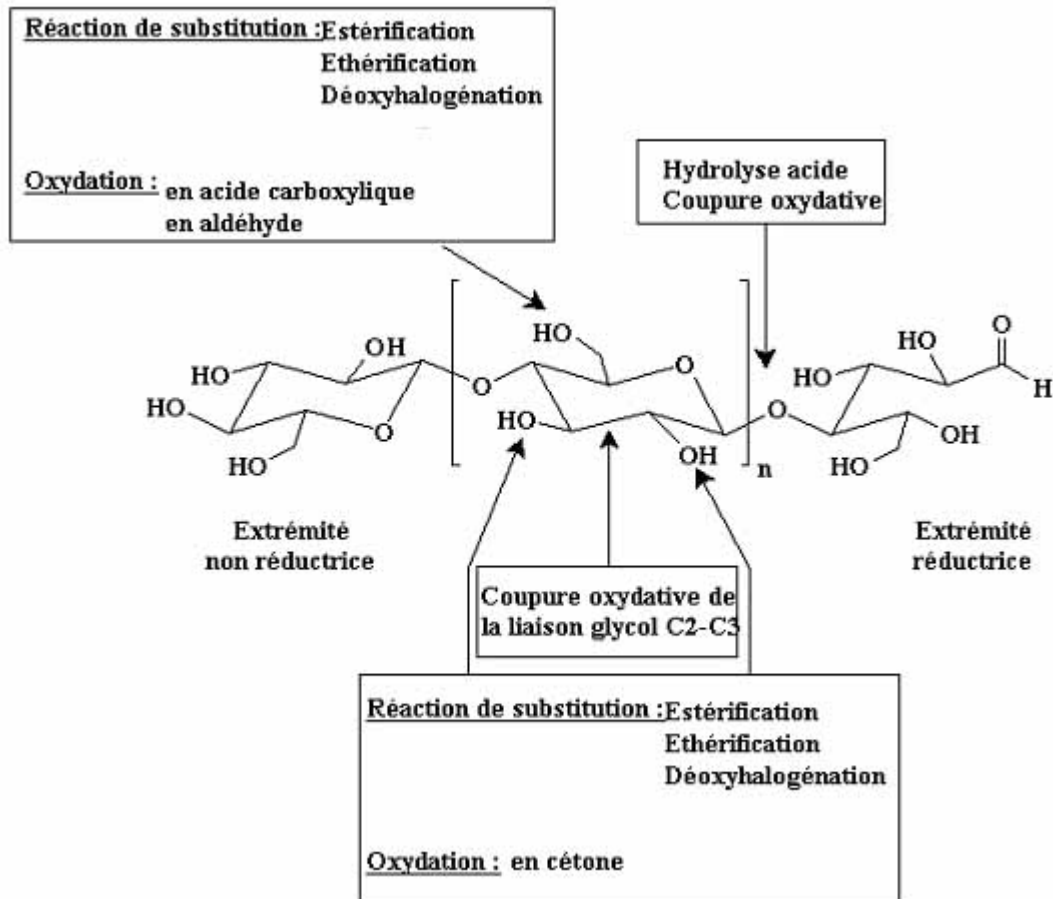


Figure 2.1.7 : Modifications chimiques les plus rencontrées en relation avec la structure du polymère [95]

2.1.2.3. Estérification de la cellulose

La modification chimique de la cellulose constitue une voie stratégique dans l'obtention de matériaux plastiques. Les polymères de synthèse en nitrocellulose sont apparus dès le milieu du XIX^{ème} siècle. Ces dérivés cellulosiques, en raison de leur grande instabilité thermique, ont rapidement été remplacés par des dérivés cellulosiques plus stables tels que les esters de cellulose dont le plus connu est l'acétate de cellulose. Ces esters ont été identifiés comme potentiellement biodégradables de par leur liaisons ester.

Depuis 25 ans, l'intérêt pour les esters de cellulose est réel ainsi qu'en atteste un très grand nombre de références bibliographiques et brevets, classifiables selon trois thèmes principaux:

-La synthèse, caractérisation et utilisation d'esters cellulosiques à longues chaînes.

-La combinaison d'esters de cellulose avec d'autres polymères dans la formulation de nouveaux matériaux plastiques,

- Les esters de celluloses comme plastiques biodégradables.

Les esters de cellulose peuvent être de différentes natures :

***Les esters inorganiques de cellulose :**

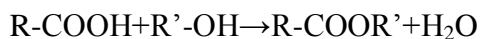
Ils représentent une grande famille de dérivés de la cellulose. Ces esters de cellulose peuvent être synthétisés, par exemple, par réactions de phosphorylation [96] ou de sulfatation. Les produits obtenus sont des agents potentiellement anticoagulant ou ayant de bonnes propriétés filmogènes (ex : tosylcellulose).

***Les esters organiques de cellulose** qui font l'objet principal de ce paragraphe.

Une des caractéristiques les plus importantes des esters de cellulose est leur degré de substitution (DS). Celui-ci correspond au nombre de chaînes greffées sur une unité anhydroglucose. Il est donc compris entre 0 et 3. Il correspond à une valeur moyenne sur l'ensemble des unités anhydroglucoses du substrat.

2.1.2.3.1. Généralités sur les esters organiques de cellulose

Les principaux travaux sont consacrés aux esters carboxyliques de cellulose. De manière générale, la réaction d'estérification consiste en la condensation d'un alcool sur un acide pour donner un ester et de l'eau. Cependant, cette réaction est réversible et correspond en fait à un équilibre entre l'ester et l'acide.



2.1.2.3.2. Les esters de cellulose à plus longues chaînes - Voies de synthèses

L'estérification de la cellulose avec des composés à longues chaînes est plus difficile que la synthèse de l'acétate de cellulose car pour des raisons de polarité et d'encombrements stériques, ces éléments ne sont pas très réactifs vis à vis de la cellulose.

Alors que les esters de cellulose ayant des chaînes de moins de 4 carbones peuvent être produits par réaction hétérogène en utilisant des anhydrides d'acide et de l'acide sulfurique

comme catalyseur, la synthèse d'esters de plus longues chaînes a nécessité d'autres méthodes auxquelles nous allons nous intéresser maintenant. Ces méthodes peuvent être classifiées suivant deux grandes catégories : les réactions hétérogènes et les réactions en solution (homogène).

2.1.2.3.2.1. Estérification homogène de la cellulose

Parmi les solvants de la cellulose, le système composé de N,N-diméthylacétamide (DMAc) et de chlorure de lithium (LiCl) [97] a largement contribué à l'avancée des travaux dans la synthèse d'esters de cellulose à longues chaînes. L'utilisation de ce système avec des chlorures d'acides ou des anhydrides a permis de pratiquer des réactions d'estérification en phase homogène avec un excellent contrôle du DS (sans avoir recours à des étapes de post-hydrolyse) et une distribution uniforme des groupes fonctionnels le long des chaînes de cellulose. Cependant, la différence entre des éléments très polaires comme la cellulose, le LiCl, le DMAc et les réactifs qui présentent une longue chaîne non-polaire (anhydride, acide gras) a nécessité le développement de différentes stratégies afin de combiner de façon efficace des composés de polarité si différente (**figure 2.1.8**).

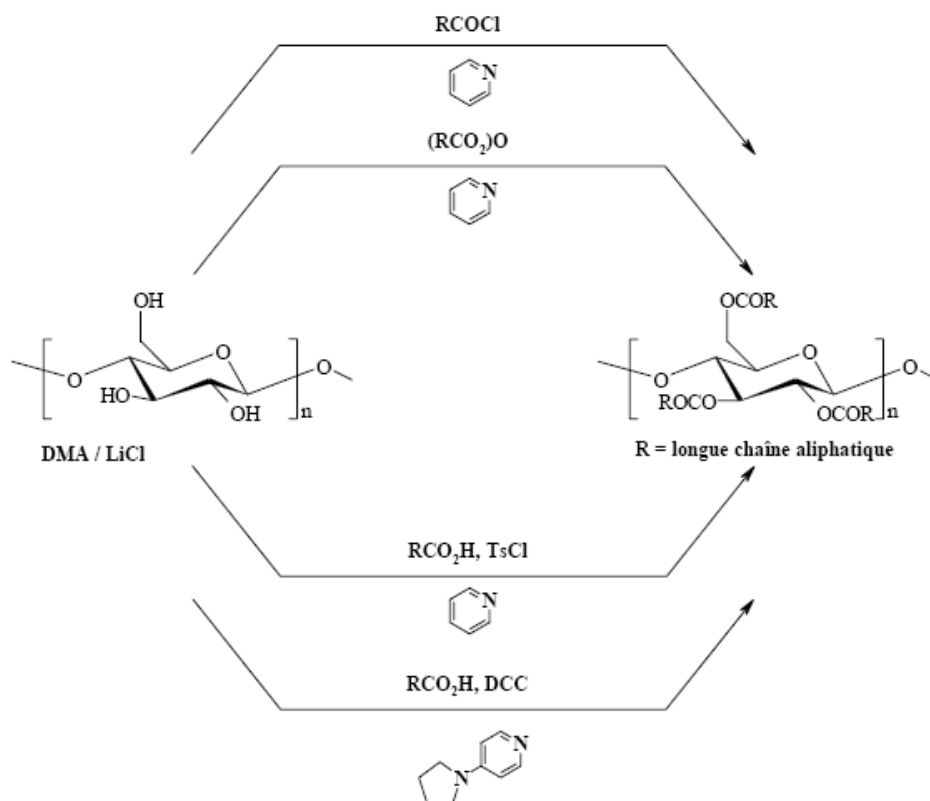


Figure 76: Synthèse en phase homogène d'esters de cellulose à longues chaînes, d'après Edgar et al., 2001.⁶

Figure 2.1.8: Synthèse en phase homogène d'esters de cellulose à longues chaînes [98]

La plus simple des méthodes pour pallier à ce problème a été développée par Edgar et Bogan [99] qui ont utilisé des chlorures d'acides dans ce système de solvant avec de la pyridine comme agent de piégeage de l'acide. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle nécessite dans un premier temps de synthétiser le chlorure d'acide. Cette méthode a également pu être utilisée avec des anhydrides [100].

Outre l'utilisation des chlorures d'acide et des anhydrides, l'estérification des esters simples peut être réalisée avec une variété de réactifs permettant l'activation in situ de l'acide carboxylique dans des conditions non dégradantes pour la cellulose comme par exemple le chlorure de Tosyle (Tos-Cl). Tout d'abord, il a été utilisé pour la synthèse d'acétate de cellulose [101] dans du DMF. Cette voie de synthèse a été élargie aux acides gras ayant des substituants allant du C12 (acide laurique) au C20 (acide eicosanoïque) dans le système LiCl/DMAc; des DS de 2,8-2,9 ont pu être obtenus [102]. D'autres travaux illustrés par Samaranayake et Glasser [103].

utilisent du DCC (N,N-dicyclohexylcarbodiimide) comme agent de condensation. L'anhydride mixte ainsi formé réagit avec la 4-pyrrolidinopyridine afin de former une espèce très réactive. Cette méthode conduit à une réaction complètement homogène dans le système DMAc/LiCl ; elle induit de minimes dégradations au niveau des chaînes cellulosiques et donne lieu à une gamme d'esters de longueurs (C6 à C20) de DS variables. De faibles DS ont été très efficacement obtenus par cette méthode. Le groupe de Morooka (1983) a utilisé une approche relativement semblable en utilisant des anhydrides mixtes obtenus à partir d'acide carboxyliques et d'anhydride trifluoroacétique.

Parrallèlement à la synthèse de triesters simples du C9 au C19, la synthèse d'esters mixte dans ces systèmes de solvants a également été étudiée. Ces derniers sont obtenus à partir d'un mélange d'acide gras et d'anhydride acétique en présence d'acide perchlorique (HClO₄) [104]. Des résultats comparables ont été obtenus avec l'utilisation combinée de chlorure d'acide et de triéthylamine[105].

Le système LiCl/DMAc a permis la synthèse d'une grande gamme d'esters très variés et ainsi des études sur les propriétés de ces esters ont pu être menées. Cependant, la difficulté de recyclage du sel de lithium est un frein majeur à tout développement industriel de cette méthode de synthèse.

Plus récemment, l'activation par micro-ondes de l'estérification de la cellulose avec des chlorures d'acides gras a été réalisée en condition homogène avec l'utilisation du système DMAc-LiCl et DMMP-LiCl. Il a été montré que l'utilisation de micro-ondes permettait une diminution drastique des temps de réactions [92].

La comparaison entre l'utilisation du Tos-Cl et de la pyridine comme catalyseur dans l'estérification de rayonne dans le système DMAc-LiCl avec de l'anhydride acétique a été étudiée par [106]. L'étude des DS permet de conclure que la pyridine est un meilleur catalyseur pour le greffage de ces courtes chaînes mais l'étude n'a pas été étendue à des esters de plus longues chaînes.

Des études menées sur l'estérification en phase homogène ont montré que le groupement hydroxyle primaire (en position 6) est estérifié préférentiellement, les hydroxyles en position 2 puis 3 sont ensuite substitués [107].

2.1.2.3.2.2. Nouvelles méthodes d'estérification en phase hétérogène

Parallèlement au développement de l'estérification en phase homogène, les synthèses en phase hétérogène ont été le sujet de nombreuses études au cours des dernières années. Elles sont en effet, pour l'instant les seules qui puissent être exploitées de façon industrielle. Récemment, Edgar et Bogan [99] ont décrit un procédé hétérogène pour la synthèse d'esters de cellulose dans lequel la cellulose réagit avec des anhydrides dans un ou plusieurs diluants de la classe des amides ou des urées en utilisant un catalyseur à base de titane. Cette méthode permet d'obtenir des esters partiellement substitués, présentant des propriétés thermoplastiques et donc susceptibles d'être mise en œuvre. Vaca-Garcia et Borredon [108] ont également développé une méthode hétérogène qui consiste à faire réagir la cellulose avec des acides carboxyliques en utilisant de l'acide sulfurique comme catalyseur. Il évite des ruptures de chaînes trop importantes de la cellulose en ajoutant de l'anhydride acétique comme co-réactif. Un DS maximum de 0,66 a pu être obtenu dans ces conditions Jandura et al. [109] a obtenu des résultats similaires pour l'acétylation de la cellulose avec des acides gras saturés et insaturés de 11 à 18 carbones dans un mélange pyridine/chlorure de tosylo. Cette estérification partielle de la cellulose a permis de préserver la structure fibreuse.

L'estérification de la cellulose par des chlorures d'acide peut également être réalisée sur de la cellulose en suspension dans de la pyridine ou du DMF en utilisant des chlorures d'acides sulfoniques comme agent d'activation [110]. Matsumura et Glasser [111] ont également synthétisé des esters de cellulose à longues chaînes à partir de pulpe de bois dans un système Tos-Cl / anhydride hexanoïque dans un non solvant de la cellulose et de l'ester de cellulose pour ne pas modifier ou tout du moins retarder la modification des zones les moins accessibles. La méthode classique qui consiste à préparer des esters de cellulose avec le polymère en suspension dans la pyridine et des chlorures d'acides reste largement utilisée encore aujourd'hui [112]. Elle se révèle très intéressante pour synthétiser des matériaux celluloses avec des groupements fonctionnels spécifiques comme par exemple, des produits contenant des fonctions photosensibles [113].

Plus récemment, des esters de cellulose à longues chaînes ont été obtenus par réaction d'acides gras sans utilisation de solvant de la cellulose mais avec utilisation de sels d'acide gras comme catalyseurs. L'avantage de l'utilisation des sels est qu'ils permettent de préparer une émulsion avant la réaction ce qui favorise l'imprégnation des fibres de cellulose et évite les prétraitements par échange de solvant [114].

D'autres méthodes proposent de réaliser l'acylation de la cellulose en phase hétérogène par un chlorure d'acide en utilisant ni solvant ni base. Dans ces cas, le chlorure d'hydrogène formé est évacué par un courant d'azote anhydre [115] ou sous vide [116]. Ce procédé est intéressant, cependant seuls les produits très substitués présenteront une capacité à être mis en oeuvre et à être soluble. Cette dernière méthode, extrêmement simple, permet de synthétiser des esters allant jusqu'au palmitate avec des DS compris entre 0 et 2,5. Mais le rendement est faible et la dégradation du polymère par coupure de chaîne est importante. En outre, des études cinétiques ont montré l'impossibilité d'atteindre des valeurs maximales de DS.

L'intérêt porté à l'estérfication de la cellulose par des voies de synthèse ne nécessitant pas de solvant se manifeste également par un grand nombre de brevets dans ce domaine. Le traitement de substrats cellulosiques par des vapeurs de chlorure d'acide créées sous action de la chaleur en environnement clos suivi de l'évacuation du chlorure d'hydrogène par un condenseur a été breveté par [117]. Une méthode consistant à déposer une faible quantité de réactif (de type chlorure d'acide) sur des solides puis à soumettre ce système à un flux gazeux afin de déplacer l'équilibre de la réaction a été développé pour améliorer les propriétés d'hydrophobie de certains matériaux [118].

3. Matériels et méthodes

3. Matériels et méthodes

3.1. Produits de départ

3.1.1. La Cellulose(C)

La cellulose utilisée au cours de ce travail a été fournie par la SORASUCRE, entreprise locale de raffinage du sucre. Ce matériau est utilisé comme adjuvant de filtration dans le processus de raffinage du sucre roux.

3.1.2. Le noyau d'olive (NO)

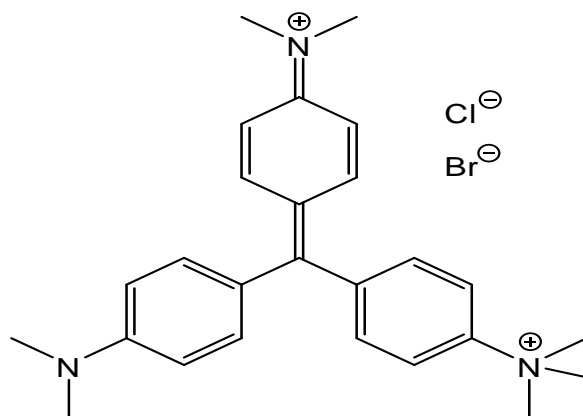
Le noyau d'olive provient des huileries de Sig (Ouest d'Algérie). C'est un sous-produit récupéré lors du traitement d'olives avec un taux de 33%.

3.1.3. Sciure de bois (SB-OH)

La sciure de bois (SB-OH) utilisée dans ce travail a été gracieusement fournie par une menuiserie locale. Le matériau tel que reçu est directement passé sur un tamis de 250 µm de diamètre.

3.2. Les colorants

3.2.1. Vert de méthyle



Structure moléculaire du vert de méthyle

Formule brute: $C_{27}H_{35}BrClN_3$, $\lambda_{\max} = 632 \text{ nm}$

3.2.1.1. Nature du colorant

Le vert de méthyle (ou vert solide, ou Méthyle green) est un triphénylméthane du groupe des rosanilines. Il est composé de 3 noyaux benzéniques porteurs de 7 groupements N-méthyle sur unis par un carbone sp^2 central. Le vert de méthyle est un colorant basique progressif (cela signifie qu'on fait agir un colorant en solution faible durant une période assez longue sur les coupes. Il suffit de surveiller la coloration et de l'arrêter à l'intensité voulue par lavage à l'eau.). Il colore les noyaux de manière très fine ; il faut toujours l'acidifier en solution à 1 % d'acide acétique, et l'employer en milieu neutre ou acide, car il est très sensible à l'action des alcalins.

3.2.1.2. Utilisation

C'est un colorant important pour les tissus frais, non fixés, qui agit très rapidement sans surcoloration, et qui teinte les parties riches en oxygène de manière élective. La nucléine du noyau, notamment, est colorée en bleu. Cette coloration est assez fugace et ne résiste pas à l'alcool.

En histologie, il est très utile pour colorer les acides nucléiques et certaines enclaves cytoplasmiques ; il colore aussi la soie, le mucus et le cartilage.

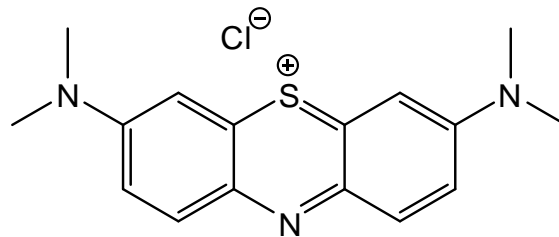
3.2.2. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant réagissant spécifiquement avec une muqueuse, il permet d'une part de connaître un épithélium intestinal de siège anormal sur l'estomac ou l'œsophage d'autre part de mieux dessiner la muqueuse intestinale. On trouve le bleu de méthylène dans toutes les bonnes pharmacies, on peut l'avoir en cristaux (ça se conserve indéfiniment) ou en solution.

Le bleu de méthylène est un antiseptique à faible action bactéricide et fongique, c'est un antidote contre l'empoisonnement à l'ammoniac et au nitrate. C'est aussi un anti-stress, une

goutte, lors de l'introduction de nouveaux poissons, peut éviter l'apparition de maladies dues au stress (nous remarquons que lors du stress des points blancs apparaissent sur le poisson) [119].

3.2.2.1. Propriétés physico-chimique



Formule brute: $C_{16}H_{18}ClN_3S$

$\lambda = 664 \text{ nm}$

Nomenclature chimique: chlorure de méthylthionium ou thiazine

Masse molaire: 319.86 g/mole

Couleur: bleu foncé

Odeur: inodore

Etat physique: solide

Aspect: poudre

Température de fusion: 180 °C

Densité apparente: 400 kg/m³ à 600 kg/m³

Solubilité à 20°C : dans l'eau 50 g/l et dans l'éthanol 10g/L

3.2.2.2. Utilisation

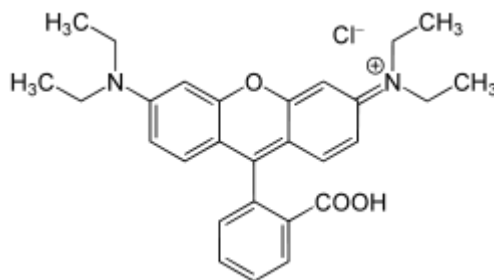
Le bleu de méthylène est largement utilisé dans le domaine des textiles comme colorant, et est utilisé spécialement dans les décors. On peut l'utiliser en prévention contre toutes les maladies dues à un champignon (par exemple l'ichtyophiriose et points blancs). On peut aussi l'utiliser pour protéger les poissons contre les changements de température qui provoquent souvent l'apparition de maladies dues à des champignons.

3.2.2.3. Toxicité

La dose à utiliser est de 0.15 à 0.2 mg par litre. La dose toxique pour les poissons est

Autres informations toxicologiques: L'ingestion de quantités élevées provoque l'apparition d'irritation des voies respiratoires. Dans des conditions de manipulation appropriées un danger n'est cependant pas probable [119].

3.2.3. Rhodamine B



$\lambda_{\max} = 552 \text{ nm}$

Propriétés chimiques

Formule brute: $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$

Masse molaire: 479 g. mol^{-1}

Solubilité: 50 g.l^{-1} à 20°C dans l'eau

3.3. Méthodes de caractérisation

3.3.1. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. C'est en outre une technique quantitative, l'absorption infrarouge étant régie par la loi de Beer-Lambert.

Les spectres IRTF ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre "Perkin-Elmer Fourier Transform 1720-x", sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} .

Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (1/100 en poids).

3.3.2. Spectroscopie RMN ^{13}C

Les analyses de RMN ^{13}C ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Digital Avance 300 avec une sonde solide CP/MAS dans des godets en ZrO_2 de diamètre 7 mm. La rotation de l'échantillon (200 mg environ) était de 4300 Hz, avec un temps de contact de 1ms, le nombre de scans était de 18000 sur une nuit. L'analyse a été effectuée à température ambiante.

3.3.3. Détermination du pH de charge zéro : pH_{zpc}

Le pH correspondant au point de la charge nulle est déterminé par la méthode rapportée par Khan et Wahab [120].

Dans une série d'erlenmeyers, chacun contenant 40 ml d'une solution 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 matériau fonctionnalisée sous forme acide dans chaque erlenmeyer. Après 24 heures d'agitation on mesure le pH final. Le pH correspondant au point de la charge nulle est déterminé à partir du tracé des données expérimentales.

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} [121].

3.3.4. Degré de substitution de la cellulose

Le degré de substitution de SC a été déterminé par la méthode de titrage en retour [122-123] :

0,1 g de matériau est mis en suspension dans 100 ml d'une solution aqueuse de NaHCO_3 0,02 M ; le mélange obtenu est agité à température ambiante pendant 2 heures. Après filtration, l'excès de NaHCO_3 est dose en retour avec une solution de HCl 0,02M en utilisant le méthylorange comme indicateur. Le dosage est répété trois fois et le volume moyen de la solution de HCl est utilisé pour les calculs.

Le degré de substitution (DS) est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$DS = \frac{162 \times n_{\text{COOH}}}{m - 100 \times n_{\text{COOH}}} \quad (1)$$

Où 162 g mol^{-1} est la masse molaire d'une unité anhydroglucose (AGU), 100 g mol^{-1} est l'augmentation nette de masse d'une unité anhydroglucose pour chaque groupement succinyl substitué, m est la masse de l'échantillon analysé et n_{COOH} est la quantité de COOH calculée à partir du volume équivalent de HCl de molarité connue suivant la formule :

$$n_{\text{COOH}} = V_{\text{NaHCO}_3} \times C_{\text{NaHCO}_3} - V_{\text{HCl}} \times C_{\text{HCl}} \quad (2)$$

3.3.5. Spectroscopie UV-visible

L'appareil utilisé pour mesurer les densités optiques est un spectrophotomètre à un seul faisceau HACH DR/ 4000U Université de Mostaganem. La mesure de la concentration est déduite par interpolation sur les courbes d'étalonnages tracées dans les coordonnées absorbance en fonction de la concentration.

La détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale de chaque colorant est obtenue à partir d'un balayage du spectre des colorants dans le domaine visible.

Pour tous les composés étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible. Nous établissons ainsi la

droite d'étalonnage représentant la densité optique DO (Absorbance), au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C et qui obéit à la loi de Beer-Lambert.

3.4. 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 [124].

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 [125].

3.4.1. Principe d'adsorption

Fontana et Scheele [126] 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 [127] 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 [128] mais cette dénomination n'a jamais fait l'unanimité.

Le plus souvent, le terme d'adsorption est utilisé pour désigner à la fois 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 [129,130].

3.4.2. 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)

3.4.2.1. 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 [131-132].

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 [132].

3.4.2.2. 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 [133].

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 [132].

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 [134].

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

3.4.3. 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 chimique.

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 été utilisée pour décrire l'adsorption du gaz sur des solides poreux. Elle à été ensuite étendue rapidement à l'adsorption de soluté en phase aqueuse.

Une courbe isotherme d'adsorption est définie par le trace 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

3.4.3.1. 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:

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

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

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

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

b : Constante de Langmuir est une fonction de l'énergie d'adsorption dépend de la température et croit avec la force de l'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant (L/g ou dm^3/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 .

3.4.3.2. 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:

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

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

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

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

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

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.

3.4.4. 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)

3.4.5. 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 [135-136].

La relation thermodynamique:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Associée à la relation obtenue par intégration de l'équation de Van' Hoff. $\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_d$

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

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

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

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

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

3.4.6. 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.

3.4.6.1. Modèles cinétiques du pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre est souvent formulé par l'équation de Lagergren de la forme [137]:

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

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 .

3.4.6.2. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre

Ce modèle peut être exprimé par une équation de la forme suivante [138]:

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

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

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

3.4.7. Effet du pH

L'effet du pH a été étudié dans la gamme de 1 à 12 sur des suspensions de 50 mg de matériaux dans 50 ml d'une solution de colorant 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.

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).

3.4.8. 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 matériaux respectivement dans 50 ml d'une solution de colorant de concentration 150 mg/l.

Les suspensions sont mises sous agitation constante pendant des durées allant de 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

.

3.4.9. Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été établies en utilisant des suspensions de 50 mg de matériaux dans 50 ml de solution à teneurs croissant de 200 à 2000 mg/l. Les suspensions sont agitées pendant le temps optimum de 60 minutes à la température ambiante, puis centrifugées et analysées.

3.4.10. L'étude de l'effet de la température

L'effet de la température sur l'élimination du colorant a été étudié sur des suspensions de 50 mg de matériaux dans 50 ml d'une solution de colorant de concentration 500 et 1000 mg/l à trois températures constantes (298,308 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.

3.4.11. Régénération et réutilisation des matériaux

3. Matériels et Méthodes

Les cycles de régénération ont été étudiés sur la désorption de colorant retenue sur le matériau qui à été fait comme suivent:

Les matériaux saturés en colorant ont été préparés en utilisant de suspension de 100 mg de solide dans 100 ml de solution à 50 mg/l de colorant.

La suspension est agitée pendant 1 heure. Après séparation par centrifugation le surnageant sont analysés par spectrophotométrie. Le solide récupéré est 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. 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 colorant pour les 3 cycles de régénérations.

4. Elimination de colorants basiques par un dérivé cellulosique succinylé

4. Elimination de colorants basiques par un dérivé cellulosique succinylé

4.1. Introduction

Une des propriétés caractéristiques de la cellulose réside dans sa structure moléculaire qui lui confère une réactivité chimique pour une large part liée à la grande réactivité des groupements hydroxyle électrodonneurs [139]. La conversion de la cellulose en matériaux cellulosiques adsorbants peut être abordée de différentes manières. Une approche plus ou moins simple permet la modification directe du squelette carboné du polymère avec l'introduction de groupements fonctionnels capables d'adsorber des ions de métaux lourds ou des polluants organiques des solutions aqueuses. D'autres méthodes alternatives consiste soit à greffer d'emblée des monomères spécifiques possédant déjà les caractéristiques adsorptives escomptées sur la matrice de la cellulose ou par fonctionnalisation ultérieure des greffons avec des motifs chélateurs connus. La modification chimique peut servir à modifier certaines propriétés de la cellulose telles que son caractère hydrophile ou hydrophobe, son élasticité, son gonflement, sa capacité d'adsorption ou d'échange ionique, sa résistance thermique et sa résistance à l'attaque microbiologique [140]. Le monomère glucopyrannose, constituant de la cellulose contient trois groupements hydroxyle, un primaire et deux secondaires. Les groupements fonctionnels peuvent être ainsi attachés à ces groupements hydroxyle par une variété de réactions chimiques. Les voies d'accès pour la préparation de matériaux adsorbants par modification directe de la cellulose sont principalement l'estérification [141-142], l'éthérification [143-144], l'halogénéation [145-146] et l'oxydation [147-148].

Pour notre part, nous avons opté pour la réaction d'estérification en raison de sa facilité de mise en œuvre pour accéder à un dérivé cellulosique adsorbant. Notre démarche consiste à modifier une cellulose industrielle, matériau de faible coût utilisé comme adjuvant de filtration dans le processus de raffinage du sucre roux, par l'incorporation de groupements succinyle par le biais d'une réaction d'estérification suivie d'une ouverture du cycle de la cellulose avec l'anhydride succinique en milieu hétérogène sous des conditions basiques.

4.2. Synthèse du matériau NaSC

On procède d'abord par la mercerisation de la cellulose par un traitement avec une solution aqueuse de soude à 20% en poids. Une fois le matériau isolé, il est séché puis passé sur un tamis de 500 μm de diamètre.

A une suspension contenant 20 g de cellulose mercerisée dans 400 ml de pyridine sont ajoutés 62 g d'anhydride succinique puis le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 24 heures. Après refroidissement, la suspension est filtrée et le solide obtenu est lavé à plusieurs reprises avec de l'acétone puis enfin séché à 80 °C pendant 24 h.

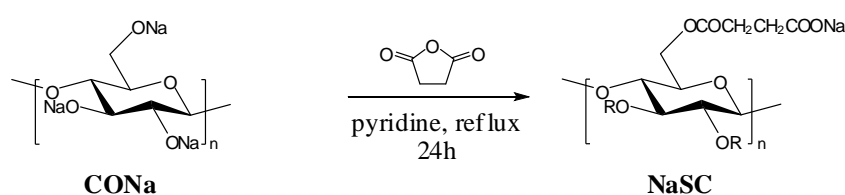


Figure 4.2. Synthèse du matériau adsorbant NaSC

4.3. Caractérisation des matériaux

4.3.1. Caractérisation par FTIR

Les spectres IR de la cellulose et du matériau NaSC sont représentés sur la figure ci-après.

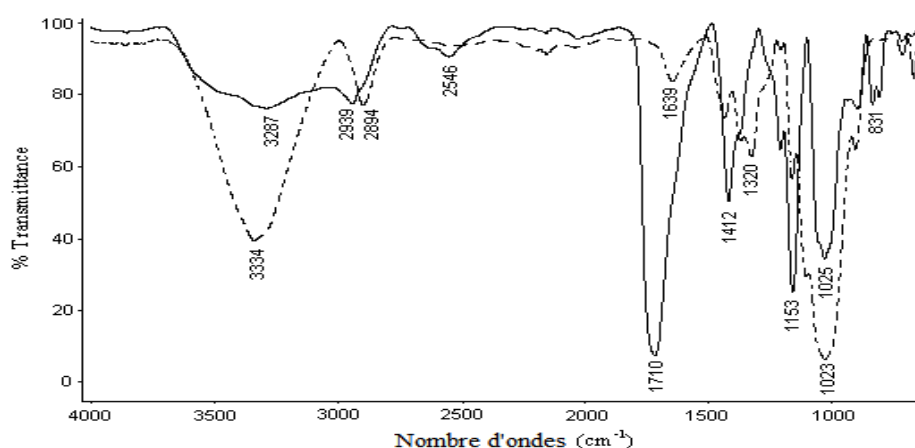


Figure 4.3.1. Spectres IR de la cellulose de départ (en pointillés) et de la cellulose NaSC (trait plein)

L'examen des spectres IR de la figure (4.3.1) met en évidence le greffage du motif succinique sur la cellulose. En effet, le spectre de la cellulose **NaSC** présente une bande d'absorption intense à 1710 cm^{-1} attribuable aux fonctions carbonyles de l'ester et de l'acide carboxylique du groupement succinate. Les deux bandes d'absorption présentes dans le spectre de la cellulose non modifiée à 1153 cm^{-1} et 1025 cm^{-1} sont modifiées de façon significative dans le spectre de la cellulose **NaSC**. L'augmentation et la diminution concomitantes des intensités des bandes d'absorption à 1153 et 1025 cm^{-1} , attribuables respectivement, à l'élongation antisymétrique C–O et à l'élongation C–O–C observées dans le spectre de la cellulose **NaSC** montrent sans équivoque l'efficacité de la réaction d'estérification. En outre, la présence d'une bande d'absorption centrée à 3287 cm^{-1} est caractéristique d'une bande d'élongation d'un OH terminal d'acide carboxylique. Comme attendu, nous pouvons constater que le matériau **NaSC** obtenu ne contient pas d'anhydride succinique libre étant donné l'absence de sa bande caractéristique à 1787 cm^{-1} . Des résultats similaires ont été rapportés par Gurgel et al. [149] et par Liu et al. [150] dérivés succinylés lors de l'estérification de la bagasse de canne à sucre.

4.3.2. Caractérisation par RMN ^{13}C du solide

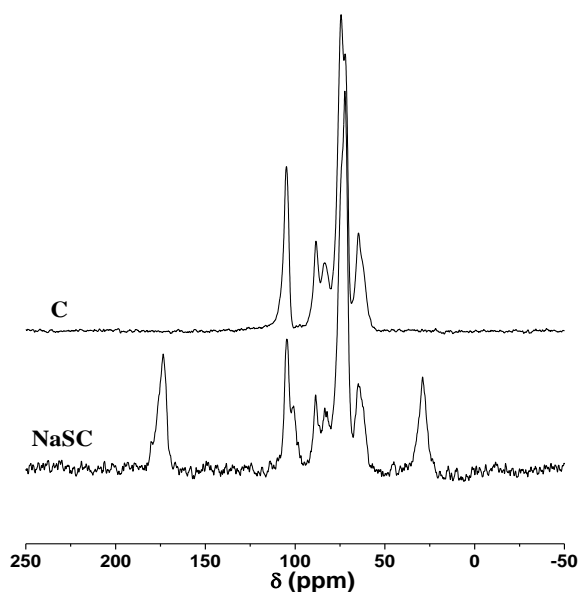


Figure 4.3.2. Spectres de RMN du solide de cellulose de départ (C) et du dérivé succinylé (NaSC).

L'examen rapide de l'allure des spectres de la RMN ^{13}C du solide (figure 4.3.2) du matériau succinylé et de son précurseur confirme l'efficacité de l'estérification de la cellulose par l'anhydride succinique. Le spectre de la cellulose non modifiée présente les signaux attribuables aux six atomes de carbone de l'unité glucosidique alors que celui de NaSC présente deux signaux supplémentaires centrés à 175 et 29 ppm et qui sont attribuables respectivement aux carbonyles des fonctions d'ester et d'acide carboxylique et au CH_2 (méthylène) du groupement succinate.

4.3.3. Degré de substitution

Le titrage des groupements acide carboxylique nous donne une capacité d'échange cationique (CEC) ou concentration totale en fonctions acide carboxylique de $5,60 \text{ méquiv.g}^{-1}$, ce qui correspond à un degré de substitution de 2,06.

4.4. Application du matériau NaSC à l'élimination de colorants basiques

4.4.1. L'effet du pH

Les tracés des taux d'élimination de **VM** et **BM** par NaSC en fonction du pH initial sont représentés dans la figure (4.4.1).

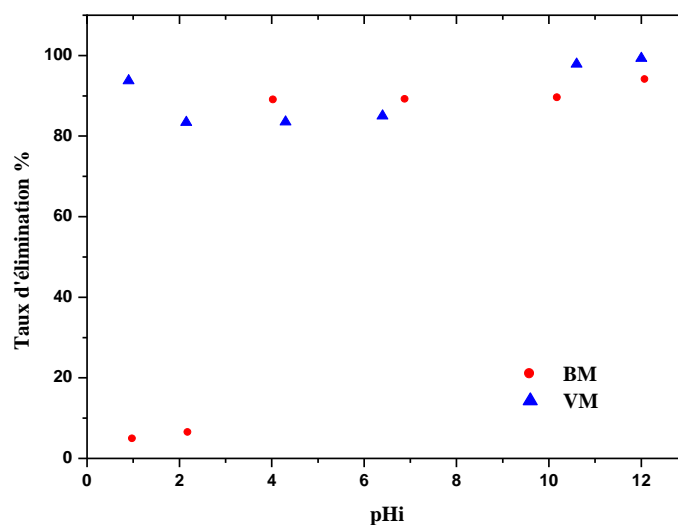


Figure 4.4.1. Effet du pH initial sur l'élimination de VM et BM par NaSC

Tout d'abord, il est intéressant de souligner que pour le colorant **BM**, la modification du pH a un effet spectaculaire sur la sorption dans la mesure où l'élimination de **BM** augmente avec le pH initial de la solution. Aux faibles valeurs du pH, les pourcentages de sorption sont négligeables. En revanche, au-delà de pH 4 les pourcentages d'élimination de **BM** par **NaSC** augmentent fortement pour atteindre des valeurs avoisinant les 90%. Ces résultats pourraient s'expliquer par les changements intervenus dans la structure chimique de **NaSC**, adsorbant qui se comporte différemment lorsqu'il est soumis à des milieux de pH différents. En fait, à pH faible, la présence de protons est prépondérante et par conséquent la protonation des fonctions carboxylates de **NaSC** prend place exclusivement et conduit à un matériau neutre. Ces résultats suggèrent que le mécanisme le plus approprié dans l'élimination du colorant est un processus d'échange ionique. Nous avons déjà fait les mêmes observations dans un précédent travail sur l'élimination du cadmium par **NaSC** [151].

En revanche pour **VM**, les capacités d'adsorption sont pratiquement constantes dans le domaine de pH allant de 2 à 6, résultat qui prouve que le pH n'a que peu d'influence sur le processus d'élimination et les taux d'élimination se situent autour de 85%.

4.4.2. L'étude cinétique

Les quantités x/m de colorant adsorbées par gramme de matériau ont été déterminées par différence entre les concentrations initiales et finales.

$$x / m \text{ (mg / g)} = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m}$$

Où C_i et C_e (mg/l) sont respectivement les concentrations initiales et finales en colorant, V (l), le volume de solution et m (g), la masse de matériau **NaSC**.

Les tracés des quantités adsorbées de colorants en fonction du temps de contact (Figure 4.4.2) montrent que le processus d'élimination est très rapide pour les deux colorants. En effet, les colorants **VM** et **BM** sont quasiment entièrement adsorbés par le matériau **NaSC**, et ce dès les 10 premières minutes de temps de contact. Ainsi au bout de 20 minutes l'équilibre est établi et ce faisant, le matériau **NaSC** permet de réaliser des taux d'élimination de l'ordre de 89% pour **BM** et de 87% pour **VM**.

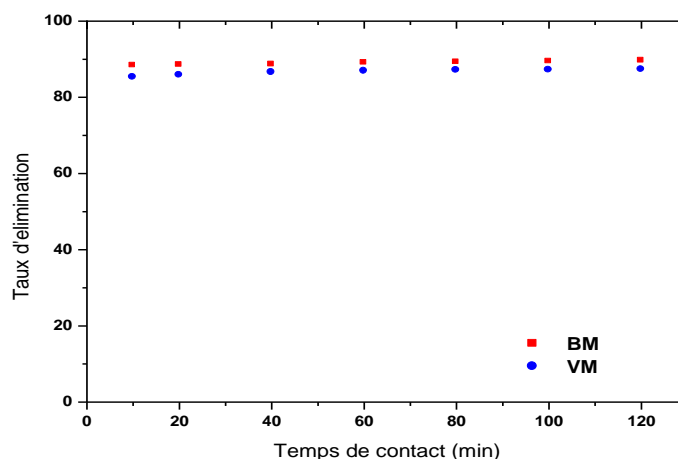


Figure 4.4.2. Cinétique d'élimination de VM et BM par NaSC

Ces résultats suggèrent fortement que le processus d'élimination des colorants par le matériau **NaSC** est régi par un mécanisme d'échange ionique.

4.4.2.1. Modèles cinétiques du pseudo-premier ordre

Le tracé de $\text{Log}(q_e - q_t)$ en fonction du temps t (figure 4.4.3) 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 . Ces paramètres nous permettent de déduire les valeurs de la constante de vitesse k_1 et de la capacité de sorption à l'équilibre q_e .

Les paramètres cinétiques de la sorption du **BM** et **VM** par **NaSC** sont déterminés pour une concentration initiale en colorant de 150 mg/l. Les résultats sont reportés dans le tableau 4.4.1.

Les valeurs calculées à partir du modèle cinétique du pseudo premier ordre montrent que les résultats expérimentaux obtenus ne sont pas en accord avec ce modèle. Bien que les valeurs des coefficients de détermination soient assez élevés (0,946 et 0,980 pour respectivement **BM** et **VM**) les valeurs des capacités de sorption à l'équilibre (tableau 4.4.1) montrent cependant une différence notable entre les valeurs expérimentales et celles calculées, ce qui suggère que le modèle cinétique du pseudo premier ordre n'est pas adapté pour décrire le processus de sorption.

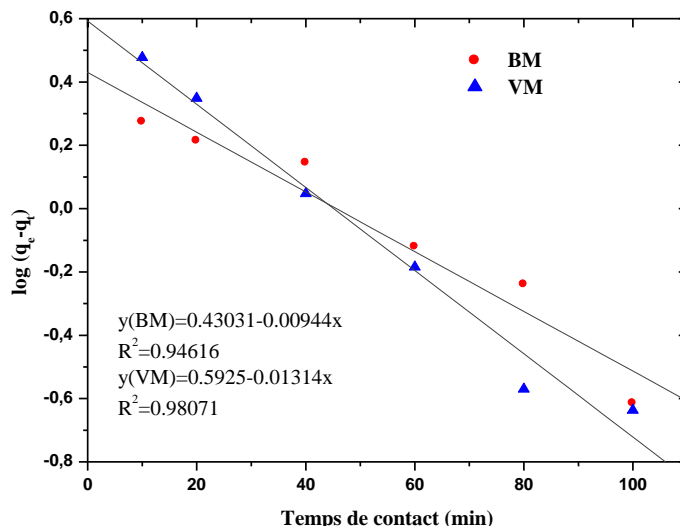


Figure 4.4.3. Cinétique du pseudo premier ordre d'élimination de VM et BM par NaSC

4.4.2.2. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre

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 .

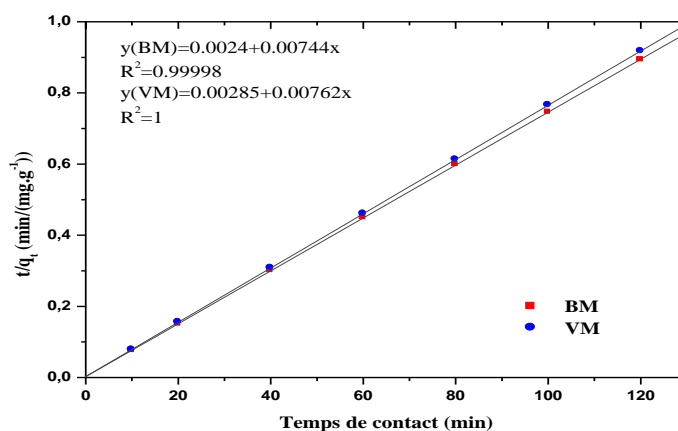


Figure 4.4.4. Cinétique du pseudo second ordre d'élimination de VM et BM Par NaSC

La figure 4.4.4 représentant les tracés de nos résultats expérimentaux selon le modèle du pseudo second ordre montre bien deux droites linéaires avec de très bons coefficients de détermination. Les valeurs de la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) et de la constante de vitesse (k) sont calculées à partir des équations des droites. Une parfaite corrélation est observée entre les données expérimentales et le modèle cinétique du pseudo-second ordre, avec des valeurs du coefficient de détermination égaux à l'unité. En outre, les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption à l'équilibre est légèrement plus élevée pour le bleu de méthylène (**BM**) (134.408 mg. g⁻¹) que pour le vert de méthyle (**VM**) (131.233 mg/g) avec des différences inférieures à 0.29 % entre les valeurs expérimentales et calculées. De plus, les résultats expérimentaux montrent que la valeur de la constante de vitesse de sorption est plus grande pour **BM** (0,0032 g mg⁻¹ min⁻¹) que pour **VM** (0,0012 g mg⁻¹ min⁻¹). Ce résultat est en parfait accord avec l'effet du temps de contact où l'on constate que la sorption du colorant **BM** est plus rapide que celle de **VM**.

Tableau 4.4.1. Comparaison des valeurs expérimentales et calculées des paramètres cinétiques du premier et second ordre d'élimination de VM et BM par NaSC

	$q_e \text{ exp}$ (mg g ⁻¹)	Premier ordre			Second ordre		
		k_1 (min ⁻¹)	$q_e \text{ cal}$ (mg g ⁻¹)	R^2	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	$q_e \text{ cal}$ (mg g ⁻¹)	R^2
BM	134.30	0.00944	1.53773	0,94616	0,0032	134.408	0,99998
VM	130.84	0,01314	1.8085	0,98071	0,0012	131.233	1

4.4.3. Les isothermes d'adsorption

Les isothermes de sorption des colorant **VM** et **BM** par **NaSC** sont reportées sur la figure (4.4.5). Il en ressort que le tracé des deux courbe suit une isotherme du type I, elle traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant et la saturation des sites d'adsorption se fait progressivement jusqu'à atteindre un palier de saturation.

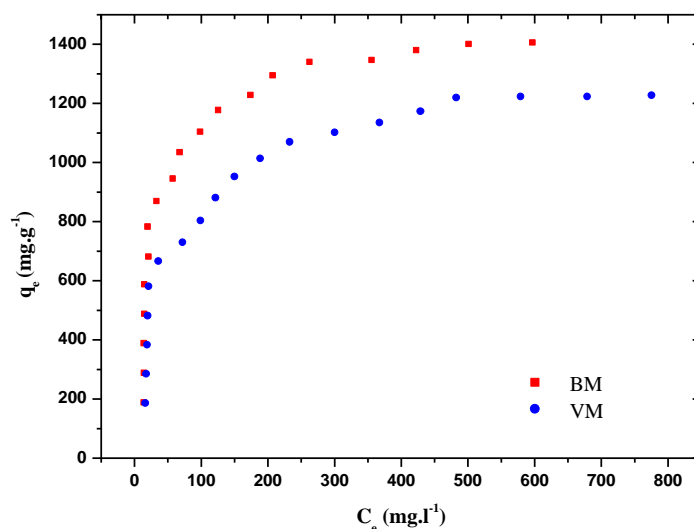


Figure 4.4.5. L'isotherme d'adsorption de VM et BM par NaSC

Les tracés des résultats expérimentaux selon le modèle linéaire de Langmuir sont représentés sur la figure 4.4.6. Les paramètres de ce modèle ont été déterminés et sont regroupés dans le tableau 4.3.2.

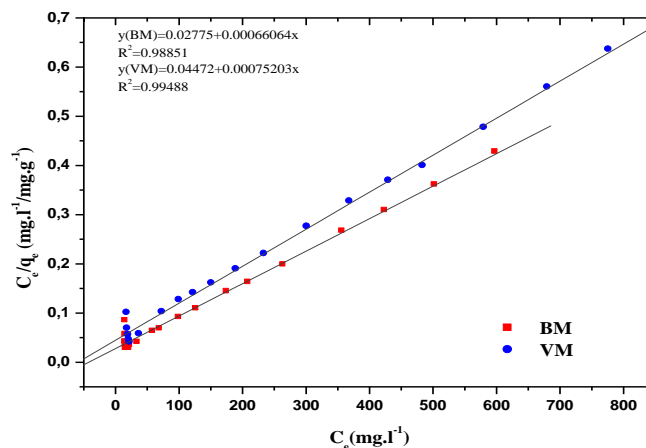


Figure 4.4.6. Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de VM et BM par NaSC

Tableau 4.4.2. Les paramètres d'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de VM et BM par NaSC

4. Elimination de colorants basiques par un dérivé cellulosique succinylé

Colorant	$Q_{max}(mg/g)$	$K_L(l/mg)$	R^2
VM	1329.73	0.01681	0.9948
BM	1513.683	0.0238	0.98851

La figure 4.4.6 montre que les isothermes tracées selon le modèle de Langmuir sont des droites parfaitement linéaires avec d'excellents coefficients de détermination R^2 (0.994 pour VM et 0.988 pour BM). Ces résultats confirment que le modèle de Langmuir décrit de façon adéquate les données expérimentales de sorption. Les capacités de sorption maximales de NaSC obtenues à partir du modèle de Langmuir sont de l'ordre de 1513.68 mg g⁻¹ pour BM et de 1329.73 mg g⁻¹ pour VM. Ces capacités sont bien meilleures que celles de nombreux matériaux adsorbants rapportés dans la littérature.

Tableau 4.4.3. Comparaison des Q_{max} du BM par divers matériaux adsorbants

Adsorbant	$Q_{max}(mg/g)$
CA commercial (E. Merck Inde) [152]	980.3
Charbons actifs [153]	15.798
En rotin à base de carbone activé [154]	294.12
Enveloppe de graines de ricin [155]	158.73
Spirodela polyrrhiza (à pH 7) [156]	144.9326
Granulaires CAC Wako (produits chimiques Wako Pure) [157]	260
CAC fibre FE400 (Toho Rayon Co.) [157]	170
CAC senti KF1500 (Toyobo Co.) [157]	300
AC-Pinewood [158]	556
AC-déchets de journaux [157]	390
Poudre de feuilles de goyave [159]	295
Charbon [160]	250
L'écorce [160]	914
Balle de riz [160]	312
Les déchets de coton [160]	277
Cheveux [160]	158
Les boues d'épuration [161]	114.94
Poussière de carbone de bambou [162]	143.2
Noix de coco de carbone [162]	277.6

L'arachide coque en carbone [162]	164.9
De carbone de balles de riz [162]	343.5
Paille de carbone [162]	472.1
Date de fosses Raw [163]	80.3
Argile [164]	300
La diatomite [165]	198
Boues activées [166]	256.41
biomasse polyrrhiza [167]	114.93
feuilles d'écorce de fruits [168]	285.71
feuilles de thé [169]	300.05
Carbonées adsorbant [170]	92
tige de tournesol [171]	205.317
coque de cacahouète [172]	68.03
NaSC [Notre travail]	1513.68

4.4.4. L'étude de l'effet de la température

Le tracé des droites $\ln K_d = f(1000/T)$ (cf. Fig. 4.4.7 et Fig. 4.4.8) permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS° et ΔH° à partir de l'ordonnée ($\Delta S^\circ/R$) et de la pente ($-\Delta H^\circ/R$) respectivement. Les résultats sont consignés dans le tableau 4.3.4.

Tableau 4.4.4. Adsorption de VM et BM par SB-ONa à différentes températures

Colorant	C_i (mg/l)	q_e (mg/g)		
		298 K	308 K	318 K
BM	500	483.575	482.181	481.787
	1000	940.909	465.151	268.181
VM	500	478.269	477.769	477.269
	1000	790.384	508.653	456.73

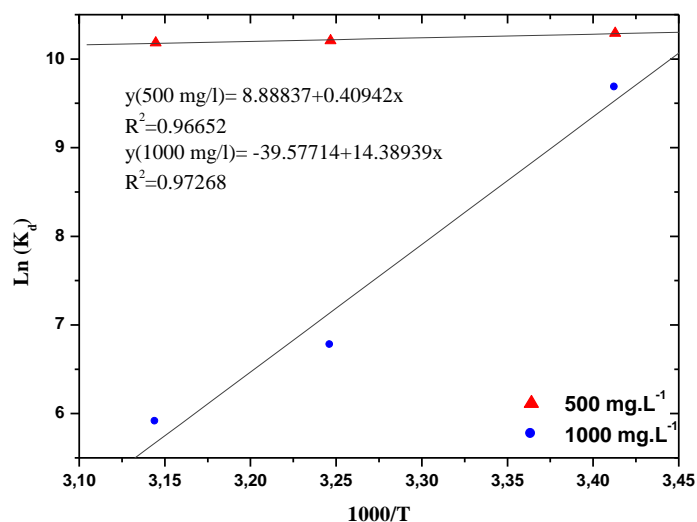


Figure 4.4.7. Effet de la température sur la sorption de BM par NaSC

Les tracés de $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$ (figures 4.4.7 et 4.4.8) pour l'élimination de **BM** et de **VM** par NaSC aux concentrations de 500 et de 1000 mg/l donnent des droites linéaires avec des pentes positives.

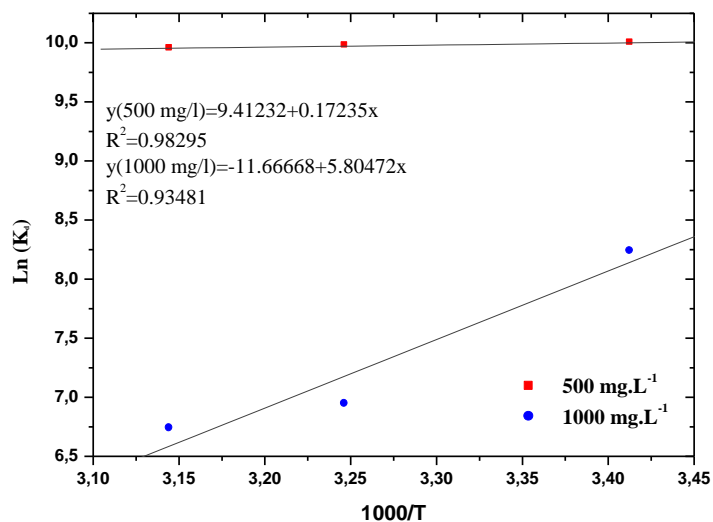


Figure 4.4.8. Effet de la température sur la sorption de VM par NaSC

Tableau 3.3.5. Valeurs des paramètres thermodynamiques de l'élimination du VM et de BM par NaSC

4. Elimination de colorants basiques par un dérivé cellulosique succinylé

Colorant	C_i (mg/l)	ΔH° (KJ mol ⁻¹)	ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG° (KJ mol ⁻¹)		
				298 K	308 K	318 K
VM	500	-1.43	78.22	-24.74	-25.52	-26.30
	1000	-48.24	-96.95	-19.35	-18.38	-17.41
BM	500	-3.40	73.86	-25.41	-26.15	-26.89
	1000	-119.58	-328.89	-21.57	-18.28	-15.00

Les valeurs négatives de ΔG° aux différentes températures indiquent que le processus d'élimination est spontané pour les deux colorants **BM** et **VM**. Les valeurs négatives de ΔH° indiquent que le processus est exothermique.

4.4.5. Régénération et réutilisation du matériau NaSC.

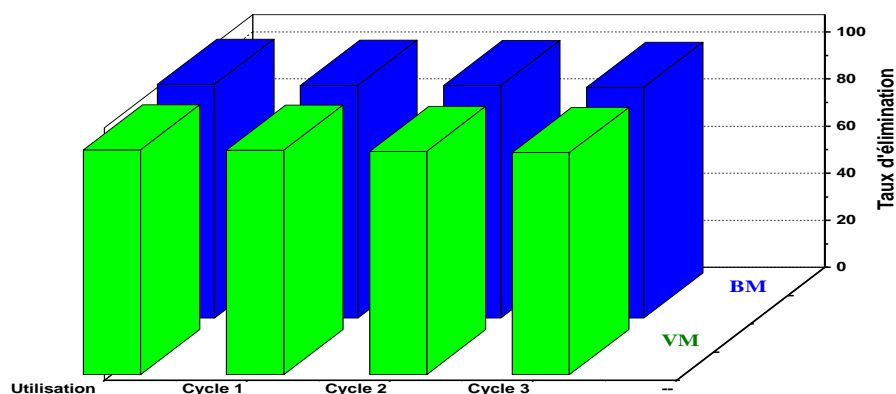


Figure 4.4.9. Comparaison du pourcentage d'élimination de BM et VM par NaSC après une première utilisation et 3 cycles de régénération

La cellulose modifiée chargée en colorant peut être aisément régénérée avec une solution de chlorure de sodium (1M). En fait, la régénération du matériau dans ces conditions douces peut offrir une possibilité d'utilisation répétée que ni un acide, ni une base ne peut offrir, car la cellulose est sensible aux acides et l'espaceur succinate aux bases [151]. En outre, la solution aqueuse de NaCl s'est avérée efficace dans la désorption totale du colorant du matériau **NaSC**. Comme le montre la figure 4.3.9, la première réutilisation du matériau adsorbant conduit à une diminution de seulement 0.42% et 0.16% dans la capacité de sorption du matériau pour respectivement **BM** et **VM**. Ce changement mineur dans la performance de l'adsorbant indique que sa réutilisation est tout à fait faisable et nous permet de considérer ce matériau comme un excellent support adsorbant pour l'élimination de colorants basiques avec la possibilité de réutilisation prolongée.

5. Dérivés succinique et maléique d'un déchet lignocellulosique

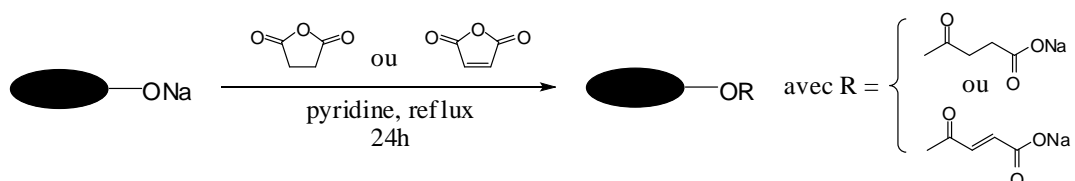
5.1. Synthèse des matériaux

5.1.1. Succinylation et maléation du noyau d'olive (NO-SNa et NO-MNa)

Le broyage des noyaux d'olive concassés est effectué dans un broyeur électrique puis le matériau est passé sur un tamis de 250 μm de diamètre.

88.47g de noyaux d'olives sont plongés dans 600 ml d'une solution aqueuse de NaOH à 20% en poids puis le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant 20 heures. Après filtration, le solide est abondamment lavé jusqu'à neutralité puis séché à 80 °C pendant 24h. On récupère 54.88 g de produit sous forme de solide brunâtre.

Dans un ballon de 1 litre contenant soit 60 g d'acide succinique ou 60 g d'acide maléique dans 300 ml de pyridine on mélange 25 g de noyau d'olive traité à la soude et on porte le mélange au reflux pendant 24 heures. Après refroidissement, la suspension est filtrée et le solide obtenu est lavé à plusieurs reprises avec de l'acétone puis enfin séché à 80°C pendant 20h.



5.1. Synthèse de NO-SNa et NO-MNa

5.2. Caractérisation des matériaux

5.2.1. Spectroscopie infrarouge

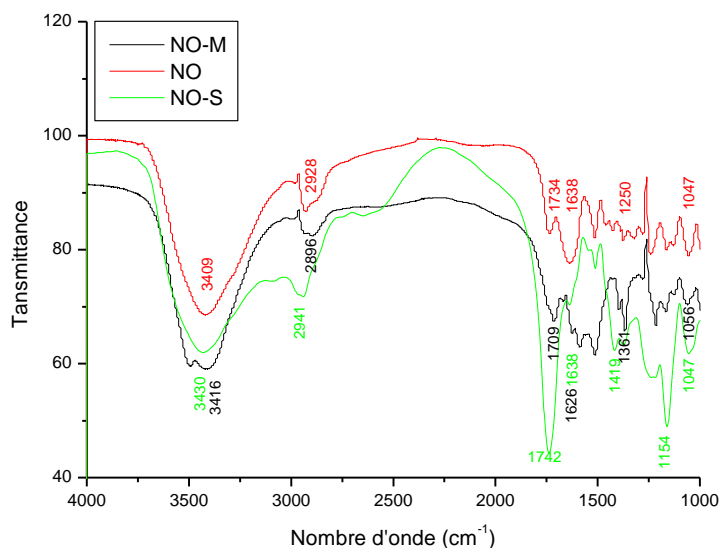


Figure. 5.2.1. Spectres IRTF du noyau d'olive brut (NO) et des dérivés succinique (NO-S) et maléique (NO-M).

L'incorporation des espaceurs succinique et maléique dans la matrice lignocellulosique du noyau d'olive est confirmée par la présence de caractéristiques évidentes dans les spectres IRTF (Fig. 5.2.1) de **NO-S** et **NO-M** et de leur précurseur, le noyau d'olive brut **NO**. Ainsi, comme le montre la figure 5.2.1, le spectre de **NO-S** est caractérisé par une forte bande d'absorption centrée à 1742 cm^{-1} . La forte intensité de la bande est due à l'absorption synergétique des fonctions carbonyle à la fois des fonctions ester et acide carboxylique. En revanche, pour le dérivé maléique **NO-M** cette bande est légèrement décalée dans le spectre vers 1709 cm^{-1} en raison de la délocalisation des électrons π le long de l'espaceur maléique. L'augmentation et la diminution concomitantes des intensités des bandes d'absorption situées à 1154 et 1047 cm^{-1} et attribuables respectivement à l'élongation antisymétrique C–O et à l'élongation C–O–C observées dans le spectre de **NO-S** prouvent sans équivoque une estérification efficace de la cellulose. De plus, les deux larges bandes d'adsorption situées aux alentours de 3400 cm^{-1} sont caractéristiques aux élongations des

groupements hydroxyle des acides carboxyliques terminaux des espaceurs succinique et maléique.

5.2.2. RMN ^{13}C du solide

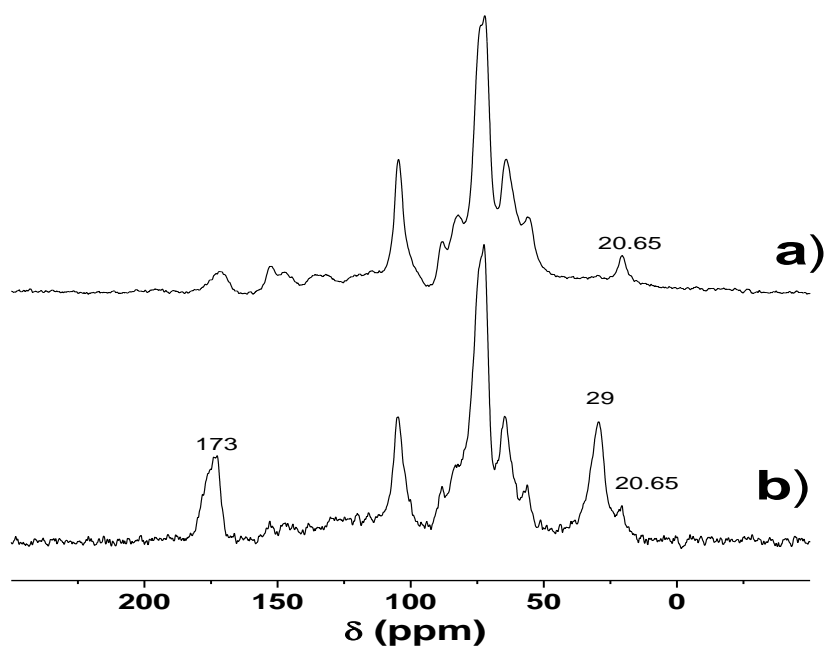


Figure 5.2.2. Spectre RMN solide du ^{13}C de NO (a) et NO-SNa (b)

L'authentification du matériau **NO-S** par spectroscopie RMN ^{13}C (Fig. 5.2.2) confirme également que de la réaction d'estérification avec l'anhydride succinique ait bien eu lieu.

Le spectre RMN ^{13}C du noyau d'olive non modifié (fig. 5.2.2 a) montre des signaux attribuables aux atomes de carbone de la matrice lignocellulosique hétérogène tandis que le spectre de **NO-S** (fig. 2b) montre deux signaux intenses supplémentaires à ceux de la lignine, des hémicelluloses et de la cellulose respectivement à 173 et 29 ppm correspondant aux atomes de carbone des fonctions carbonyle CO (ester et acide carboxylique) et des groupements méthylène CH_2 portés par l'espaceur succinique.

Quant au dérivé maléique du noyau d'olive **NO-M**, le spectre RMN ^{13}C (Fig. 5.2.3) exhibe deux signaux intenses centrés à 172 et 135 ppm attribuables aux CO et aux carbones sp^2 du groupement vinylique présents dans l'espaceur maléique.

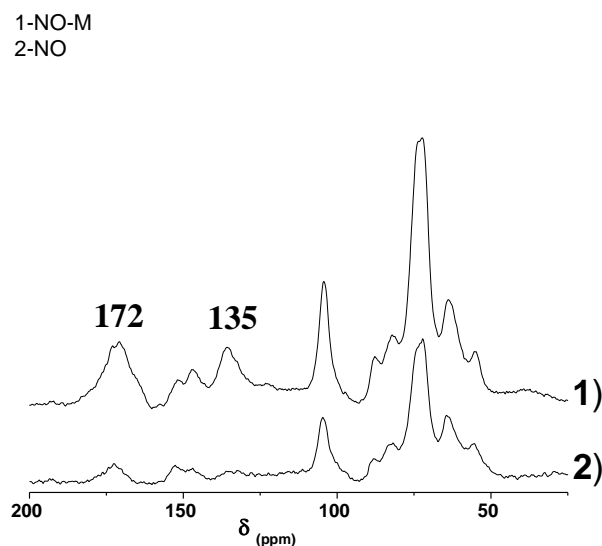


Figure 5.2.3: Spectre RMN solide du ^{13}C de NO-M (1) et NO (2)

En outre, la présence des groupements acide carboxylique des espaceurs succinique et maléique incorporés dans la matrice lignocellulosique du noyau d'olive est également suggérée par les valeurs de pH_{ZPC} des matériaux **NO-S** et **NO-M**, déterminé selon la méthode de Khan et Newcombe [173-175] et qui sont respectivement de l'ordre de 3.6 et 4.2, indiquant ainsi le caractère acide des deux matériaux. De plus, le titrage des groupements acide carboxylique donne des capacités d'échange cationique (CEC) ou concentration totale en fonctions acide carboxylique (n_{COOH}) respectivement de 3.9 méquiv.g⁻¹ et 2.8 méquiv.g⁻¹ pour **NO-S** et **NO-M**.

Ces résultats sont en bon accord avec les fortes intensités des signaux attribués aux groupements succinate et maléate observés dans des spectres IR et de RMN ^{13}C de **NO-S** et **NO-M**, ce qui suggère que l'estérification dans des conditions hétérogènes est une voie d'accès efficace à des sous-produits agricoles chimiquement fonctionnalisés. Toutefois, il y a lieu de souligner que la réaction d'estérification se déroule moins bien avec l'anhydride maléique comme le prouve la valeur du degré de substitution estimé par la méthode volumétrique.

5.3. L'élimination de bleu de méthylène par les noyaux d'olive modifiée

5.3.1. L'effet du pH

Le pH de la solution est un facteur qui permet le contrôle du processus d'adsorption [176-177]. Cette dernière étant particulièrement défavorisée aux pH basiques. Beaucoup d'études [178-180] indiquent que le pH de la solution et de l'adsorbant est un facteur important pour déterminer le potentiel d'adsorption des composés organiques, cationiques et anioniques.

Les résultats du taux d'élimination de bleu de méthylène par **NO-SNa** et **NO-MNa** en fonction du pH initial (pH_i) sont présentés sur la figure (5.3.1).

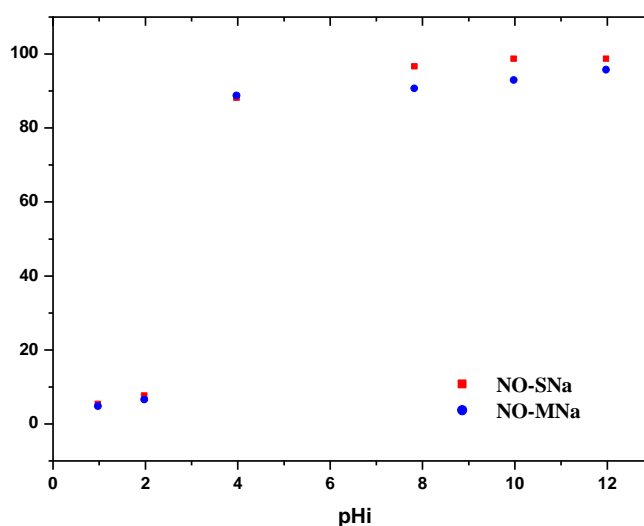


Figure 5.3.1. Effet du pH initial sur l'élimination de BM par NO-SNa et NO-MNa

L'examen de la figure (5.3.1) permet de constater que dans tout le domaine de pH l'allure des deux courbes est identique, et les taux d'élimination du colorant par **NO-SNa** et **NO-MNa** sont quasiment constants au-delà de pH_4 , 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 **NO-SNa** est supérieur (6%) par rapport à celui de **NO-MNa**.

A $pH \leq 2$ pour les deux supports adsorbants, il se passe une protonation excessive de la forme sodique, ce qui provoque la diminution du pourcentage d'élimination du bleu de

méthylène. A $pH = 4$ le pourcentage d'élimination de **BM** dépasse les valeurs de 80% pour **NO-SNa** et **NO-MNa**. Ceci peut être expliqué par l'absence de compétitivité du proton vis-à-vis du colorant cationique, ce qui prouve que les milieux fortement acides des solutions influent de manière très significative sur l'élimination de **BM**.

5.3.2. L'étude cinétique

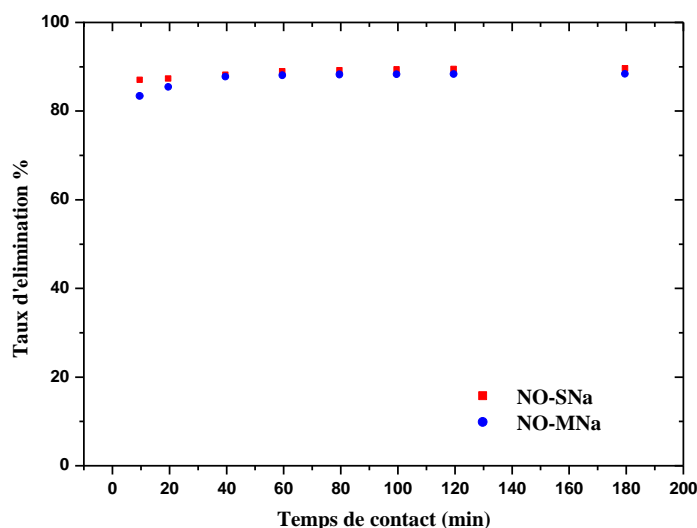


Figure 5.3.2. Effet du temps de contact sur le taux d'élimination de BM par NO-SNa et NO-MNa

Le suivi des quantités adsorbées de **BM** par **NO-SNa** et **NO-MNa** en fonction du temps d'agitation est tracé sur le graphique de la figure 5.3.2. Pour ce polluant, le phénomène d'adsorption est tellement rapide que l'équilibre est atteint au bout de 20 minutes de temps de contact. 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.

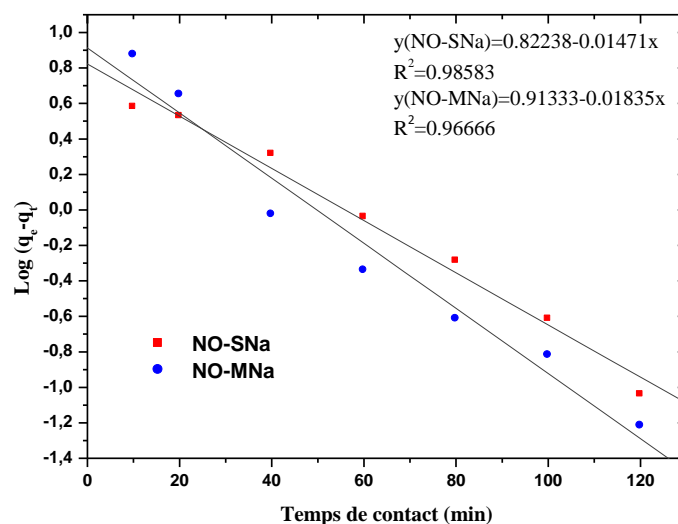


Figure 5.3.3. Cinétique du pseudo premier ordre d'élimination de BM par NO-SNa et NO-MNa

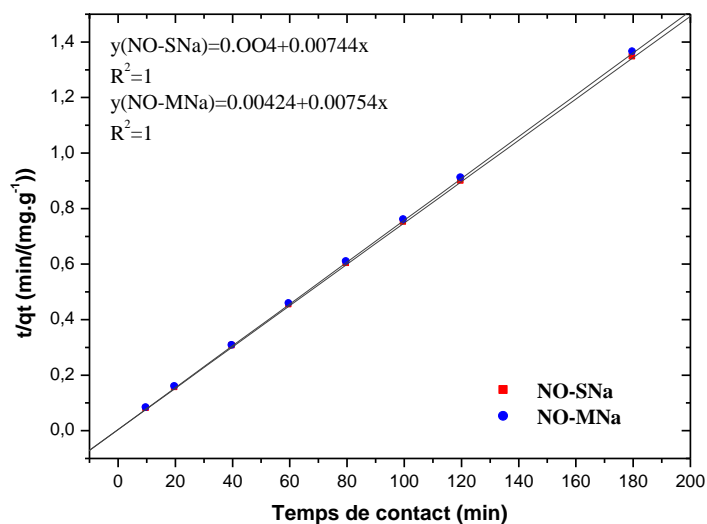


Figure 5.3.4. Cinétique du pseudo second ordre d'élimination de BM par NO-SNa et NO-MNa

Comme le montre la figure (5.3.4), les cinétiques d'élimination de **BM** s'accordent mieux avec le modèle du pseudo second ordre avec des coefficients de corrélation R^2 égaux à

l'unité. En revanche, l'application du modèle cinétique du pseudo premier ordre pour établir la cinétique d'élimination de bleu de méthylène donne de médiocres coefficients de corrélation R^2 .

Tableau 5.3.1. Comparaison des valeurs expérimentales et calculées des paramètres cinétiques du premier et second ordre d'élimination de BM par NO-SNa et NO-MNa

	$q_e \text{ exp}$ (mg g^{-1})	Premier ordre			Second ordre		
		k_1 (min^{-1})	$q_e \text{ cal}$ (mg g^{-1})	R^2	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	$q_e \text{ cal}$ (mg g^{-1})	R^2
NO-SNa	133.939	0.0147	2.277	0.985	0.0138	134.408	1
NO-MNa	132.181	0.0183	2.492	0.966	0.0134	132.625	1

5.3.3. Les isothermes d'adsorption

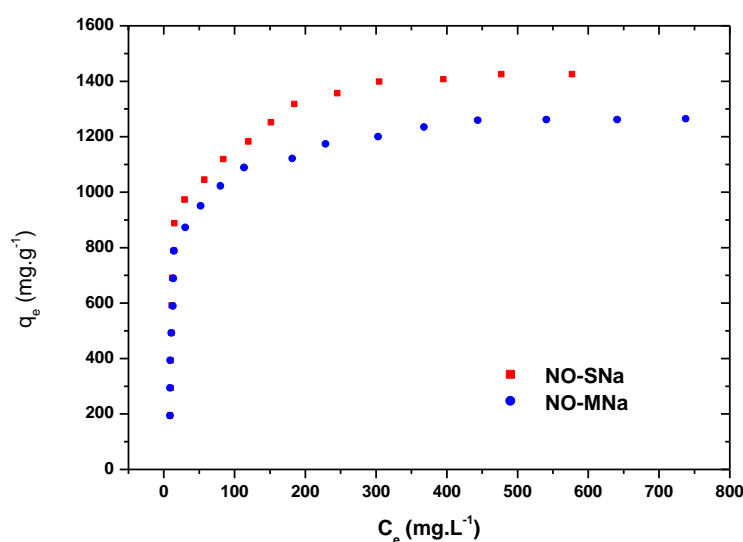


Figure 5.3.5 .L'isotherme d'adsorption de BM par NO-S.Na et NO-M.Na

Les résultats d'élimination de colorant bleu de méthylène par **NO-SNa** et **NO-MNa** sont tracés dans la figure (5.3.5). Il en ressort que les tracés de la quantité adsorbé q_e (mg/g) en fonction de la concentration en équilibre C_e (mg/l) pour l'élimination de bleu de méthylène par **NO-SNa** et **NO-MNa** suivent une isotherme du type I.

Selon l'allure de la courbe (**NO-SNa**) on distingue trois étapes indiquant le suivi de l'adsorption.

Etape1: Suite à l'existence de sites vacants sur la surface de l'adsorbant, la quantité adsorbée croit d'une manière spectaculaire jusqu' à des concentrations initiales avoisinant 800 mg/l.

Etape 2: L'occupation de la majorité des sites par le bleu de méthylène fait diminuer la quantité adsorbée, ce qui est représenté graphiquement par une faible pente à des concentrations allant de 900 jusqu'à 1400 mg/l.

Etape 3:Les quantités adsorbées du bleu de méthylène sont constantes à partir de concentrations initiales supérieurs à 1400 mg/l, donc c'est une étape de saturation de l'adsorption de **BM**.

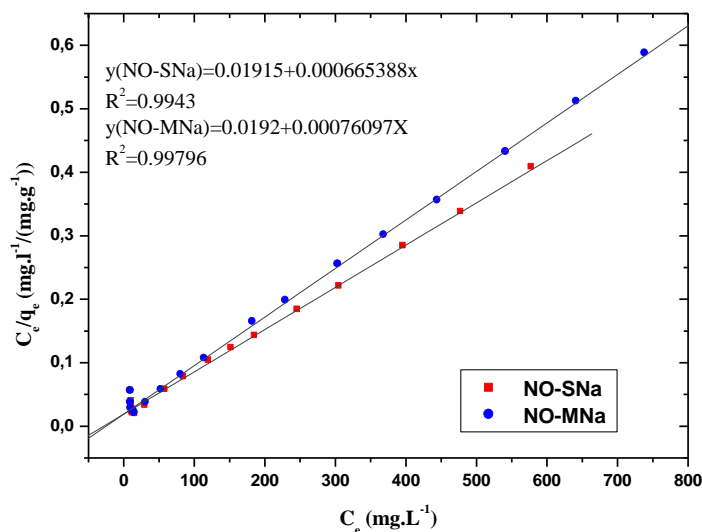


Figure 5.3.6. Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de BM par NO-SNa et NO-MNa

Tableau 5.3.2. Les paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir

Paramètres de Langmuir			
Matériaux	Q_{max} (mg/g)	K_L (l/mg)	R^2

NO-SNa	1502.88	0.0347	0.99430
NO-MNa	1314.11	0.0396	0.99796

Le tableau (5.3.2) donne les capacités d'adsorption obtenues ainsi que les constantes de Langmuir. Les coefficients de corrélation pour les droites obtenues ($R^2 > 0.99$) indiquent que l'adsorption du bleu de méthylène est mieux décrite par le modèle de Langmuir. La pente de la droite est reliée à la capacité d'adsorption. Les capacités d'adsorption du bleu de méthylène par **NO-SNa** et **NO-MNa** sont respectivement de l'ordre de **1502.88** et **1314.11** mg/g. Le matériau **NO-SNa** donne une capacité d'adsorption meilleure que son analogue maléique **NO-MNa**.

5.3.4. L'étude de l'effet de la température

L'étude de l'influence de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène sur **NO-SNa** et **NO-MNa** nous a permis de déterminer les paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°). Les paramètres thermodynamiques ΔH° et ΔS° (tableau 5.3.3) sont déterminés en traçant les droites $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (Fig. 5.3.7 et Fig. 5.3.8).

Tableau 5.3.3. Adsorption du bleu de méthylène par NO-SNa et NO-MNa à différentes températures

Matériaux	C_i (mg/l)	q_e (mg/g)		
		298 K	308 K	318 K
NO-SNa	500	487.303	485.878	483.181
	1000	968.939	780.303	595.454
NO-MNa	500	487.757	482.909	481.787
	1000	946.212	780.303	259.090

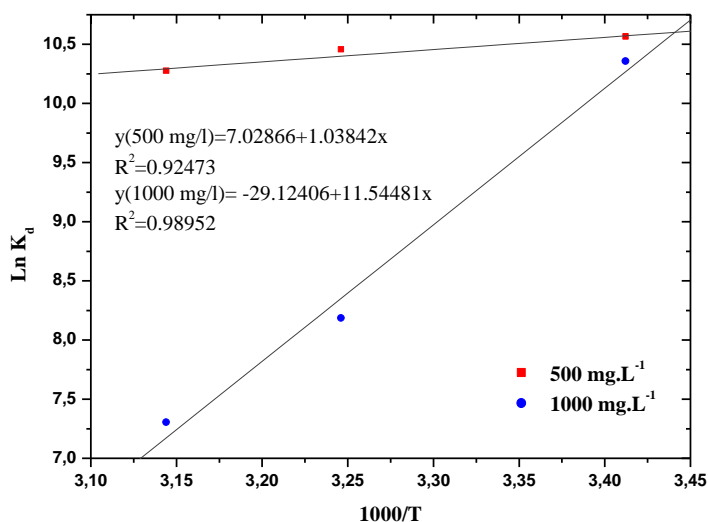


Figure 5.3.7. Effet de la température sur la sorption de BM par NO-SNa

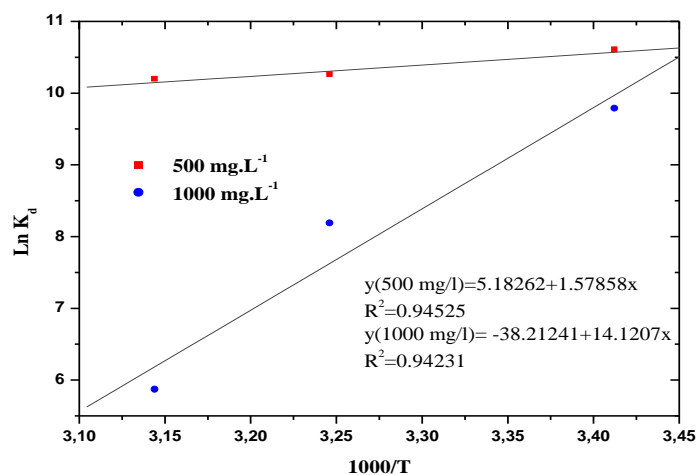


Figure 5.3.8. Effet de la température sur la sorption de BM par NO-MNa

L'analyse de ces paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption du colorant sur NO-SNa et NO-MNa est spontané et favorable ($\Delta G^0 < 0$). Les valeurs négatives de ΔH^0 , montrent que les réactions sont exothermiques.

Tableau 5.3.4. Valeurs des paramètres thermodynamiques de l'élimination de BM par NO-SNa et NO-MNa

Colorant	C_i (mg/l)	ΔH° (KJ mol ⁻¹)	ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG° (KJ mol ⁻¹)		
				298 K	308 K	318 K
NO-SNa	500	-8.629	58.408	-26.034	-26.618	-27.202
	1000	-95.937	-241.987	-23.824	-21.405	-18.985
NO-MNa	500	-13.117	43.067	-25.950	-26.381	-26.812
	1000	-117.343	-317.545	-22.714	-19.539	-16.363

5.3.5. Régénération et réutilisation des matériaux

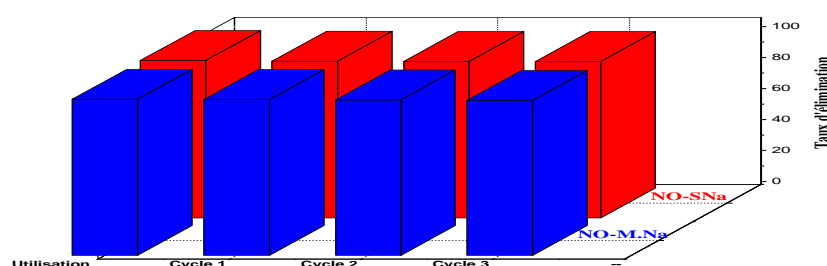


Figure 5.3.9. Comparaison du pourcentage d'élimination de BM par NO-SNa et NO-MNa après première utilisation et 3 cycles de régénération

L'efficacité de la sorption du bleu de méthylène par **NO-SNa** a été examinée pour trois cycles de régénération (Figure 5.3.9). Le troisième cycle de régénération de **NO-SNa** n'a pas affecté la capacité de sorption de colorant basique. Les mêmes résultats ont été obtenus avec le matériau **NO-MNa**. La régénération des matériaux adsorbants **NO-SNa** et **NO-MNa** sans la moindre diminution de l'efficacité de leurs capacités de sorption constitue un intérêt économique pour l'usage de ces matériaux du fait qu'ils peuvent être réutilisés avec la même efficacité.

5.4. L'élimination du vert de méthyle par les noyaux d'olive modifiés

5.4.1. L'effet du pH

Les résultats des capacités de sorption du colorant vert de méthyle (VM) par les matériaux **NO-SNa** et **NO-MNa** en fonction du pH sont présentés sur la figure 5.4.1.

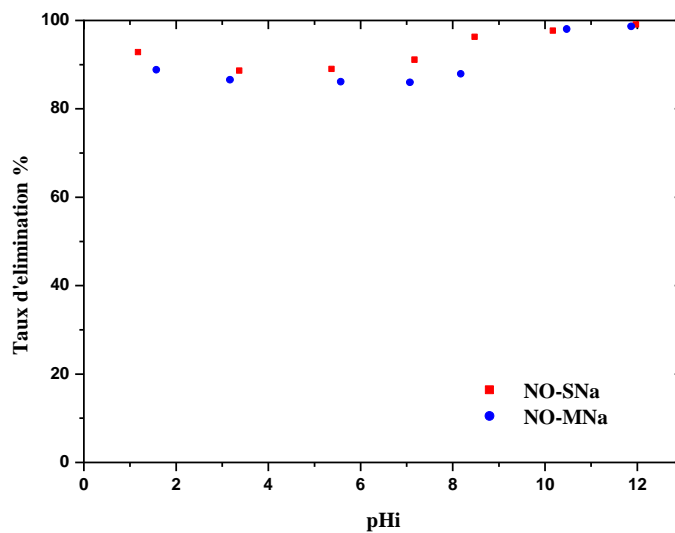


Fig. 5.4.1. Effet du pH initial sur l'élimination de VM par NO-SNa et NO-MNa

L'examen de la figure 5.4.1 permet de constater que dans le domaine de pH compris entre 3.2 et 8.2, les taux d'élimination du colorant par **NO-MNa** sont constants et atteignent des pourcentages supérieurs à 85%, ce qui prouve que le pH de la solution n'influe pas sur l'élimination. La même tendance est observée pour le support **NO-SNa** lors de l'élimination de **VM**.

5.4.2. L'étude cinétique

On constate d'après la figure ci-dessous que le pourcentage d'élimination de vert de méthyle augmente avec le temps jusqu'à un palier d'équilibre à partir de 1 heure pour les deux supports **NO-SNa** et **NO-MNa**. Les expériences préliminaires de la cinétique d'adsorption ont indiqué que cette période est suffisante pour atteindre l'équilibre [181]. Le temps de contact fixé pour 1 heure pour toutes les manipulations est considéré largement suffisant pour atteindre l'équilibre.

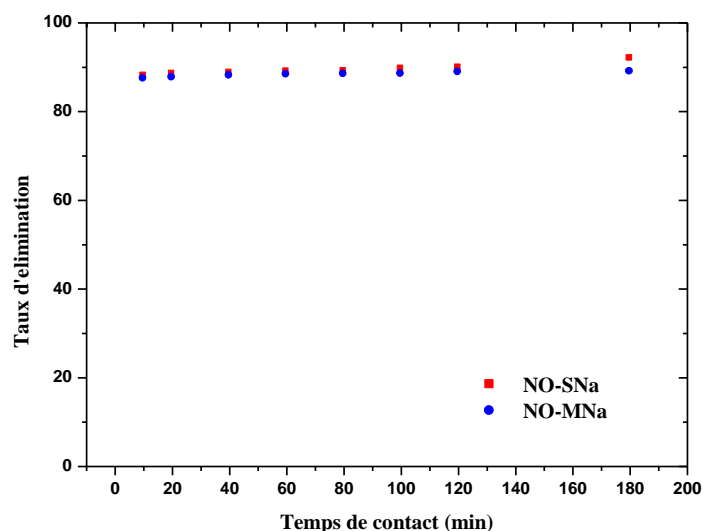


Figure 5.4.2. Effet du temps de contact sur le taux d'élimination de VM par NO-SNa et NO-MNa

***Modélisation de la cinétique**

Le tracé $\log(q_e - q_t)$ 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 de sorption à l'équilibre q_e . Ces paramètres cinétiques sont déterminés pour la sorption du vert de méthyle sur **NO-SNa** et **NO-MNa** à une concentration initiale équivalente à 150 mg/l. Les résultats sont reportés dans le tableau 5.4.1 et représentés sur la figure 5.4.3.

Les valeurs calculées à partir du modèle cinétique du pseudo premier ordre montrent que les résultats expérimentaux obtenus sont en accord avec ce modèle avec des valeurs de coefficients de détermination de 0,969 et 0,879 respectivement pour **NO-SNa** et **NO-MNa**. De plus, le tableau 5.4.1 montre de larges variations dans les valeurs expérimentales et calculées des capacités de sorption à l'équilibre, ce qui suggère que le modèle cinétique du pseudo premier ordre n'est pas adaptable pour décrire le processus de sorption.

En raison de la bonne corrélation avec les résultats expérimentaux, le modèle du pseudo second ordre est largement utilisé par de nombreux chercheurs [182].

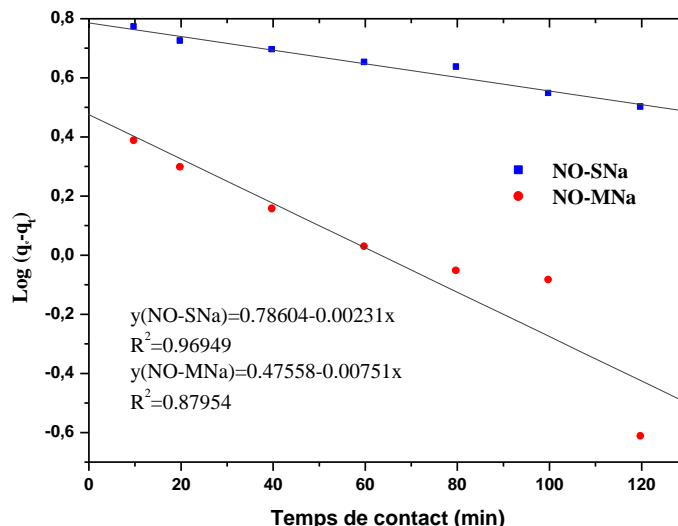


Figure 5.4.3. Cinétique du pseudo premier ordre d'élimination de VM par NO-SNa et NO-MNa

Le tracé de $\frac{t}{q_t}$ en fonction du temps t , représenté sur la figure 5.4.4 donne une droite

linéaire de pente $\frac{1}{q_e}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{k_2 q_e^2}$. Ces valeurs permettent de déterminer la

constante de vitesse apparente K_2 et la capacité de sorption à l'équilibre q_e . Les valeurs calculées de K_2 et de q_e ainsi que les valeurs de coefficients de détermination R^2 sont reportées dans le tableau 5.4.1. Une bonne corrélation a été observée entre les données expérimentales et le modèle cinétique du pseudo second ordre dont les valeurs des coefficients de détermination sont supérieures à 0,99. Les valeurs de la constante de vitesse K_2 pour **NO-SNa** et **NO-MNa** sont respectivement 0,00493 et 0,01720. Pour les deux matériaux, les différences entre les valeurs expérimentales et calculées de la capacité de sorption à l'équilibre sont inférieures à 0.13%.

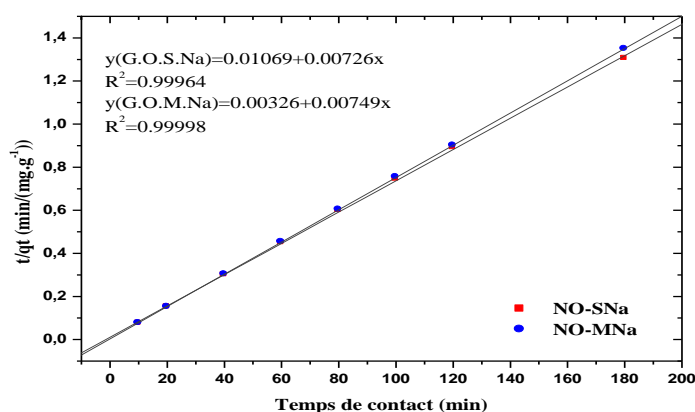


Figure 5.4.4. Cinétique du pseudo second ordre d'élimination de VM par NO-SNa et NO-MNa

Tableau 5.4.1: Comparaison des valeurs expérimentales et calculées des paramètres cinétiques du premier et second ordre d'élimination de VM par NO-SNa et NO-MNa.

	Premier ordre				Second ordre		
	q_e exp (mg g^{-1})	k_1 (min^{-1})	q_e . cal (mg g^{-1})	R^2	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	q_e cal (mg g^{-1})	R^2
NO-SNa	137.923	0.00231	2.19468	0.96949	0.00493	137.741	0.99964
NO-MNa	133.424	0.00751	1.60894	0.87954	0.01720	133.511	0.99998

5.4.3. Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorptions jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales. Elles sont obtenues d'abord, par la connaissance du temps de contact et ensuite, par la représentation graphique de $q_e = f(C_e)$ où q_e et C_e sont respectivement la quantité de colorant adsorbé par g d'adsorbant et la concentration à l'équilibre de ce colorant.

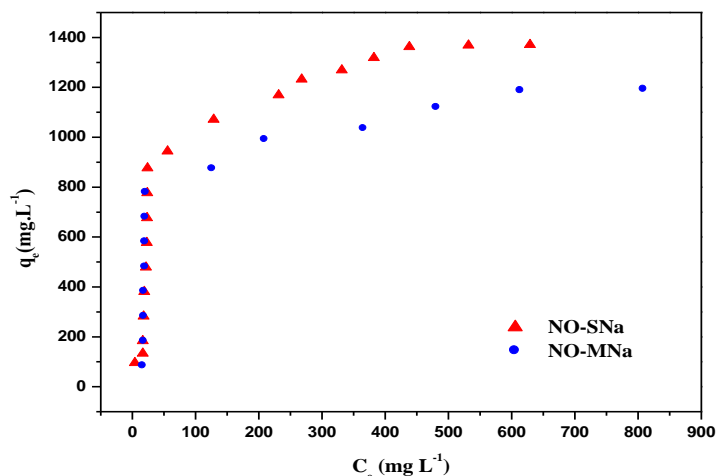


Figure 5.4.5: L'isotherme d'adsorption de VM par NO-SNa et NO-MNa

La figure (5.4.5) montre que les isothermes d'adsorption du vert de méthyle par les adsorbants NO-SNa et NO-MNa présentent une allure classique d'isotherme de type (I), la saturation des sites d'adsorption se fait progressivement jusqu'à atteindre un palier de saturation.

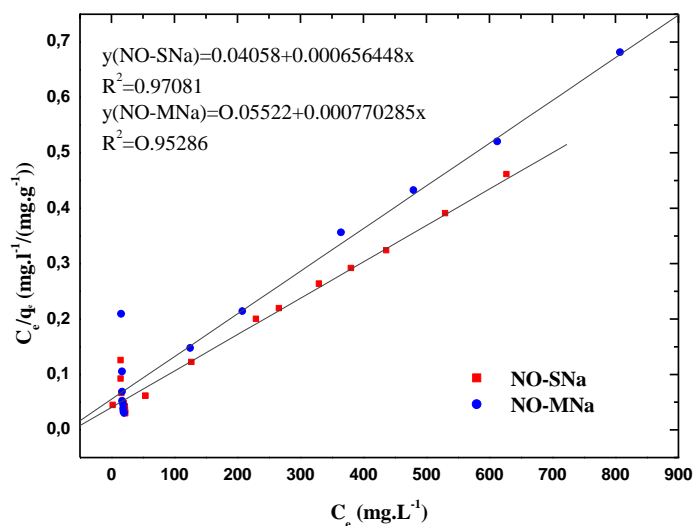


Figure 5.4.6: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de VM par NO-SNa et NO-MNa

Tableau 5.4.2: Les paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir

Paramètres de Langmuir			
Matériaux	Q_{max} (mg/g)	K_L (l/mg)	R^2
NO-SNa	1523,34	0.01617	0.97081
NO-MNa	1298.22	0.01394	0.95286

Le modèle de Langmuir qui est indiqué au figure 5.4.6 donne une bonne représentation de l'isotherme du vert de méthyle, les valeurs du coefficient de corrélation R^2 pour NO-SNa et NO-MNa sont respectivement de l'ordre de 0.97 et 0,95.

D'après la figure 5.4.5, on remarque une augmentation rapide de la quantité adsorbée pour les concentrations faibles puis une stabilisation aux concentrations élevées. A l'instar du BM, on constate une capacité d'adsorption nettement meilleure du VM par NO-SNa ($Q_{max}=1523.34 \text{ mg.g}^{-1}$) que par NO-MNa (1298.22mg.g^{-1}).

5.4.4. L'étude de l'effet de la température

Tableau 5.4.3 : Adsorption de vert de méthyle par NO-SNa et NO-MNa a différentes températures

Matériaux	C_i (mg/l)	q_e (mg/g)		
		298 K	308 K	318 K
NO-SNa	500	479,250	478,576	477.602
	1000	921,722	760,299	496,254
NO-MNa	500	481.91	480.749	480.262
	1000	873.033	618.913	485.955

D'après le tableau ci-dessus, on remarque que la quantité d'adsorption diminue au fur et à mesure que la température augmente lors de l'adsorption du vert de méthyle par NO-SNa et NO-MNa.

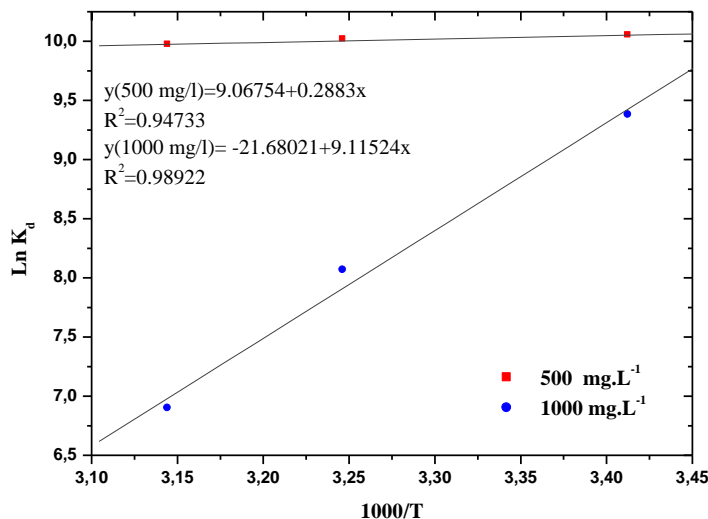


Figure 5.4.7 : Effet de la température sur la sorption de VM par NO-SNa

Les graphes $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (figures 5.4.8 et 5.4.9) pour l'élimination du vert de méthyle par **NO-SNa** et **NO-MNa** présentent des droites linéaires avec des pentes positives pour les deux matériaux.

Le tableau 5.4.4 consigne les paramètres thermodynamique de l'adsorption de VM par **NO-SNa** et **NO-MNa**. Les valeurs négatives de l'enthalpie (ΔH^0) obtenues pour les deux supports adsorbants informent sur le caractère exothermique de l'adsorption.

D'autre part, les valeurs négatives de l'énergie libre obtenues lors du processus d'élimination de VM par les deux matériaux montrent que l'adsorption est spontanée pour les deux supports.

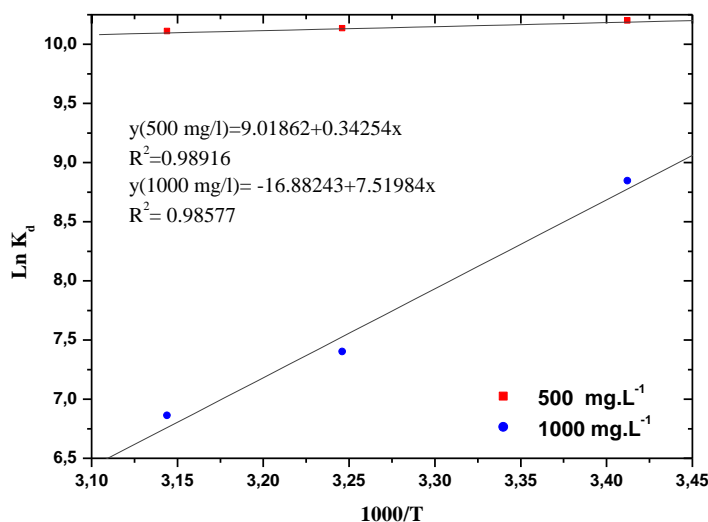


Figure 5.4.8 : Effet de la température sur la sorption de VM par NO-MNa

Tableau 5.4.4 : Valeurs des paramètres thermodynamiques de l'élimination du VM par NO-SNa et NO-MNa

Colorant	C_i (mg/l)	ΔH° (KJ mol ⁻¹)	ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG° (KJ mol ⁻¹)		
				298 K	308 K	318 K
NO-SNa	500	-2.395	75.351	-24.849	-25.603	-26.356
	1000	-75.747	-108.162	-43.514	-42.433	-26.678
NO-MNa	500	-2.846	74.944	-25.179	-25.928	-26.678
	1000	-62.489	-140.292	-20.681	-19.279	-17.876

5.4.5. Régénération et réutilisation des matériaux

Comme le montre la figure 5.4.10, la première, deuxième et la troisième réutilisation du matériau NO-SNa pour l'élimination de VM conduisent seulement à des pertes minimales d'efficacité de sorption de l'ordre de 0.15, 0.6 et 0.90% respectivement pour chaque cycle de réutilisation.. Ce léger changement dans la performance de l'adsorbant indique clairement que sa réutilisation est tout à fait faisable.

En revanche pour le matériau NO-MNa, si sa première réutilisation ne conduit qu'à une légère chute dans sa capacité d'adsorption (1.80 %), sa réutilisation pour la troisième fois consécutive se parachève cependant avec une performance d'élimination sérieusement

amoindrie avec un déficit de l'ordre de 20.23%. Ce résultat indique clairement que le matériau **NO-SNa** présente de meilleurs avantages que son analogue **NO-MNa** que ce soit dans sa capacité maximale d'adsorption du **VM** ou que lors de sa régénération et réutilisation.

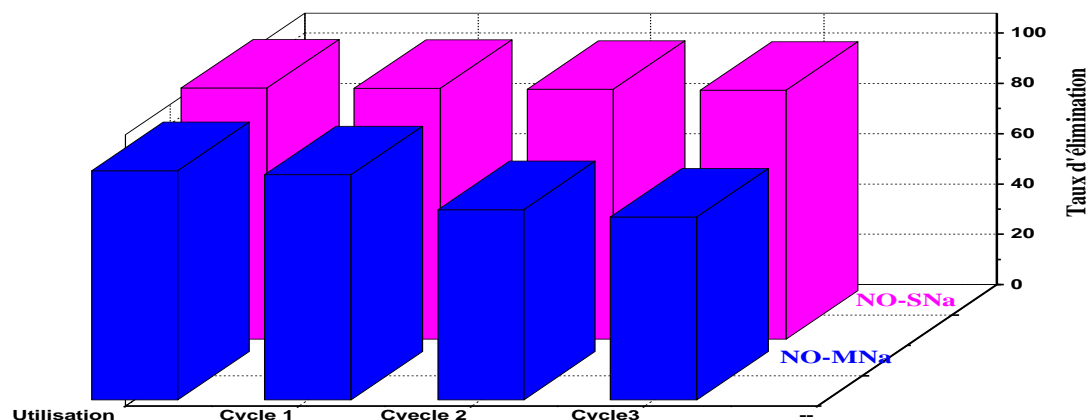


Figure 5.4.9: Comparaison du pourcentage d'élimination de VM par NO-SNa et NO-MNa après première utilisation et 3 cycles de régénération

5.5. L'élimination de Rhodamine B par les noyaux d'olive modifiée

5.5.1. L'effet du pH

Les résultats des taux d'élimination du colorant Rhodamine B (RH) par les matériaux **NO-SNa** et **NO-MNa** en fonction du pH sont présentés sur la figure (5.5.1).

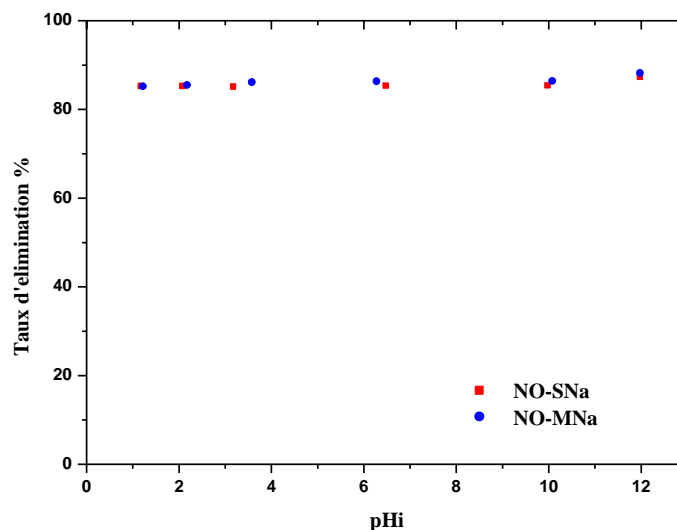


Figure 5.5.1: Effet du pH initial sur l'élimination de RH par NO-SNa et NO-MNa

L'examen de la figure 5.5.1 permet de constater que dans le domaine de pH allant de 1 à 12 les taux d'élimination de colorant (Rhodamine B) par **NO-SNa** et **NO-MNa** sont constants ce qui prouve que le pH de la solution n'influe pas sur le processus d'élimination.

5.5.2. L'étude cinétique

La figure 5.5.2 montre que le pourcentage d'élimination de Rhodamine B par les noyaux d'olive modifiés chimiquement par l'anhydride succinique et maléique (**NO-SNa**, **NO-MNa**) augmente avec le temps de contact jusqu'à un palier de saturation correspondant à 1 heure. Toutes les expériences d'adsorption seront menées avec un temps de contact adsorbant-adsorbant de 1 heure, temps qui nous a paru suffisant pour l'établissement de l'équilibre.

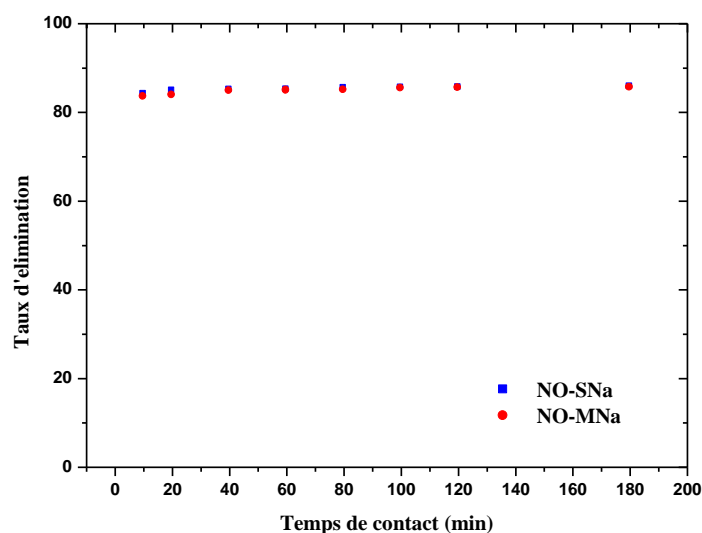


Figure 5.5.2: Effet du temps de contact sur le taux d'élimination de RH par NO-SNa et NO-MNa

*Modélisation de la cinétique

La cinétique de sorption est un aspect important dans le contrôle du procédé d'élimination du polluant. Pour la sorption de **RH**, les paramètres cinétiques sont déterminés de la même manière que pour le vert de méthyle et le bleu de méthylène à une concentration initiale de 150 mg/l sur **NO-SNa** et **NO-MNa**. Les résultats sont reportés dans le tableau 5.5.1 et représentés sur les figures 5.5.3 et 5.5.4.

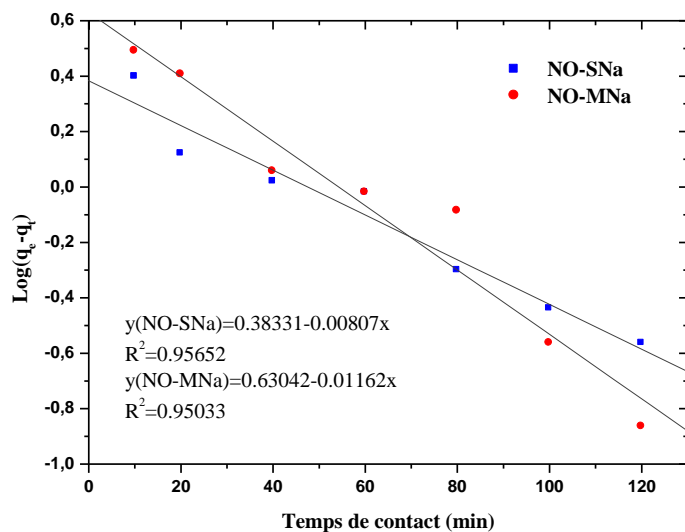


Figure 5.5.3: Cinétique du pseudo premier ordre d'élimination de RH par NO-SNa et NO-MNa

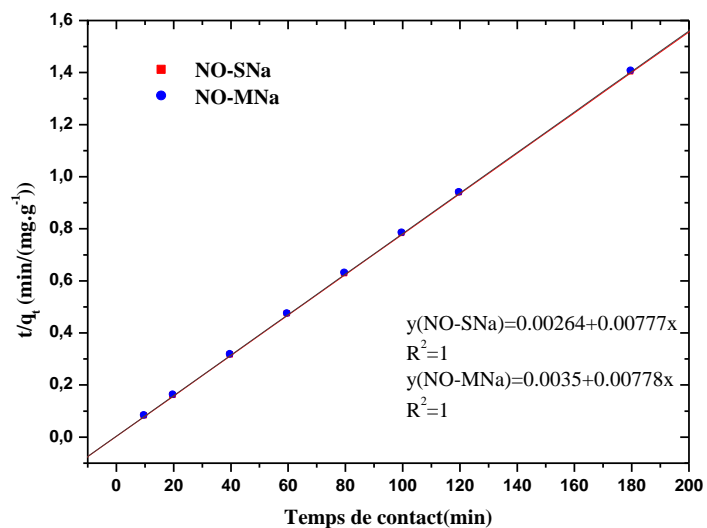


Figure 5.5.4: Cinétique du pseudo second ordre d'élimination de RH par NO-SNa et NO-MNa

Les valeurs calculées à partir du modèle cinétique du pseudo premier ordre montrent que les résultats expérimentaux obtenus ne sont pas en accord avec ce modèle, en raison des valeurs des coefficients de détermination qui sont de 0.9565 et 0.9503 pour **NO-SNa** et **NO-MNa** respectivement. De plus, le tableau 5.5.1 montre de larges variations dans les valeurs expérimentales et calculées des capacités de sorption à l'équilibre, ce qui suggère que le modèle cinétique du pseudo premier ordre n'est pas le mieux adapté pour décrire le processus de sorption.

Une bonne corrélation a cependant été observée entre les données expérimentales et le modèle cinétique du pseudo second ordre dont les valeurs du coefficient de détermination sont égales à l'unité.

Tableau 5.5.1: Comparaison des valeurs expérimentales et calculées des paramètres cinétiques du premier et second ordre d'élimination de RH par NO-SNa et NO-MNa.

	$q_e \text{ exp}$ (mg g ⁻¹)	Premier ordre			Second ordre		
		k_1 (min ⁻¹)	$q_e \text{ cal}$ (mg g ⁻¹)	R^2	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	$q_e \text{ cal}$ (mg g ⁻¹)	R^2
NO-SNa	85.545	0.01858	2.4171	0.95652	0.02282	128.7001	1
NO-MNa	85.393	0.02699	4.2699	0.95033	0.00172	128.5347	1

5.5.3. Les isothermes d'adsorption

Les isothermes de sorption de la Rhodamine B sur **NO-SNa** et **NO-MNa** sont portées sur la figure 5.5.5. Les données expérimentales de sorption à l'équilibre obtenues dans cette étude sont analysées par l'utilisation des modèles d'isothermes de Freundlich et de Langmuir.

Les tracés des résultats selon les modèles linéaires de Langmuir sont présentés dans la figure 5.5.6.

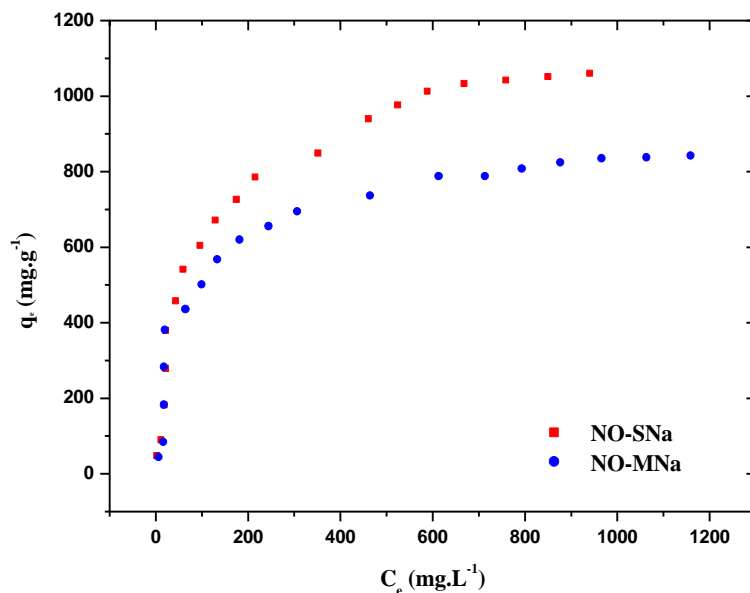


Figure 5.5.5 :l'isotherme d'adsorption de RH par NO-SNa et NO-MNa

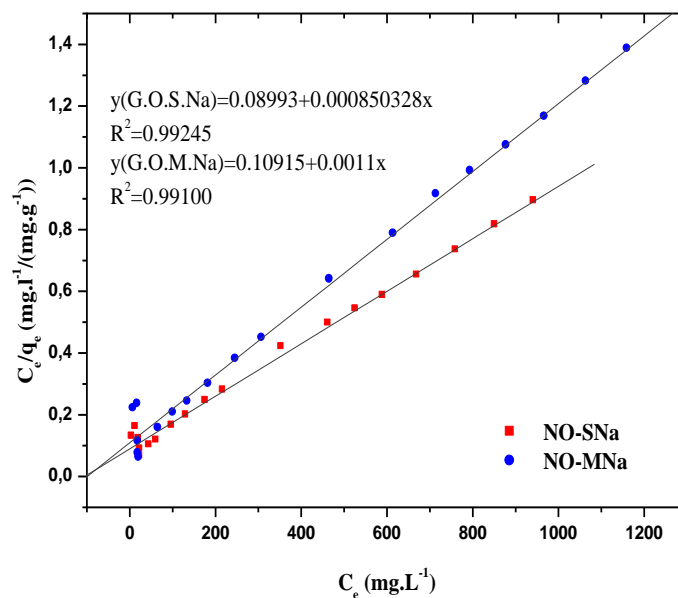


Figure 5.5.6: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de RH par NO-SNa et NO-MNa

Tableau 5.5.2: Les paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir

Paramètres de Langmuir

Matériaux	Q_{max} (mg/g)	K_L (l/mg)	R^2
NO-SNa	1176.01	0.00945	0.99245
NO-MNa	909.09	0.01007	0.99100

Les observations faites à partir de la figure 5.5.6 révèlent que les résultats expérimentaux sont bien décrits par le modèle de Langmuir qui convient le mieux pour ce type de sorption. Les valeurs des coefficients de détermination pour le modèle de Langmuir sont de l'ordre de 0,992 et 0,991 pour respectivement **NO-SNa** et **NO-MNa**.

Les paramètres calculés de Langmuir sont rapportés dans le tableau 5.5.2. Là encore, la valeur de la capacité maximale de sorption Q_{max} est plus élevée pour **NO-SNa** que pour **NO-MNa** (1176.01 mg/g contre 909.09 mg/g, respectivement). Ces capacités sont meilleures que celles de nombreux matériaux rapportés dans la littérature.

Tableau 5.5.3 : Etude comparative de l'élimination de la Rhodamine B par différents adsorbants

Adsorbant	Q_{max} (mg/g)
pelure de banane [183]	20.6
La peau d'orange [183]	14.3
La moelle de cocos carbonisées [184]	2.56
la moelle de coco [184]	203.25
NO-SNa [Notre travail]	1176.01
NO-MNa [Notre travail]	909.09

5.5.4. L'étude de l'effet de la température

Tableau 5.5.4: Adsorption de Rhodamine B par NO-SNa et NO-MNa à différentes températures

Matériaux	Ci (mg/l)	qe (mg/g)		
		298 K	308 K	318 K
NO-SNa	500	454.090	365.909	289.090
	1000	795.454	509.090	445,454
NO-MNa	500	432.727	309.545	255
	1000	577.272	463.636	389.772

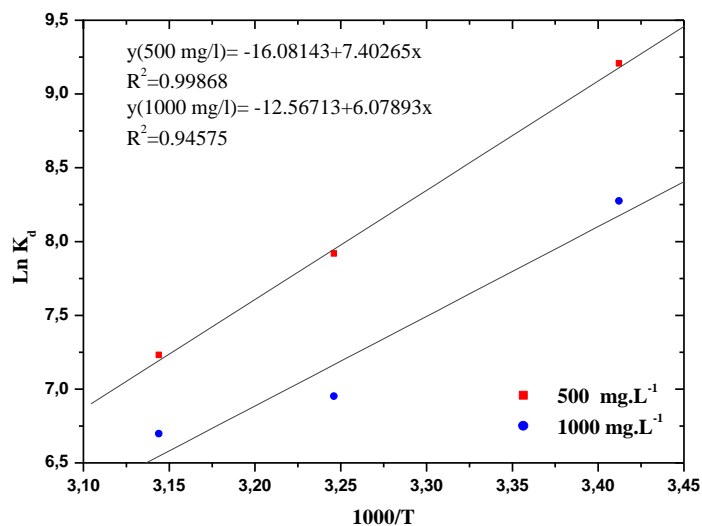


Figure 5.5.7 : Effet de la température sur la sorption de RH par NO-SNa

Les tracés de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (figures 5.5.8 et 5.5.9) pour l'élimination de la Rhodamine B par NO-SNa et NO-MNa présentent des droites linéaires avec des pentes positives pour les deux matériaux.

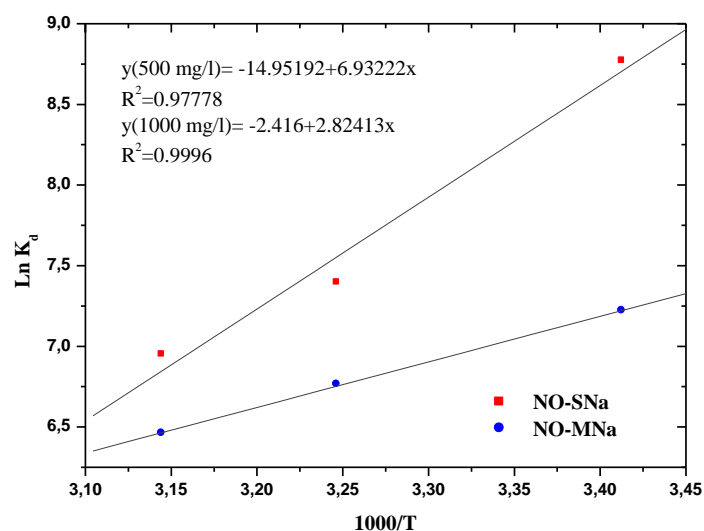


Figure 5.5.8: Effet de la température sur la sorption de RH par NO-MNa

Les valeurs négatives de ΔG° indiquent que le processus d'élimination est spontané pour les deux matériaux (NO-SNa et NO-MNa). De plus, les valeurs négatives de ΔH^0 montrent que le processus est exothermique.

Tableau 5.5.5 : Valeurs des paramètres thermodynamiques de l'élimination du RH par NO-SNa et NO-MNa

Colorant	C_i (mg/l)	ΔH° (KJ mol ⁻¹)	ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG° (KJ mol ⁻¹)		
				298 K	308 K	318 K
NO-SNa	500	-61.516	-133.636	-21.692	-20.356	-19.019
	1000	-50.515	-104.432	-19.394	-18.349	-17.305
NO-MNa	500	-57.606	-124.250	-20.579	-19.337	-18.094
	1000	-23.468	-20.076	-17.485	-17.333	-17.284

5.5.5. Régénération et réutilisation des matériaux

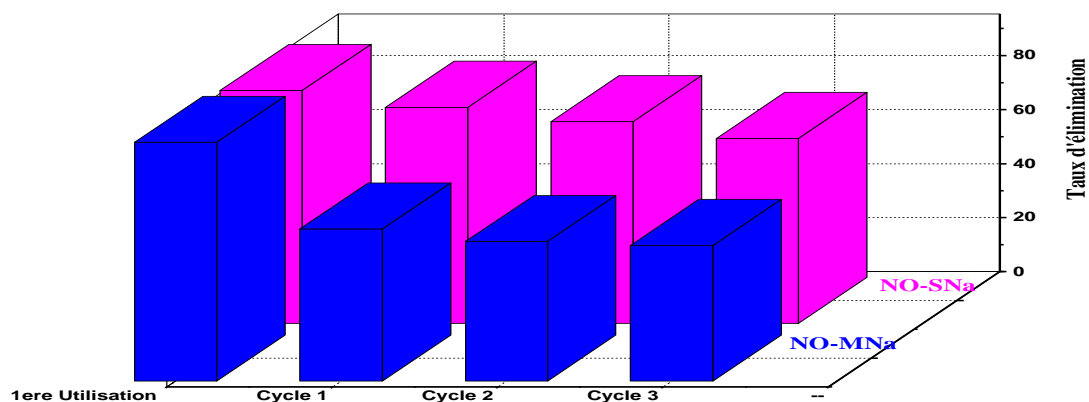


Figure 5.5.9: Comparaison du pourcentage d'élimination de RH par NO-SNa et NO-MNa après première utilisation et 3 cycles de régénération

Contrairement aux expériences de régénération du matériau **NO-SNa** lors des études menées précédemment avec les colorants **BM** et **VM**, le matériau adsorbant **NO-SNa** subit une sérieuse détérioration au bout du troisième cycle de sa réutilisation pour l'élimination de **RH** comme le montre la figure 5.5.10. La chute de performance dans sa capacité d'adsorption est de l'ordre de 20.5% lors de la troisième réutilisation. Bien que ce déficit soit non négligeable il n'en demeure pas moins que dans les mêmes conditions la performance de son analogue maléique (**NO-MNa**) se réduit quasiment de moitié par rapport à sa première utilisation. En dépit de cet écart notable, le matériau **NO-SNa** peut être considéré comme un bon candidat à l'adsorption de **RH** avec la possibilité de réutilisation subséquente.

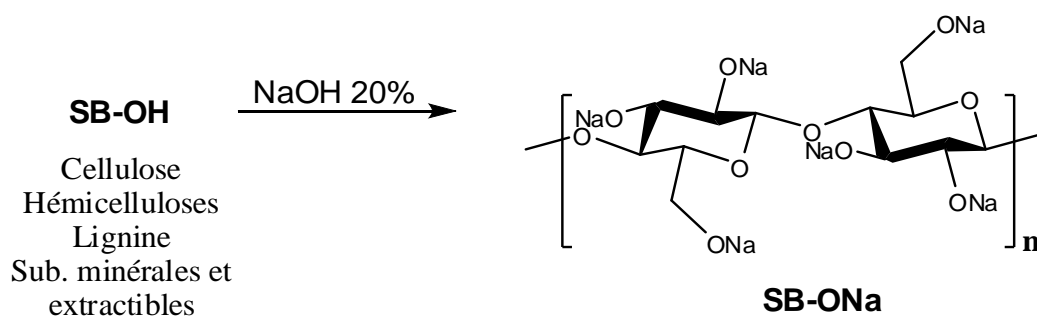
6. Traitement Alcalin d'un sous-produit de l'Industrie du bois

6. Traitement Alcalin d'un sous-produit de l'Industrie du bois

6.1. Synthèse de la sciure de bois modifiée (SB-ONa)

La modification chimique de la sciure de bois a été réalisée en plongeant en une fois 50 g de **SB-OH** dans 500 ml d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 20 % en poids. Le mélange réactionnel est ensuite agité à température ambiante pendant une nuit. Une fois la suspension filtrée, le solide est soigneusement lavé avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre, puis enfin avec de l'acétone. Le matériau **SB-ONa** obtenu est séché à l'étuve à une température d'environ 80 °C et puis passé sur un tamis de 250 µm de diamètre. On obtient ainsi 28 g de **SB-ONa** sous forme de poudre jaunâtre.

Cette perte énorme en poids (22 g sur les 50 g du matériau **SB-OH** engagés dans le traitement alcalin) 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 à la soude permet d'une part d'éliminer complètement les substances minérales et extractibles, les hémicelluloses et les pectines et d'autre part solubiliser la lignine. Ainsi, ces fractions sont de facto éliminées et ne reste que de la cellulose ayant subi la mercerisation. Ainsi, on peut résumer notre traitement de **SB-OH** par la soude selon le schéma réactionnel suivant :



Traitement alcalin de la sciure de bois

6.2. Caractérisation des matériaux

6.2.1. Caractérisation par FTIR

La figure (6.2.1) montre respectivement les spectres IRTF de la sciure de bois brute (**SB-OH**) et après traitement alcalin (**SB-ONa**). L'examen du spectre de **SB-ONa** révèle la disparition de la bande d'absorption à 1732 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 forte bande d'absorption à 3409 cm^{-1} est due à l'élongation des groupements hydroxyle alors que celle centrée à 2897 cm^{-1} est attribuée à l'élongation des groupements C-H. La bande d'absorption à 1059 cm^{-1} correspond à la vibration des groupements C-O-C du cycle pyranose.

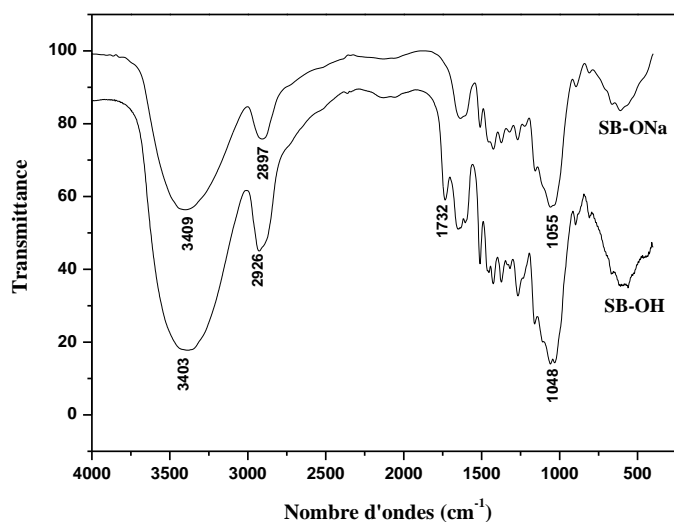


Figure 6.2.1: Spectre infrarouge de SB-OH et SB-ONa

6.2.2. Caractérisation par RMN ^{13}C du solide

Les spectres de RMN ^{13}C du solide des matériaux **SB-OH** et **SB-ONa** sont montrés sur la figure (6.2.2). L'examen du spectre du matériau traité apporte une preuve supplémentaire consolidant les résultats de la spectroscopie IR et où les signaux qui apparaissent à 187, 145, et 20-30 ppm dans le spectre de **SB-OH** et qui correspondent respectivement aux atomes de

carbone des groupements carbonyle C=O, aromatique, et alkyle présents dans la lignine tendent à disparaître ou sont plutôt considérablement atténués en intensité.

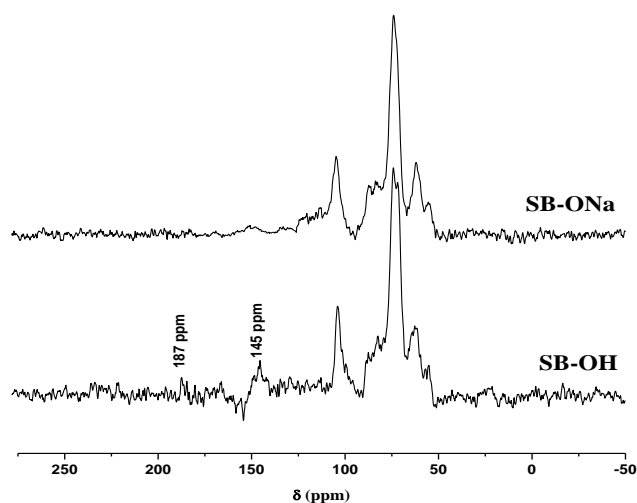


Figure 6.2.2 : Spectres RMN ^{13}C du SB-OH et SB-ONa

6.3. Application de la sciure de bois à l'élimination des colorants basiques

6.3.1. L'étude cinétique :

La figure 6.3.1 montre les résultats des pourcentages d'élimination de **BM** et **VM** en fonction du temps de contact. Ainsi, pour une concentration initiale en colorant de 150 mg L^{-1} , l'équilibre est atteint au bout de 10 minutes pour **SB-ONa** alors que pour **SB-OH**, le processus d'élimination semble se dérouler en deux étapes distinctes. Le taux d'élimination des colorants par **SB-ONa** est remarquablement élevé de telle sorte que le maximum de colorant est séquestré par l'adsorbant. Les taux d'élimination atteignent précisément 85% dès les 10 premières minutes d'agitation ce qui suggère l'abondance de sites d'adsorption facilement accessibles.

Ces résultats confirment l'existence de fortes interactions entre les colorants basiques et les groupements alcoolate présents à la surface du matériau **SB-ONa**. Le mécanisme d'adsorption

est vraisemblablement gouverné par des interactions ioniques entre les molécules de colorants chargées positivement et les groupements alcoolate chargés négativement. Des résultats similaires ont été obtenus avec des matériaux à base de cellulose préalablement assujettis à un traitement alcalin lors de l'élimination des métaux lourds [185-186].

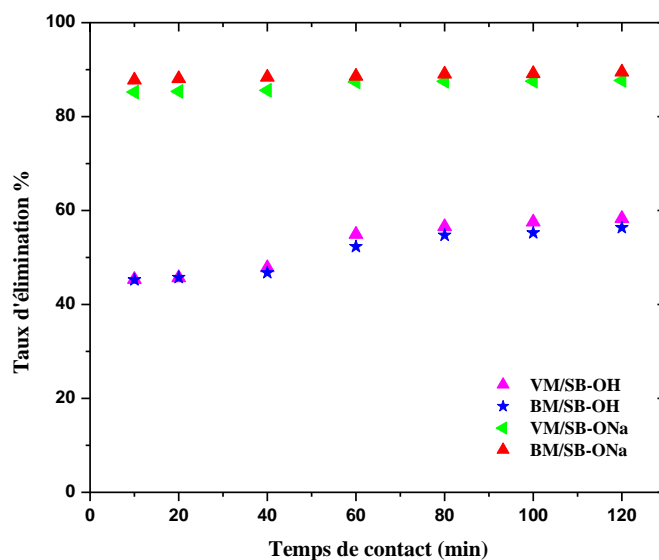


Figure 6.3.1. Cinétique d'élimination de VM et BM par SB-OH et SB-ONa

Cependant, l'adsorption de **BM** et de **VM** semble moins efficace sur le matériau **SB-OH**, avec seulement des taux d'élimination variant autour de 57-58% après 2 heures de temps de contact. De plus, la première étape met en jeu un processus d'élimination assez rapide durant les 60 premières minutes de temps de contact puis reprend modérément pour une autre période de 60 minutes d'une manière progressive jusqu'à l'établissement de l'équilibre.

Ces résultats suggèrent que les colorants cationiques occupent progressivement les sites d'adsorption se trouvant à la surface du matériau adsorbant lignocellulosique **SB-OH**, qui est chargée négativement [187]. Cette première étape prédominante qui se caractérise par une cinétique rapide est certainement assurée par la disponibilité de sites d'adsorption partiellement chargés négativement, incorporés dans la structure polyol du matériau **SB-OH** [187]. Au-delà d'une heure, l'adsorption devient par la suite insignifiante et moins efficace avec une occupation progressive de ces sites. À la lumière de ces résultats, nous avons choisi de mener nos expériences de sorption en prenant soin de les réaliser sur une période de 120 min de temps de contact.

Contrairement au processus d'élimination des colorants cationiques par **SB-ONa** qui se produit rapidement, la loi de vitesse de l'adsorption du bleu de méthylène et du vert de méthyle par **SB-OH** a été cependant étudiée. Les données expérimentales obtenues ont été analysées par le modèle cinétique de pseudo second ordre. Ainsi, le tracé de t/q_t en fonction du temps de contact (figure 6.3.2) donne des droites linéaires.

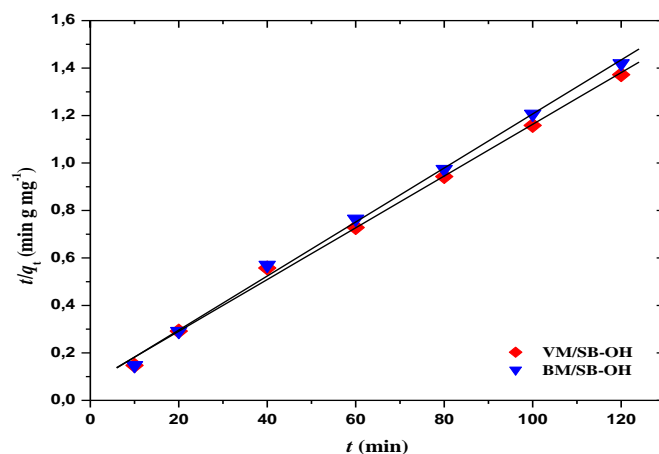


Figure 6.3.2 : Cinétique du pseudo second ordre d'élimination de VM et BM par SB-OH

Une parfaite corrélation est observée entre les données expérimentales et le modèle cinétique du pseudo-second ordre, avec d'excellentes valeurs de coefficients de détermination (supérieur à 0.998). En outre, les valeurs de q_e calculées à partir du modèle montrent que la capacité d'adsorption à l'équilibre de **BM** ($0.275 \text{ mmol g}^{-1}$) est légèrement supérieure à celle de **VM** ($0.177 \text{ mmol g}^{-1}$), résultat qui est en parfait accord avec les données expérimentales avec toutefois des différences inférieures à 1%. Ces résultats suggèrent que le mécanisme d'adsorption des colorants cationiques par **SB-OH** semble être contrôlé par de faibles interactions coulombiennes entre les molécules de colorants et la structure polyol de la cellulose dans le matériau hétérogène **SB-OH** jusqu'à l'occupation quasi-totale des sites fonctionnels à la surface du matériau [187]. Ensuite, les molécules de colorants ont tendance à diffuser dans la matrice hétérogène du matériau lignocellulosique pour être adsorbées par le biais d'autres interactions.

6.3.2. L'effet du pH

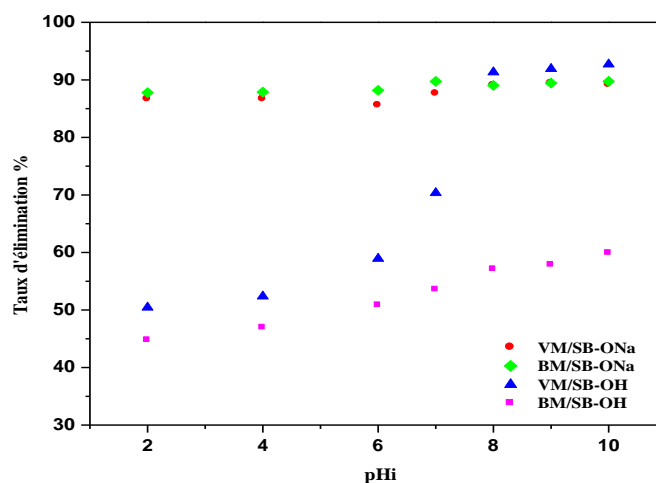


Figure 6.3.3. Effet du pH initial sur l'élimination de VM et BM par SB-OH et SB-ONa

L'effet du pH sur l'élimination de **BM** et **VM** par les matériaux **SB-OH** et **SB-ONa** à température ambiante est représenté sur la figure 6.3.3. Tout d'abord, il y a lieu de souligner que le pH de la solution n'a pratiquement aucun effet sur les quantités de colorants adsorbés par **SB-ONa**. En effet, sur une large gamme de pH de solutions de colorants (de pH 2 à 10), l'efficacité de sorption de **BM** et **VM** par **SB-ONa** est quasiment constante et des pourcentages d'élimination supérieurs à 85% sont atteints dans cet intervalle de pH. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à pH faible, en dépit de la prépondérance des protons dans le milieu, les propriétés de surface du matériau adsorbant ne sont néanmoins pas altérées étant donné que les sites actifs de sorption demeurent en fait chargés négativement et ainsi prédominants sur la sorption des colorants cationiques. En résumé, le matériau **SB-ONa** peut être sans équivoque considéré comme étant un adsorbant échangeur d'ions ayant la capacité d'opérer efficacement dans un large éventail de pH.

D'autre part, la figure 6.3.3 montre une adsorption de **BM** et **VM** par **SB-OH** en croissance régulière et où l'élimination des colorants dépend clairement du pH initial des solutions. Les taux d'élimination croissent progressivement avec l'augmentation de pH des solutions. A pH

2, l'adsorption de **BM** et **VM** par **SB-OH** est autant moins efficace vu que seulement des pourcentages d'élimination de l'ordre de 44 et 50% sont respectivement atteints. Ces faibles taux d'adsorption sont indéniablement inhérents à la prépondérance du proton à pH 2, lequel devient compétitif avec les colorants cationiques, plus volumineux, pour l'accès aux sites de sorption à la surface du matériau adsorbant. Ce constat est fréquemment rapporté dans la littérature à travers différentes études où les auteurs ont examiné la sorption de colorants par de nombreux biomatériaux [187-189, 191].

Au-delà de pH 2, le taux de sorption de **BM** croît graduellement de 44.74%, sans aucun phénomène de saturation pour atteindre un taux de 59.89% à pH 10. Ce résultat est plutôt contrastant avec des résultats antérieurs rapportés par Hameeda et El-Khaiary [189] sur l'étude de sorption de **BM** par des pelures de fèves et où l'élimination du colorant reste pratiquement inchangée dans l'intervalle de pH compris entre 4 à 10. L'accroissement de l'efficacité de sorption à des pH élevés peut être expliqué par le fait que le matériau **SB-OH** devient partiellement chargé négativement, montrant ainsi une grande affinité pour les colorants basiques chargés positivement à travers des forces d'attraction coulombiennes [187-189]. Quant à la sorption de **VM** par **SB-OH**, la tendance est assez similaire à celle de **BM** hormis le fait qu'à pH 8, l'élimination de **VM** devient remarquablement élevée en atteignant un taux de 93%. Ceci pourrait être attribué à l'attaque de l'ion hydroxyle sur le pont éthylène situé au centre de la molécule de **VM**. En effet, Rytwo et al. ont constaté que l'addition lente de l'ion OH^- au dication **VM** conduit à la formation d'un composé carbinol $[\text{VM-OH}]^+$ qui se comporte comme un cation monovalent [192]. La rupture de la conjugaison le long de la molécule **VM** assurée par la double liaison centrale réduit la délocalisation des électrons π et provoque ainsi la disparition de la bande d'absorption apparaissant à 632 nm, et par conséquent la décoloration de la solution. Pour ce qui est de nos expériences, nous n'avons pas observé la disparition de la bande d'adsorption à 632 nm, et ce même en opérant à pH 10. Néanmoins, si l'on se fixe à pH 1 ou 12, les solutions deviennent de ce fait décolorées.

Etant donné que l'introduction d'une base forte pourrait modifier le caractère ionique et l'état d'agrégation de colorants, nos expériences de sorption ont été menées au pH d'auto-équilibre, sans que l'on ajuste le pH des solutions de colorants. Toutefois, un changement du pH des solutions de colorants a été méthodiquement constaté dès l'introduction de l'adsorbant, et lorsque l'équilibre est atteint, une chute de pH limitée à 0.4-0.6 unité est enregistrée pour le

matériau neutre **SB-OH** et pour le matériau adsorbant **SB-ONa**, cette chute est de l'ordre de 0.8-1.0 unité, ce qui suggère le caractère échangeur d'ions de ce dernier.

6.3.3. L'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption des colorants cationiques **BM** et **VM** par les adsorbants **SB-OH** et **SB-ONa** sont présentés dans la figure 6.3.3.

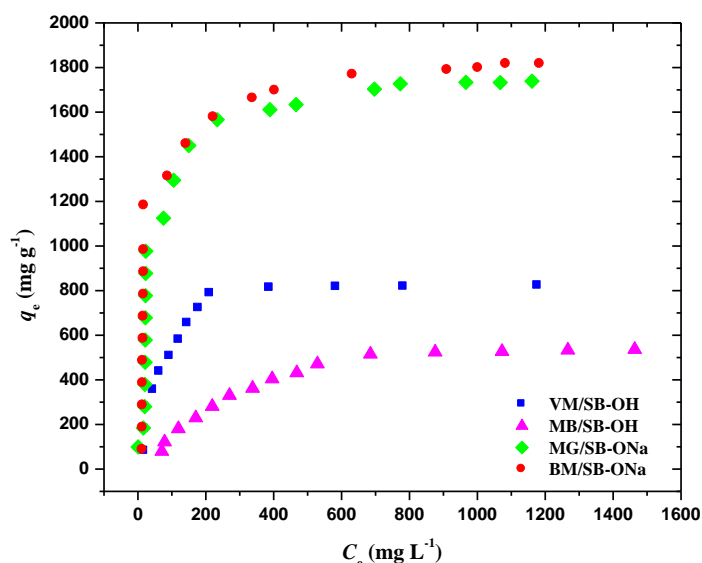


Figure 6.3.4. L'isotherme d'adsorption de VM et BM par SB-OH et SB-ONa

Les isothermes d'adsorption des colorants basiques par **SB-ONa** sont caractérisées par une allure régulière avec une pente initiale très raide. La grande affinité de l'adsorbant pour les deux colorants cationiques est illustrée par l'élimination quantitative de ces polluants aux faibles concentrations.

Les données expérimentales de sorption de **BM** et **VM** par **SB-OH** et **SB-ONa** sont analysées selon le modèle de Langmuir et les tracés des courbes sont présentés dans la figure 6.3.5. Comme l'illustre cette figure, les formes linéarisées des isothermes se révèlent linéaires sur

les séries entières de concentrations étudiées. De plus, comme le montre le tableau 6.3.1, les coefficients de corrélation sont extrêmement élevés. Ces résultats suggèrent fortement que l'adsorption de **VM** et **BM** par **SB-OH** et **SB-ONa** sont parfaitement corrélées avec le modèle d'adsorption de Langmuir.

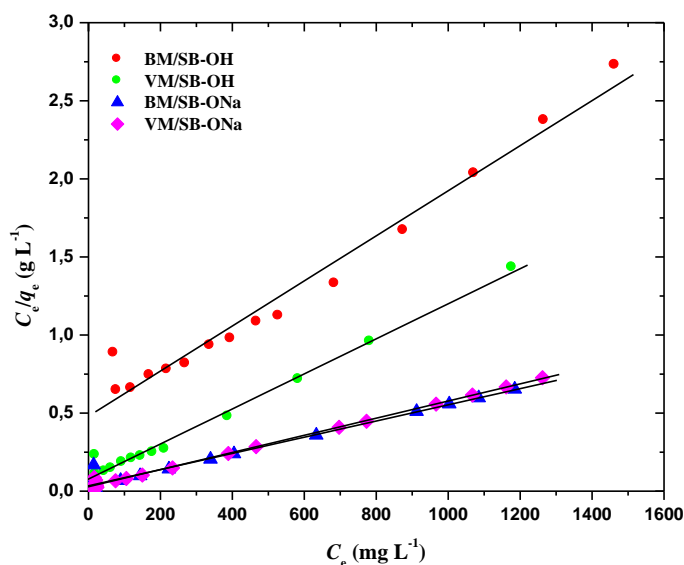


Figure 6.3.5. Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de VM et BM par SB-OH et SB-ONa

Comme le montre le tableau 6.3.1, le traitement alcalin de la sciure de bois entraîne un changement spectaculaire dans les valeurs des capacités d'adsorption maximales q_{max} des colorants cationiques.

Tableau 6.3.1: Isotherme de Langmuir et les constantes d'adsorption de VM et BM sur SB-ONa et SB-OH.

Adsorbant	Col	q_{max} (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R^2
SB-OH	BM	694.44	0.0030	0.986
	VM	892.86	0.0144	0.994

SB-ONa	BM	1928.31	0.0151	0.989
	VM	1821.33	0.0193	0.998

Les capacités d'adsorption maximales des colorants **VM** et **BM** obtenues avec le matériau traité **SB-ONa** sont de deux à trois fois supérieures que celles réalisées avec son précurseur **SB-OH**. Cet écart dans les valeurs de q_{max} atteste de la présence de sites abondants de sorption facilement accessibles et renseigne sur la distribution homogène de groupements alcoolate réactifs sur la surface du matériau traité.

Les valeurs de b plus élevées trouvées avec **SB-OH** pour le colorant **VM** et à un degré moindre avec le matériau **SB-ONa** indiquent que les deux matériaux adsorbants affichent une nette préférence à interagir avec **VM** qui porte une charge positive supplémentaire (dication) qu'avec le colorant monovalent **BM** (tableau 6.3.1). En dépit d'une dimension spatiale plus étendue de la molécule de **VM** par rapport à celle de **BM**, elle est néanmoins adsorbée avec une efficacité analogue par le matériau neutre **SB-OH** (1.727 mmol g⁻¹ pour **VM** contre 2.171 mmol g⁻¹ pour **BM**). Cela est probablement dû à la grande prédisposition du colorant **VM** à faire intervenir sa charge positive supplémentaire dans les interactions coulombiennes de faible intensité se produisant à la surface du matériau lignocellulosique. Une autre explication réside dans le fait que la charge additionnelle de **VM** pourrait également jouer un rôle déterminant au moment où d'autres mécanismes prennent place durant le processus d'adsorption, en particulier la complexation. La charge supplémentaire de **VM** prend alors part dans le processus lorsqu'elle est à proximité de groupements carboxyliques ou carbonyles présents dans la fraction lignine du matériau brut **SB-OH**.

En revanche, la tendance est beaucoup plus perceptible concernant l'adsorption des colorants par **SB-ONa** au regard des valeurs de q_{max} trouvées (3.523 mmol g⁻¹ pour **VM** contre 6.029 mmol g⁻¹ pour **BM**). Ainsi, le matériau **SB-ONa** exhibe explicitement une affinité prononcée pour le colorant **BM** que pour **VM**. La capacité d'adsorption maximale de **BM** est presque deux fois supérieure à celle de **VM**. Ceci pourrait être expliqué par la nature homogène du matériau qui est principalement composé de cellulose comme l'ont confirmé les analyses spectroscopiques par RMN ¹³C du solide et IRTF. De plus, la surface de l'adsorbant **SB-ONa** est densément peuplée de sites chargés négativement, qui fait du matériau un puissant réactif vis-à-vis des espèces cationiques. Ces résultats suggèrent également l'absence d'autres mécanismes coopératifs d'adsorption à l'exception de la prédominance du mécanisme

d'échange ionique qui a lieu très rapidement, ce qui implique qu'une fois les sites de sorption sont complètement occupés il n'y aurait plus de place pour que d'autres molécules de colorants puissent se disposer à la surface de l'adsorbant. En définitive, la charge supplémentaire de **VM** devient ineffective et grâce à sa petite dimension, le colorant **BM** est par conséquent mieux adsorbé à la surface de **SB-ONa** que **VM**.

Le mécanisme d'adsorption le plus vraisemblable lors de l'élimination des colorants cationiques par **SB-ONa** est incontestablement un échange ionique. Ceci est corroboré par le fait que le processus d'adsorption a lieu très rapidement avec l'établissement d'un équilibre dans les dix premières minutes du temps de contact. Ce constat laisse supposer que les sites actifs d'adsorption présents à la surface de l'adsorbant et représentés par les groupements alcoolate négativement chargés sont facilement accessibles aux molécules de colorants durant l'adsorption. En outre, l'abondance de ces groupements fonctionnels incorporés dans la matrice **SB-ONa** est bien établie étant donné que le traitement alcalin de **SB-OH** conduit à un matériau cellulosique ne contenant que des fonctions hydroxyle ayant subi une réaction totale d'échange acido-basique. Finalement, les quantités de colorants adsorbées par **SB-ONa** qui sont de l'ordre de $6.252 \text{ mmol g}^{-1}$ et $3.868 \text{ mmol g}^{-1}$ pour respectivement **BM** et **VM** sont de loin inférieures à la capacité d'échange de **SB-ONa** ($13.15 \text{ mmol g}^{-1}$) en supposant que le matériau **SB-ONa** est composé uniquement de cellulose. Comme nous l'avons déjà mentionné, la présence de sites d'adsorption vacants est certainement liée à l'encombrement stérique qui régit l'ancrage des molécules de colorants sur la surface de l'adsorbant. Toutefois, si l'on compare les capacités d'élimination des deux colorants, on remarque que **BM** s'élimine mieux que **VM**. Cette différence peut être expliquée par la taille et la structure des deux molécules; **BM** est moins volumineux que **VM**.

6.3.4. L'effet de la température

L'adsorption des deux colorants cationiques, chacun pris à deux concentrations par les adsorbants **SB-OH** et **SB-ONa** a été étudiée à trois températures différentes pour déterminer les paramètres thermodynamiques, et les résultats sont consignés dans le tableau 6.3.2. A l'exception du colorant **VM** à la concentration de 500 mg.L^{-1} où la température n'a presque aucun effet sur la quantité de colorant adsorbée, dans toutes les autres expériences on remarque cependant une nette diminution dans la capacité d'adsorption au fur et à mesure que la température augmente, suggérant ainsi la nature exothermique du processus d'adsorption.

Pour les deux colorants, la chute dans les quantités de colorants adsorbées est plus prononcée avec **SB-OH** qu'avec **SB-ONa**. Cela peut être expliqué par le fait que le chauffage provoque l'affaiblissement des liens qu'ils soient de nature physique et/ou chimique entre les composés organiques et les sites actifs du matériau adsorbant. Une autre explication à ce phénomène réside dans la possibilité de la survenue d'une étape de désorption due à une réversibilité dans les interactions établies entre le matériau et le colorant [193-195].

Le tracé de Vant'Hoff de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ donne des lignes droites à partir desquelles sont calculées les valeurs de ΔH° et ΔS° , respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine (voir tableau 6.3.2). Les valeurs de ΔG° obtenues aux différentes températures indiquent la spontanéité et la faisabilité de l'adsorption et confirment ainsi l'affinité des deux matériaux adsorbants pour les colorants cationiques. Les valeurs négatives de ΔH° montrent que l'adsorption est exothermique et suggèrent que le processus est de nature physique impliquant de faibles forces d'attraction.

Ces résultats montrent que l'adsorption est de nature physique impliquant des forces d'attraction électrostatiques dont les intensités sont étroitement liées aux caractéristiques chimiques des sites d'adsorption incorporés sur la surface de l'adsorbant. Hormis l'adsorption de **VM** à une concentration de 500 mg.L^{-1} par **SB-ONa** où la température n'a pratiquement aucun effet sur la capacité d'adsorption, nous avons remarqué pour le reste des expériences d'adsorption une diminution régulière dans les valeurs de ΔG° au fur et à mesure que la température augmente, ce qui suggère la faisabilité du processus d'adsorption à basse température. La valeur positive de ΔS° obtenue pour l'adsorption de **VM** (500 mg.L^{-1}) par **SB-ONa** révèle l'aspect aléatoire à l'interface solide/solution durant le processus d'adsorption.

Tableau 6.3.2: Les valeurs des paramètres thermodynamiques de l'élimination du VM et de BM par SB-OH et SB-ONa

Adsorbant	Col	C_i (mg L ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH° (KJ mol ⁻¹)	ΔG° (KJ mol ⁻¹)			q_e (mg g ⁻¹)		
					295 K	308 K	318 K	295 K	308 K	318 K
SB-ONa	VM	500	76.33	-2.05	-24.80	-25.56	-26.33	478.80	478.13	477.38
		1000	-198.54	-83.64	-24.48	-22.49	-20.50	976.78	800.75	760.67
	BM	500	-235.12	-93.62	-23.54	-21.20	-18.85	484.27	358.79	312.72
		1000	-385.02	-138.51	-23.77	-19.92	-16.07	981.00	527.27	415.15
SB-OH	VM	500	-304.73	-111.02	-20.21	-17.17	-14.12	436.33	256.93	75.84
		1000	-180.66	-72.81	-18.98	-17.17	-15.36	787.64	414.79	267.79
	BM	500	-125.98	-54.24	-16.70	-15.44	-14.18	281.06	134.85	93.18
		1000	-359.24	-121.58	-14.52	-10.93	-7.34	471.21	54.55	18.18

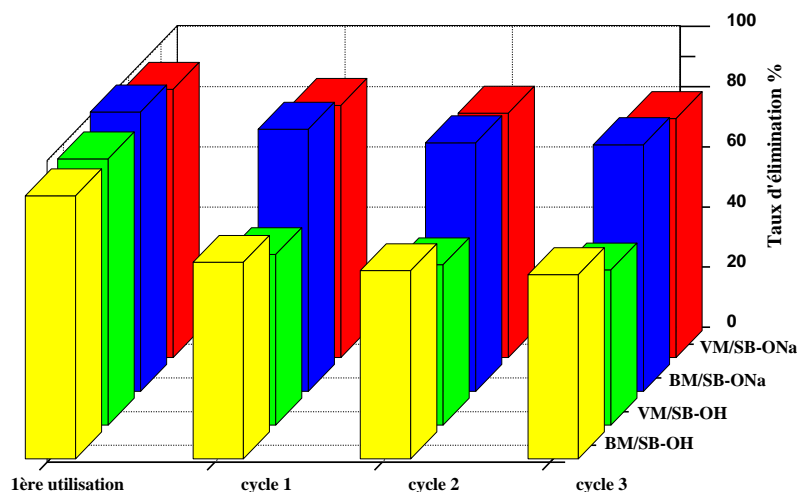


Figure 6.3.6. Comparaison du pourcentage d'élimination de BM et VM par SB-OH et SB-ONa après première utilisation et 3 cycles de régénération

L'utilisation d'une solution aqueuse de chlorure de sodium 1M a fait preuve d'une excellente performance dans la désorption des colorants des deux matériaux adsorbants. Bien que les colorants cationiques soient détalés de la matrice **SB-OH** avec d'excellents rendements (~95%), des rendements légèrement plus élevés sont néanmoins obtenus avec le matériau **SB-ONa** au cours de trois cycles récurrents d'adsorption-désorption. Comme le montre la figure 6.3.6, alors que la réutilisation pour la troisième fois du matériau **SB-ONa** régénéré conduit seulement à une légère chute dans sa performance de sorption (une perte de 6-7%), la première réutilisation de l'adsorbant **SB-OH** donne lieu cependant à une diminution spectaculaire (32%) dans sa capacité de ré-adsorption de colorants cationiques. Le fait que le matériau chimiquement modifié peut être entièrement régénéré tout en conservant sa performance exceptionnelle pour une réutilisation ultérieure indique clairement que la réutilisation du matériau **SB-ONa** est tout à fait faisable.

6.4. Conclusion

Au cours de ce travail nous avons synthétisé un matériau adsorbant moins onéreux à partir d'un déchet lignocellulosique de l'industrie du bois par un simple traitement alcalin. La mise à profit de l'abondance des groupements hydroxyle incorporés dans la matrice lignocellulosique du précurseur **SB-OH** pour les convertir en alcoolate a permis de développer un matériau adsorbant **SB-ONa** possédant des qualités d'adsorption nettement meilleures que son précurseur. L'évaluation des capacités d'élimination des colorants basiques par les deux matériaux a mis en évidence la haute performance du matériau traité **SB-ONa** en démontrant des capacités d'adsorption deux à trois fois supérieures pour ces colorants que celles obtenues avec son précurseur non traité **SB-OH**. En outre, l'adsorbant chimiquement modifié opère efficacement dans une large gamme de pH à travers un processus d'adsorption rapide et uniforme. D'autre part, le matériau peut être pleinement régénère 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. Finalement, ces résultats montrent que ce matériau constitue un modèle particulièrement intéressant pour le design de matériaux adsorbants moins onéreux possédant un fort potentiel pour l'adsorption de colorants basiques et entièrement régénérable.

Au terme de cette étude sur l'adsorption de polluants organiques, il apparaît de façon claire et évidente que le matériau porteur de groupements succinate préparé à base de cellulose s'est avéré efficace dans l'élimination de ces polluants.

Nous avons montré par la suite qu'il était possible de synthétiser, à partir du noyau d'olive, deux nouveaux supports adsorbants, par une simple fonctionnalisation de ce sous-produit agricole dans son état brut avec les anhydrides succinique et maléique. Outre la mise en œuvre facile et le faible coût du procédé, il importe de signaler que les matériaux adsorbants élaborés à partir de ce déchet ont l'avantage de posséder des propriétés de sorption similaires à leur analogue cellulosique.

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés et utilisés pour l'élimination de colorants basiques en solutions aqueuses. Les résultats des études de cinétique et de sorption sont respectivement en bon accord avec le modèle cinétique du pseudo second ordre et le modèle de Langmuir avec de très bonnes valeurs des coefficients de détermination. De plus, le processus de sorption s'est révélé être indépendant du pH. En outre, les valeurs des paramètres thermodynamiques indiquent que le processus d'élimination est spontané et exothermique.

Les résultats d'élimination de trois colorants montrent que le dérivé succinique du noyau d'olive a de meilleures capacités d'adsorption que son analogue maléique en raison de la facilité de mise en œuvre de la réaction d'estérification du noyau d'olive avec l'anhydride succinique qui conduit à un degré de substitution supérieur. De même, la nature de l'espaceur exerce une influence significative sur la régénéralité du matériau adsorbant et où l'on constate qu'au bout de trois cycles de régénéralité le matériau succinylé **NO-SNa** s'est avéré comme un excellent adsorbant pour des réutilisations répétées contrairement à son analogue maléique **NO-MNa** qui subit un sérieux amoindrissement dans sa performance d'élimination.

Au cours de la seconde partie, nous avons développé la synthèse d'un adsorbant issu d'un déchet de l'industrie du bois par un traitement alcalin de ce dernier de façon à générer des fonctions alcoolate sur la matrice lignocellulosique. Nous avons par la suite évalué et comparé les capacités d'élimination de colorants basiques du matériau chimiquement modifié **SB-ONa** et de son précurseur **SB-OH**. L'analyse des propriétés de sorption a montré que le matériau traité exhibe des capacités d'adsorption deux à trois fois supérieures pour les colorants cationiques que son précurseur. D'autre part, la nature exothermique de l'adsorption est

Conclusion Générale

démontrée par la diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température. Enfin, La spontanéité de l'adsorption est mise en évidence par les valeurs négatives de l'énergie libre. Enfin, ces résultats montrent sans équivoque que le traitement alcalin de la sciure de bois permet d'aboutir à un matériau moins onéreux possédant un fort potentiel pour l'adsorption de colorants basiques et entièrement régénérable.

- [1] Helmer, R., Hespanhol, I., **1997**. Water Pollution Control – A Guide to the Use of Water Quality Management Principles. E & FN Spon, London, Great Britain.
- [2] Lehr, J.H., Gass, T.E., Pettyjohn DeMarre, J., **1980**. Domestic Water Treatment. McGraw-Hill Book Company, New York.
- [3] Nemerow, N.L., **1978**. Industrial Water Pollution: Origins, Characteristics, and Treatment. Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts.
- [4] Forgacs, E., Cserhati, T., Oros, G., **2004**. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. Environ. Int. 30, 953–971.
- [5] Rai, H.S., Bhattacharyya, M.S., Singh, J., Bansal, T.K., Vats, P., Banerjee, U.C., **2005**. 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, 219–238.
- [6] Pearce C.I., Lloyd J.R., Guthrie J.T., **2003**. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. Dyes Pigments 58,179–96.
- [7] McMullan G., Meehan C., Conneely A., Kirby N., Robinson T., Nigam P., **2001**. Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. Appl Microbiol Biotechnol. 56, 81–87.
- [8] Fu Y, Viraraghavan T. **2001**. Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. Bioresour Technol 79, 251–62.
- [9] Van der Bruggen B, Vandecasteele C. **2003**.Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry. Environ Poll 122, 435–45.
- [10] Cassano A, Molinari R, Romano M, Drioli E. **2001**.Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes: a review. J Membr Sci 181, 111–26.
- [11] Goncharuk VV, Kucheruk DD, Kochkodan VM, Badekha VP. **2002**. Removal of organic substances from aqueous solutions by reagent enhanced reverse osmosis. Desalination 143, 45–51.
- [12] Ning RY. **2002**. Arsenic removal by reverse osmosis. Desalination 143, 237–41.

- [13] Lee JM, Kim MS, Hwang B, Bae W, Kim BW. **2003**. Photodegradation of acid red 114 dissolved using a photo-Fenton process with TiO₂. *Dyes Pigments* 56, 59–67.
- [14] Kurbus T, Slokar YM, Majcen Le Marechal A, Voncina DB. **2003**. The use of experimental design for the evaluation of the influence of variables on the H₂O₂/UV treatment of model textile waste water. *Dyes Pigments* 58, 171–8.
- [15] Torrades F, Perez M, Mansilla HD, Peral J. **2003**. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. *Chemosphere* 53, 1211–20.
- [16] Al-Momani F, Touraud E, Degorce-Dumas JR, Roussy J, Thomas O. **2002**. Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by VUV photolysis. *J Photochem Photobiol A Chem* 153, 191–7.
- [17] Von Gunten U. **2003**. Ozonation of drinking water: Part I Oxidation kinetics and product formation. *Water Res* 37; 1443–67.
- [18] Chen X, Chen G, Yue PL. **2002**. Novel electrode system for electroflotation of wastewater. *Environ Sci Technol* 36, 778–83.
- [19] Hu CY, Lo SL, Kuan WH. **2003**. Effects of co-existing anions on fluoride removal in electrocoagulation (EC) process using aluminum electrodes. *Water Res* 37, 4513–23.
- [20] Gupta, V.K., Suhas, **2009**. Application of low-cost adsorbents for dye removal: a review. *J. Environ. Manage.* 90, 2313–2342.
- [21] Crini, G., **2006**. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresour. Technol.* 60, 67–75.
- [22] Chern JM, Chien YW. **2003**. Competitive adsorption of benzoic acid and p-nitrophenol onto activated carbon: isotherm and breakthrough curves. *Water Res* 37, 2347–56.
- [23] Pereira MFR, Soares SF, Orfao JMJ, Figueiredo JL. **2003**. Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. *Carbon* 41, 811–21.
- [24] Nouri S, Haghseresht F, Lu GQM. **2002**. Comparison of adsorption capacity of p-cresol and p-nitrophenol by activated carbon in single and double solute. *Adsorption* 8, 215–223.

- [25] Adak, A., Bandyopadhyay, M., Pal, A., **2005**. Removal of crystal violet dye from wastewater by surfactant-modified alumina. *Sep. Purif. Technol.* 44, 139–144.
- [26] Adak, A., Bandyopadhyay, M., Pal, A., **2006**. Fixed bed column study for the removal of crystal violet (C.I. Basic Violet 3) dye from aquatic environment by surfactantmodified alumina. *Dyes Pigments* 69, 245–251.
- [27] McKay, G., Porter, J.F., Prasad, G.R., **1999**. The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials. *Water, Air, Soil, Pollut.* 114, 423–438.
- [28] Caputo, D., Pepe, F., **2007**. Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites: a review. *Microporous Mesoporous Mater.* 105, 222–231.
- [29] Bansal, R.C., Goyal, M., **2005**. *Activated Carbon Adsorption*. Taylor & Francis Group, Boca Raton.
- [30] Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L., Mourao, P.A.M., Lima, R.P., **2003**. Preparation of activated carbons from cork by physical activation in carbon dioxide. *Adsorpt. Sci. Technol.* 21, 669–681.
- [31] Phan, N.H., Rio, S., Faur, C., Le Coq, L., Le Cloirec, P., Nguyen, T.H., **2006**. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. *Carbon* 44, 2569–2577.
- [32] Lillo-Rodenas, M.A., Marco-Lozar, J.P., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A., **2007**. Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 80, 166–174.
- [33] Garg VK, Gupta R, Yadav AB, **2003**. Kumar R. Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Bioresour Technol* 89, 121–124.
- [34] Netpradit S, Thiravetyan P, Towprayoon S. **2004**. Application of waste metal hydroxide sludge for adsorption of azo reactive dyes. *Water Res* 38, 71–78.
- [35] Robinson T, Chandran B, Nigam P. **2002**. Studies on desorption of individual textile dyes and a synthetic dye effluent from dyeadsorbed agricultural residues using solvents. *Bioresour Technol* 84, 299–301.

- [36] Robinson T, Chandran B, Nigam P. **2002**. Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. *Water Res* 36, 2824–2830.
- [37] Akar, T., Ozcan, A.S., Tunali, S., Ozcan, A., **2008**. Biosorption of a textile dye (Acid Blue 40) by cone biomass of *Thuja orientalis*: estimation of equilibrium, thermodynamic and kinetic parameters. *Bioresour. Technol.* 99, 3057–3065.
- [38] Khalaf, M.A., **2008**. Biosorption of reactive dye from textile wastewater by nonviable biomass of *Aspergillus niger* and *Spirogyra* sp. *Bioresour. Technol.* 99, 6631–6634.
- [39] Ravi, V., Bose, S.C., Kumar, T.M.P., Siddaramaiah, **2006**. Decolorization of distillery effluent using poly(vinyl chloride) and cellulose acetate phthalate as adsorbents. *J. Macromol. Sci. Part A-Pure Appl. Chem.* 43, 1247–1254.
- [40] Babel, S., Kurniawan, T.A., **2003**. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J Hazardous Mat.*, B97, 219–43.
- [41] Macías-Pérez, M.C., Bueno-López, A., Lillo-Ródenas, M.A., Salinas-Martínez de Lecea, C., Linares-Solano, A., **2008**. SO₂ retention on CaO/activated carbon sorbents. Part III. Study of the retention and regeneration conditions. *Fuel* 87, 3170–3175.
- [42] Chen, W., Cannon, F.S., **2005**. Thermal reactivation of ammonia-tailored granular activated carbon exhausted with perchlorate. *Carbon* 43, 2742–2749.
- [43] Ania, C.O., Menéndez, J.A., Parra, J.B., Pis, J.J., **2004**. Microwave-induced regeneration of activated carbons polluted with phenol. A comparison with conventional thermal regeneration. *Carbon* 42, 1383–1387.
- [44] Sabio, E., González, E., González, J.F., González-García, C.M., Ramiro, A., Gañan, J., **2004**. Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol. *Carbon* 42, 2285–2293.
- [45] Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D. **1999**. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res* 33, 2469–79.
- [46] Bouzaida, I., Rammah, M.B., **2002**. Adsorption of acid dyes on treated cotton in a continuous system. *Mater. Sci. Eng., C* 21, 151–155.

- [47] Aydin, A.H., Bulut, Y., Yavuz, O., **2004**. Acid dyes removal using low cost adsorbents. *Int. J. Environ. Pollut.* 21, 97–104.
- [48] Batzias, F.A., Sidiras, D.K., **2004**. Dye adsorption by calcium chloride treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *J. Hazard. Mater.* 114, 167–174.
- [49] Ferrero, F., **2007**. Dye removal by low cost adsorbents: hazelnut shells in comparison with wood sawdust. *J. Hazard. Mater.* 142, 144–152.
- [50] Batzias, F.A., Sidiras, D.K., **2007**. Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Bioresour. Technol.* 98, 1208–1217.
- [51] M. Tabakci, S. Erdemir, M. Yilmaz. **2007**. Preparation, characterization of cellulose grafted with calix[4]arene polymers for the adsorption of heavy metals and dichromate anions, *J. Hazard. Mater.* 148, 428–435.
- [52] L. Tan, D. Zhu, W. Zhou, W. Mi, L. Ma, W. He. **2008**. Preferring cellulose of *Eichhornia crassipes* to prepare xanthogenate to other plant materials and its adsorption properties on copper, *Bioresour. Technol.* 99, 4460–4466.
- [53] R. Navarro, K. Tatsumi, K. Sumi, M. Matsumura. **2001**. Role of anions on heavy metal sorption of a cellulose modified with poly(glycidyl methacrylate) and polyethyleneimine, *Water Res.* 35, 2724–2730.
- [54] R. Navarro, K. Sumi, N. Fujii, M. Matsumura. **1996**. Mercury removal from wastewaters using porous cellulose carrier modified with polyethyleneimine, *Water Res.* 30, 2488–2494.
- [55] L.V.A. Gurgel, O. Karnitz Jr., R.P.F. Gil, L.F. Gil. **2008**. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride, *Bioresour. Technol.* 99, 3077–3083.
- [56] O. Karnitz Junior, L.V.A. Gurgel, J.C. Perin de Melo, V.R. Botaro, T.M.S. Melo, R.P.F. Gil, L.F. Gil. **2007**. Adsorption of heavy metal ion from aqueous solution single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse, *Bioresour. Technol.* 98, 1291–1297.

- [57] C.F. Liu, R.C. Sun, A.P. Zhang, J.L. Ren, X.A. Wang, M.H. Qin, Z.N. Chaod, W. Luod. **2007**. Homogeneous modification of sugarcane bagasse cellulose with succinic anhydride using a ionic liquid as reaction medium, *Carbohydr. Res.* 342, 919–926.
- [58] C.F. Liu, R.C. Sun, A.P. Zhang, J.L. Ren, Z.C. Geng. **2006**. Structural and thermal characterization of sugarcane bagasse cellulose succinates prepared in ionic liquid, *Polym. Degrad. Stab.* 91, 3040–3047.
- [59] D.W. O’Connell, C. Birkinshaw, T.F. O’Dwyer. **2008**. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: a review, *Bioresour. Technol.* 99, 6709–6724.
- [60] Willtatter, R. and Zechmeister, L. **1913**, 3er .46,2401
- [61] W. N. HAWORTH. (19 September **1925**). A Revision of the Structural Formula of Glucose, *Nature* 116, 430-430
- [62] William Charlton, Walter Norman Haworth and Stanley Peat. **1926**. A revision of the structural formula of glucose. *J. Chem. Soc.*, 89-101
- [63] Haworth, W. N., Learner, A., *JACS*, **1928**, 619-625.
- [64] Irvine, J.C.; Hirst, E.L., **1922**, The constitution of polysaccharides, Part V. The yield of glucose from cotton cellulose. *J. Chem. Soc.*, 121, 1585.
- [65] Friese, H., Hess, K., *Ann.*, **1927**. Zur cellobiosebildung; III. Mitteilung über die Acetolyse der Cellulose, 456, 38-54.
- [66] Chu SSC, Jeffrey GA, **1968**. Refinement of crystal structures of β -D-glucose and cellobiose. *Acta Crystallogr, Sect B: Struct Sci* 24: 830–838.
- [67] French AD, Miller DP, Aabloo A. **1993**. Miniature crystal models of cellulose polymorphs and other carbohydrates. *Int J Biol Macromol.* 15(1):30–36.
- [68] Marchessault RH, Sundararajan PR (**1983**) Cellulose. In: Aspinall GO (ed) *The polysaccharides*, vol 2. Academic, New York, pp 11–95.
- [69] Frey-Wyssling, A. Mühlethaler, K., Wyckoff, R.W.G., **1948**, Microfibrillen der pflanzlichen zellwande. *Experientia*, 4, 475-476.
- [70] Preston, R.D., Nicolai, E., Reed, R., Millard, A., **1948**, En electron microscope study of cellulose in the wallof valoniaventricosa, *Nature* , lond, 162, 665-667.

- [71] Frey-Wyssling, A., Science 15 January **1954**: 80-82. The Fine Structure of Cellulose Microfibrils.
- [72] HESS, K., H. MAHL, u. E. GÜTTER: **1957**. Elektronenmikroskopische Darstellung großer Längsperioden in Zellulosefasern und ihr Vergleich mit den Perioden anderer Faserarten. Kolloid-Z. 155, 1–19.
- [73] Marx-Figini, M., Schultz, G.V., **1966**, Zur Biosynthese der Cellulose. Naturwissenschaften, 53, S. 466-474.
- [74] St John Manley, R., Nature, (19 December **1964**). Fine Structure of Native Cellulose Microfibrils. 204, 1155-1157.
- [75] Mugli, R., Elias, H. G., Mühlethaler, K., **1969**, Makromol. Chem., 121, 290-294.
- [76] Mark, R.E., Kaloni, P.N., Tang, R.C., Gillis, P.P., Science, **1969** Apr 4. Cellulose: refutation of a folded-chain structure. 164(3875):72-3.
- [77] Chanzy, H., Henrissat, B., FEBS Lett, **1985**, Unidirectional degradation of valonia cellulose microcrystals subjected to cellulose action. FEBS LETT. 184, 285-288.
- [78] Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., Wagenknecht, W., **1998**, Comprehensive Cellulose Chemistry, 1st ed., Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, 130-155.
- [79] H. Dolmetsch. **1962**. Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere. Volume 184, Issue 2, pp 155-156. überlagerungssysteme periodischer Strukturänderungen in natürlichen und technischen Faserstrukturen.
- [80] De Gennes PG. **1980**, Conformation of polymers attached to an interface. Macromolecules;13:1069–75.
- [81] Vitt, E.; Shull, K.R. Macromolecules **1995**, 28, 6349. "Equilibrium Contact Angle for Polymer/Polymer Interfaces".
- [82] Lyatskaya, Y., Gersappe, D., Balazs, A.C., **1995**, Macromolecules, 28(18), 6278-83.
- [83] Tasker, S., Badyal, J. P. S., Backson, S. C. E., Richards, R. W., **1994**, Polymer, , 35(22), 4717-21.

- [84] Rowland, S.P., Roberts, E.J., Bose, J.L., Wade, C.P., **1971**, Polym. Sci. Polym. Chem., 9(6), 1623-33.
- [85] Rowland, S.P., Roberts, E.J. (**1972**).The nature of accessible surfaces in the microstructure of cotton cellulose. J. Polym. Sci., Pt. A-1 10: pp. 2447-2461
- [86] Rowland, S.P., Bertoniere, N.R., **1985**, Cellul. Chem. Its Appl., , 112-37.
- [87] Rowland, S.P., Howley, P.S., J. Polym. Sci. Polym. Chem., **1988**, 26(7), 1769-78.
- [88] Staudinger, H., Döhle, W., Heick, O., J. parkt. Chem, **1942**, 161, 191-218.
- [89] Staudinger, H., Döhle, W., Makromol. Chem., **1953**, 9, 188-192
- [90] Nordin, S. B., Nyren, J. O., & Back, E. L. (**1974** February) An Indication of Molten Cellulose Produced in a Laser Beam. 44 (2), 152-154.
- [91] McCormick, C. L., Lichatowich, D. K., J. Polym. Sci., **1979**, 17(8), 479-84.
- [92] Tosh B, Saikia CN, Dass NN, **2000**. Homogeneous esterification of cellulose in the lithium chloride-N,N-dimethylacetamide solvent system: effect of temperature and catalyst. Carbohydr Res 327:345-352.
- [93] Takaragi, A., Minoda, M., Miyamoto, T., Liu, H.Q., Zhang, L.N., **1999**, reaction characteristics of cellulose in the LiCl/1,3dimethylimidazolidinonesolvent system. cellulose Cellulose, 6, 93-102.
- [94] Heinze, T., Dicke, R., Koschella, A., Henning Kull, A., Klohr, E.A., Koch, W., Macromol, **2000**. Chem. Phys, 201, 627-631.
- [95] Isogai, A., **2000**, Wood and cellulosic chemistry, 2nd Ed, revised and expanded, Ed. DNS Hon ; N Shiraishi, chap 14, , 599-625.
- [96] Granja, P.L., Pouységu, L., Petraud, M., De Jéso, B., Baquey, C., Barbosa, M.A., J. Appl. **2001**, Polym. Sci, 82, 3341-3353.
- [97] Turbak, A.F., El-Kafrawy, A., Snyder, F.W., **1981**,Auerbach, A.B., US Patent 4, , 302, 252.

- [98] Edgar, K.J., Buchanan, C.M., Debenham, J.S., Rundquist, P.A., Seiler, B.D., Shelton, M.C., Tindall, D., **2001**, *Prog. Polym. Sci.*, , 26(9), 1605-1688.
- [99] Edgar KJ, Bogan RT .**1996**, WO 9620960 CAN 125:198904
- [100] Shimizu, Y., Hayashi, J. (**1988**), A new method for cellulose acetylation with acetic acid, *Sen-i Gakkaishi*, 44, 451
- [101] Sealey, J.E., Samaranyake, G., Todd, J.G., Glasser, W.G., *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **1996**, 34, 1613-1620
- [102] Vaca-Garcia C., Thiebaud, S., Borredon, M.E., Gozzelino, G., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1998**, 75, 315-319.
- [103] G. Samaranyake e W.G. Glasser, **1993**. "Cellulose derivatives with low DS.1. Novel acylation system ", *Carbohydrate polymers*, 22(1), pp. 1-7
- [104] Diamantoglou, M., Kundinger, E.F., In: J.F. Kennedy, G.O. Philips, P.A., Williams and L. Picullel, **1995**. Editors, *Cellulose and cellulose derivatives, Physicochemical aspects and industrial applications*, Woodhead Publishing, Cambridge, 141.
- [105] Satgé, C., Verneuil, B., Branland, P., Granet, R., Krausz, P., Rozier, J., Petit, C., **2002**, *Carbohydr. Polym* 49, 373-376.
- [106] Heinrich, J., Mischnick, P., **1999**, *J. Polym. Sci.: Part A : Polym. Chem.*, 37, 3011-3016
- [107] Wang, P., Tao, B.Y., *J. Appl. Pol. Sci.*, **1994**, 52, 755-761
- [108] Vaca, Garcia, C. and M. E. Borredon ,**1999**. "Solvent-free fatty acylation of cellulose and lignocellulosic wastes. Part 2. Reactions with fatty acids." *Bioresour. Technol.* 70(2): 135-142.
- [109] Jandura., B. Riedl and B.V.Kokta, **2000**: Thermal degradation behaviour of cellulose fibres partially esterified with some long chain organic acids, In: *Polymer Degradation and Stability*, 70, 387-394.
- [110] Bras, J., Vaca-Garcia, C., Borredon, M.E., Glasser, W., **2007**, *Cellulose*, 14(4), 367-374.

- [111] Matsumura, H., and Glasser, W. G. **2000**. "Cellulosic nanocomposites. II. Studies by atomic force microscopy," J. Appl. Polymer Sci.78(13), 2254-2261
- [112] Arai, K., Sano, S., Satoh, H., **1992**, J Mater Chem 2, 1257.
- [113] Peydecastaing, J., Girardeau, S., Vaca-Garcia, C., Borredon, M.E., **2005**, Cellulose, 13,95-103.Long chain cellulose esters with very low DS obtained with non-acidic catalysts.
- [114] Thiebaud, S., **1995**,Valorisation chimique de composés lignocellulosiques: Obtention de nouveaux matériaux, thèse de doctorat n °1087, Toulouse,
- [115] Kwatra, H.S., Caruthers, J.M., Tao, B.Y., **1992**, Ind. Eng. Chem. Res., 31, 2647-2651.Synthesis and characterization of lang-chaine.fatty Acid cellulose Ester dielectric fluid.
- [116] Gordon, R.G., **1978**, Process for treating cellulose, Brevet US 4107426,.
- [117] Samain, D., **2000**,Method for treating a solid material to make it hydrophobic, material obtained and uses, brevet EP1007202,.
- [118] Lisheng Z and Dobias B. (**1992**), Water treatment. 7. 221-232.
- [119] Lisheng Z and Dobias B. **1992**, Water treatment. 7. 221-232.
- [120] KhanM.N. and Wahab M.F. **2007**.Characterization of chemically modified corncobs and its application in the removal of metal ions from aqueous solution. J. Hazard. Mater., 141, 237-244.
- [121] 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.
- [122] Leandro Vinicius Alves Gurgel, Osvaldo Karnitz Junior , Rossimiriam Pereira de Freitas Gil , Laurent Frederic Gil, **2008**. Bioresource Technology 99. 3077–3083
- [123] O. Karnitz Junior, L.V.A.Gurgel, J.C. Perin de Melo, V.R. Botaro, T.M.S. Melo, R.P.F. Gil, L.F. Gil, **2007**. Adsorption of heavy metal ion from aqueous solution single

- metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresour. Technol.*98, 1291–1297
- [124] A.TALIDI. **2006**. 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.
- [125] MaE.F.Ibanez, **2002**.Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, Thèse dotera, l'université de Granada.
- [126] S.T.Gregg et K.X. **1777**.Sing.Adsorption, surface area and porosity.2nd Ed. Academic press, London.
- [127] H.Kayser. *Wiedl Ann*,**1881**, 451.
- [128] J.W.McBain.Z. **1909**.Physik Chem; 38, 471.
- [129] R.M.Barrer. **1966**.Specificity in physical sorption. *J.Colloid Interface Sci.*, 21, 415.
- [130] A.V.Kiselev. **1965**. Non-specific and specific interaction of molecules of different electronic Structures with solid surfaces. *Disc.Far.Soc. Intermoleculaire Forces*,40, 205,
- [131] 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.
- [132] Mechrafi E. **2002**.Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse de doctorat. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat. Maroc.
- [133] Mekaoui M. **2001**.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.
- [134] 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

- [135] D.G.Krishna,G.Bhattacharyya, **2002**.Adsorption of méthylène bleu on kaolinite,Appl.Clay.Sci.20,295-303.
- [136] T.Vengris,R.Binkiene,A. **2001**.Sveikauskaite, Nickel, Copper, and Zinc removal from waste water by a modified clay sorbent.,Applied Clay Science 18(3-4) (183-190).
- [137] S.Lagergren, **1998**.About The theory of so-called adsorption of soluble substance,Handlingar,Vol. 16, 1-39.
- [138] Y.S.Ho,G.Mckay, **1999**.Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochem.34,451-465.
- [139] Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.F., Bohn, A., **2005**. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. Angewandte Chemie International Edition 44, 3358–3393.
- [140] McDowall, D.J., Gupta, B.S., Stannett, V.T., **1984**. Grafting of vinyl monomers to cellulose by ceric ion initiation. Progress in Polymer Science 10 (1), 1–50.
- [141] Low, K.S., Lee, C.K., Mak, S.M., **2004**. Sorption of copper and lead by citric acid modified wood. Wood Science and Technology 38, 629–640.
- [142] Marchetti, M., Clement, A., Loubinoux, B., Gerardin, P., **2000**. Decontamination of synthetic solutions containing heavy metals using chemically modified sawdusts bearing polyacrylic acid chains. Journal of Wood Science 46, 331–333.
- [143] Navarro, R.R., Sumi, K., Fujii, N., Matsumura, M., **1996**. Mercury removal from wastewater using porous cellulose carrier modified with polyethyleneimine. Water Research 30 (10), 2488–2494.
- [144] Saliba, R., Gauthier, H., Gauthier, R., **2005**. Adsorption of heavy metal ions on virgin and chemically-modified lignocellulosic materials. Adsorption Science and Technology 23 (4), 313–322.
- [145] Tashiro, T., Shimura, Y., **1982**. Removal of mercuric ions by systems based on cellulose derivatives. Journal of Applied Polymer Science 27, 747–756.

- [146] Aoki, N., Fukushima, K., Kurakata, H., Sakamoto, M., Furuhashi, K., **1999**. 6-Deoxy-6-mercaptocellulose and its S-substituted derivatives as sorbents for metal ions. *Reactive and Functional Polymers* 42 (3), 223–233.
- [147] Maekawa, E., Koshijima, T., **1984**. Properties of 2,3-dicarboxy cellulose combined with various metallic ions. *Journal of Applied Polymer Science* 29, 2289–2297.
- [148] Maekawa, E., Koshijima, T., **1990**. Preparation and characterisation of hydroxamic acid derivatives and its metal complexes derived from cellulose. *Journal of Applied Polymer Science* 40, 1601–1613.
- [149] C.F. Liu, R.C. Sun, A.P. Zhang, J.L. Ren, X.A. Wang, M.H. Qin, Z.N. Chaod, W. Luod. **2007**. Homogeneous modification of sugarcane bagasse cellulose with succinic anhydride using a ionic liquid as reaction medium, *Carbohydr. Res.* 342, 919–926.
- [150] O. Karnitz Junior, L.V.A. Gurgel, J.C. Perin de Melo, V.R. Botaro, T.M.S. Melo, R.P.F. Gil, L.F. Gil, **2007**. Adsorption of heavy metal ion from aqueous solution single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresour. Technol.* 98, 1291–1297
- [151] Belhafaoui B.,aziz A. ,Elandaloussi E.H , Ouali M .S , and De Menorval,**2009**. Succinate-bonded cellulose : A regenerable and powerful sorbent for cadmium-removal from spiked high-hardness groundwater. *Journal of Hazardous material*. Volume 169, Pages 831–837
- [152] Kannan, N., Sundaram, M.M., **2001**. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons – a comparative study. *Dyes Pigments* 51, 25–40.
- [153] Selhan Karagoz , Turgay Tay , Suat Ucar, Murat Erdem. **2008**. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. Volume 99, 6214-6222.
- [154] B.H. Hameed, A.L. Ahmad, K.N.A. Latiff , **2006**. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. Volume 75, Pages 143-149.
- [155] C.O.Aboluwoye, Y.B. Oladimeji, A.O. Ashogbon, I.O,N.A.Oladroja,**2008**. Studies on castor seed shell as a sorbent in basic dye contaminated wastewater remediation.

- Otemuyiwa Studies on castor seed shell as a sorbent in basic dye contaminated wastewater remediation Present study. Volume 227. Pages 190-203.
- [156] Waranusantigul, P. Pokethitiyook, M. Kruatrachue and E.S. **2003**. Upatham, Kinetics of basic dyes (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*spirodela polyrrhiza*). *Environ. Poll.*, 125,385–392.
- [157] Okada, K., Yamamoto, N., Kameshima, Y., Yasumori, A., **2003**. Adsorption properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation. *J. Colloid Interface Sci.* 262, 194–199.
- [158] Tseng, R.-L., Wu, F.-C., Juang, R.-S., **2003**. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. *Carbon* 41, 487–495.
- [159] McKay, G., Porter, J.F., Prasad, G.R., **1999**. The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials. *Water, Air, Soil, Pollut.* 114,423–438.
- [160] Otero, M., Rozada, F., Calvo, L.F., Garcia, A.I., Moran, A., **2003**. Kinetic and equilibrium modelling of the methylene blue removal from solution by adsorbent materials produced from sewage sludges. *Biochem. Eng. J.* 15, 59–68.
- [161] Kannan, N., Sundaram, M.M., **2001**. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons – a comparative study. *Dyes Pigments* 51, 25–40.
- [162] Banat, F., Al-Asheh, S., Al-Makhadmeh, L., **2003**. Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters. *Process Biochem.* 39, 193–202.
- [163] Annadurai, G., Juang, R.-S., Lee, D.-J., **2002**. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 92, 263–274.
- [164] Bagane, M., Guiza, S., **2000**. Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption. *Ann. Chim. Sci. Mat.* 25, 615–625.
- [165] Al-Ghouti, M.A., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N., **2003**. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *J. Environ. Manage.* 69, 229–238.

- [166] Gulnaz, O., Kaya, A., Matyar, F., Arikan, B., **2004**. Sorption of basic dyes from aqueous solution by activated sludge. *J. Hazard. Mater.* 108, 183–188.
- [167] Waranusantigul, P., Pokethitiyook, P., Kruatrachue, M., Upatham, E.S., **2003**. Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*). *Environ. Pollut.* 125, 385–392.
- [168] Ponnusami, V., Vikram, S., Srivastava, S.N., **2008**. Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 152, 276–286.
- [169] Hameed, B.H., **2009**. Removal of cationic dye from aqueous solution using jackfruit peel as non-conventional low-cost adsorbent. *J. Hazard. Mater.* 162, 344–350.
- [170] Hunger, K., **2003**. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Wiley-VCH, Weinheim; [Cambridge].
- [171] Sun, G., Xu, X., **1997**. Sunflower stalk as adsorbents for color removal from textile wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 808–812.
- [172] Renmin, Gang. Meili, Chao. Yang, Ying Zhi Sun, Jian chen, **2005**. Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull. *Journal of Hazardous Materials*.
- [173] N. Khan, M.F. Wahab, 2007. *J. Hazard. Mater.* 141 ,237–244.
- [174] G. Newcombe, C. Donati, M. Drikas, R. **1996**. *Water Supply* 14, 129–144.
- [175] G. Newcombe, R. Hayes, M. Drikas, **1993**, *Colloids Surf. A* 78,65–71.
- [176] W. R. Roy, I. G. Krapae; **1994**. Adsorption and desorption of atrazine and deethylatrazine by low organic carbon geologic materials; *J. Environ. Qual.*, 23, 549-556.
- [177] J. P. Gao, J. Maguhn, J. Spitzauer, A. Kettrup; **1998**. sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher Pon (Southern Germany): Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH; *Water Res.*, 32, p1662-1672.
- [178] Sastri, M. V. C. **1942**, *Indian Instt. Science Quart. J.* 5,162.

- [179] Dai, M. J. **1994**. *Colloid Interface Science*, 164, 223.
- [180] Gao, S.; Tonada, S.; Abe, I.; Kitagawa, M.; Matrubara, **1994**. *J. Tanso*, 163, 138.
- [181] K. Agdi; **2001**. Adsorption et désorption des pesticides en milieu aqueux - Modélisation du phénomène»; Thèse de Doctorale. Université ABDELMALEK ESSAADI-TANGER-.
- [182] Y.S. Ho, G. McKay, **1999** Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 ,451–46
- [183] Annadurai, G., Juang, R.-S., Lee, D.-J., **2002**. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 92, 263–274.
- [184] Namasivayam, C., Dinesh Kumar, M., Selvi, K., Ashruffunissa Begum, R., Vanathi, T., Yamuna, R.T., **2001**. 'Waste' coir pith—a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters. *Biomass Bioenergy* 21, 477
- [185] A. Aziz, E.H. Elandaloussi, B. Belhalfaoui, M.S. Ouali, L.C. de Ménorval, **2009** Efficiency of succinylated-olive stone biosorbent on the removal of cadmium ions from aqueous solutions, *Colloids Surf. B* 73, 192–198.
- [186] B. Belhalfaoui, A. Aziz, E.H. Elandaloussi, M.S. Ouali, L.C. de Ménorval, Succinate-bonded cellulose: **2009**. A regenerable and powerful sorbent for cadmium-removal from spiked high-hardness groundwater, *J. Hazard. Mater.* 169, 831–837.
- [187] W.X. Shi, X.J. Xu, G. Sun, **1999**. Chemically modified sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater, *J. Appl. Polym. Sci.* 71, 1841–1850.
- [188] F.A. Batzias, D.K. Sidoras, **2004** .Dye adsorption by calcium chloride treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems, *J. Hazard. Mater.* 114, 167–174.
- [189] B.H. Hameeda, M.I. El-Khaiary, **2008**. Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste: Broad bean peels, *J. Hazard. Mater.* 154, 639–648.
- [190] R. Han, Y. Wang, P. Han, J. Shi, J. Yang, Y. Lu, **2006**. Removal of methylene blue from aqueous solution by chaff in batch mode, *J. Hazard. Mater.* 137, 550–557.

- [191] Y. Bulut, H. Aydın, **2006**. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination* 194, 259–267.
- [192] G. Rytwo, S. Nir, M. Crespin, L. Margulies, **2000**, Adsorption and interactions of methyl green with montmorillonite and sepiolite, *J. Colloid Interface Sci.* 222, 12–19.
- [193] F. Renault, N. Morin-Crini, F. Gimbert, P.M. Badot, G. Crini, **2008**. Cationized starch-based material as a new ion-exchanger adsorbent for the removal of C.I. Acid Blue 25 from aqueous solutions, *Bioresour. Technol.* 99, 7573–7586.
- [194] G. Crini, P.M. Badot, **2008**. 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, 399–447.
- [195] M.H.V. Baouab, R. Gauthier, H. Gauthier, B. Chabert, M.E.B. **2000**, Rammah, Immobilization of residual dyes onto ion-exchanger cellulosic materials, *J. Appl. Polym. Sci.* 77, 171–18.