



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

N° D'ORDRE :/2011

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE.
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES.

Mémoire

Présenté pour l'obtention du
DIPLOME DE MAGISTER

OPTION : Procédés Membranaires et Matériaux Polymériques.

Par

Mr : HAMMOU Abdel Illah

***Design et synthèse de matériaux
cellulosiques macroréticulaires pour la
rétention de micropolluants.***

Date de soutenance : 22février 2012 à 10h00.

Membres du jury :

Président : M ^r AZIZ Abdellah	M.C.A.	UNIVERSITE DE MOSTAGANEM.
Examineur: M ^r FEDDAG Ahmed	M.C.A.	UNIVERSITE DE MOSTAGANEM.
Examineur: M ^r DJENNAD M'hamed	Pr.	UNIVERSITE DE MOSTAGANEM.
Rapporteur : M ^r ELANDALOUSSI El-Hadj	M.C.A.	UNIVERSITE DE MOSTAGANEM.

AVANT PROPOS

Dieu merci pour m'avoir donné la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Valorisation des Matériaux (L.V.M.), dirigé par Monsieur **ELANDALOUSSI EL-Hadj** Maître de conférences à l'université de Mostaganem.

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

Mes vifs remerciements à Monsieur **Aziz Abdellah** Maître de conférences à l'université de Mostaganem d'avoir l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Mes profondes reconnaissances et mes sincères remerciements s'adressent aux **examineurs**: Monsieur **FEDDAG Ahmed** Maître de conférences à l'université de Mostaganem, et Monsieur **DJENNAD M'hamed** Professeur à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je souhaiterais également exprimer ma gratitude à M^{lle} **DJILALI Yamina**, pour sa générosité, sa passion dans la recherche et son aide aux moments difficiles. Merci pour son dynamisme et son enthousiasme.

Je formulerais un remerciement tout particulier aux membres du laboratoire : Mr RECHACHE Mustapha, M^{elle} BENDJELLOUL Meriem, et M^{elle} LARABI Chahrazed, pour les fructueuses discussions scientifiques, avec lesquels j'ai vécu des moments d'amitié intenses durant ces huit mois. et merci pour leur aide et leur générosité.

Je souhaiterais également exprimer ma profonde reconnaissance à mes parents qui m'ont soutenu pendant toute ma scolarité et qui m'ont donné le goût du travail acharné.

Un grand merci aussi à tous ceux et celles qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce mémoire, et qui ont bien voulu sacrifier un peu de leur temps pour me venir en aide pendant le déroulement de ce travail.

DÉDICACES

J'ai le plaisir de dédier ce modeste travail à :

- ❖ Mes parents pour leur soutien moral et matériel le long de mes études.*
- ❖ Mes frères et mes sœurs.*
- ❖ Toute ma famille HAMMOU, et tous mes proches....*
- ❖ A tous ceux et celles qui m'ont aidé et conseillé.*
- ❖ A tous ceux et celles qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce mémoire.*
- ❖ Aux tous ce qui me sont chères.*
- ❖ A toute ma promotion : 2010-2011.*
- ❖ A tous mes enseignants de chimie qui m'ont formé sans parcimonie.*

Proverbe

Il n'existe que deux choses infinies, l'univers et la bêtise humaine...

Mais pour l'univers, je n'ai pas de certitude absolue.

Albert EINSTEIN

Résumé :

Les adsorbants moins onéreux issus de bio polymères sont largement utilisés dans le traitement des eaux polluées. Parmi ces bio polymères : la cellulose occupe une place importante et de par sa structure chimique, elle est l'un des matériaux le plus prometteur. En effet, ce polysaccharide linéaire renferme sur sa surface une multitude de groupements fonctionnels aptes à se fonctionnaliser. Nous nous proposons de mettre à profit la disponibilité des groupements hydroxyle de la cellulose pour les fonctionnaliser avec des espaceurs adéquats pour parvenir à des matériaux cellulosiques bi voire tridimensionnels par réticulation du polymère de départ : la cellulose.

Mots clés : cellulose, réticulation, adsorption, ...

الملخص:

البوليميرات هم اقل كلفة و أكثر استعمالا في معالجة المياه. و من بين هذه البوليميرات : السليلوز الذي يحتل مكانة مهمة بسبب بنيته الكيميائية.

هذا السليلوز منطوي على مساحته التي تحتوي على متعدد الوظيفي قادر على الوظيفة. و نحن بصدد وضع- مع الوجود فوج هيدروكسيلي(السليلوز)-المبعدات الملائمة من اجل الحصول على المواد السليلوزية ثنائية أو ثلاثية الابعاد ناتجة عن تشابك البوليمير الأصلي (السليلوز).

كلمات الدالة : السليلوز, تشابك, الادمصاص, ...

Abstract:

The polymers are less expensive and much usually in treatment of water. And from of these polymers: the cellulose which takes important place and his chemical structure.

This polysaccharide is linear withdraw in his surface which contain a multitude functional grouping able to function. And we propose doing something functionalized with retractors adequate for obtaining materials cellulosic's bi voice tridimensional by reticulation of polymer of depart : the cellulose.

Keys words: cellulose, réticulation, adsorption ...

Sommaire

AVANT PROPOS.....	i
DÉDICACES.....	ii
Proverbe.....	iii
Sommaire.....	iv
Liste des Figures.....	v
Liste des Tableaux.....	vi
Chapitre I. Introduction.....	1
Chapitre II.Rappels bibliographiques.....	3
II.1-L'adsorption.....	3
II.1.1-Introduction.....	3
II.1.2-Définition.....	3
-La chimisorption.....	3
-La physisorption.....	3
II.2- La Biosorption.....	3
II.2.1-Définition.....	3
II.3- Les techniques de traitement.....	3
II.3.1- Méthodes physiques.....	4
II.3.1.1- Filtration sur membrane.....	4
II.3.1.2-Adsorption sur charbon actif.....	5
II.3.2-Méthode physico-chimique.....	5
II.3.2.1- coagulation – floculation.....	5
II.3.3- Méthodes chimiques.....	5
II.3.4-Méthodes biologiques.....	6
II.3.4.1 -Traitement aérobie.....	6
II.3.4.2-Traitement anaérobie.....	6
II.4-Charbon actif.....	7
II.4.1- Définition.....	7
II.5-La cellulose.....	8
II.5.1. Utilisations de la cellulose.....	9
II.5.1.1-Production d'alcools.....	9
II.5.1.2- Viscose.....	9
II.5.1.3- Séparation membranaire sélective.....	9
II.5.1.4-Utilisation médicale.....	10
II.5.1.5- Autres utilisations.....	10
II.5.2- Adsorbants produits par modification directe de cellulose.....	11
II.5.2.1-Greffage de copolymères.....	11
II.5.2.2-Estérification de la cellulose.....	11
II.5.2.3-Halogénéation.....	12
II.5.2.4-Oxydation.....	12
II.5.2.5-Éthérification.....	12
Chapitre III. Matériels et méthodes.....	13
III.1- Synthèses des matériaux.....	13
III.1.1- Synthèses de la cellulose mercerisée.....	13
III.1.2- Synthèses de la cellulose fonctionnalisée.....	15
III.2-Technique de caractérisation.....	17
III.2.1-Spectroscopie infrarouge.....	17

III.2.2-Les spectres IRTF de la cellulose de départ et de la cellulose fonctionnalisée.....	17
III.3-L'étude cinétique.....	18
III.4-Effet du pH.....	19
III.5-Les isothermes d'adsorption.....	19
III.6- L'étude de l'effet de la température.....	19
III.7-Régénération et réutilisation des matériaux.....	19
III.8- Les colorants.....	20
III.8.1- Bleu de méthylène.....	20
III.8.1.1-Propriétés physico-chimiques.....	20
III.8.1.2-Utilisation.....	21
III.8.1.3-Toxicité.....	21
III.8.2- Le vert de méthyle.....	21
III.8.2.1-Propriétés physico-chimiques.....	22
III.8.2.2- Utilisation.....	22
III.8.3- La Rhodamine B.....	23
III.8.3.1-Propriétés physico-chimiques.....	23
III.9-Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	23
III.9.1- Courbe d'étalonnage du BM.....	23
III.9.2- Courbe d'étalonnage du VM.....	23
III.9.3- Courbe d'étalonnage du RH.....	24
III.10-Les modèles d'adsorption.....	24
III.10.1-Modélisation des isothermes concaves.....	24
III.10.1.1-Le modèle de Freundlich.....	24
III.10.1.2-Le modèle de Langmuir.....	25
III.10.1.3-Coefficient de distribution.....	26
III.10.2-Modélisation cinétique.....	26
III.10.2.1- Le premier modèle.....	26
III.10.2.2- Le deuxième modèle.....	27
III.10.3-Modélisation thermodynamique.....	27
Chapitre IV. Résultats et discussions.....	29
IV.1-L'étude cinétique.....	29
IV.1.1-Modélisation de la cinétique.....	30
IV.1.1.1-Modèle cinétique du pseudo-premier ordre.....	30
IV.1.1.2-Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre.....	31
IV.2-Effet du pH.....	32
IV.3-Les isothermes d'adsorption.....	33
IV.3.1-Application du modèle de Langmuir.....	34
IV.3.2-Application du modèle de Freundlich.....	35
IV.4- L'étude de l'effet de la température.....	36
IV.5-Régénération et réutilisation des matériaux.....	39
Chapitre V. Conclusion.....	42
Références & bibliographies.....	44

Liste des Figures

Figure II.1 : Représentation schématique de la molécule de cellulose.....	9
Figure II.2 : Estérification de polysaccharides par un anhydride mixte (méthode « impeller »).....	11
Figure III.1 : Organigramme récapitulatif des différents modes opératoires de synthèse la cellulose mercerisée.....	14
Figure III.2 : Organigramme récapitulatif des différents modes opératoires de synthèse la cellulose fonctionnalisée.....	16
Figure III.3 : Spectre IR de la cellulose au départ.....	17
Figure III.4 : Spectre IR de la cellulose fonctionnalisée.....	18
Figure III.5 : La structure chimique du bleu de méthylène.....	21
Figure III.6 : La structure chimique du vert de méthyle.....	22
Figure III.7 : La structure chimique de la Rhodamine B.....	23
Figure IV.1 : Effet du temps de contact sur le taux d'élimination des colorants par cellulose fonctionnalisée.....	29
Figure IV.2 : Cinétique du pseudo premier ordre d'élimination des colorants par cellulose fonctionnalisée.....	30
Figure IV.3 : Cinétique du pseudo dixième ordre d'élimination des colorants par cellulose fonctionnalisée.....	31
Figure IV.4 : Effet du pH initial sur l'élimination des colorants par la cellulose Fonctionnalisée.....	32
Figure IV.5 : l'isotherme d'adsorption des colorants par la cellulose fonctionnalisée.....	33
Figure IV.6 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption des colorants par la cellulose Fonctionnalisée.....	34
Figure IV.7 : Isotherme de Freundlich avec des faibles concentrations pour l'adsorption des colorants par la cellulose fonctionnalisée.....	35
Figure IV.8 : Effet de la température sur la sorption de Rhodamine B par la cellulose fonctionnalisée.....	36
Figure IV.9 : Effet de la température sur la sorption de Bleu de méthylène par la cellulose fonctionnalisée.....	37
Figure IV.10 : Effet de la température sur la sorption de vert de méthyle par la cellulose fonctionnalisée.....	37
Figure IV.11 : Comparaison du pourcentage d'élimination de Bleu de méthylène par la cellulose fonctionnalisée après l'utilisation et 3 cycles de régénération...	39
Figure IV.12 : Comparaison du pourcentage d'élimination de vert de méthyle par la cellulose fonctionnalisée après l'utilisation et 3 cycles de régénération...	40
Figure IV.13 : Comparaison du pourcentage d'élimination de Rhodamine B par la cellulose fonctionnalisée après l'utilisation et 3 cycles de régénération...	41

Liste des Tableaux

Tableau II.1 : Propriétés des membranes (ordre et grandeur).....	5
Tableau II.2 : Quelques applications de la cellulose estérifiée et la quantité produite en 1985.....	10
Tableau IV.1 : Comparaison des valeurs expérimentales et calculées des paramètres Cinétiques du premier et second ordre de sorption des colorants sur cellulose fonctionnalisée.....	32
Tableau IV.2 : Paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes de sorption des colorants par la cellulose fonctionnalisée.....	35
Tableau IV.3 : Valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption de la Rhodamine B sur la cellulose fonctionnalisée.....	38
Tableau IV.4 : Valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption du bleu de méthylène sur la cellulose fonctionnalisée.....	38
Tableau IV.5 : Valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption du vert de méthyle sur la cellulose fonctionnalisée.....	38

Chapitre I : Introduction

De nos jours, les diverses activités industrielles augmentent sans cesse et elles produisent les effluents liquides qui sont souvent pollués avec des substances nocives et/ou toxiques [1].

La pollution est une modification défavorable d'un milieu naturel. Cette modification est effectuée par des polluants.

Les principaux polluants des eaux, sols et air, accidentellement ou volontairement, par certains composés chimiques d'origine industrielle. Parmi ces composés, eaux usées, les métaux lourds (Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, Hg, Ni...), ou bien agricole (pesticides, engrais, les tensioactifs ...) constituent une source de dégradation de l'environnement et les colorants de l'industrie de textile (dérivés phénoliques, et composés aromatiques polycycliques) sont les plus dangereux pour l'environnement [2-3].

Les métaux lourds sont connus pour être fortement toxiques même à faibles concentrations dans l'eau et leur impact dépend strictement de leur comportement et de leur réponse aux conditions physico-chimiques et biologiques du milieu. En outre, la remédiation des milieux pollués exige souvent des procédés très chers.

Les métaux lourds sont non biodégradables et peuvent être dispersés dans l'air, l'eau et le sol ou peuvent être incorporés aux espèces vivantes.

les colorants, issus des industries du papier et du textile, sont un grand et important groupe de produits chimiques industriels dont la production mondiale en 1978 a été estimée à 640.000 tonnes. Aussi les rejets et les déchets des industries textiles et papeterie sont très colorés due, potentiellement toxiques, à la présence des résidus de colorants; ces colorants causent une micro toxicité de la vie aquatique. L'origine de ces problèmes est essentiellement lié à la présence de la matière organique, laquelle provient de sources diverses dans les eaux de surface pour y constituer un milieu très hétérogène [4].

L'importance de plus en plus grande qu'on attache aujourd'hui à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître et les différentes instances internationales chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement, comme l'Agence de Protection de l'Environnement (aux U.S.A), ou certaines organisations non

gouvernementales, sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes [5].

De leur côté, les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de pollutions impliquées directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes ou à l'origine de troubles graves pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme [6].

Plusieurs travaux scientifiques ont montré que les eaux résiduaires des industries textiles sont, elles aussi, chargées de nombreux micropolluants organiques, notamment certains détergents et colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture et de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables [7].

L'objectif de notre travail était d'évaluer le potentiel d'une cellulose pour adsorber les polluants organiques.

Ce mémoire comprend cinq chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présenterons une définition sur la pollution , Les principes de la pollution et la protection d'un milieu naturel.

Et dans le deuxième chapitre, nous présenterons une recherche bibliographique contenant des rappels sur l'adsorption, la biosorption, les techniques de traitement, le charbon actif et la cellulose.

Le troisième chapitre concerne une partie expérimentale, la préparation de la cellulose fonctionnalisée à partir de la cellulose brute en utilisant les produits chimique, et la caractérisation du matériau obtenu. le mode opératoire de la cellulose fonctionnalisée et sa caractérisation, ensuite un rappel sur les colorants (Bleu de Méthylène, Vert de Méthyle et Rhodamine B), et les modèles d'adsorption.

Le quatrième chapitre, est consacré aux résultats expérimentaux obtenues et leurs discussions.

Le cinquième chapitre est le dernier chapitre qui consiste une conclusion générale de nos résultats.

Chapitre II : Rappels bibliographiques

II.1-L'adsorption :

II.1.1-Introduction :

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Enfin, le terme désorption a été proposé en 1909 par M.C. Bain. Il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de désorption [8-9].

II.1.2-Définition :

Le phénomène d'adsorption est le résultat de l'interaction d'une molécule ou d'atomes libres (l'adsorbé) avec une surface (l'adsorbant). L'adsorption peut être de deux natures différentes :

-La chimisorption :

Les énergies d'interaction sont élevées (supérieur de 40 kJ) et s'accompagnent de la formation d'une liaison.

-La physisorption :

L'énergie d'interaction mise en jeu est faible (inférieur 40 kJ). Il n'y a pas de formation de liaisons. Elle résulte de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux particules voisines [10].

II.2- La Biosorption :

II.2.1-Définition :

Ces dernières années, la biosorption a été considéré comme technologie prometteuse pour l'élimination des colorants des effluents industriels.

La biosorption peut être définie comme adsorption de polluants, par l'intermédiaire de divers mécanismes physiques, physico-chimiques, chimiques et biologiques [11].

II.3- Les techniques de traitement :

Compte tenu de leur hétérogénéité de composition, le traitement des rejets textiles conduit toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives.

D'après Barclay, Buckley, kurbus et al [12, 13]. Se divisent en trois types :

❖ Physique :

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation).
- Adsorption (sur charbon actif).
- Osmose inverse, filtration.
- Incinération [14-15-16].

❖ Chimique :

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂).
- Réduction (Na₂SO₄).
- Méthode compleximétrique.
- Résine échangeuse d'ions [17-18-19-20-21].

❖ Biologique :

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie [22].

Seuls les procédés les plus couramment rencontrés seront abordés succinctement dans les paragraphes suivants, en prenant soin d'évoquer à la fois leurs avantages et leurs inconvénients vis-à-vis du traitement des colorants.

II.3.1- Méthodes physiques :**II.3.1.1- Filtration sur membrane :**

Au cours de l'histoire du traitement de l'eau, les techniques de filtration ont évolué dans le sens de la mise au point des procédés permettant une filtration de plus en plus fine : de la filtration sur gravier des temps les plus anciens aux cartouches en céramique poreux stérilisantes mise en point par pasteur et chamberland au siècle dernier puis réapparues sur le marché, après la seconde guerre mondiale, sous la forme de cartouches bobinées. La mise-au point très récente des techniques séparatives mettant en jeu des membranes a curieusement commencé par les membranes les plus fines d'osmose inverse(O.I). Ce n'est qu'au cours de la dernière décennie que sont apparues des membranes moins fines d'ultrafiltration(U.F), puis très récemment de nanofiltration (N.F).

Ces procédés limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants en capitaux et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent original [22].

Le tableau II.1-Propriétés des membranes (ordre et grandeur) [22].

propriétés	M.F	U.F	N.F	O.I
La taille des pores	0.05 à quelques mm	quelques nm à 100 nm	1nm	<1nm
Perméabilité de l'eau déminéralisée à 25°C. (ms ⁻¹ .pa ⁻¹)	10 ⁻⁸ à 10 ⁻⁹	10 ⁻⁹ à 10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹⁰ à 10 ⁻¹¹

II.3.1.2-Adsorption sur charbon actif :

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide.

Le charbon activé est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. D'autres recherches ont opté pour valoriser ou utiliser d'autres matières naturelles (sciure, noyau d'olive, farine de bois...) moins onéreuses pour l'extraction des colorant par adsorption [23, 24].

II.3.2-Méthode physico-chimique :

II.3.2.1- coagulation – flocculation :

Sous le terme de coagulation-flocculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculant chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs).

Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, mais sont totalement inefficace pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. Par ailleurs, la coagulation.

Flocculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau.

D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

II.3.3- Méthodes chimiques :

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques, le traitement des eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la

toxicité aquatique. Les deux réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont H_2O_2 et Cl^- . Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie. Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant où bien des métaux [25-26].

II.3.4-Méthodes biologiques :

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes [27]. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène.

II.3.4.1 -Traitement aérobie :

Dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée, les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes en une boue qui sédimente. Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

II.3.4.2-Traitement anaérobie :

A l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. C'est un procédé efficace pour le traitement de déchets très chargés en matières organiques et le méthane formé peut être utilisé comme énergie de chauffage. Les conditions de réduction dans la digestion anaérobie sont adaptées à la décoloration des colorants azoïques par clivage de la liaison entraînant une destruction subséquente du groupe chromophore, mais une minéralisation complète est impossible dans ce type de procédé.

La dégradation des molécules initiales entraîne souvent la formation d'amines plus toxiques que la molécule initiale, qui finissent dans les sédiments aquifères peu profonds et les eaux souterraines.

Les méthodes de bio-traitement conventionnelles sont sans effet sur la plupart des colorants synthétiques à cause de leur structure poly aromatique complexe et leur nature réfractaire. Venceslau *et al.* (1994) ont estimé à seulement 10-20 % la réduction de coloration par les procédés biologiques [22].

II.4-Charbon actif :

II.4.1- Définition:

Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé industriellement. Il est caractérisé par une surface quasi non polaire, qui lui permet d'adsorber préférentiellement les composés organiques ou non polaires par rapport aux composés polaires tels que l'eau. Il peut ainsi être utilisé pour des opérations de séparation/purification de gaz sans déshumidification préalable contrairement à la plupart des autres adsorbants. L'énergie de liaison adsorbat/adsorbant est généralement plus faible pour le charbon actif que pour les autres adsorbants, ce qui diminue la quantité d'énergie nécessaire pour la phase de régénération. En général, les particules carbonisées sont « activées » à un agent activant tel que la vapeur d'eau à haute température de (700 à 1200 °C). La vapeur d'eau enlève les produits de décomposition provenant de la phase de carbonisation dont le résultat est une structure de réseau de graphite tridimensionnelle. La réaction se développe plus facilement suivant des directions où le carbone est moins dense, elle crée des « tunnels » ce qui développe la taille des pores. Des temps d'exposition plus longs aboutissent à des tailles de pores plus grandes [28-29].

Le charbon actif est de plus en plus utilisé pour de nombreux usages, par exemple pour la purification de l'eau, la décoloration du sucre, la récupération des solvants volatils et la purification des gaz et aussi employé dans le cas d'intoxication. Le charbon actif possède des propriétés d'adsorber les matières organiques ou minérales dans l'eau [30-31-32-33-34].

Le processus de l'adsorption implique la présence d'un solide « adsorbant » qui lie des molécules par les forces attractives physiques, l'échange ionique, et l'attache chimique. Il est recommandé que l'adsorbant soit disponible en grande quantité, facilement régénérable, et bon marché [35].

Tout matériau peu coûteux, contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique. Ils sont généralement obtenus à partir de sous-produits de rebut agricoles ont attiré beaucoup de considération dû à leur coût bas, abondance, et promptitude pour employer comme adsorbant si sous leur forme crue ou carbonisée. La méthode fréquemment rapportée de carbonisation dans la littérature est celle du traitement de l'acide sulfurique des sous-produits de rebut agricoles tels que la peau de jacquier, la tige de maïs, la pierre d'abricot, le corn cobs, la cellulose et la lignine. Ont attiré beaucoup de

considération dû à leur coût bas, abondance, et promptitude pour employer comme adsorbant si sous leur forme crue ou carbonisée [36-37-38-39].

Ces sous-produits agricoles habituellement se composent de la cellulose en tant que constituants importants et peuvent également inclure d'autres groupes fonctionnels polaires de cellulose, qui inclut les groupes d'alcools, d'aldéhydes, de cétones, carboxyliques, phénoliques et d'éther. Ces groupes ont la capacité dans une certaine mesure de lier des métaux lourds par donation d'une paire d'électron de ces groupes pour former des complexes avec les ions en métal en solution [40].

Jusqu'ici, la dernière méthode n'a pas été appliquée aux celluloses, par conséquent n'a été jamais rapportée dans la littérature au meilleur de notre connaissance.

II.5-La cellulose :

La cellulose possède une unique et simple structure moléculaire. Par ailleurs, des complexes à structure supramoléculaires peuvent se former, ce qui montre sa remarquable réactivité au cours des modifications chimiques. La complexité des différents niveaux structuraux (moléculaires, supramoléculaires et morphologiques) de la cellulose, a été bien étudiée [41].

La cellulose est un matériau à fibres parmi de nombreuses autres fibres connues : naturelles telles que le coton, la viscose ou synthétiques telles que les polyesters, les polyamides et les polyuréthanes.

La cellulose est un homopolymère composé d'unités d-glucopyranose (appelées aussi anhydroglucose) associées entre elles par une liaison β (1 \rightarrow 4) glycosidique.

Depuis les années 80, une valorisation des polysaccharides naturels, représentés par la cellulose, prend de plus en plus d'importance, non seulement du fait qu'ils présentent une source naturelle renouvelable, mais aussi par une utilisation vaste et multiples entant que matériau. Ces derniers sont actuellement reconnus comme étant des substances conformes et respectueuses de l'environnement, mais aussi possédant un grand potentiel de transformation industrielle et donc présentant une large gamme d'application dans tous les domaines [42].

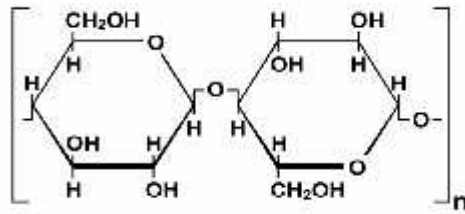


Figure II.1 : Représentation schématique de la molécule de cellulose [43].

II.5.1. Utilisations de la cellulose :

L'utilisation de la cellulose et de ses dérivés touche plusieurs domaines d'activités industrielles. On ne citera que quelques unes des plus importantes.

II.5.1.1-Production d'alcools :

Simonsen (in Research on cellulose 1907) a rapporté l'exploitation du bois comme source de cellulose pour sa conversion en sucre fermentescible. Le procédé d'hydrolyse par digestion en milieu acide dilué et haute température dépend de quatre paramètres : Pression, Concentration de l'acide, rapport solution/cellulose et la durée de la digestion [44].

II.5.1.2- Viscose :

Bardy (in Research on cellulose 1907) a suggéré l'utilisation de la viscose dans différents domaines. La viscose étant un sulfocarbonate de cellulose.

- Papier : améliore la résistance.
- Peinture : comme support des pigments en particulier sur papier à surface très fine (photo).
- Gomme : la viscose est incorporée pour obtenir des films imperméabilisant ou à des textiles. L'adjonction de la viscose dans ce cas baisse le coût de production [44].

II.5.1.3- Séparation membranaire sélective :

Les dérivés polysaccharidiques sont des matériaux appliqués dans le domaine de séparation membranaire (ultrafiltration, osmose inverse et dialyse) et dans la chromatographie comme phase stationnaire [45-46].

La structure bien définie des polysaccharides et de ses dérivés explique leur importante efficacité dans les procédés de séparation. La majorité des membranes polysaccharidiques sont à base de cellulose estérifiée [45].

Des complexes polyélectrolytiques (obtenus par exemple à partir de l'estérification incomplète de la cellulose en milieu acide sulfurique) sont utilisés à l'état de capsule pour l'immobilisation d'espèces microbiennes [47-48].

II.5.1.4-Utilisation médicale :

Les membranes préparées à base de polypropylène et de dextran estérifié sont utilisées pour la purification du sang et du plasma humain. L'une des applications les plus importantes est la filtration des virus HIV qui atteint un taux de 99,2% [49].

D'autres membranes à base d'acétate de cellulose imprégné dans l'acide benzyloxy-carbonyl-l-glutamique et l'acide carbobenzoxy-d-glutamique, sont utilisées comme matériau reconnaissant l'acide l-glutamique au lieu de l'acide d-glutamique [50-51].

II.5.1.5- Autres utilisations :

Plusieurs autres utilisations sont citées et sont rassemblées dans le tableau II.2.

Tableau II.2-Quelques applications de la cellulose estérifiée et la quantité produite en 1985 [52].

Cellulose estérifiée	Principale utilisation	Quantité (t/an)
Triacétate	Fibres textiles	280 000
	Films pour Photo	60 000
Diacétate	Thermoplastique	370 000
	Viscose	
Acétopropionate	Thermoplastique	
Acétobutyrate	Thermoplastique	40 000

A partir de ce bref aperçu nous pouvons dire que les applications dans le domaine du traitement des eaux sont pratiquement absentes ; seules quelques rares publications relatent des travaux sur l'utilisation de celluloses modifiées pour l'élimination de polluants en solution aqueuse. La modification des polysaccharides en général et de la cellulose en particulier a plusieurs objectifs. Selon le type de modification, l'objectif peut être l'obtention de matériau à propriétés rhéologiques particulières, ou pour améliorer la solubilité dans certains solvants pour réaliser des réactions en phase homogène.

II.5.2- Adsorbants produits par modification directe de cellulose :

II.5.2.1-Greffage de copolymères :

Ohya et al. Proposent le triméthylsilyl pour protéger le greffage de l'ester cyclique sur le polysaccharide. Cette protection permet d'obtenir un polysaccharide soluble dans les solvants organiques ainsi que le contrôle du nombre de chaînes greffées [53].

II.5.2.2-Estérification de la cellulose :

La réaction d'estérification la plus connue est l'acylation en phase hétérogène en présence d'acide sulfurique comme catalyseur. Cette réaction a pour objectif d'améliorer la solubilité de la cellulose.

Plusieurs groupements esters et plusieurs types de catalyseurs sont relatés dans la littérature :

Ces catalyseurs ont été introduits pour une meilleure efficacité de l'estérification et surtout pour réaliser des conditions de réactions « douces ». Parmi elles nous pouvons citer la méthode dite « impeller » qui consiste à convertir « in situ » les acides carboxyliques ou les anhydrides en un mélange d'anhydrides symétrique et mixte (figure II.2). Les motifs chloroacétyl, méthoxyacétyl et le plus important, le trifluoroacétyl ont été utilisés comme « impellers » [54, 55]. Les esters carboxyliques de polysaccharides avec une fonctionnalisation pratiquement totale peuvent ainsi être obtenus. Cette méthode permet de diminuer la dégradation des chaînes polysaccharidiques en particulier lorsque l'anhydride trifluoroactique est utilisé [56].

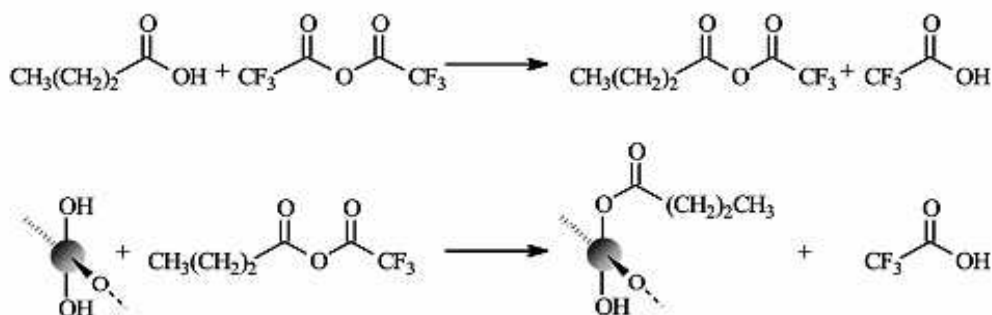


Figure II.2: Estérification de polysaccharides par un anhydride mixte (méthode « impeller »).

Des esters de cellulose à longue chaîne aliphatique d'acide carboxylique peuvent donc être obtenus par simple mélange d'un acide carboxylique avec l'anhydride trifluoroacétique pendant 20 minutes et traitement de la cellulose à 50°C pendant 5 heures [57].

II.5.2.3-Halogénéation :

Halogénéation représente une autre technique de modification de cellulose. Tashiro et Shimura (1982) ont synthétisé le chlorodeoxycellulose en réagissant la poudre de cellulose avec du chlorure de thionyle dans le dissolvant de diméthylformamide. Le chlorodeoxycellulose fonctionnalisé avec de l'éthylènediamine, la thio-urée, le thiosemicarbazide, le thioacetamide, l'hydroxylamine et l'hydrazine. Cependant, la synthèse était due difficile à la réactivité relativement basse de la cellulose avec du chlorure de thionyle. Aoki et autres (1999) a synthétisé 6 deoxy-6-mercaptocellulose et ses dérivés S-substitués de 6 - bromo-6-deoxycellulose. La réactivité de la cellulose et du brome a comparé à la cellulose et le chlore était plus haut.

II.5.2.4-Oxydation :

Des dérivés réactifs de cellulose peuvent également être préparés par oxydation et (Maekawa et Koshijima (1984)), préparés cellulose de dialdéhyde par oxydation de la cellulose.

Cette cellulose de dialdéhyde a été encore oxydée utilisée le chlorite modérément acidifié de sodium. La cellulose du dicarboxy 2.3 oxydée au niveau presque 100% d'oxydation était complètement soluble dans l'eau, mais la cellulose du dicarboxy 2.3 de l'oxydation de 70% était en grande partie insoluble.

II.5.2.5-Éthérification :

L'éthérification a été réalisé en réagissant au commencement le porteur de cellulose avec du méthylène de sodium pour former la cellulose d'alcali, qui a été plus tard mise à réagir avec l'halogénure organique, épichlorhydrine, rapportant les groupes époxydes réactifs pour davantage de fonctionnalisation avec le polyethyleneimine.

Les méthodes décrites dans cette section ont produit des matériaux d'adsorbant en modifiant directement la cellulose. Comme alternative, des propriétés intéressantes déficientes en cellulose indigène peuvent être données à la cellulose en greffant un deuxième polymère comme longue branche sur la molécule de cellulose. La section suivante passera en revue ces possibilités de greffe.

Chapitre III : Matériels et méthodes

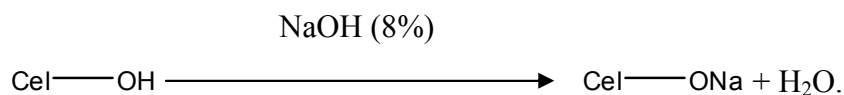
La cellulose utilisée au cours de ce travail a été fournie par l'ENASUCRE, entreprise national du sucre.

III.1- Synthèses des matériaux :

III.1.1- Synthèses de la cellulose mercerisée :

Dans un erlenmayer on introduit 50 g de cellulose tamisé à 250 μm , on ajoute 736ml NaOH (8% en poids). Le mélange est agité dans un agitateur mécanique à une température ambiante pendant 24 heures. On filtre et on garde la 1^{ère} filtrat, et ensuite on lave la retentât avec l'eau distillée tiède jusqu'à obtenu un PH neutre (PH=6.77), puis on lave avec l'acétone. Après le séchage dans l'étuve à 80°C, on obtient un solide de couleur blanc cassé (47.53g) qui est tamisé à 250 μm .

Le produit obtenu est appelé : la cellulose mercerisée.



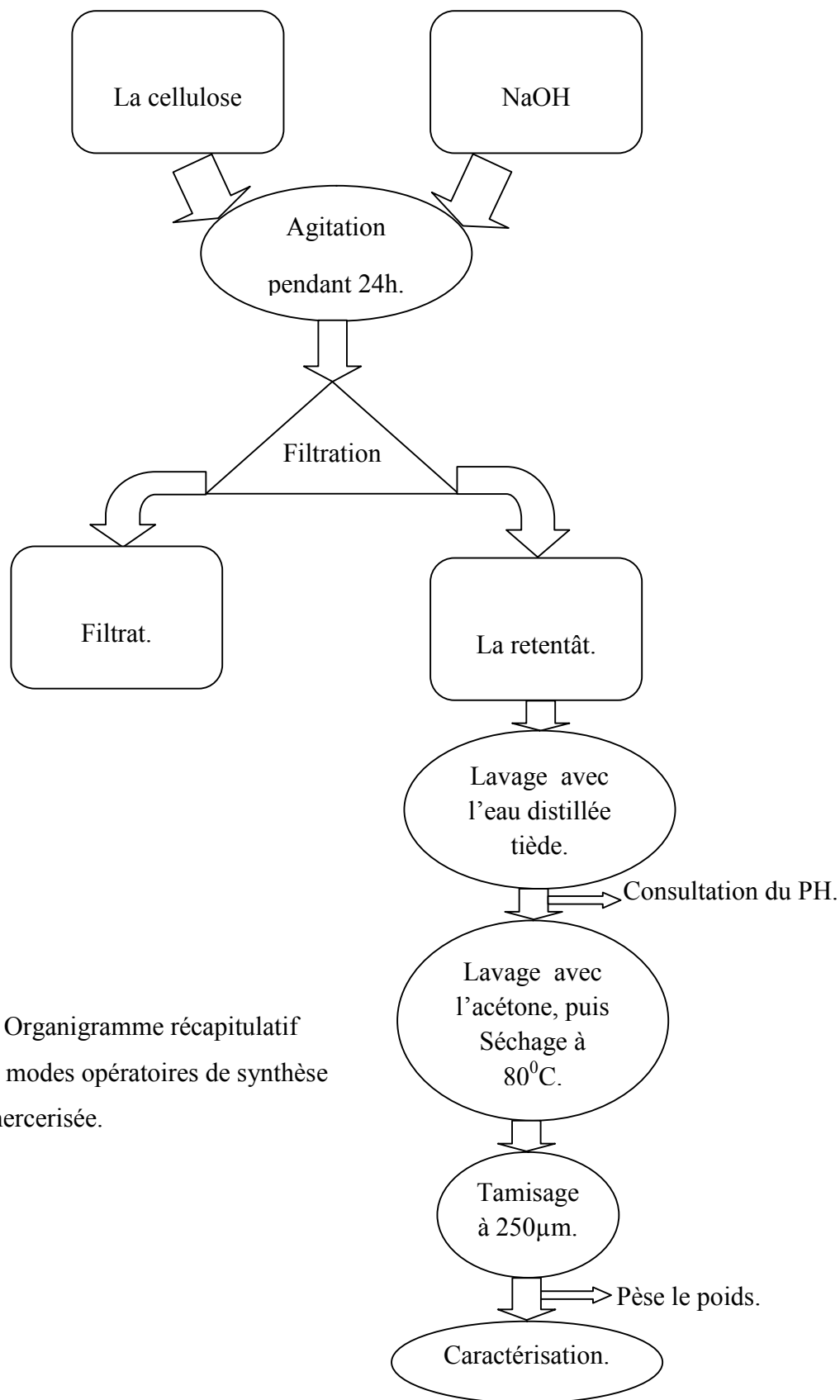
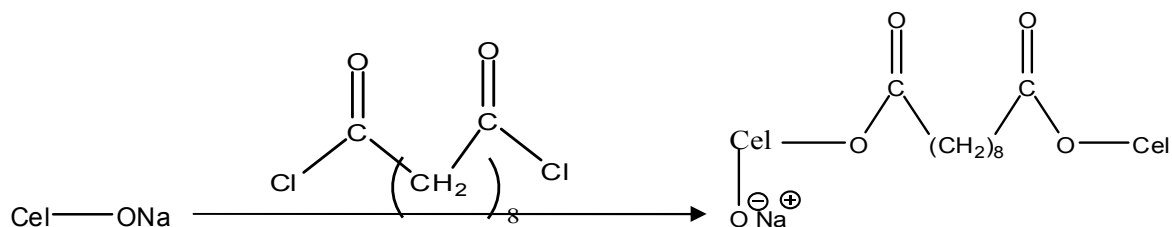


Figure III.1: Organigramme récapitulatif des différents modes opératoires de synthèse la cellulose mercerisée.

III.1.2- Synthèses de la cellulose fonctionnalisée :

Dans un erlenmayer, on introduit 47.53 g de la cellulose mercerisée puis on ajoute un volume de 100ml de tri éthyle amine et de 400ml de l'acétone avec 45ml de sybacoyl chloride (goute à goutte). Le mélange est agité dans un agitateur mécanique à température ambiante pendant une heure.

Après on filtre pour récupérer les solvants usés. Le matériau obtenu est lavé plusieurs fois par l'eau distillée pour éliminer les sels (test avec AgNO_3). ensuite on lavé avec l'acétone par la sous-clé (03cycles) pour éliminer toutes les molécules d'eau, après le séchage dans l'étuve à 80°C (5 heures). Enfin on obtient un solide de couleur marron cassé qui est tamisé à $250\mu\text{m}$ (30.60g). Le produit finale (la cellulose fonctionnalisée) est près pour la caractérisation.



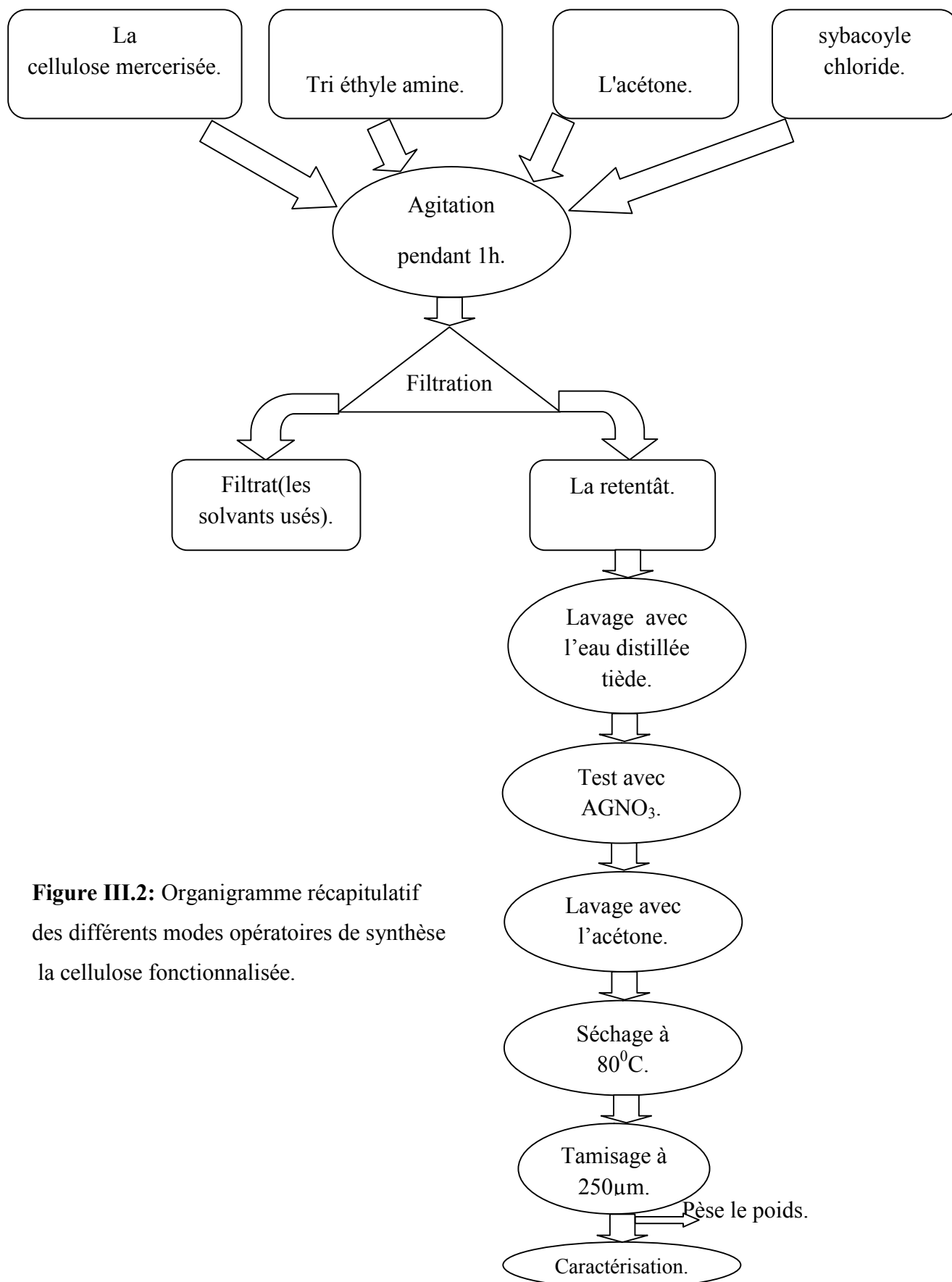


Figure III.2: Organigramme récapitulatif des différents modes opératoires de synthèse la cellulose fonctionnalisée.

III.2-Technique de caractérisation :

III.2.1-Spectroscopie infrarouge :

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

On entend par mode normal de vibration un mouvement d'oscillation simple autour de la position d'équilibre. Cette méthode complète les résultats des analyses chimiques thermiques et des rayons X. elle permet de donner des informations précises sur les molécules adsorbées et les groupements hydroxyles structuraux [58].

III.2.2-Les spectres IRTF de la cellulose de départ et de la cellulose fonctionnalisée :

Le spectre IR de échantillon de la cellulose de départ a été enregistré utilisation une opération de spectromètre de SHIMADZU-FTIR dans la gamme 400-4000 cm^{-1} .

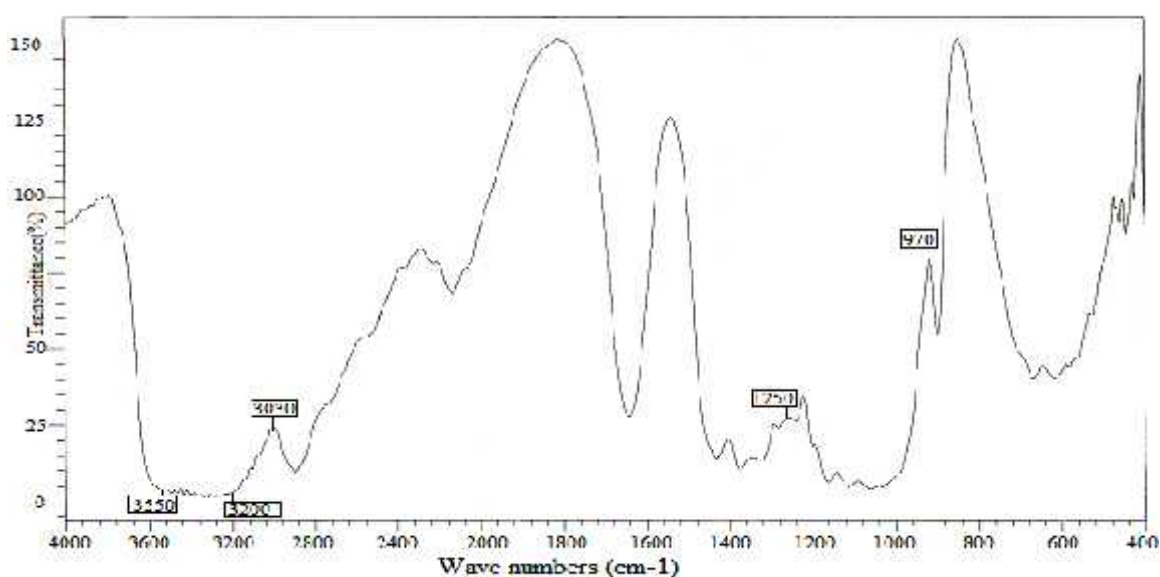


Figure III.3: Spectre IR de la cellulose au départ.

Le spectre infrarouge de la cellulose de départ (figure III.3) présente une bande d'adsorption large entre 3200 et 3550 cm^{-1} correspondant à des groupements OH d'alcools.

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

On observe une bande d'adsorption associée à l'existence de liaison C–H se manifeste à environ 3030 cm^{-1} .

Le spectre IR de échantillon de la cellulose fonctionnalisée a été enregistré utilisation une opération de spectromètre de nicolet-FTIR dans la gamme $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

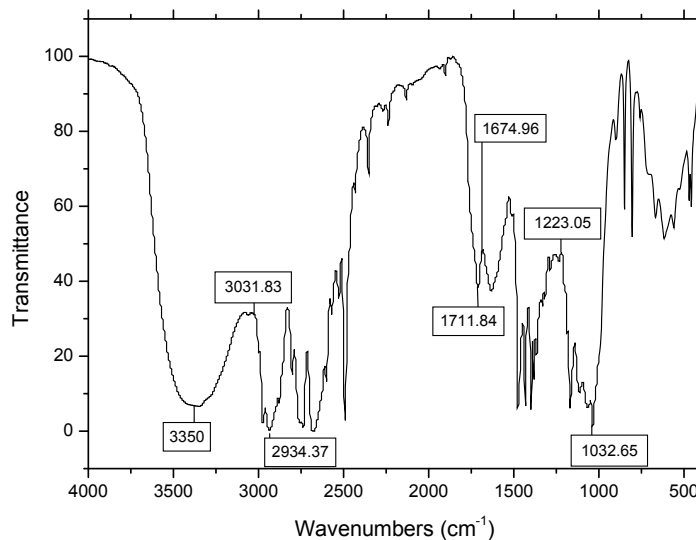


Figure III.4: Spectre IR de la cellulose fonctionnalisée.

Le spectre infrarouge de la Cellulose fonctionnalisée (figure III.4) présente une bande d'adsorption large à 3350 cm^{-1} correspondant à des groupements OH.

On remarque également une multitude de bandes entre $1032.65\text{-}1223.05\text{ cm}^{-1}$ qui correspondent à des liaisons C – O.

On remarque aussi une autre bande de vibration d'élongation de 2934.37 cm^{-1} qui est attribuée de formation des liaisons C–H, CH_2 et CH_3 .

On observe une bande de vibration de liaison C=O à 1674.96 cm^{-1} et à 1711.84 cm^{-1} .

À 3031.83 cm^{-1} il y a une vibration qui correspond à la formation de liaison C–H des arènes.

III.3-L'étude cinétique :

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 cellulose fonctionnalisée dans 50 ml de chaque solution du colorant (bleu de méthylène, vert de méthyle, rhodamine B respectivement) de concentration 150 mg/l. les suspensions sont mises sous agitation constante pendant des durées allant de 10 à 180 minutes à la température ambiante. A la fin du temps imparti à chaque échantillon, le surnageant est séparé par centrifugation.

L'absorbance en colorant est déterminée par spectrophotomètre UV- visible.

III.4-Effet du pH :

L'effet du pH a été étudié dans la gamme de 1 à 10 sur des suspensions de 50 mg de cellulose fonctionnalisée dans 50 ml de chaque solution de colorant (Bleu de Méthylène, Vert de Méthyle, Rhodamine B) respectivement de concentration 150 mg/l.

Les suspensions sont agitées sous agitation constante 150min. Une fois le temps de contact épuisé, le solide est séparé par centrifugation et l'absorbance en colorant dans le surnageant es déterminée par spectrophotométrie UV-visible.

III.5-Les isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption on été établies en utilisant des suspensions de 50 mg de cellulose fonctionnalisée dans 50 ml de solution de colorant (bleu de méthylène, vert de méthyle, rhodamine b) respectivement avec une croissance de concentration de 100 à 2000 mg/l .les suspensions sont agitées pendant un temps optimum de 150min à la température ambiante, puis centrifugées. Le surnageant est analysé par spectrophotomètre UV- visible.

III.6- L'étude de l'effet de la température :

On a étudié sur des suspensions de 50 mg de cellulose fonctionnalisée dans 50 ml d'une solution de colorant (bleu de méthylène, vert de méthyle, rhodamine b) respectivement de concentration 500 et 1000 mg/l à trois températures constantes (293.15, 308.15 et 318.15 °k). Ces suspensions sont placées dans un bain marie réglé à la température désirée. Les suspensions sont agitées sous agitation constante pendant 150min, Une fois le temps de contact épuisé, le solide est séparé par centrifugation.

Le surnageant est déterminé par spectrophotométrie UV-visible.

III.7-Régénération et réutilisation des matériaux :

On a préparé une suspension de 100 mg de cellulose fonctionnalisée dans 100 ml de solution à 50 mg/l de colorant (bleu de méthylène, vert de méthyle, rhodamine b) respectivement.

La suspension est agitée pendant 150min. Après séparation par centrifugation le surnageant est analysé par spectrophotométrie UV-visible . Le solide récupéré est lavé par l'eau distillée.

Le matériau est séché à une température ambiante pendant une nuit, puis introduite dans 100 ml de solution de NaCl (1M). La suspension est agitée pendant 150 min à une température ambiante. Après séparation par centrifugation, le surnageant est analysé par spectrophotométrie UV-visible. Le solide récupéré est lavé avec l'eau distillée jusqu'à neutralité (test négatif AgNO₃). Ensuite séché à 80 °C, puis réutilisé pour la sorption du colorants (bleu de méthylène, vert de méthyle, rhodamine b) respectivement pour les 3 cycles de régénérations.

III.8- Les colorants :

III.8.1- 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. Il est aussi un antistress. Une goutte, lors de l'introduction de nouveaux poissons, peut éviter l'apparition de maladies due au stress (nous remarquons que lors du stress des points blancs apparaissent sur le poisson) [48].

III.8.1.1-Propriétés physico-chimiques :

- ❖ La formule brute est C₁₆H₁₈ Cl N₃S.
- ❖ Nomenclature chimique : chlorure de méthylthionium ou thiazine.
- ❖ La couleur : bleu foncée.
- ❖ Masse molaire: 319.85 g/mol.
- ❖ Etat physique : solide.
- ❖ Aspect : poudre.
- ❖ odeur: inodore.
- ❖ Densité d=0.98g/ml à 25C⁰.
- ❖ Densité apparente : 400 kg/m³ à 600 kg/m³.

- ❖ Solubilité à 20°C : dans l'eau 50g/L et dans l'éthanol 10g/L.
- ❖ λ_{\max} =664 nm.
- ❖ La structure chimique est :

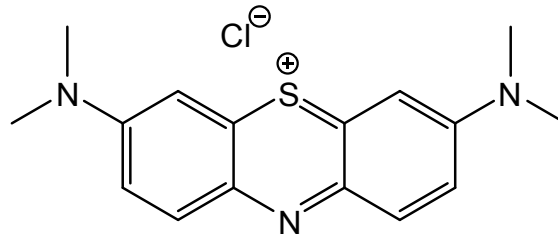


Figure III.5- La structure chimique du bleu de méthylène [59].

III.8.1.2-Utilisation :

Le bleu de méthylène est largement utilisé dans le domaine des textiles comme colorant et 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.

III.8.1.3-Toxicité :

La dose à utiliser est de 0.15 à 0.2 mg par litre. La dose toxique pour les poissons est de dix fois la précédente; ce qui le rend un produit peu dangereux à manipuler.

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 [59].

III.8.2- Le vert de méthyle :

Le vert de méthyle (ou vert solide, ou Méthylgreen) est un triphénylméthane du groupe des rosanilines. Il est composé de 3 noyaux benzéniques avec 7 groupes méthyle unis par un du carbone.

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 [59].

III.8.2.1-Propriétés physico-chimiques :

- ❖ La formule brute est $C_{27} H_{35} N_3 Cl Br$.
- ❖ La couleur : vert foncée.
- ❖ Masse molaire: 515.5 g/mol.
- ❖ Odeur: inodore.
- ❖ Changement de leur couleur avec changement de PH.
- ❖ $\lambda_{max}=632nm$.
- ❖ La structure chimique est :

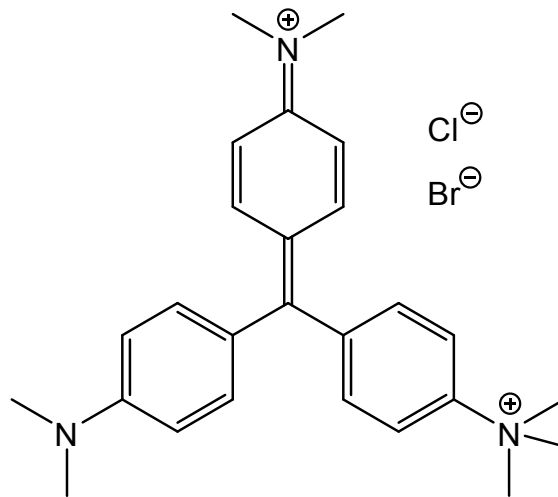


Figure III.6- La structure chimique du vert de méthyle [59].

III.8.2.2- Utilisation :

C'est un colorant important pour les tissus frais non fixés, qui agit très rapidement sans sur coloration 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.

III.8.3- La Rhodamine B :**III.8.3.1-Propriétés physico-chimiques :**

- ❖ La formule brute est $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$.
- ❖ La couleur : rouge.
- ❖ Masse molaire: 479 g. mol^{-1} .
- ❖ Odeur: inodore.
- ❖ Solubilité : 50g.l^{-1} à 20°C dans l'eau
- ❖ $\lambda_{\text{max}}=552\text{nm}$.
- ❖ la structure chimique est :

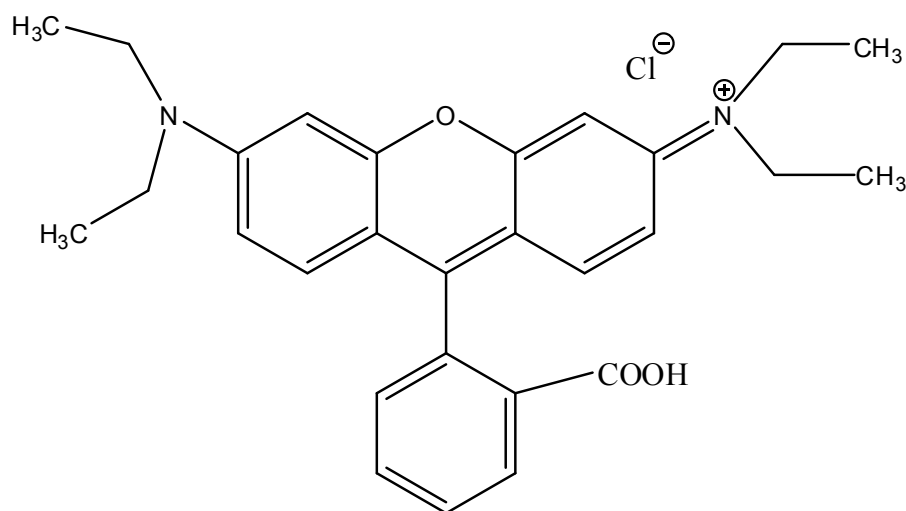


Figure III.7- La structure chimique de la Rhodamine B [59].

III.9-Etablissement de la courbe d'étalonnage :**III.9.1-Courbe d'étalonnage du BM :**

La régression linéaire a donné $A = 0.0334 \times C$ avec un coefficient de détermination $R^2 = 0.9967$ ce qui représente un très bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations inconnues.

III.9.2- Courbe d'étalonnage du VM :

L'équation de la droite donne l'absorbance en fonction de la concentration du VM est : $A = 0.0267 \times C$ avec un coefficient de régression $R^2 = 0,9908$, ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution donnée.

III.9.3- Courbe d'étalonnage du RH :

La régression linéaire a donné $A = 0.0223 \times C$ avec un coefficient de détermination $R^2 = 0.9902$, ce qui représente un très bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations inconnues.

III.10-Les modèles d'adsorption :

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre (q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (c_e). Il s'agit de relations non cinétiques $q_e = f(c_e)$ que l'on nomme isothermes [60].

Soit :

X : masse adsorbée à l'équilibre (mg) ;

m : masse d'adsorbant (g) ;

$q_e = \frac{x}{m}$: Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g ou mmol/g) ;

C_e : concentration d'adsorbât dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L ou mmol/L).

En général, la concentration de l'adsorbât retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration finale du soluté C . la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre q_e est donnée par l'équation suivante:

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

Avec :

V : volume de la solution (L) ;

m: Masse d'adsorbant (g) ;

C_i : concentration initiale de l'adsorbât;

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbât [60].

III.10.1-Modélisation des isothermes concaves :**III.10.1.1-Le modèle de Freundlich :**

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du solide. Elle se présente sous la forme :

$$\frac{x}{m} = K \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\text{Log} \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \text{Log} C_e + \text{Log} K \quad (3)$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine $\text{log} K$.

L'extrapolation de cette équation pour $C = C_0$, à condition que $C_0 = \text{Constante}$, (concentration initiale en soluté), donne la capacité ultime d'adsorption (q_m) dans le domaine de concentration étudié.

III.10.1.2-Le modèle de Langmuir :

C'est un modèle simple et largement utilisé, basé sur les hypothèses suivantes :

- l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée)
- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées) Il est applicable à l'adsorption mono moléculaire du soluté (s) à la surface de l'adsorbant (A) à l'équilibre.

$$q = q_m \times \left(\frac{k \times C_e}{1 + k \times C_e} \right) \quad (4)$$

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme $k \times c_e$ peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbant en phase liquide :

$$q = q_m \times k \times c_e \quad (5)$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbé, le terme $k \times c_e$ devient largement supérieur à 1. Cela implique que q tend vers q_m .

Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage donne :

$$\frac{1}{q} = \left[\left(\frac{1}{q_m \times k} \right) \times \left(\frac{1}{c_e} \right) + \left(\frac{1}{q_m} \right) \right] \quad (6)$$

$$\text{Alors :} \quad \frac{c_e}{q} = \left[\left(\frac{1}{q_m \times k} \right) + \left(\frac{1}{q_m} \right) \times c_e \right] \quad (7)$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $(\frac{1}{q_m})$ et d'ordonnée à l'origine $(\frac{1}{q_m \times k})$

; Ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : q_m et k [60].

III.10.1.3-Coefficient de distribution :

Le coefficient de distribution kd est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la concentration de soluté restante en solution [58].

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

$$kd = \left(\frac{c_i}{c_e}\right) \times \frac{v}{m} \quad (8)$$

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

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

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

v : le volume de la solution (cm³).

III.10.2-Modélisation cinétique :

La cinétique de sorption est un aspect important dans la commande du procédé d'enlèvement de polluants. Le modèle cinétique de premier ordre du Lagergren et le modèle du pseudo-deuxième-ordre du Ho sont plus souvent employés dans la littérature pour prévoir le mécanisme impliqué dans le processus de sorption [61].

III.10.2.1- Le premier modèle :

Le premier modèle de l'ordre du Lagergren est exprimé par l'équation :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 \times (q_e - q_t) \quad (9)$$

Là où q_e et q_t (mg/g) sont respectivement les quantités de colorant absorbé au temps t et à l'équilibre et au k_1 (min⁻¹) est la première constante de taux d'ordre. Intégration de l'Eq. (9) donne :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} \times t \quad (10)$$

Eq. (10) montre qu'un rapport linéaire entre la notation (q_t, q_e) et les calculs linéaires de t . laissent obtenir les valeurs du taux k_1 constant et du q_e de capacité de déplacement d'équilibre [61].

III.10.2.2- Le deuxième modèle :

En raison de sa bonne corrélation avec les résultats expérimentaux, le modèle plus récent de pseudo-deuxième-ordre a été intensivement employé par plusieurs chercheurs dans le même domaine [61]. Ce modèle est exprimé par l'équation suivante :

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

Là où k_2 est la constante de taux de pseudo-deuxième-ordre ($\text{gmg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

L'intégration d'Eq. (12) et sa linéarisation donne l'expression :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (12)$$

Les parcelles de terrain de $\left(\frac{t}{q_t}\right)$ contre t sont les lignes droites où les pentes et les interceptions sont respectivement $\left(\frac{1}{q_e}\right)$ et $\left(\frac{1}{k_2 \times q_e^2}\right)$. Le taux k_2 constant et les valeurs de q_e de capacité de sorption d'équilibre sont calculés à partir de ces paramètres.

III.10.3-Modélisation thermodynamique :

Pour déterminer les paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°), on emploie l'équation suivante :

$$\ln kd = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (13)$$

Ou :

ΔH^0 : L'enthalpie.

ΔS^0 : L'entropie.

R : Constante de gaz idéal ;

T : la température (k) ;

kd : Coefficient de distribution (quantités des colorants enlevés par gramme de matériel divisé par sa concentration dans la phase liquide).

La parcelle de terrain du $\ln(kd)$ contre $\frac{1000}{T}$ donne une ligne droite, la pente et l'interception correspondent à $-\frac{\Delta H^0}{R}$ et $\frac{\Delta S^0}{R}$, respectivement.

Les paramètres thermodynamiques calculés à partir l'équation du graph $\ln kd = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Et encore :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (14)$$

D'où : ΔG^0 L'enthalpie libre.

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1-L'étude cinétique :

D'après la figure IV.1, pour une concentration initiale est égale à 150 mg/l, le phénomène d'adsorption est plus rapide.

Au bout de 10 minutes de temps de contact, on atteint des taux d'élimination de l'ordre de 83.56, 86.96, 83.81 correspondant au vert de méthyle, bleu de méthylène et rhodamine b respectivement.

Cependant, l'allure de la cinétique d'élimination est caractérisée par une croissance monotone jusqu'à l'équilibre.

Dans le taux d'élimination des colorants avec le temps jusqu'à un palier d'équilibre qui est atteint au bout de 150 min d'agitation.

Les expériences préliminaires de la cinétique d'adsorption montrent que cette période est suffisante afin d'atteindre l'équilibre un temps de 150 min. Temps à été supposé amplement suffisant pour toutes les manipulations.

En effet, les pourcentages d'élimination des colorants (vert de méthyle, bleu de méthylène et rhodamine b) sur la cellulose fonctionnalisée à concentration initiales de 150 mg/l sont respectivement 86,64%, 89.61%, 87.27%.

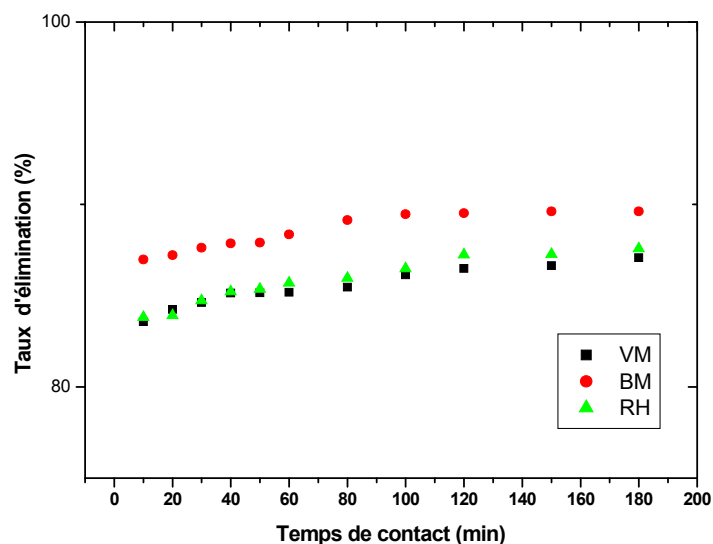


Figure IV.1: Effet du temps de contact sur le taux d'élimination des colorants par cellulose fonctionnalisée.

IV.1.1-Modélisation de la cinétique :

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

IV.1.1.1-Modèle cinétique du pseudo-premier ordre :

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre de Lagergren, est souvent décrit par l'équation (9) :

La variation de $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps (t) donne une droite linéaire de pente $(-\frac{k_1}{2.303})$ et l'ordonnée à l'origine $\log q_e$. Nous permet de déduire les valeurs de la constante de vitesse k_1 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e .

Ces paramètres cinétiques sont déterminés pour la sorption des colorants à 150mg/l sur la cellulose fonctionnalisée.

D'après la représentation graphique Figure IV.2 et le tableau IV.1, nous remarquons que malgré que l'adsorption des colorants par la cellulose fonctionnalisée prend une cinétique de premier ordre avec un coefficient de corrélation supérieur à 0.93, la capacité $q_{e(\text{exp})}$ est très différentes de celle calculée.

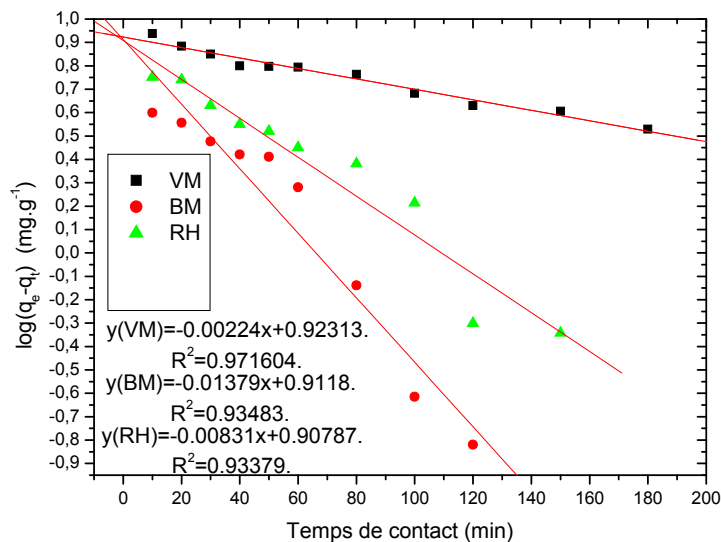


Figure IV.2 : Cinétique du pseudo premier ordre d'élimination des colorants par cellulose fonctionnalisée.

IV.1.1.2-Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre :

Ce modèle est exprimé par l'équation (11).

Le tracé de $\frac{t}{q_t}$ en fonction du temps t , représenté sur la figure IV.3 donne une droite

linéaire de pente $\frac{1}{q_e}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{k_2 \times q_e^2}$.

D'après la figure IV.3, une bonne corrélation de nos résultats expérimentaux avec le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre. On remarque que la valeur du coefficient de corrélation est proche de l'unité (0.9998). l'écart entre les valeurs de $q_{e(\text{exp})}$ et $q_{e(\text{cal})}$ est moins important, d'où le parfait accord des résultats expérimentaux avec le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre.

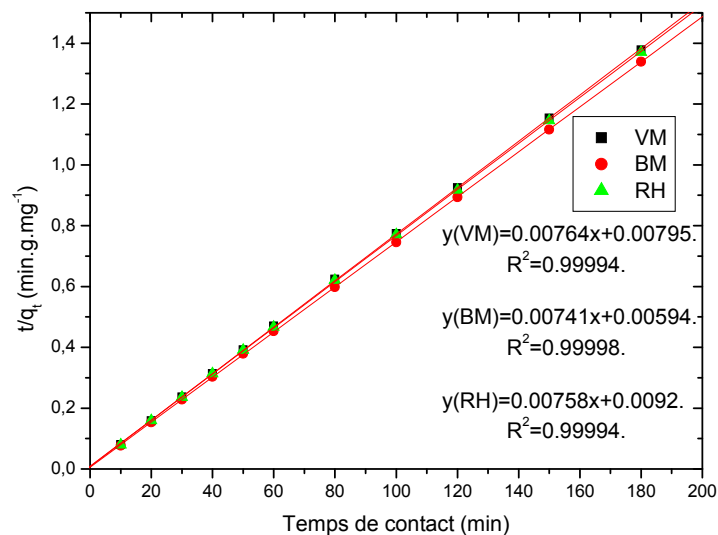


Figure IV.3 : Cinétique du pseudo deuxième ordre d'élimination des colorants par cellulose fonctionnalisée.

Tableau IV.1 : Comparaison des valeurs expérimentales et calculées des paramètres Cinétiques du premier et second ordre de sorption des colorants sur cellulose fonctionnalisée.

Les colorants	Ci (mg/l)	Qe (mg/g) exp	1 ^{ère} ordre			2 ^{ème} ordre		
			Qe cal (mg /g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Qe cal (mg/g)	K ₂ g/ (mg.min)	R ²
Vert de méthyle	150	130,61	8.37	0,006	0,971	130.89	0.0073	0.999
Bleu de méthylène	150	134,42	8.16	0,031	0,934	134.95	0.0092	1
Rhodamine B	150	131,36	8.08	0,019	0,933	131.92	0.0062	0.999

IV.2-Effet du pH :

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption, en particulier sur la capacité d'adsorption. La figure IV.4 nous montre l'effet du pH sur l'adsorption des colorants étudiés.

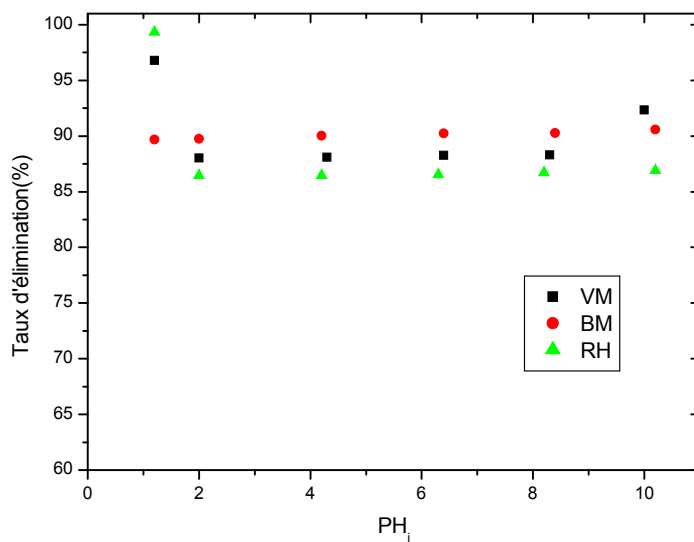


Figure IV.4: Effet du pH initial sur l'élimination des colorants par la cellulose fonctionnalisée.

L'observation de la Figure IV.4 permet de constater que à PH=1.2, la capacité d'adsorption des colorants vert de méthyle et rhodamine B est supérieure que celle du bleu de méthylène.

Dans le domaine de PH=2à10, la capacité d'adsorption des trois colorants bleu de méthylène, vert de méthyle et rhodamine B est pratiquement constante. Ainsi, on peut déduire que dans ce domaine de PH, le PH n'a aucune influence sur la capacité d'adsorption des colorants par la cellulose fonctionnalisée.

IV.3-Les isothermes d'adsorption :

Nous avons établi les isothermes d'adsorption pour les colorants illustrés sur la figure IV.5. Ainsi nous allons appliquer le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

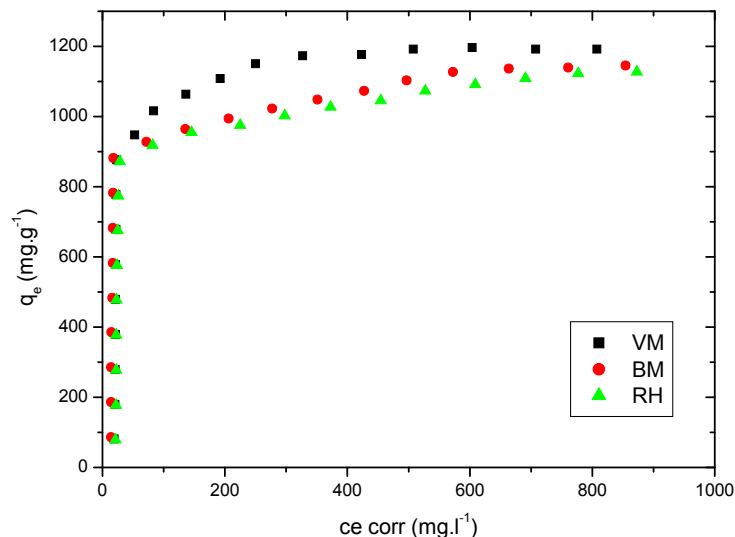


Figure IV.5: L'isotherme d'adsorption des colorants par la cellulose fonctionnalisée.

A partir de l'allure des la courbe, on distingue trois étapes indiquant le suivi de l'adsorption.

Etape 1 : Suite à l'existence de sites vacants sur la surface de l'adsorbant, la quantité adsorbée s'accélère à des concentrations initiales avoisinants les 900 mg/l.

Etape 2 : Occupation de la majorité des sites par les colorants fait diminuer la vitesse d'adsorption ce qui est représenté graphiquement par une faible pente à des concentrations allant de 1000 mg/l jusqu'à 1500 mg/l.

Etape 3 : Les quantités adsorbées des colorants sont constantes à partir de concentrations supérieures à 1600 mg/l. Donc c'est une étape de saturation de l'adsorption des colorants par la cellulose fonctionnalisée.

L'allure des courbes des isothermes d'adsorption des colorants par la cellulose fonctionnalisée est presque la même. Lorsque la concentration du colorant à l'équilibre augmente, la quantité fixée augmente jusqu'à atteindre le seuil de saturation maximal. Cette constatation montre que la cellulose fonctionnalisée ne retient plus des colorants basiques.

IV.3.1-Application du modèle de Langmuir :

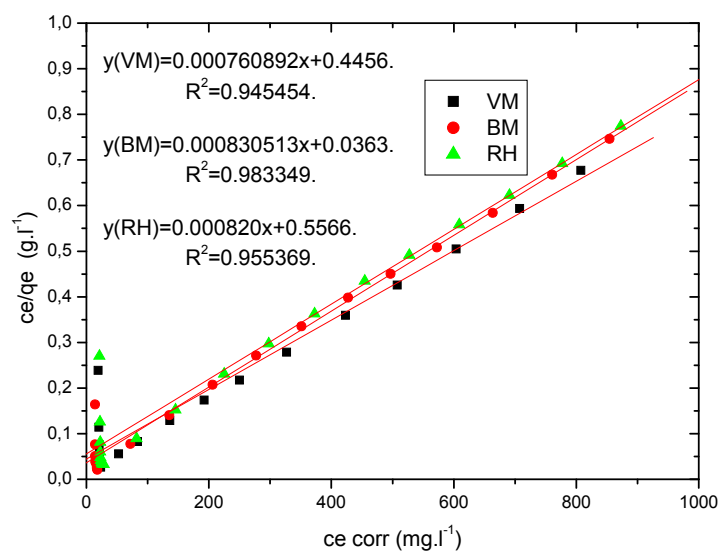


Figure IV.6: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption des colorants par la cellulose fonctionnalisée.

Les paramètres calculés de Langmuir sont rapportés dans le tableau IV.2.

IV.3.2-Application du modèle de Freundlich:

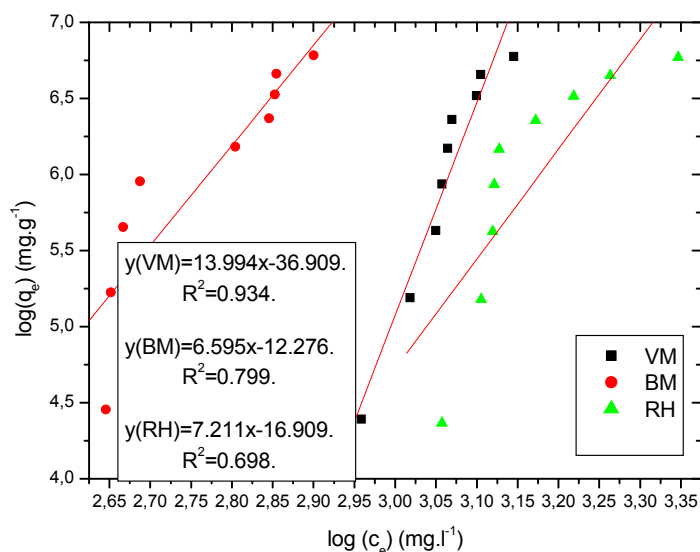


Figure IV.7: Isotherme de Freundlich avec des faibles concentrations pour l'adsorption des colorants par la cellulose fonctionnalisée.

On observe que :

À partir de la figure IV.6 et la figure IV.7 ; les résultats expérimentaux sont bien décrits par les deux modèles, mais le modèle de Langmuir convient mieux pour ce type de sorption.

Le modèle de Freundlich est appliqué seulement sur des faibles concentrations.

Les paramètres calculés de Freundlich sont rapportés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2: Paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes de sorption des colorants par la cellulose fonctionnalisée.

	Paramètres de Langmuir			Paramètre de Freundlich		
	q_{max} (mg/g)	k (l/mg)	R^2	K_F	n	R^2
Bleu de méthylène	1204.07	0.022	0.983			0.799
Vert de méthyle	1314.25	0.0017	0.945			0.934
Rhodamine B	1219.51	0.0014	0.955			0.698

La capacité maximale q_{\max} de sorption est élevée pour le colorant vert de méthyle ($q_{\max}=1314.25$ mg/g), correspondant à la constante de Langmuir k ($k=0.0017$ l/mg).

IV.4- L'étude de l'effet de la température :

Les tracés des droites $\ln kd = f(1000/T)$ (voir les figures (IV.8, IV.9 et IV.10)) permettent de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS^0 et ΔH^0 à partir de l'ordonnée ($\frac{\Delta S^0}{R}$) et de la pente ($-\frac{\Delta H^0}{RT}$) respectivement. Les valeurs sont présentées dans les tableaux (IV.3, IV.4, IV.5).

Les graphes $\ln kd$ en fonction de $1000/T$ (voir les figures (IV.8, IV.9, IV.10)) présentent des droites linéaires avec des pentes positives.

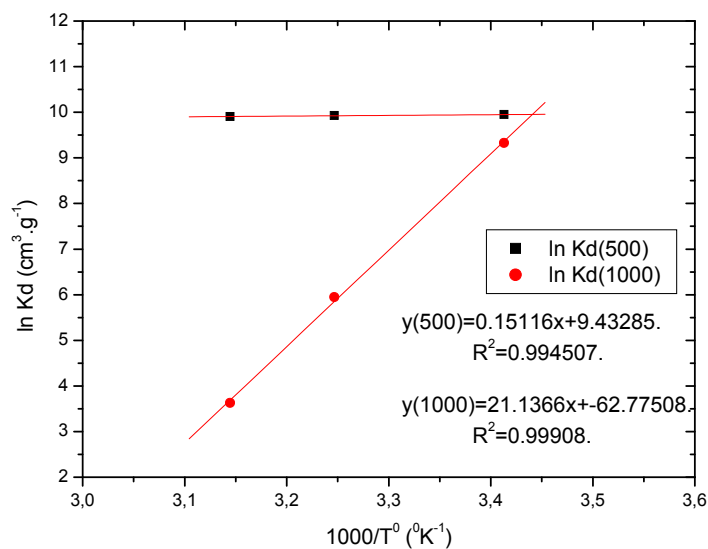


Figure IV.8: Effet de la température sur la sorption de Rhodamine B par la cellulose fonctionnalisée.

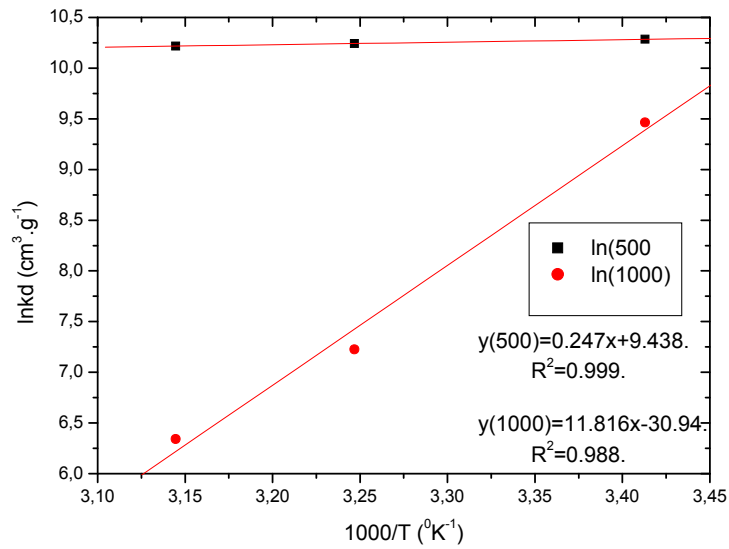


Figure IV.9: Effet de la température sur la sorption de Bleu de méthylène par la cellulose fonctionnalisée.

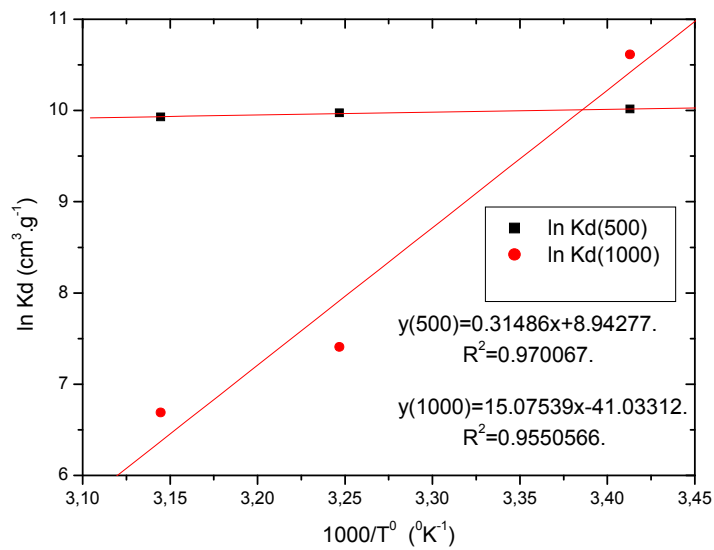


Figure IV.10: Effet de la température sur la sorption de vert de méthyle par la cellulose fonctionnalisée.

Tableau IV.3: Valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption de la Rhodamine B sur la cellulose fonctionnalisée.

Ci (mg/l)	ΔS^0 (J/mol*k)	ΔH^0 (KJ/mol)	qe (mg/g)			ΔG^0 (KJ/mol)		
			298.15 K	308.15K	318.15K	298.15K	308.15K	318.15K
500	78,38	-1,25	477,18	476,68	476,27	-24,62	-25,41	-26,19
1000	-521,66	-175,64	918,18	277,27	36,36	-20,11	-14,89	-9,68

Tableau IV.4: Valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption du bleu de méthylène sur la cellulose fonctionnalisée.

Ci (mg/l)	ΔS^0 (J/mol*k)	ΔH^0 (KJ/mol)	qe (mg/g)			ΔG^0 (KJ/mol)		
			298.15 K	308.15K	318.15K	298.15K	308.15K	318.15K
500	78,42	-2,05	483,48	482,78	482,39	-25,43	-26,22	-27,00
1000	-257,11	-98,14	928,03	578,78	362,12	-21,48	-18,91	-16,34

Tableau IV.5: Valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption du vert de méthyle sur la cellulose fonctionnalisée.

Ci (mg/l)	ΔS^0 (J/mol*k)	ΔH^0 (KJ/mol)	qe (mg/g)			ΔG^0 (KJ/mol)		
			298.15 K	308.15K	318.15K	298.15K	308.15K	318.15K
500	74,30	-2,60	478,57	477,73	476,73	-24,76	-25,50	-26,25
1000	-346,44	-126,89	975,96	622,11	425	-23,60	-20,13	-16,67

- La valeur négative de ΔG^0 indique que le processus d'élimination est spontané et donc une adsorption favorable des colorants par la cellulose fonctionnalisée.
- La valeur négative de ΔH^0 montre que le processus est exothermique.
- La valeur de ΔH^0 (<40KJ/mol) indique que le processus est probablement une physisorption, car la quantité adsorbée (q_e) diminue avec l'augmentation de la température. Cependant, pour des concentrations en colorants égales à 500mg/l,

On remarque que le phénomène de désorption n'est pas prononcé en augmentant la température.

IV.5-Régénération et réutilisation des matériaux :

Les figures (IV.11, IV.12, IV.13) représentent les trois cycles qu'on a étudiés :

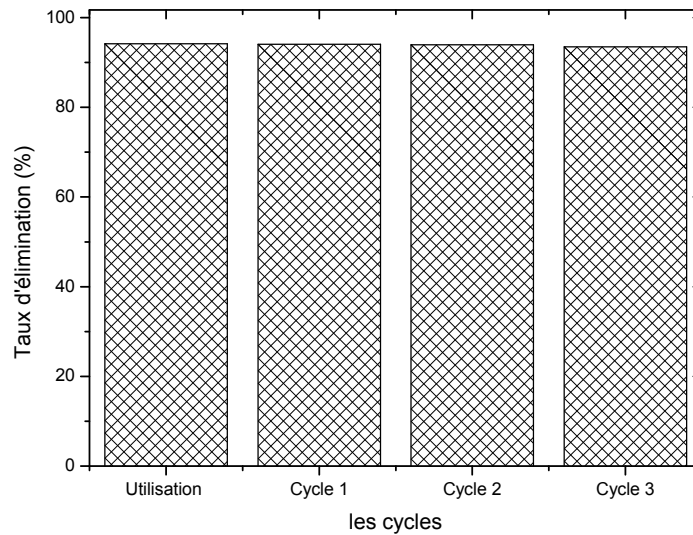


Figure IV.11: Comparaison du pourcentage d'élimination de Bleu de méthylène par la cellulose fonctionnalisée après l'utilisation et 3 cycles de régénération.

L'élimination du Bleu de méthylène par la cellulose fonctionnalisée a donné le taux maximal égal à 94.18%. La réutilisation de ce matériau après une décoloration avec chlorure de sodium (1M) nous a permis d'obtenir des taux d'élimination très appréciables.

Les régénérations de la cellulose fonctionnalisée saturée par le Bleu de méthylène nous ont donné des taux d'éliminations très satisfaisants (variant entre 93.51 et 94.18%).

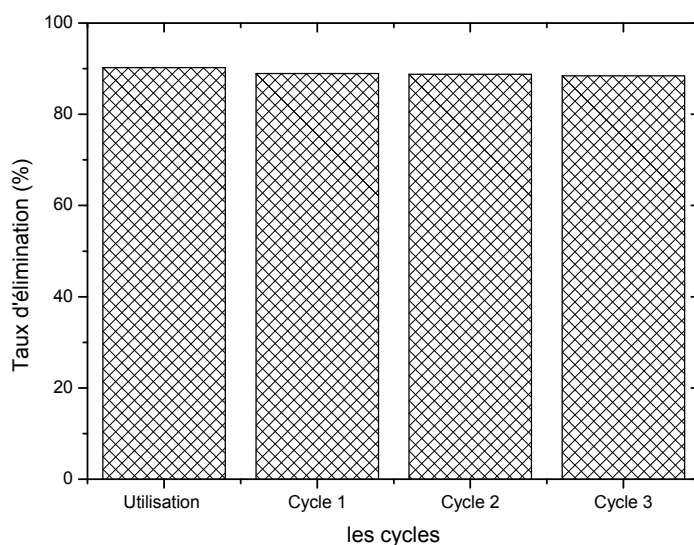


Figure IV.12: Comparaison du pourcentage d'élimination de vert de méthyle par la cellulose fonctionnalisée après l'utilisation et 3 cycles de régénération.

L'élimination de vert de méthyle par la cellulose fonctionnalisée a donné un taux maximal égal à 90.23%. La réutilisation de ce matériau après une décoloration avec le chlorure de sodium (1M) nous a permis d'obtenir des taux d'élimination très appréciables.

Les régénérations de la cellulose fonctionnalisée saturée par le vert de méthyle nous ont donné des taux d'éliminations très satisfaisants (variant entre 88.46 et 90.23%).

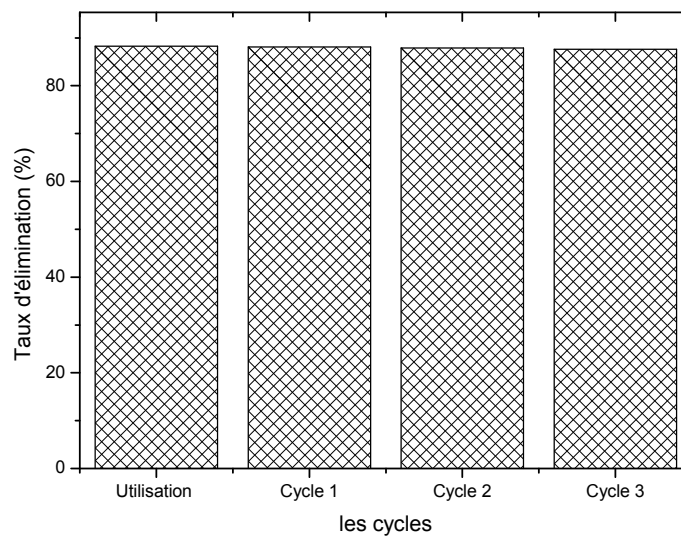


Figure IV.13: Comparaison du pourcentage d'élimination de Rhodamine B par la cellulose fonctionnalisée après l'utilisation et 3 cycles de régénération.

L'élimination de Rhodamine B par la cellulose fonctionnalisée a donné un taux maximal égal à 88.27%. La réutilisation de ce matériau après une désorption avec le chlorure de sodium (1M) nous a permis d'obtenir des taux d'élimination très appréciables.

Les régénérations de la cellulose fonctionnalisée saturée par la Rhodamine B nous ont donné des taux d'éliminations très satisfaisants (variant entre 87.63 et 88.27%).

De ce fait, il y a des critères et des raisons qui répondent aux critères technico-économiques, car elles ont mené à déduire que cet adsorbant peut être réutilisé avec la même efficacité.

Chapitre V : Conclusion

Ce travail a été consacré à l'étude du processus de valorisation d'un matériau de cellulose récupéré de l'entreprise nationale du sucre.

Ce matériau préparé remplit les conditions pour une utilisation dans le domaine de l'environnement :

- Faible coût du matériau de départ.
- disponible dans la nature.
- Procédé de transformation simple.
- Grande efficacité.
- un matériau régénérable afin d'être réutilisé.
- une bonne sélectivité de l'élimination des cations.

Les résultats de la cellulose fonctionnalisée montrent que la réaction de greffage a été efficace.

L'étude cinétique de la cellulose fonctionnalisée obéit au modèle cinétique du pseudo second ordre avec un temps de contact optimum de 150 minutes, avec Un bon coefficient de corrélation pratiquement égale à unité et des capacités d'adsorption $q_{e(\text{exp})}$ et $q_{e(\text{cal})}$ très voisines.

La variation du pH des solutions n'a pratiquement aucun effet sur la capacité d'adsorption des colorants Vert de Méthyle, Bleu de Méthylène et Rhodamine B par la cellulose fonctionnalisée.

Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption sont parfaitement en accord avec le modèle de Langmuir et non pas celui de Freundlich.

Les valeurs des capacités maximales q_{max} de sorption sont de l'ordre de 1314.25 mg/g, 1204.07 mg/g et 1219.51 mg/g pour les colorants : vert de méthyle, bleu de méthylène et rhodamine B respectivement.

Ces résultats suggèrent que ce matériau peu être employé pour éliminer les colorants basiques à des concentrations relativement élevées.

L'étude thermodynamique a révélé que le processus d'adsorption des colorants est spontané et favorable ($\Delta G^0 < 0$). Les valeurs négatives de ΔH^0 montrent que les réactions sont exothermiques.

La régénération du matériau qui a été soumis aux expériences d'adsorption des colorants a été suivie d'un troisième cycle de régénération.

Les résultats obtenus nous ont menés à déduire que les cycles multiples de régénération sont possibles avec une récupération des colorants adsorbés.

La cellulose fonctionnalisée est un matériau réutilisable pour la sorption et récupérable des colorants cationiques.

Ce matériau adsorbant est très prometteur et il serait souhaitable de l'appliquer à d'autres substances polluantes cationiques afin de le valoriser davantage dans la lutte contre la pollution de l'environnement.

Références & bibliographies

- [1] V.K. Gupta, Suhas; Application of low-cost adsorbents for dye removal. Mars 2009.
- [2] Abdelkader Iddou, Mohamed Hadj Youcef, Abdallah Aziz, Mohand Said Ouali; Biosorptive removal of lead (II) ions from aqueous solutions using *Cystoseira stricta* biomass: Study of the surface modification effect; Avril 2010.
- [3] Gre'gorio Crini ; Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment ; Novembre 2004.
- [4] Le Curieux et al. 1996; Achour et Moussaoui, 1993.
- [5] Lavarack, B.P. Chemically activated carbons from sugarcane bagasse fractions. Hung. J. Ind. Chem. 1997, 25: 157-160.
- [6] W. Stumm. Chemistry of solid-Water Interface. Processes at the Mineral-Water and Particle-Water interface in Natural Systems, John Wiley & Sons, Inc, New York. (1992).
- [7] T. Robinson, B. Chandran, P. Nigam, Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw, Water Res. 36 (2002) 2824–2830.
- [8] A. Macias-Garcia, V. Gomez-Serrano, M.F. Alexandre-Franco, C. Valenzuela- Calahorro, Adsorption of cadmium by sulphur dioxide treated activated carbon, J. Hazard. Mater. 103 (2003) 141–152.
- [9] Sébastien Comte. Couplage de la chromatographie gazeuse inverse à un générateur d'humidité « Etude de l'hydrophilie de surface de solides divisés et des limites de la technique. Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, 2004.
- [10] Slejko, F.L. Marcel Dekker. Adsorption Technology, New York. 1985.
- [11] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, remédiation des colorants en textile effluent : une revue critique sur des technologies courantes de traitement avec propositions alternatives, Bioresour. Technol. 77 (2001) 247-255.
- [12] S. BARCLAY, C. BUCKLEY, « Waste minimization guide for the textile industry, a for step towards cleaner production, the pollution research group », University of Natal Durban, the South African. Water Research Commission, 2000.
- [13] T. KURBUS, Y.M. SLOKAR, A.M. LE MARECHAL, « The study of the effect of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II. Dyes Pigments », 2002, 54, 67-78.

- [14] Kurniawan et autres, 2006 ; Wang et autres, 2003.
- [15] N. Yeddou, A. Bensmaili, " Kinetic models for the sorption dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture", *Desalination*, 2005.Vol. 185, pp. 499-508,.
- [16] K. Benrachdi, A. Mekarzia, "Etude de l'adsorption du phénol sur du marc de café transformé en charbon actif en poudre" *J. Soc. Alger. Chim.*, 2001.vol. 11. pp. 25-35.
- [17] Perkins et autres, 1996 ; Soares et autres, 2006 ; Wu et autres, 2008 ;Sundrarajan et autres (2007).
- [18] T. Saitoh, F. Satoh, M. Hiraide, Concentration of heavy metal ions in water using thermoresponsive chelating polymer, *Talanta* 61 (2003) 811–817.
- [19] J. Brown, L. Mercier, T.J. Pinnavaia, Selective adsorption of Hg²⁺ by thiolfunctionalized nanoporous silica, *Chem. Commun.* (1999) 69–70.
- [20] J. Peric, M. Trgo, N. Vukojevic Medvidovic, Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite—a comparison of adsorption isotherms, *Water Res.* 38 (2004) 1893–1899.
- [21] X. Zhao, W.H. Holl, G. Yun, Elimination of cadmium trace contaminations from drinking water, *Water Res.* 36 (2002) 851–858.
- [22] E. Zawlotzki Guivarch, "Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, electro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques", thèse de Doctorat, Université de Marne-La- Vallée, 2004.
- [23] N. Yeddou, A. Bensmaili, " Kinetic models for the sorption dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture", *Desalination*, 2005.Vol. 185, pp. 499-508.
- [24] K. Benrachdi, A. Mekarzia, "Etude de l'adsorption du phénol sur du marc de café transformé en charbon actif en poudre" *J. Soc. Alger. Chim.* 2001, vol. 11, pp. 25-35.
- [25] S.E. Bailey, T.J. Olin, R.M. Bricka, D.D. Adrian, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Res.* 33 (1999) 2469–2479.
- [26] K.C. Sekhar, C.T. Kamala, N.S. Chary, Y. Anjaneyulu, Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control, *Int. J. Miner. Proc.* 68 (2003) 37–45.
- [27] B. Volesky, S. Schiewer, of metals de Biosorption, dans : M. Flickinger, S.W.Drew. (Eds.), *Encyclopédie de bioprocédé Technology*, Wiley, New York, 1999, Pp. 433-453.
- [28] S. Saiful Azhar, A. Ghaniev Liew, D. Suhardv, K. Farizul Hafiz, M. D Irfan Hatim, Dye Remova from aqueous solution by using adsorption on treated sugarcane ragasse, *American journal of applied science* 2 (11).2005 .1499-1503.
- [29] N. Benderdouche, Activation d'un précurseur naturel en vue de l'adsorption de
-

- civre, nickel et acide acétique. Thèse de doctorat, Département De Chimie, Université de L'U.S.T- ORAN.2004.
- [30] Kifuani Kia Mayeko, Mukana Wa muanda, Noki vesituluta, Misibono eyul'anki, Nzuzi Panzi, Pungi Punzi, Kuyima Badibanga, adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse sur charbon actif obtenu à partir des sciures végétales : préparation et caractérisation du charbon actif, *Revue Congolaise des Science Nucléaire*.2004.Vol20, N°1/2, 216-223.
- [31] Allali. Hassani M, Dusart O, Mazet M, élimination des micropolluants par adsorption sur charbon actif dans l'eau: cas d'un tension actif non inionique, influence de co-adsorbant, *wat.Res*, 1990, 24, 6, 699-708.
- [32] Haguenoer J.M, Furon D, toxicologie et hygiène industrielles, tome X, paris, 1983.
- [33] J.V, Smith. Min, Soc, am; Special Paper. 1962.
- [34] Opération technique - transfert de matière. DEUTSCHE GESELLSA - AFTEUR TECHNISCHE ZUSAMME NAR BETT (GTZ), Gnbh, ESCHBOR.
- [35] M.A. Hashem, Adsorption of lead ions from aqueous solution by okra wastes, *Int. J. Phys. Sci.* 2 (2007) 178–184.
- [36] B.S. Inbaraj, N. Sulochana, Carbonised jackfruit peel as and adsorbent for the removal of Cd (II) from aqueous solution, *Bioresour. Technol.* 94 (2004) 49–52.
- [37] A.M. Youssef, Th. El-Nabarawi, S.E. Samra, Sorption properties of chemically activated carbons. 1. Sorption of cadmium(II) ions, *Colloid Surf. A* 235 (2004) 153–163.
- [38] M. Kobya, M. Demirbas, E. Senturk, M. Ince, Adsorption of heavymetal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone, *Bioresour. Technol.* 96 (2005) 1518–1521.
- [39] M.N. Khan, M.F. Wahab, Characterization of chemically modified corncobs and its application in the removal of metal ions from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 237–244.
- [40] F. Pagnanelli, S. Mainelli, F. Veglio, L. Toro, Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterization and equilibrium modeling, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 4709–4717.
- [41] Lai Y-Z . Reactivity and accessibility of cellulose, hemicelluloses, and lignins. In: Hon DN-S (ed) *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*. Marcel Dekker, New York, 1996. pp 35.
- [42] Yoshiyuki N. Material Functionalization of Cellulose and Related Polysaccharides via Diverse Microcompositions. *Adv. Polym. Sci.* 205.2006.97–151.
-

- [43] Stevenson, F. J. « Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions » (seconded.), John Wiley & Sons Eds, New York .1994. pp. 521.
- [44] Cross C.F. and Bevan E.J (1907). Research on cellulose 1895-1900. Ed. Longmans Green and Co. N.Y., London, Bombay, Calcuta (1907).
- [45] Edgar KJ, Buchanan CM, Debenham JS, Rundquist PA, Seiler BD, Shelton MC, Tindall D. Prog. Polym. Sci..2001. P26.1605.
- [46] Wiley, Weinheim .Membranen und Membranprozesse. Staude E (1992).
- [47]Dautzenberg H, Lukanoff B, Eckert U, Tiersch B, Schuldt U Ber Bunsen-Ges.1996. 100:1045
- [48] Zhang J, Yao S-J, Guan Y-X ,J Membr Sci. 2005.p89:255.
- [49] Motomura T, Miyashita Y, Ohwada T, Onishi M, Yamamoto N, EP 679436 CAN 1995.124:37673.
- [50] Izumi J, Yoshikawa M, Kitao T Maku .1997.22:149
- [51] Yoshikawa M, Ooi T, Izumi J-I, J Appl Polym Sci. 1999. 72:493.
- [52] Mueller F .Papier (Bingen, Germany) (1985) 39:591
- [53] Ohya Y, Maruhashi S, Ouchi T, Macromol Chem Phys.1998.199:2017
- [54] Tedder JM, Chem Rev (Washington, DC). 1955. 55:787.
- [55] Hamalainen C,Wade RH, Buras EM Jr (1957) Text Res J 27:168
- [56] Novak LJ, Tyree JT, US 2954372 CAN.1960.55:50844.
- [57] Morooka T, Norimoto M, Yamada T, Shiraishi N.J Appl Polym Sci.1984. 29:3981.
- [58] Y.DJILALI, " Synthèse de Nouveaux Matériaux Cellulosiques - Application au Traitement d'Effluents de l'Industrie Textile", Mémoire de Magister., Université abdel hamid ibn badis - mostaganem, 2009.
- [59] Lisheng Z and Dobias B;Water traitment 7;1992;221-232.
- [60] Langmuir I. "The constitution and fundamental properties of solids and liquids"; Journal of American Chemical Society. 1916; 38: 2221-2295.
- [61] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, Process. Biochem. 34 (1999) 451-465.