

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



**UNIVERSITE BLIDA 1**  
**FACULTE DE TECHNOLOGIE**  
**DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES**  
En vue de l'obtention du diplôme de  
**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**  
Spécialité : Génie Chimique

**Thème**

**Sorption compétitive de couples d'adsorbats par un nouveau biosorbant à  
base de fibre cellulosique**

Présenté par :

Mlle BELKHIR NADIA

Mlle KADOUN ROMAÏSSA

Promoteur : Dr CHABANE Leila

Co-promoteur : Pr BOURAS Omar

Année Universitaire 2022- 2023

## **DEDICACES**

*A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir à toi mon père*

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur, maman que j'adore.*

*À mon frère AHMED,  
Et mes sœurs AFAF, AMINA pour leurs encouragements permanents.*

*À toute la famille  
À ROMAISSA mon binôme de ce travail et à toute sa famille.*

*À tous mes ami(e)s  
De la promo Génie Chimique sans exception*

**BELKHIR NADIA**

## **DEDICACES**

*C'est avec une profonde gratitude et sincères mots,*

*Que je dédie ce modeste travail de fin d'études à*

*Mes chers parents qui ont sacrifié leurs vies pour*

*Ma réussite et m'ont éclairé le chemin par*

*Leurs conseils judicieux*

*A ma sœur IKRAM*

*A mon frère ABDELREZAK*

*A ma chère binôme NADIA*

*A ma famille*

*A mes ami(e)s*

*A tous mes professeurs qui m'ont enseigné*

*Et à tous ceux qui nous sont chers*

**KADOUN ROMAÏSSA**

## **REMERCIEMENTS**

Tout d'abord, nous remercions ALLAH, notre créateur de nous avoir donné la force, la Volonté et le courage afin de terminer ce travail.

Nous adressons un grand remerciement à notre encadreur Monsieur Omar Bouras pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils.

Nous tenons à témoigner notre profonde gratitude et sincères remerciements à Madame Chabane Leila pour nous avoir encadré, orienté, aidé et conseillé tout au long de cette période de stage.

En outre, nous n'omettrons pas d'adresser nos remerciements Mme Najet Bouchama Agent de soutien du laboratoire Eau Environnement et Développement Durable (EEDD).

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à toutes les personnes qui ont participé, de près ou de loin, directement ou indirectement, à la réalisation de ce travail en plus particulier à : Mme Zahira, Mr Boutoumi, et Mr Tahar.

Finalement, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à nos familles qui nous ont toujours soutenues et à tous ceux qui ont participé à la réalisation de ce mémoire ainsi que l'ensemble des enseignants qui ont contribué à notre formation.

## *Résumé*

L'objectif principal de cette étude consiste à préparer une nouvelle classe de matrices sorbantes à base d'un déchet cellulosique en vue de leurs utilisations comme biosorbants pour la purification des eaux chargées en colorants (Bleu de Crésyl Braillant et Jaune Titane) en systèmes monocomposés simples et en mélanges binaires.

En systèmes monocomposés simples et pour des concentrations initiales ( $C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ ), l'étude cinétique a montré que les temps de contact de 60 et 120 min sont suffisants pour atteindre des états de pseudo équilibre pour le colorant BCB et le JT, respectivement.

Les quantités de sorption du BCB en systèmes binaires sont inférieures à celles obtenues en systèmes monocomposés simples pour l'ensemble des rapports massiques, par effet antagoniste. Par contre, l'effet synergique a été obtenu pour le JT en présence des molécules du BCB.

La modélisation des cinétiques obéit au modèle de pseudo premier ordre alors que le modèle de Langmuir décrit correctement les isothermes de sorption.

**Mots clés :** Déchet Cellulosique, Biosorbant, Micropolluants Organiques, Sorption Compétitive

## ***ABSTRACT***

The main objective of this study is to prepare a new class of sorbent matrices based on cellulosic waste for use as biosorbent in the purification of dye-laden water (Brillant Resyl Blue and Titanium Yellow) in single-component systems and binary mixtures.

In simple monocomponent systems and for initial concentration ( $C_0 = 20\text{mg.L}^{-1}$ ), the kinetic study showed that the contact times of 60 and 120 min are sufficient to reach a pseudo equilibrium states for BCB and JT, respectively.

The sorption amounts of BCB in binary systems are lower than those obtained in simple single-component systems for all mass ratios, by the antagonistic effect. On the other hand, a synergistic effect was obtained for JT in the presence of BCB molecules.

Modelling of the kinetics obeys the pseudo-first-order model, and the Langmuir model correctly describes the sorption isotherms.

**Key words:** Cellulosic waste, Biosorbent, Organic micropollutants, Competitive sorption

## ملخص

الهدف الرئيسي من لهذه الدراسة هو اعداد فئة جديدة من مصفوفات المواد الماصة للنفائيات السلولوزية لاستخدامها كمواد ماصة حيوية لتنقية المياه المحملة بالأصباغ (زُرْقَةُ الكريزِيلِ اللامعة، التيتانيوم الأصفر)

في الأنظمة البسيطة أحادية المركب و من اجل التراكيز الأولية (20مغ/ل) أظهرت الدراسة الحركية أن وقت التماس 60 و 120 دقيقة كافٍ لتحقيق حالة التوازن. لـ BCB و JT، على التوالي.

كميات الامتصاص من BCB في الأنظمة الثنائية أقل من تلك التي تم الحصول عليها في الأنظمة البسيطة أحادية المكون لجميع النسب الكتلية للخليط ، عن طريق التأثير المضاد. من ناحية أخرى ، تم الحصول على التأثير التآزري لـ JT في وجود جزيئات BCB

تتبع النمذجة الحركية النموذج من الدرجة الأولى وكذلك نموذج لانغموير يصف بشكل صحيح إيثرم الامتصاص.

**الكلمات المفتاحية :** نفائيات السيليلوزيك، مادة ماصة بيولوجية ، ملوثات دقيقة عضوية، امتصاص تنافسي

## **TABLE DES MATIERS**

|   |    |
|---|----|
| INTRODUCTION.....   | 1  |
| CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....                                | 4  |
| I.1 Introduction.....   | 4  |
| I.2 CELLULOSE .....   | 4  |
| I.2.1 Historique.....   | 4  |
| I.2.2 Définition.....   | 5  |
| I.2.3 Différentes sources de la cellulose (les fibres cellulosiques)..... | 5  |
| I.2.3.1 Fibres naturelles .....   | 5  |
| Les fibres végétales.....   | 5  |
| I.2.3.2 Fibres synthétiques.....  | 7  |
| I.2.4 Structure chimique.....   | 7  |
| I.2.5 Structure supramoléculaire.....                                     | 9  |
| I.2.6 Dérivés de la cellulose.....  | 9  |
| I.2.6.1 Les esters de cellulose .....                                     | 10 |
| I.2.6.2 Les éthers de cellulose .....                                     | 10 |
| I.2.7 Structures cristallines de la cellulose.....                        | 10 |
| I.2.7.1 Procédé de mercerisation.....                                     | 12 |
| I.2.8 Structure des microfibrilles de cellulose.....                      | 12 |
| I.2.8.1 Lignine .....   | 13 |
| I.2.8.2 Hémicelluloses .....  | 15 |
| I.2.9 Extraction de cellulose.....  | 15 |
| I.2.9.1 Prétraitement.....  | 16 |
| I.2.9.2 Traitements utilisés.....   | 17 |
| I.2.9.2.1 Traitements chimiques et hydrolyse acide.....                   | 19 |
| I.2.10 Différentes applications de la cellulose modifiée.....             | 22 |
| I.2.11 Application de cellulose en tant que biosorbant .....              | 27 |
| CHAPITRE II : TECHNIQUE EXPERIMENTALES ET MATERIAUX.....                  | 36 |
| II.1 Introduction .....   | 36 |
| II.2 Matériel et méthodes utilisées.....                                  | 36 |
| II.3 Préparation de biosorbant.....                                       | 40 |

|          |  |    |
|----------|--|----|
| II.3.1   | Procédures d'extraction de la cellulose à partir de déchet cellulosique.....                                     | 40 |
| II.3.1.1 | Prétraitement .....  | 40 |
| II.3.1.2 | Purification :.....  | 41 |
| II.3.1.3 | Mercerisation .....  | 42 |
| II.3.1.4 | Blanchiment.....   | 43 |
| II.3.2   | Préparation de la cellulose acidifiée par hydrolyse à l'acide sulfurique « H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> »..... | 44 |
| II.3.3   | Préparation des composites poreux CA/alginate (CPCA/A).....  | 45 |
| II.4     | Méthodes et techniques de caractérisation.....   | 46 |
| II.4.1   | Calcul de rendement d'extraction de cellulose .....  | 46 |
| II.4.2   | Mesure de la masse volumique .....   | 46 |
| II.4.3   | Taux d'humidité .....  | 47 |
| II.4.4   | Taux de gonflement.....  | 47 |
| II.4.5   | Détermination de point de charge zéro .....  | 48 |
| II.4.6   | Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....  | 49 |
| II.5     | Application a la sorption.....   | 49 |
| II.5.1   | Préparation des solutions des colorants.....   | 49 |
| II.5.2   | Choix de $\lambda$ (max) pour Jaune Titane et Bleu de Crésyl Brillant .....                                      | 49 |
| II.5.3   | Courbes d'étalonnage :.....  | 50 |
| II.6     | Protocoles expérimentaux des tests de sorption.....  | 51 |
| II.6.1   | Cinétiques de la sorption dans les systèmes monocomposés simples et en mélanges binaires .....                   | 51 |
| II.6.2   | Influence de quelques paramètres sur la capacité de sorption du colorant sur la CA .....                         | 53 |
| II.6.2.1 | Effet de la concentration du polluant .....  | 53 |
| II.6.2.2 | Effet du pH .....  | 53 |
| II.6.2.3 | Effet de masse .....   | 53 |
| II.6.2.4 | Isothermes de sorption .....   | 54 |
| II.7     | Modélisation des cinétiques de sorption .....  | 54 |
| II.7.1   | Modèle du pseudo-premier ordre .....   | 54 |
| II.7.2   | Modèle du pseudo-second ordre .....  | 55 |
| II.8     | Modélisation des isothermes de sorption .....  | 55 |
| II.8.1   | Isotherme de Langmuir .....  | 55 |

|  |    |
|--|----|
| II.8.2 Isotherme de Freundlich .....   | 56 |
| CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION.....  | 58 |
| III.1 RESULTATS DE CARACTERISATION.....  | 58 |
| III.1.1 Rendement d'extraction de cellulose.....   | 58 |
| III.1.2 Masse volumique, Taux d'humidité et Taux de gonflement.....                            | 58 |
| III.1.3 Propriétés acido-basiques de surface (point de charge zéro) .....                      | 60 |
| III.1.4 Caractérisation par spectrométrie IRTF.....  | 61 |
| III.1.4.1 Biosorbant cellulos acidifiée (CA) et composite poreux CA/alginate (CPCA/A) :        |    |
| .....  | 62 |
| III.1.4.2 Biosorbant avant et après test de sorption .....                                     | 65 |
| III.2 Application des biosorbants dans la sorption des colorants.....                          | 66 |
| III.2.1 Systèmes monocomposés simples.....   | 66 |
| III.2.1.1 Etude des cinétiques de sorption.....  | 67 |
| III.2.1.2 Modélisation des cinétiques de sorption.....   | 68 |
| III.2.1.3 Effet de concentration initiale.....   | 70 |
| III.2.1.4 Effet du pH.....   | 74 |
| III.2.1.5 Effet de masse du sorbant.....   | 75 |
| III.2.1.6 Isothermes de sorption .....   | 77 |
| III.2.2 Systèmes binaires.....   | 78 |
| III.2.2.1 Cinétiques de la sorption compétitive.....   | 79 |
| Conclusion.....  | 83 |
| APPENDICES.....  | 86 |
| APPENDICE A : Choix de $\lambda(\text{max})$ pour Jaune Titane et Bleu de Crésyl Brillant..... | 86 |
| APPENDICE B : Les courbes d'étalonnages.....   | 87 |
| APPENDICE C : FTIR.....  | 89 |
| Références bibliographiques.....   | 92 |

## ***LISTES DES ILLUSTRATIONS***

### ***LISTES DES FIGURES***

|   |    |
|---|----|
| Figure I-1 : Structure chimique de la cellulose [8] .....   | 7  |
| Figure I-2 : Schéma de la paroi des cellules et de l'organisation des microfibrilles [10] .....   | 8  |
| Figure I-3 : Représentations schématiques des mailles élémentaires des allomorphes I $\alpha$ et I $\beta$ de la cellulose I et du réseau de liaisons hydrogène intra et inter-chaînes [11] ..... | 9  |
| Figure I-4 : Structure chimique de la carboxyméthylcellulose (CMC) [13] .....   | 10 |
| Figure I-5 : Formation des différents allomorphes de la cellulose [14] .....  | 11 |
| Figure I-6 : Schéma du mécanisme de mercerisation [17].....   | 12 |
| Figure I-7 : Couches de la paroi cellulaire et la distribution de ces composants chimiques [18] .....   | 13 |
| Figure I-8 : Représentation de la structure chimique « Lignine » [19] .....   | 14 |
| Figure I-9 : Représentation de la structure des hémicelluloses [21] .....   | 15 |
| Figure I-10 : Procédés de prétraitements de la biomasse lignocellulosique [23] .....  | 17 |
| Figure I-11 : Différentes techniques d'extraction de cellulose.....   | 18 |
| Figure I-12 : Mécanisme d'hydrolyse acide de la cellulose [30] .....  | 20 |
| Figure I-13 : Les Régions cristallines et non cristallines de microfibrilles de cellulose [31] .....  | 21 |
| Figure II-1 : Prétraitement de biosorbant.....  | 41 |
| Figure II-2 : Extracteur de soxhlet.....  | 41 |
| Figure II-3: Photographies montrant la modification de la cellulose ; (a) Etat humide ; (b) Après séchage.....  | 42 |
| Figure II-4 : Photographies montrant la Cellulose purifiée ; (a) à l'état humide ; (b) à l'état sec ; (c) à l'état poudre.....  | 43 |
| Figure II-5 : Photographies montrant (a) produits centrifugés pendant 20 min à 5000 rpm ; (b) biosorbant CA.....  | 44 |
| Figure II-6 : Photographies montrant les composites poreux ; (a) à l'état humide ; (b) à l'état sec.....  | 45 |
| Figure III-1 : Evolution de taux de gonflement en % en fonction de temps.....   | 59 |
| Figure III-2 : Résultats de pH point de charge zéro (pH pzc) en fonction du pH.....   | 61 |
| Figure III-3 : Spectres IRTF de (a) E1 ; (b) E2 ; (c) E3 (CA).....  | 62 |
| Figure III-4 : Spectres IRTF de (a) alginate ; (b) CPCA/A ; (c) coquilles d'œufs ; (d) CA.....  | 62 |
| Figure III-5 : Spectres IRTF de biosorbant CA avant et après sorption de BCB et JT ;.....   | 66 |

|  |    |
|--|----|
| Figure III-6 : Cinétiques de sorption en systèmes mono-composés simples sur les différents échantillons.(a,)BCB ;(b)JT.....                              | 67 |
| Figure III-7 : Modélisation des cinétiques de sorption selon modèle de pseudo-premier et pseudo-seconde ordre. (a) BCB ; (b) JT.....                     | 69 |
| Figure III-8 : Effet de concentration initiale en systèmes monocomposés simples sur biosorbant CA. pHBCB= 2 ; pHJT=5.54 ; T=20°C ; (a) BCB ; (b) JT..... | 71 |
| Figure III-9 : Rendements de rétention de micropolluants organique en systèmes monocomposés simples.....   | 71 |
| Figure III-10 : Modélisation des cinétiques de sorption sur biosorbant CA_ effet de C0   | 72 |
| Figure III-11 : Effet du pH en systèmes monocomposés simples sur biosorbant CA.....  | 74 |
| Figure III-12 : Effet de masse dans les systèmes monocomposés simples sur biosorbant CA....  | 76 |
| Figure III-13 : Isothermes de sorption en systèmes monocomposés simples sur biosorbant CA et CPCA/A. (a) BCB ; (b) JT.....                               | 77 |
| Figure III-14 : Cinétiques de sorption en systèmes binaires à différents rapports r.....   | 79 |
| Figure III-15 : Isothermes de sorption en mélanges binaires (BCB/ JT) sur biosorbant CA à différent rapport.....   | 80 |

## ***LISTES DES TABLEAUX***

|  |    |
|--|----|
| Tableau I-1 : Catégories des fibres végétales [7] .....  | 6  |
| Tableau I-2 : Dimensions de nanocristaux de cellulose de sources diverses [30].....  | 22 |
| Tableau I-3: Modification chimique de la cellulose et ses applications.....  | 23 |
| Tableau I-4 : Modification chimique de la cellulose et ses applications.....   | 24 |
| Tableau I-5 : Modification chimique de la cellulose et ses applications.....   | 25 |
| Tableau I-6 : Modification chimique de la cellulose et ses applications.....   | 26 |
| Tableau I-7 : Résultats relatifs à l'adsorption de différents solutés organiques sur des fibres de cellulose modifiées dans des conditions d'équilibre [48 ].....  | 28 |
| Tableau I-8 : Quantités maximales sorbées (mol g <sup>-1</sup> ) des herbicides testés sur différentes fibres de cellulose modifiées. La quantité initiale était de 750 mol g <sup>-1</sup> pour le LNR, de 475 mol g <sup>-1</sup> pour l'ACH, 500 mol g <sup>-1</sup> MTX et à la limite de solubilité (130 mol g <sup>-1</sup> ) pour l'ATR. (MM= mélamine) [50]..... | 30 |
| Tableau I-9 : Elimination de colorants sur des biosorbants cellulosiques en étudiant l'influence du pH, temps de contact et température.....   | 30 |
| Tableau I-10 : Capacité d'adsorption des colorants par la nano cellulose.....  | 32 |
| Tableau I-11 : Propriétés des membranes à base de cellulose et leur application dans l'élimination des polluants.....  | 33 |
| Tableau I-12 : Propriétés des membranes à base de cellulose et leur application dans l'élimination des polluants.....  | 34 |
| Tableau II-1 : Présentation du matériel et appareillages.....  | 36 |
| Tableau II-2 : Différents produits utilisés avec leurs propriétés.....   | 37 |
| Tableau II-3 : Caractéristiques physico-chimiques des colorants.....   | 39 |
| Tableau II-4 : Constantes d'absorptivité ( $\epsilon$ ) des deux colorants utilisés.....   | 50 |
| Tableau III -1: Résultats relatifs aux caractéristiques physico-chimiques des biosorbants<br>Préparées.....  | 58 |
| Tableau III-2 : Bandes caractéristiques des différents échantillons étudiés pour la modification de cellulose.....   | 63 |
| Tableau III-3 : Bandes caractéristiques des différents échantillons étudiés pour la modification de cellulose.....   | 64 |
| Tableau III-4 : Paramètres de modèle pseudo-premier et seconde ordre pour la sorption de<br>BCB.....   | 69 |

Tableau III-5 : Paramètres de modèle pseudo-premier- et pseudo-second ordre pour JT.....70

Tableau III-6 : Paramètres de modèle pseudo-premier et second ordre pour le BCB\_ effet de C0.....73

Tableau III-7 : Paramètres de modèle pseudo-premier et second ordre pour le JT effet de C0.....73

Tableau III-8 : Paramètres des modèles appliqués relative à la sorption de BCB et JT..... 78

## ***LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS***

**CA** : cellulose acidifiée

**Cp** : cellulose purifiée

**Cb** : cellulose brute

**BCB** : Bleu de Crésyl Braillant

**JT** : Jaune Titane

**IRTF** : Infra Rouge a transformé de Fourier

**KBr** : Bromure de potassium.

**pH** : potentiel d'hydrogène.

**pKa** : constante de dissociation

**PZC** : le point de charge zéro.

**%** : Pourcentage.

**°C** : Degrés Celsius.

**MET** : microscopie électronique à transmission

**AFM** : microscopie à force atomique

**SANS** : small-angle neutron scattering (la diffusion des neutrons aux petits angles)

**DDL** : la diffusion dynamique de la lumière

## INTRODUCTION

La production de déchets est le résultat de la croissance démographique et économique à l'ère de l'Anthropocène. Les principaux types de déchets générés à l'échelle mondiale comprennent les déchets alimentaires, agricoles, textiles, plastiques et électroniques.

L'accroissement de la population, l'augmentation de la production et de la consommation et le changement du mode de vie sont la cause de multiplication de la quantité, et de la nocivité de ces déchets.

Pour contrer l'impact dangereux des déchets sur l'environnement, différentes stratégies ont été établies dans le monde pour la gestion des déchets parmi lesquelles nous citons la mise en décharge et l'incinération qui sont largement utilisées malgré leur nature non durable, ce qui soulève de nombreuses préoccupations en matière de protection de l'environnement et de conservation des ressources.

De ce fait, les chercheurs s'orientent aujourd'hui vers des technologies capables de traiter les déchets de manière écologique et économiquement durable [1]

Selon la nature du déchet, sa composition et à plus forte raison sa fonction ou son utilisation potentielle détermine son cycle de vie.

La valorisation des déchets alimentaires, agricoles et de la biomasse est considérée comme une approche particulièrement prometteuse qui doit être utilisée faisant référence à tout processus industriel visant à réutiliser ou à recycler les déchets et à les convertir en sources d'énergie [1] ou en produits de valeur comme les sorbants biosourcés qui ont été utilisés pour le traitement des eaux usées et des eaux pluviales [2].

La sorption dite « lowcost » ou à coût modéré ou la biosorption est devenue l'une des principales méthodes d'élimination des polluants organiques et minéraux pour son efficacité à bas prix et sa propreté vis-à-vis des charbons actifs commerciaux.

Jusqu'à ce jour, en Algérie, d'énormes quantités de biomasses ligno-cellulosiques ou des déchets de l'industrie algérienne de la cellulose sont disponibles et peuvent être transformées en différents produits de grande valeur, y compris, les biosorbants.

La cellulose, qui fait l'un des objets de cette étude, possède des structures et des propriétés fascinantes. En raison de ses caractéristiques écologiques et biocompatibles, l'utilisation de la

Cellulose comme sorbant présente un avantage supplémentaire potentielle en raison de l'abondance de ses groupes hydroxyles.

Dans ce contexte, ce présent mémoire contribue à l'élaboration des biosorbants issu de la valorisation d'un déchet issu de l'industrie de papeterie provenant de l'entreprise FADERCO avec une application « en mode batch » sur l'élimination de polluants organiques (deux colorants : Bleu de Crésyl Brillant (BCB) et Jaune Titane (JT)) en systèmes mono composés simples puis en mélanges binaires.

Ce manuscrit est subdivisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique divisé en trois parties :

- La première englobe des notions sur la cellulose et ses propriétés ainsi que ses différents procédés d'extraction,
- La deuxième partie présente les différentes applications de la cellulose modifiée.
- Quant à la troisième partie, elle précise les principaux travaux de recherche de la cellulose en tant que biosorbants envers divers polluants.

Le deuxième chapitre regroupe le matériel et méthodes utilisés dans l'expérimentation ainsi qu'une présentation des équations de base du phénomène de sorption (Modèles théoriques utilisés dans la modélisation des relations d'équilibre, cinétiques et isothermes de sorption)

Le troisième chapitre donne les différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs exploitations et discussions.

Enfin, l'ensemble de ce travail est clôturé par une conclusion générale.

# ***SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE***

## CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

### I.1 Introduction

L'intérêt mondial croissant porté à la préservation de l'environnement des déchets solides induits par les différentes activités et transformations humaines, a suscité l'attention des industriels à trouver des moyens techniques pour réduire et valoriser ces déchets.

Les résidus cellulosiques générés commencent progressivement à être exploités, ils ont trouvé des applications diverses dont la production de charbons actifs à partir de matières non classiques ou des matériaux composites biosorbants. Les résidus cellulosiques présentent l'avantage d'être peu coûteuses, abondantes et renouvelables.

D'un point de vue chimique, elles contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives.

Cette étude bibliographique est focalisée sur :

- la définition de la cellulose ainsi qu'à ses dérivés, sa structure et les procédés de son extraction.
- la présentation des principaux travaux réalisés dans l'élimination des différents polluants organiques et inorganiques sur des biosorbants et matrices à base de cellulose.

### I.2 CELLULOSE :

#### I.2.1 Historique

La cellulose, comme composé biologique, a été découverte en 1838 par le chimiste français Anselme Payen (1795-1871), qui l'a isolé de la matière végétale et a déterminé sa formule chimique basique ( $C_6H_{10}O_5$ ).

Hyatt Manufacturing Company a utilisé la cellulose pour produire le premier polymère thermoplastique avec succès en 1870 qu'il a appelé celluloïde.

La production de rayonne ("soie artificielle", viscose) à partir de cellulose a commencé dans les années 1890 et la cellophane a été inventée en 1912.

En effet, Hermann Staudinger (1881-1965, chimiste allemand) a déterminé la structure polymère de la cellulose en 1920. Le composé a été synthétisé chimiquement pour la première fois (sans l'utilisation d'enzymes d'origine biologique) en 1992, par Kobayashi et Shoda [3].

### I.2.2 Définition

La cellulose est considérée comme le polymère renouvelable le plus abondant sur terre [4]. Elle se trouve dans le bois (environ 45% du poids sec du bois), le coton et d'autres matières à base de plantes [5].

Ce matériau structuré est organisé en microfibrilles liées les unes avec les autres pour former des fibres de cellulose [4]. Cette substance fibreuse est résistante et insoluble dans l'eau qui joue un rôle primordial dans la tenue mécanique de la structure des parois cellulaires des plantes.

En outre de sa résistance mécanique, la cellulose a une biocompatibilité, une biodégradation, une faible toxicité et une durabilité chimique élevée en raison de la forte liaison hydrogène intra et intermoléculaire [6].

### I.2.3 Différentes sources de la cellulose (les fibres cellulosiques)

#### I.2.3.1 Fibres naturelles :

Les fibres naturelles sont fabriquées à partir de sources végétales, animales et minérales. Les fibres naturelles peuvent être classées en fonction de leur origine [7].

##### ✓ Fibre végétale

Les fibres végétales sont généralement composées principalement de cellulose : le coton, le jute, le lin, la ramie, le sisal et le chanvre en sont des exemples, et le chanvre. Les fibres de cellulose servent à la fabrication du papier et du tissu. Cette fibre peut être classée dans les catégories suivantes Tableau I-1. [7] :

**Tableau I-1** : Catégories des fibres végétales [7]

| Catégorie          | Description  | Exemples  | % de cellulose |
|--------------------|--|---|----------------|
| Fibres de graines  | Fibres collectées à partir de graines où<br>Boîtes de semences                   | Coton, kapok  | 90             |
| Fibres de feuilles | Fibres prélevées sur les feuilles.   | Sisal, figue, agave.  | 33             |
| Fibres de Bast     | Les fibres sont prélevées de l'écorce ou de la tige de leurs plantes respectives | Lin, jute, kenaf,<br>Chanvre, ramie, rotin,<br>fibres de vigne. | 33             |
| Ecorce (Peau)      |  |   |                |
| Fibres de fruits   | Fibres récoltées sur le fruit de la plante                                       | Fibre de coco   | 30-50          |
| Fibres de la tige  | Fibres des tiges de la plante.   | Riz, orge, blé<br>Pailles, bambou, herbe,<br>Bois d'arbre       | 40-50          |

Les fibres végétales les plus utilisées sont le coton, le lin et le chanvre, mais le sisal, le jute, le kenaf et le bambou sont également utilisés [7].

### I.2.3.2 Fibres synthétiques

Les fibres synthétiques ou artificielles proviennent généralement de matières synthétiques tels que les produits pétrochimiques. Certains types de fibres synthétiques sont fabriqués à partir de cellulose naturelle, notamment la rayonne, le modal et le Lyocell, qui a été développé plus récemment.

Les fibres à base de cellulose sont de deux types : la cellulose régénérée ou pure, telle que celle obtenue par le procédé cupro-ammonium, et la cellulose modifiée, comme les acétates de cellulose.

La classification des fibres dans les plastiques renforcés se divise en deux catégories :

- ✓ Les fibres courtes, également appelées fibres discontinues, dont le rapport d'aspect général (défini comme le rapport entre la longueur et le diamètre de la fibre) est compris entre 20 et 60 % longueur de la fibre sur le diamètre) compris entre 20 et 60.
- ✓ Les fibres longues, également appelées fibres continues, dont le rapport d'aspect général est compris entre 200 et 500[7].

### I.2.4 Structure chimique

Du point de vue chimique, la cellulose est un homo-polysaccharide linéaire formée par la répétition d'unités D-anhydroglucopyranose (AGU) liées entre elles par des liaisons osidiques de type  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) [4].

L'unité répétitive, composée de l'association de deux monomères de glucose (l'un droit, l'autre renversé), est appelée cellobiose (Figure I-1).

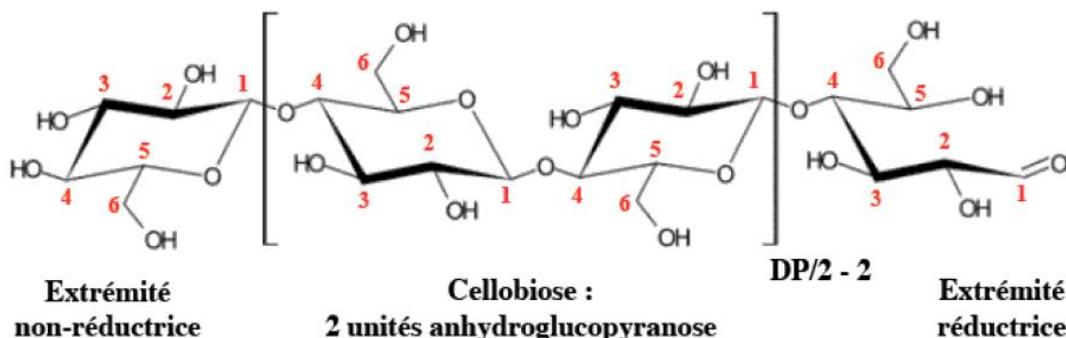
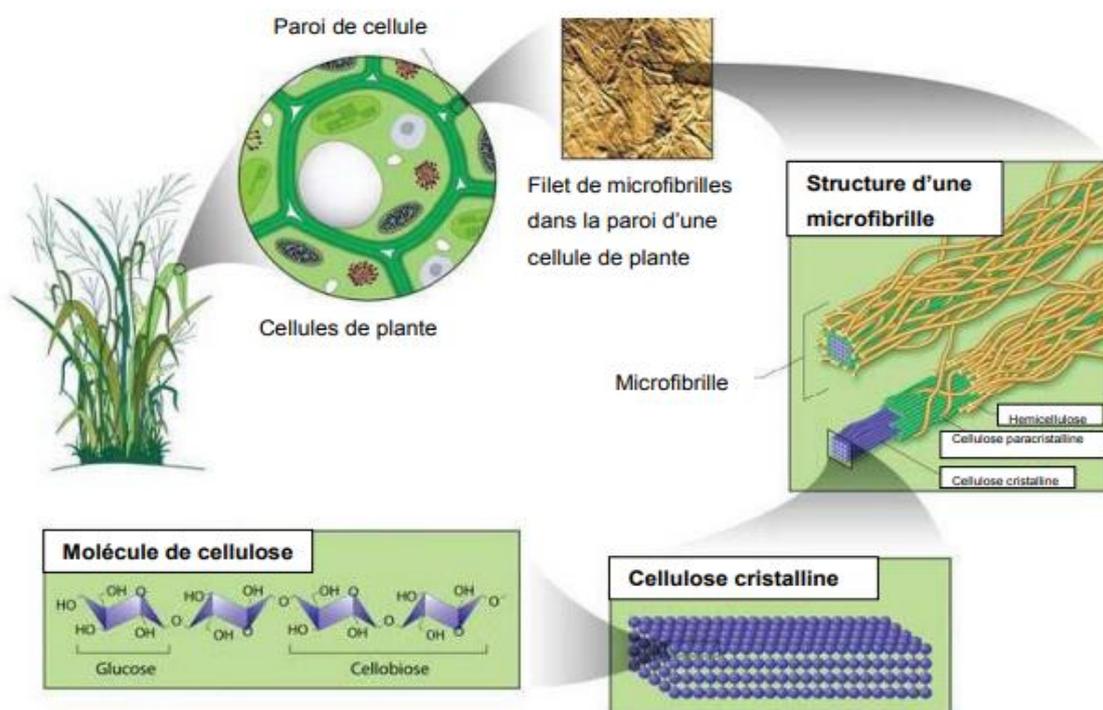


Figure I-1 : Structure chimique de la cellulose [8]

Chaque monomère comporte trois groupes hydroxyles. Grâce à leur capacité à former des liaisons hydrogène, ils jouent un rôle majeur dans les propriétés physiques de la cellulose [9].

La microfibrille de cellulose est l'élément de base de la fibre de cellulose, formée durant la biosynthèse. Les chaînes de poly-  $\beta$  (1-4)-D-glucosyl s'agrègent pour former une fibrille, qui correspond à un assemblage de molécules stabilisées latéralement par des liaisons hydrogène intermoléculaires (Figure I-2) :



**Figure I-2** : Schéma de la paroi des cellules et de l'organisation des microfibrilles [10].

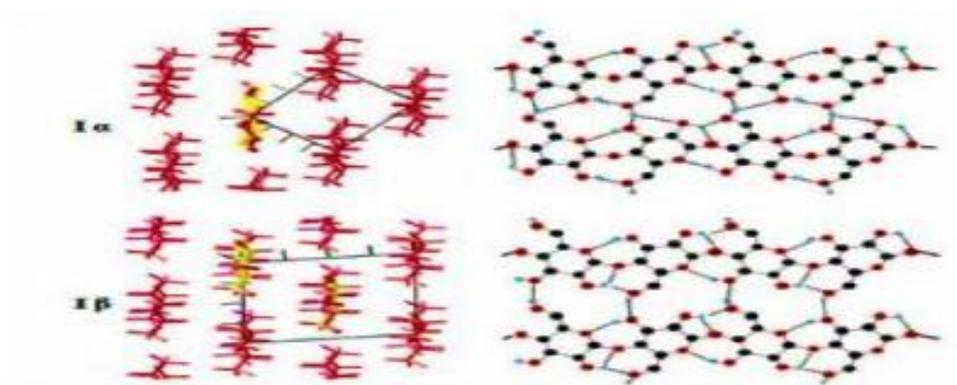
Chaque fibre cellulosique est un composite dans lequel les microfibrilles sont fixées dans une matrice composée de lignine et d'hémicellulose. Ces microfibrilles de cellulose ont un diamètre allant de 2 à 20 nm et chaque microfibrille peut être considérée comme un fil de cristaux de cellulose liés par des zones désordonnées amorphes le long de l'axe de la microfibrille. Ces cristaux de cellulose sont appelés « whiskers » [4]

### I.2.5 Structure supramoléculaire

Les trois groupements hydroxyles présents dans la structure chimique de la cellulose permettent la formation de liaisons hydrogène intra et intermoléculaires, donnant naissance à une structure très organisée qui a été le sujet d'intenses recherches depuis plusieurs décennies.

Gardner et Blackwell ont décrit la structure de la cellulose native selon une maille monoclinique contenant deux chaînes. Ce n'est qu'avec le développement d'une nouvelle technique, la RMN du noyau  $^{13}\text{C}$  à l'état solide, que l'on a identifié deux allomorphes pour la cellulose native, dite de type I : l'allomorphe  $\text{I}\alpha$  possède une maille triclinique et une chaîne par maille tandis que l'allomorphe  $\text{I}\beta$  a une maille monoclinique et deux chaînes par maille. La proportion des allomorphes  $\text{I}\alpha$  et  $\text{I}\beta$  diffère suivant les espèces. On retrouve principalement la phase  $\text{I}\alpha$  dans la cellulose produite par des organismes dits primitifs comme les algues ou les bactéries, alors que la cellulose  $\text{I}\beta$  se trouve principalement dans la cellulose produite par les plantes supérieures (bois, coton) et dans l'enveloppe d'un animal marin, le tunicier.

L'allomorphe  $\text{I}\alpha$  peut être converti en phase  $\text{I}\beta$ , thermodynamiquement plus stable, par traitement hydrothermal à  $260\text{ }^\circ\text{C}$  ou par recuit dans des solvants organiques de polarités différentes [11].



**Figure I-3** : Représentations schématiques des mailles élémentaires des allomorphes  $\text{I}\alpha$  et  $\text{I}\beta$  de la cellulose I et du réseau de liaisons hydrogène intra et inter-chaînes [11]

### I.2.6 Dérives de la cellulose

Parmi la grande variété des dérivés de la cellulose, on peut distinguer les deux groupes principaux en fonction du type de substituant : ce sont les dérivés esters et les dérivés éthers.

### I.2.6.1 Les esters de cellulose :

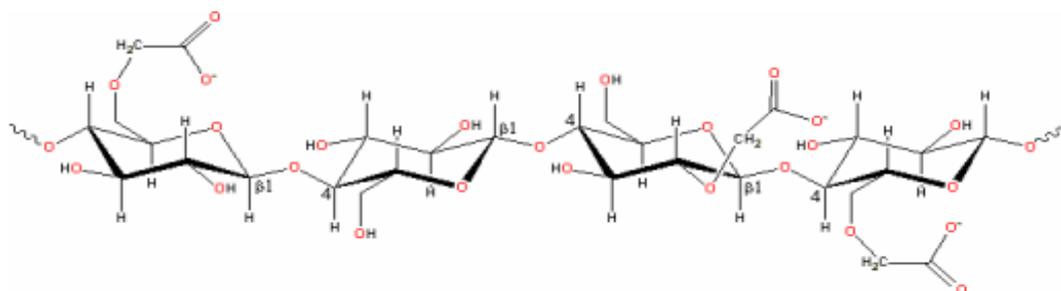
Les esters de cellulose sont formés par estérification des groupements hydroxyles libres de la cellulose au moyen d'un ou plusieurs acides (Reguant et Rinaudo, 1999) [12].

### I.2.6.2 Les éthers de cellulose :

Les éthers de cellulose sont obtenus par la substitution des groupements hydroxyles par des groupements éther. Ces composés, en fonction du type de substituant, peuvent être solubles dans l'eau ou les solvants organiques. La carboxyméthyl cellulose (C.M.C.) est l'éther de cellulose dont la production est la plus importante.

La réaction se produit entre l'alcali-cellulose et le chloroacétate de sodium ou l'acide chloroacétique. Selon Reguant et Rinaudo (1999), les principales propriétés de la CMC qui déterminent son utilisation ultérieure résident dans son caractère hydrophile, sa forte viscosité en solution aqueuse (épaississant), ses bonnes propriétés à former des films, son excellent comportement comme colloïde et adhésif [12].

La structure chimique de la CMC est illustrée dans la **Figure I-4**



**Figure I-4 :** Structure chimique de la carboxyméthylcellulose (CMC) [13]

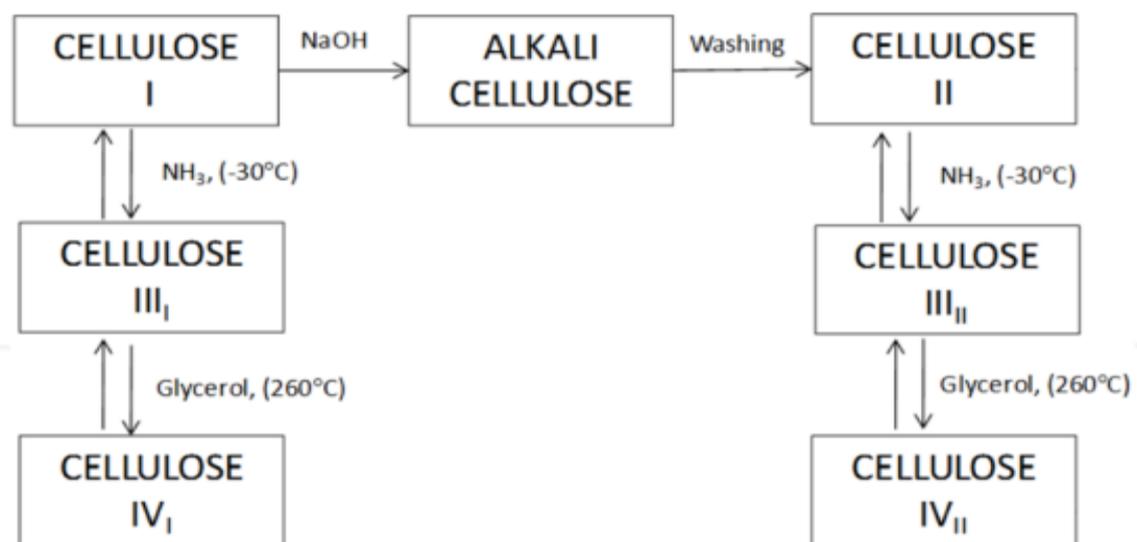
### I.2.7 Structures cristallines de la cellulose

Il existe plusieurs allomorphes de la cellulose (cellulose II, III et IV), qui peuvent être obtenus par traitement chimique et thermique de la cellulose I (Habibi 2010, Rojas 2013, Mohan 2015) et possédant des réseaux de liaisons hydrogène différents.

Ces allomorphes ont pu être caractérisés grâce à des mesures combinées RMN-DRX par exemple (Isogai 1989) (Figure I-5) [14].

- ✓ La cellulose I est souvent considérée comme étant de structure monoclinique.
- ✓ La cellulose II peut être obtenue par deux procédés. Soit par régénération chimique après dissolution de la cellulose I en phase solvant et précipitation dans l'eau, en présence de complexes amine / métaux lourds comme le cuivre, soit par un procédé de mercerisation qui consiste à dissoudre la cellulose en milieu alcalin concentré de NaOH (10-15 wt%) [15] (FigureVI). La cellulose II se distingue de la cellulose I par l'arrangement antiparallèle des chaînes [16].
- ✓ La cellulose III existe sous deux formes appelées cellulose III<sub>I</sub> et cellulose III<sub>II</sub>, obtenues à partir du traitement à l'ammoniaque de la cellulose I et II respectivement. Les chaînes de cellulose III<sub>I</sub> sont parallèles et antiparallèle pour la cellulose III<sub>II</sub>.
- ✓ De la même manière que la cellulose III, la cellulose IV se présente sous forme de deux allomorphes.

Les formes IV<sub>I</sub> et IV<sub>II</sub> sont obtenues par chauffage à 260 °C dans le glycérol de la cellulose III<sub>I</sub> et III<sub>II</sub> respectivement (Gardinier 1985) .



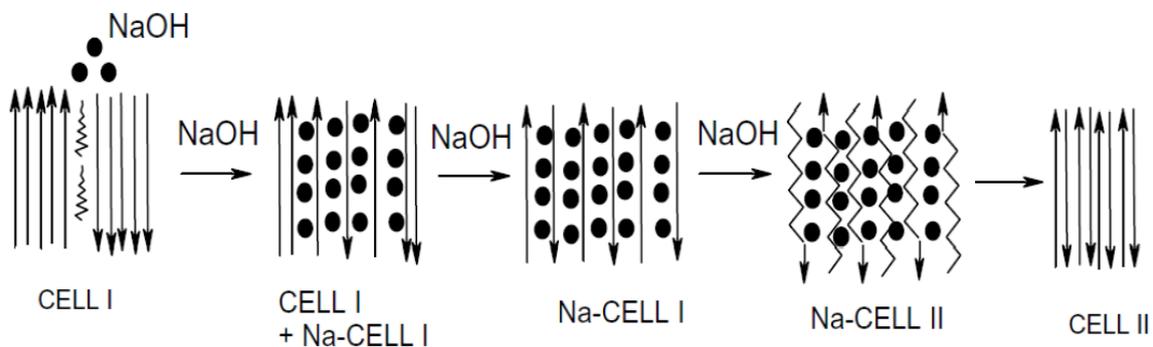
**Figure I-5** : Formation des différents allomorphes de la cellulose [14].

### I.2.7.1 Procédé de mercerisation

Le réseau dense de liaisons hydrogène dans la cellulose native (chaînes parallèles) est brisé par l'intercalation de cations  $\text{Na}^+$  dans la structure amenant à la formation d'intermédiaires Na-cellulose.

Les chaînes de cellulose étant séparées plus grandement les unes des autres, des chaînes orientées de façon antiparallèle s'intercalent progressivement afin de former la structure cristalline de type-II.

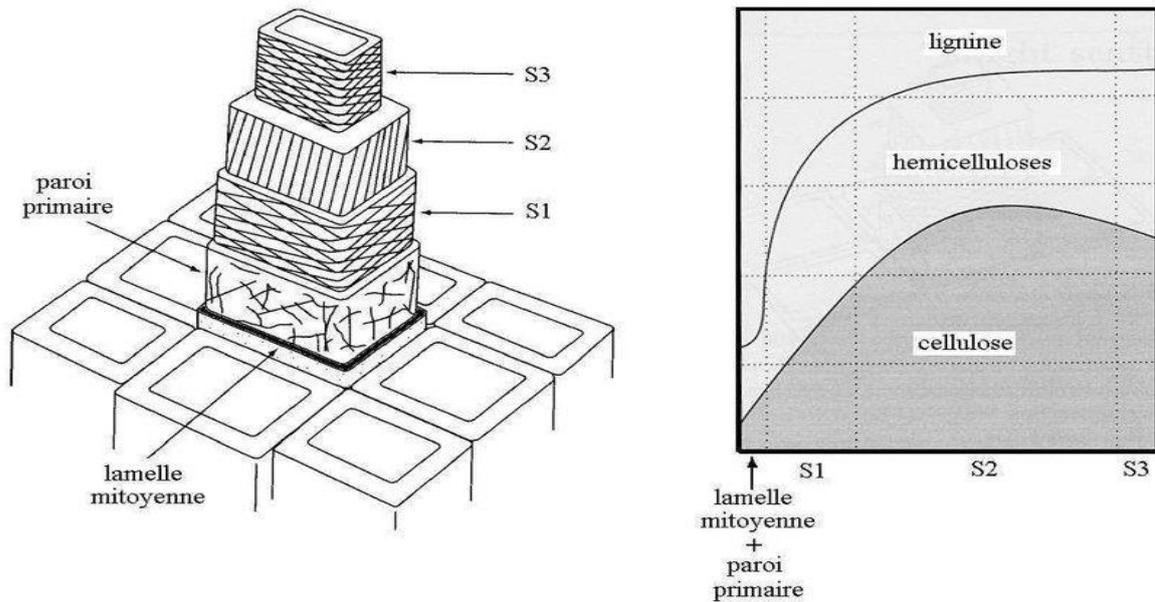
Le traitement par mercerisation permet aussi de solubiliser l'hémicellulose présente dans les fibres, ce qui rend ce traitement d'autant plus intéressant pour obtenir la cellulose mercerisée [17].



**Figure I-6** : Schéma du mécanisme de mercerisation [17].

### I.2.8 Structure des microfibrilles de cellulose

Dans la nature, la cellulose est toujours associée à d'autres polymères (Figure I-7), la lignine et les hémicelluloses en quantité importante et d'autres substances naturelles, les pectines, les cires, l'eau en faible quantité [18].



**Figure I-7** : Couches de la paroi cellulaire et la distribution de ces composants chimiques [18]

### I.2.8.1 Lignine

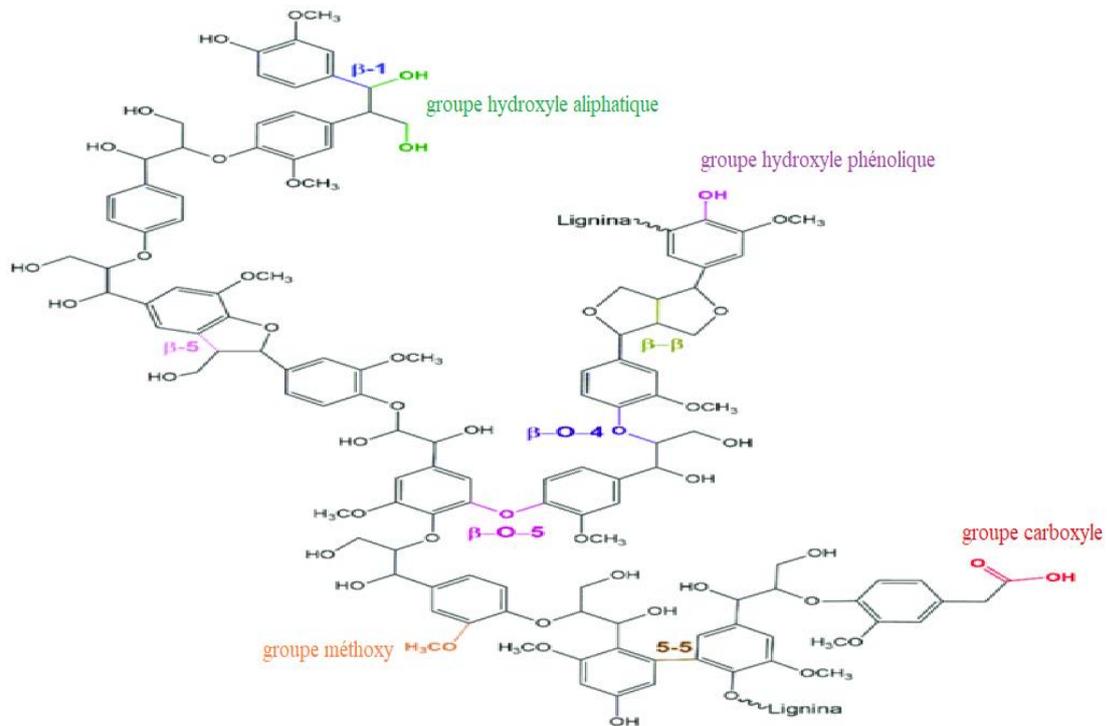
Après la cellulose, la lignine est la deuxième structure macromoléculaire présente dans les végétaux. Il s'agit d'un polymère réticulé in situ ayant une structure complexe qui varie en fonction de l'espèce végétale, de l'âge, des conditions climatiques environnantes, etc...

La lignine est un polymère tridimensionnel à structure complexe dont les unités sont trois alcools phénylpropénoïques : l'alcool coumarique, l'alcool coniférylique et sinapylique. Leurs structures tridimensionnelles sont très variées et largement fonction de l'espèce végétale.

Toutefois, toutes les lignines sont composées par des polyphénols qui confèrent résistance et hydrophobie à la matrice. Elles forment un réseau incrustant la matrice pariétale

La structure présentée sur la Figure I-7 représente un exemple générique de macromolécule de lignine illustrant les différents modes d'enchaînement des motifs monomères.

Il est important de souligner que dans les végétaux, la lignine est liée aux autres polysaccharides par des connexions qui, bien que sporadiques, améliorent le caractère adhésif de l'interface entre cette matrice et les fibres cellulosiques. Cette comptabilisation est assurée par les hémicelluloses [18].



**Figure I-8 :** Représentation de la structure chimique « Lignine » [19]

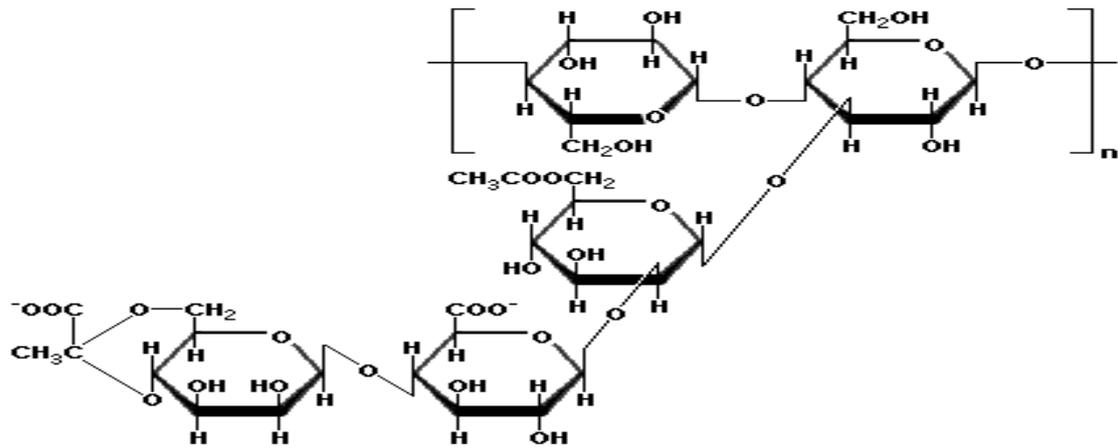
La lignine qui se localise autour des fibres ligno cellulosiques et essentiellement dans la paroi primaire de la fibre. Elle constitue le ciment du tissu fibreux. Ce polymère est hétérogène par la nature des monomères et des liaisons inter monomères.

### I.2.8.2 Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides amorphes, constitués de sucres neutres (xylose, arabinose, galactose, glucose, mannose) et d'acides uroniques (acide glucuronique, acide 4-O-méthyl-glucuronique) [20].

La variabilité de ces composés selon l'origine, le tissu ou le type cellulaire et selon le stade de maturité des tissus, génère une grande polydiversité structurale. On les classe alors en :

1. Homopolysaccharides : glucanes, xylanes, mannanes...
2. Hétéropolysaccharides : xyloglucanes, arabinoxylanes, glucomannanes, glucuronoxylnes, glucuronoarabinoxylanes...



**Figure I-9** : Représentation de la structure des hémicelluloses [21]

Les hémicelluloses se caractérisent par leur solubilité dans les solutions alcalines diluées. Typiquement, une solution de 10 % de soude est nécessaire pour extraire l'ensemble des hémicelluloses [22].

### I.2.9 Extraction de cellulose

L'extraction de la cellulose requiert l'élimination de la lignine ainsi que d'autres constituants des végétaux comme l'hémicellulose, les résines organiques, les graisses et les cires.

En plus de la lignine et de l'hémicellulose qui influencent grandement les propriétés finales de la cellulose, les extractibles peuvent aussi influencer sur leur réactivité.

L'obtention de cellulose pure à partir des fibres végétales, des déchets ou des biomasses lignocellulosiques peut être réalisée à l'aide de nombreux traitements, ces derniers dépendent des matériaux dont on veut extraire la cellulose.

#### I.2.9.1 Prétraitement

Pour les fibres végétales autres que le bois, le rouissage est un prétraitement généralement employé qui permet de séparer sommairement les microfibrilles de cellulose des pectines et de la matrice ligneuse tout en contrôlant la dégradation de la plante.

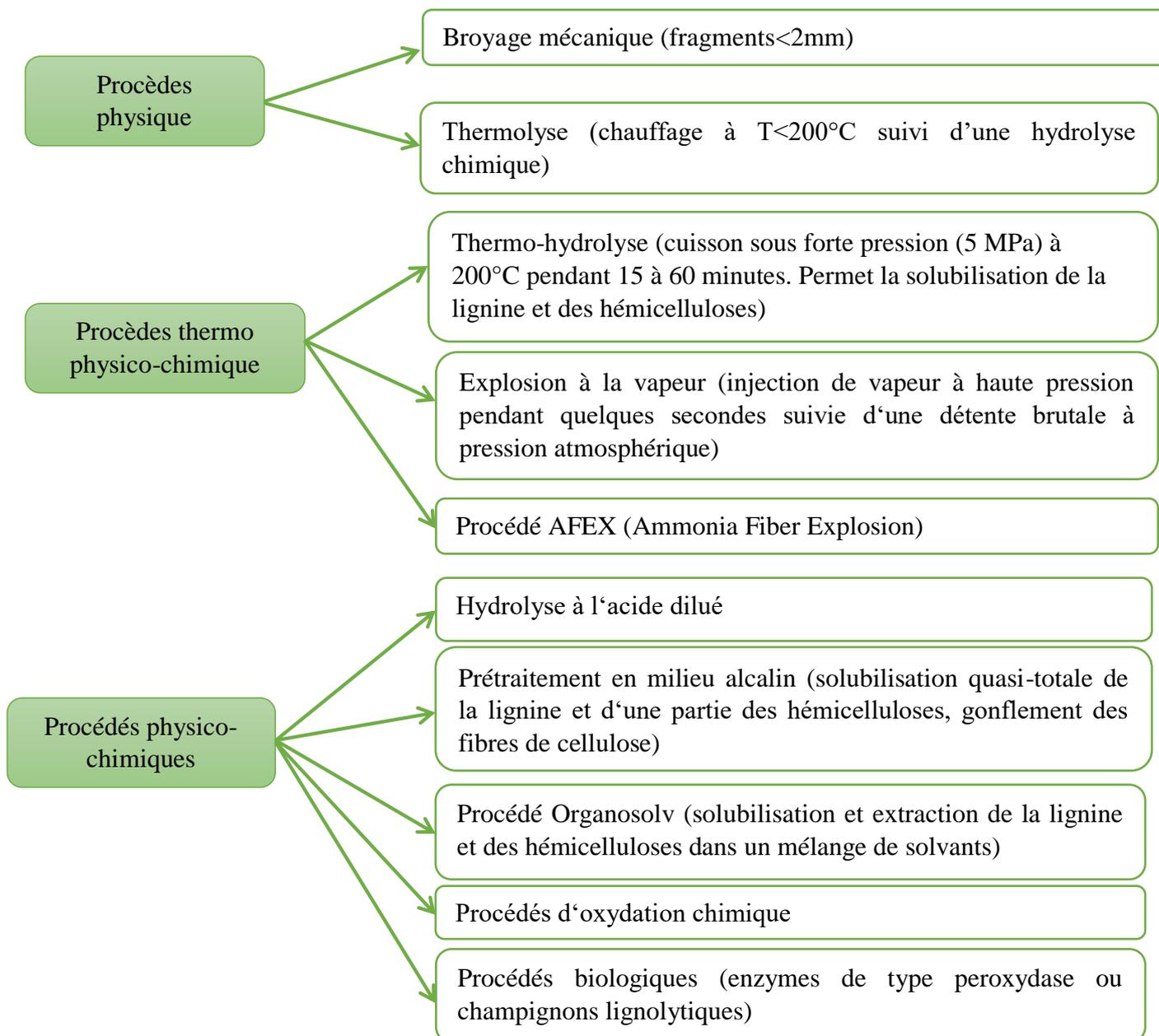
Elle consiste généralement en une exposition prolongée des tiges à l'environnement (micro-organismes, UV, eau, oxygène) permettant la dégradation progressive des composés les moins ordonnés telles que la lignine et l'hémicellulose.

Le rouissage peut être suivi par un décorticage mécanique (carding) améliorant la séparation des composés [23].

Pour la biomasse lignocellulosique le prétraitement appliqué (ou encore il est connu par : isolation de la cellulose) a pour objectif de rendre la cellulose plus accessible à d'ultérieures réactions chimiques. Pour cela, plusieurs paramètres peuvent rentrer en jeu. [24].

- I. Abaissement de la teneur en lignine et hémicelluloses du substrat solide,
- II. Diminution du taux de cristallinité de la cellulose et/ou augmentation de la surface spécifique de la matrice solide.

Ces prétraitements peuvent être de nature physique, thermo-physico-chimique ou thermo-chimique (Figure I-10).



**Figure I-10** : Procédés de prétraitements de la biomasse lignocellulosique [23].

### I.2.9.2 Traitements utilisés

Généralement, plusieurs techniques ressortent pour l'extraction de la cellulose à partir des différentes sources.

La **Figure I-11** présente quelques techniques d'extraction de cellulose des travaux antérieurs.

#### Extraction à partir de déchets agricoles [24]

- Conditions de traitement: concentration d'acide formique de 90 % (v/v) ; temps de réaction de 120 min à la température d'ébullition
- Lavage des fibres avec de l'acide formique frais
- Traitement à l'acide peroxyformique - mélange de 90 % d'acide formique et de 4 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- pH de blanchiment a été ajusté à 11 en ajoutant du NaOH.
- Hydrolyse d'une solution d'acide sulfurique à 64 % p/p pendant 5 h à 45 °C, sous agitation constante.
- Lavage du mélange résultant avec de l'eau froide et centrifugation à plusieurs reprises
- Séchage du résidu dans une étuve à vide jusqu'à obtention d'un poids constant pendant 48 heures.

#### Extraction du bois [25]

- Pesage au maximum 100 mg de tissu végétal sec et broyage fin dans un tube eppendorf de 2 ml muni d'un bouchon de fermeture.
- Ajout de 1,00 ml d'éther diméthylque de diéthylène glycol (diglyme) et 0,25 ml de HCl 10 M.
- Incubation au bain-marie à 90°C pendant 60 minutes (plus longtemps). Les échantillons doivent être agités pendant l'incubation.
- Refroidissement, centrifugation et élimination du surnageant.
- Lavages successifs du culot trois fois avec 1 mL de méthanol et 1 mL d'eau distillée chaude DI
- Séchage du résidu (80°C) et le pesage dans des capsules d'étain.

#### Extraction du coton [26]

- Pesage du coton pur et transfert dans un ballon à fond rond, équipé d'un condenseur à eau.
- Ajout du NaOH 1N au ballon à fond rond et chauffé à 105°C pendant 1 heure
- Blanchiment au peroxyde d'hydrogène.
- Hydrolyse à l'aide de 2,5N HCl
- Refroidissement de la suspension suivi d'une filtration
- Séchage du résidu dans un four à 400°C pendant une nuit.

#### Extraction de la pellicule bactérienne [27]

- Lavage de la pellicule bactérienne à l'eau puis découpage en petits morceaux.
- Transfert des morceaux dans un ballon à fond rond puis ajout 1N NaOH et chauffage à 105°C
- Blanchiment du produit au peroxyde d'hydrogène.
- Hydrolyse à l'aide de 2,5N HCl.
- Lavage du mélange avec de l'eau distillée puis filtration.
- Séchage du résidu dans un four à 400°C pendant la nuit

**Figure I-11** : Différentes techniques d'extraction de cellulose

### I.2.9.2.1 Traitements chimiques et hydrolyse acide

Les traitements chimiques sont les techniques les plus traditionnellement utilisées, l'objectif étant de solubiliser tous les composés autres que la cellulose afin de les extraire [28].

Différents protocoles ont été étudiés dans la littérature avec des efficacités variées. Entre autres, l'utilisation de peroxydes pour enlever l'essentiel des composés autres que la cellulose [29].

Cependant la réactivité et l'accessibilité des composés présents dans les fibres étant différentes, de nombreuses impuretés sont encore présentes avec ce procédé. Ainsi, une majorité de chercheurs ont opté pour des traitements successifs afin d'obtenir la cellulose pure et permettre l'extraction spécifique des composés selon leur accessibilité.

Les extractibles, généralement situés à la surface des fibres, sont communément extraits par Soxhlet à l'aide d'un mélange toluène/éthanol [28].

Par la suite, une solution de chlorite de sodium est fréquemment utilisée pour blanchir les composés cellulosiques.

La cellulose semi-cristalline pure, communément appelée « pulpe de cellulose », peut alors être traitée pour obtenir de la cellulose nanométrique ((whiskers ou nanocristaux de cellulose : NCC).

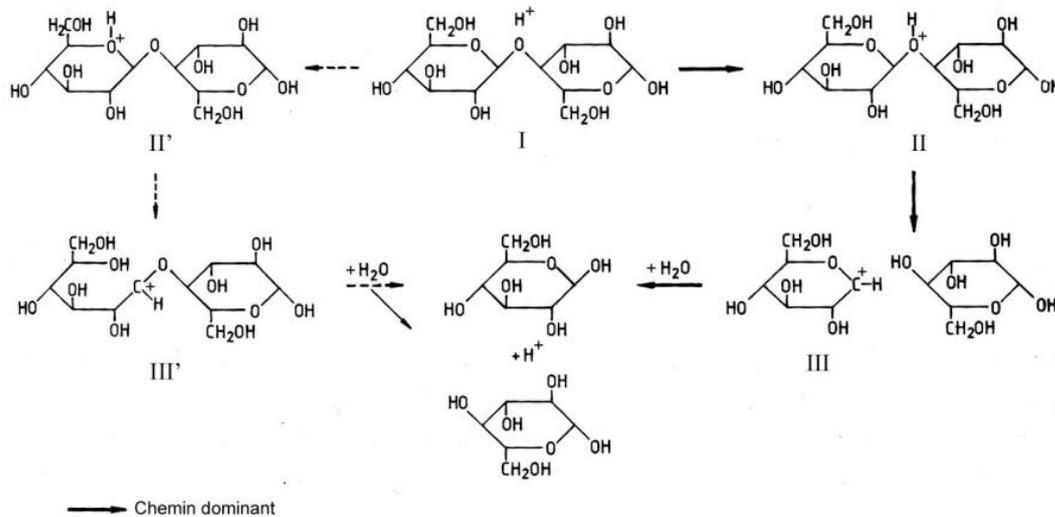
L'hydrolyse acide est le procédé chimique le plus connu afin d'obtenir et isoler les NCC. Le mécanisme réactionnel de l'hydrolyse acide de la cellulose est schématisé sur la figure I-12.

On distingue trois étapes. Dans un premier temps, le proton de l'acide qui est un catalyseur interagit rapidement avec l'oxygène de la liaison  $\beta(1,4)$ -glycosidique (I), formant un acide conjugué (II).

Cette étape est suivie par la scission de la liaison C-O qui entraîne une dépolymérisation donnant lieu à un cation carbonium cyclique intermédiaire (III). La protonation peut aussi se produire sur l'oxygène du cycle (II') entraînant la formation d'un cation carbonium non cyclique (III').

Cependant, la protonation se fait préférentiellement sur l'oxygène de la liaison glycosidique qui est plus accessible que celui du cycle (moins d'encombrement stérique). Le cation

carbonium, ion instable, libère ensuite un proton par hydratation et il se crée ainsi une nouvelle extrémité réductrice [30].



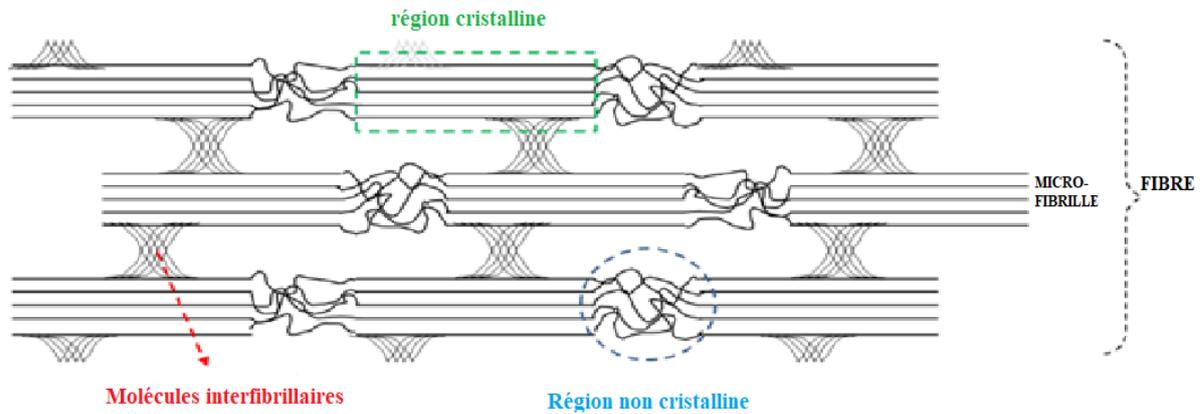
**Figure I-12** : Mécanisme d'hydrolyse acide de la cellulose [30]

En évitant la dégradation de la cellulose, l'hydrolyse acide ménagée des microfibrilles permet d'obtenir des cristaux individuels allongés appelés "whiskers".

L'attaque acide se fait préférentiellement au niveau des zones désorganisées des microfibrilles.

Les ions hydroniums diffusent plus facilement dans ces régions moins ordonnées entraînant la coupure hydrolytique des liaisons  $\beta$ -glycosidiques et conduisant à l'individualisation des parties cristallines sous forme de whiskers.

La Figure I-13 montre les régions cristallines et non cristallines de microfibrilles. L'hydrolyse acide élimine les régions non cristallines et seules les parties cristallines resteront (CNC).



**Figure I-13** : Les Régions cristallines et non cristallines de microfibrilles de cellulose [31]

Les paramètres de l'hydrolyse acide ainsi que la source de cellulose ont un lien direct avec les propriétés des NCC.

Ainsi la nature de l'acide, sa concentration, la température du mélange ou encore la durée de la réaction sont tous des paramètres influençant la morphologie des nanocristaux, leur rendement, mais aussi leur dispersion en solution.

De plus, certaines études ont démontré que plus la température et le temps de réaction sont longs, plus les particules seront de petites tailles et le rendement sera faible [32].

La nature de l'acide est aussi importante : l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) est généralement l'acide le plus utilisé, car il présente les meilleures propriétés afin de disperser les nanocristaux formés en solution aqueuse [28].

En effet, l'adsorption de groupements sulfates ( $SO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) à la surface des NCC permet d'avoir des interactions suffisamment importantes avec l'eau pour garder les NCC dispersés en solution aqueuse [33].

La stabilité pour les suspensions obtenues par  $H_2SO_4$  est due à la présence de ces groupements sulfates chargés négativement.

Grâce à la répulsion électrostatique qui en résulte, les cristaux ne flocculent pas et ont un comportement de suspension colloïdale stable.

De plus, il a été montré que les NCC formés à l'aide de l'acide sulfurique présentent une meilleure stabilité thermique par rapport aux NCC formés à l'aide de l'acide chlorhydrique [33].

Quelle que soit l'origine de la cellulose, les nanocristaux préparés par hydrolyse présentent une forte polydispersité en longueur (Tableau II)

**Tableau I-2** : Dimensions de nanocristaux de cellulose de sources diverses [30]

| Source de cellulose         | Technique | Longueur   | Dimensions transverses   |
|-----------------------------|-----------|------------|--------------------------|
| Coton                       | MET       | 100-150 nm | 5-10 nm                  |
|                             | MET       | 70-170 nm  | ≈ 7 nm                   |
|                             | DDL       | 225 nm     | 15 nm                    |
|                             | AFM       | 150-210 nm | 5-11 nm                  |
| Bois                        | MET       | 180±75 nm  | 3.5 nm                   |
|                             | MET       | 100-200 nm | 5 nm                     |
|                             | AFM       | 141±6 nm   | 5.0±0.3 nm               |
| Tunicier                    | MET       | 1 μm       | 10-20 nm                 |
|                             | MET       | 1-3 μm     | 15-30 nm                 |
|                             | SANS      | -          | 8.8*18.2 nm <sup>2</sup> |
|                             | DDL       | 1.16μm     | 16 nm                    |
| Bactérie<br>Valonia (algue) | MET       | ○ à 1-2μm  | 10*50 nm <sup>2</sup>    |
|                             | MET       | >1μm       | 10 à 20 nm               |

#### I.2.10 Différentes applications de la cellulose modifiée

La cellulose peut être modifiée de différentes manières afin d'obtenir de nouveaux composés utiles dans une variété d'application.

Le Tableau III regroupe les principales modifications chimiques de la cellulose rencontrées dans la littérature.

**Tableau I-3:** Modification chimique de la cellulose et ses applications.

| Cellulose modifiée | Description  | Application   | Référence |
|--------------------|--|---|-----------|
| Oxy cellulose      | <p>Le tissu de cellulose oxydée, tel que la gaze ou le coton, ressemble à la substance mère.</p> <p>Il est insoluble dans l'eau et les acides, mais soluble dans les alcalis dilués. Dans les solutions faiblement alcalines, il gonfle et devient translucide et gélatineux.</p> <p>Lorsqu'il est mouillé par le sang, il devient légèrement collant et gonfle, formant une masse gélatineuse brun foncé.</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Il est utilisé dans diverses procédures chirurgicales, par application directe sur la surface suintante, sauf lorsqu'il est utilisé pour l'homéostasie</li> <li>– Il est utilisé dans le développement d'une variété de produits cosmétiques, pharmaceutiques, agricoles et de consommation.</li> <li>• Les formulations topiques (crème, lotion ou spray) préparées à l'aide de la cellulose oxydée sont bioadhésives, peuvent être appliquées sur la peau ou les cheveux ; elles peuvent être incluses dans les produits cosmétiques.</li> </ul> <p>La dispersion de cellulose oxydée est utilisée dans les crèmes anti-acnéiques, les lotions anti-acnéiques, les sprays de protection solaire, les crèmes antifongiques.</p> | 34        |

**Tableau I-4** : Modification chimique de la cellulose et ses applications.

| Cellulose modifiée               | Description  | Application  | Référence |
|----------------------------------|--|--|-----------|
| Cellulose microcristalline (MCC) | <p>La cellulose microcristalline est un terme désignant la pâte de bois raffinée.</p> <p>Il s'agit d'une poudre cristalline fine, blanche ou presque blanche, inodore et fluide.</p> <p>Elle est insoluble dans l'eau, l'éthanol, l'éther et les acides minéraux dilués. Légèrement soluble dans une solution d'hydroxyde de sodium.</p> | <p>Le MCC est utilisé comme :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Texturant, agent anti-agglomérant, substitut de graisse, émulsifiant, diluant et agent de charge dans les aliments.</li> <li>• Substitut de graisse, émulsifiant, allongeur et agent de charge dans les aliments</li> </ul>   | 35        |
| Ethylcellulose                   | <p>Il s'agit de l'éther de cellulose préparé par réaction de la cellulose alcaline avec le chlorure d'éthyle.</p> <p>L'éthylcellulose est l'un des polymères insolubles dans l'eau</p>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Il est utilisé pour l'enrobage des formes de dosage solides.</li> <li>• L'éthylcellulose peut être incorporée en tant que matériau porteur dans la préparation de la matrice, soit par granulation en solution, soit par compression directe. <ul style="list-style-type: none"> <li>• Les microparticules d'éthylcellulose peuvent être préparées par divers procédés de microencapsulation. <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Utilisé comme agent épaississant et liant dans les comprimés.</li> </ul> </li> </ul> </li> </ul> | 36        |

**Tableau I-5** : Modification chimique de la cellulose et ses applications.

| Cellulose modifiée             | Description   | Application   | Références |
|--------------------------------|---|---|------------|
| Méthylcellulose                | <p>Il s'agit de l'éther de cellulose préparé par réaction de la cellulose alcaline avec le chlorure de méthyle.</p> <p>C'est une poudre blanche hydrophile sous forme pure et se dissout dans l'eau froide (mais pas dans l'eau chaude), formant une solution ou un gel visqueux clair. Comme la cellulose, il n'est ni digestible, ni toxique, ni allergène.</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Il est utilisé comme épaississant et émulsifiant, dans le traitement de la constipation, comme lubrifiant personnel à viscosité variable.</li> <li>• Des solutions contenant de la méthylcellulose ou des dérivés cellulosiques similaires sont utilisées comme substitut des larmes ou de la salive.</li> <li>• La méthylcellulose est utilisée dans la fabrication de gélules pour les compléments alimentaires ; ses propriétés comestibles et non toxiques constituent une alternative végétarienne à l'utilisation de la gélatine.</li> </ul> | 34         |
| Hydroxyéthyl-Cellulose         | <p>L'hydroxyéthylcellulose est un agent gélifiant et épaississant dérivé de la cellulose.</p> <p>Il est un polymère non ionique, soluble dans l'eau.</p>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Il est utilisé dans les cosmétiques (solutions nettoyantes, shampooings).</li> <li>• Il est utilisé dans l'industrie du textile et du papier.</li> <li>• Il est utilisé dans la fabrication de films.</li> </ul> <p>Il est utilisé comme pesticide.</p>  | 37         |
| Hydroxy propyl cellulose (HPC) | <p>Le HPC est un éther de cellulose dans lequel certains des groupes hydroxyles des unités de glucose répétitives ont été hydroxylés, formant des groupes -OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub> à l'aide d'oxyde de propylène.</p>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• HPC est utilisé pour les larmes artificielles.</li> <li>• Le HPC est également utilisé comme lubrifiant pour les yeux artificiels.</li> <li>• Il est utilisé comme additif alimentaire.</li> <li>• Le HPC est utilisé comme épaississant, comme liant de</li> </ul>  | 38         |

**Tableau I-6 :** Modification chimique de la cellulose et ses applications.

| Cellulose modifiée                           | Description  | Application  | Réf            |
|--|--|--|----------------|
| Carboxy méthylcellulose (CMC)                | La cellulose carboxyméthyle (CMC) ou gomme de cellulose est un dérivé de la cellulose dont les groupes carboxyméthyle (-CH <sub>2</sub> -COOH) liés à certains des groupes hydroxyle des monomères de glucopyranose qui constituent le squelette de la cellulose.  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• La CMC est utilisée dans la science alimentaire comme modificateur de viscosité ou épaississant, et pour stabiliser les émulsions dans divers produits, y compris les crèmes glacées.</li> <li>• Elle entre également dans la composition de nombreux produits non alimentaires, tels que la gelée K-Y, le dentifrice, les laxatifs, les pilules amaigrissantes, les peintures à base d'eau, les détergents, l'encollage des textiles et divers produits en papier, Elle est utilisée principalement en raison de sa haute viscosité, de sa non-toxicité et de son caractère hypoallergénique.</li> </ul> | 39             |
| Carboxy méthylcellulose de sodium            | La croscarmellose sodique est un polymère réticulé de carboxyméthylcellulose sodique. Il s'agit d'un matériau insoluble, hydrophile et hautement absorbant, hydrophile, ce qui lui confère d'excellentes propriétés de gonflement. La nature fibreuse lui confère d'excellentes capacités d'absorption de l'eau. | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Meilleures propriétés d'épaississement et de liaison. <ul style="list-style-type: none"> <li>• Elle est utilisée dans l'industrie du textile et du papier.</li> </ul> </li> <li>• Agit comme un colloïde protecteur pour réduire les pertes d'eau.</li> <li>• Elle est utilisée comme insecticide</li> </ul> <p>Elle est utilisée dans les opérations de forage de puits de pétrole.</p>  | 40             |
| Nanocellulose/ Cellulose nanocrystals (NCCs) | Les nanocristaux de cellulose (NCC) sont généralement Préparés par hydrolyse acide de cellulose pure, le plus souvent à l'aide d'acides inorganiques.  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Les matériaux NCC ont été largement appliqués dans le domaine du traitement de l'eau en particulier dans l'élimination des colorants</li> <li>• La purification de l'air, et la décontamination des microbes et des virus</li> </ul>  | 41<br>42<br>42 |

### I.2.11 Application de cellulose en tant que biosorbant

Des travaux antérieurs ont mis en évidence la capacité de ce matériau naturel à adsorber un certain nombre de composés organiques tels que les pesticides et les colorants organiques. La capacité de la cellulose à adsorber des ions métalliques a également été démontrée. Cependant, les propriétés d'adsorption de la cellulose native ne sont pas constantes et varient en fonction de l'origine de la cellulose et des traitements préliminaires.

De même, la capacité d'adsorption (aussi bien pour les composés organiques que pour les ions métalliques) reste très faible. (De 100 à 1000 fois plus faible) par rapport au charbon actif ou à la zéolithe.

Cet effet est associé à la faible concentration de sites actifs sur lesquels les polluants organiques peuvent être adsorbés [43].

- Daochalermwong et al. Ont extraient la fibre de cellulose à partir des feuilles d'ananas et l'ont modifié avec l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) et des groupes carboxyméthyle (CM) pour produire Cell-EDTA et CellCM, qui ont ensuite été utilisés comme adsorbants d'ions de métaux lourds.

Les matrices sorbantes Cell-EDTA et Cell-CM se sont avérées significativement plus élevées que celles de la cellulose non modifiée puisque les adsorptions maximales de  $Pb^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  pour Cell-EDTA sont respectivement de 41,2 et 33,2  $mg.g^{-1}$  alors que pour Cell-CM, elles sont 63,4 et 23,0  $mg.g^{-1}$  respectivement. Cette étude a montré que les adsorbants cellulose modifiés fabriqués à partir de feuilles d'ananas étaient capables d'adsorber efficacement les ions métalliques [44].

- **Xue-Meng Fan et al.** Ont utilisé l'oxydation simple et écologique  $Fe^{2+}/H_2O_2$  des celluloses microcristallines (MCC) pour préparer des nanocristaux de cellulose (CNC). La décomposition oxydative d'une solution  $Fe^{2+}/H_2O_2$  des celluloses microcristallines (MCC) a produit des nanocristaux de cellulose (CNCs) d'une longueur de 92-140 nm et d'une largeur de 19-23 nm.

Ces CNC sont des adsorbants efficaces pour les colorants (bleu de méthylène) et les ions métalliques (ion cuivre) présents dans les eaux usées, avec des taux d'élimination allant jusqu'à 95,6 et 10 % pour les colorants et de 95,6 et 82,3 % pour les ions cuivre [45]

- **Weixue Li, Benzhi Ju et al.** Ont élaboré un nouveau biosorbant à partir des nanocristaux de cellulose modifiée par la L-cystéine (Lcys-CNC), suite à une réaction d'oxydation périodate et d'amination réductrice. La capacité d'adsorption maximale des ions mercure obtenue par le sorbant Lcys-CNC a donné des quantités de  $923 \text{ mg g}^{-1}$  avec une efficacité de 93 % en 5 minutes à partir d'une solution de  $71 \text{ mg L}^{-1}$ . Cette étude suggère que les Lcys-CNC sont un biosorbant vert et très efficace pour l'adsorption des ions mercure des solutions aqueuses [46].
- Dans l'étude de Rachid **Bouhdadi et al**, le chlorhydrate de chlorure de 3-pyridinoyl (ou chlorhydrate de chlorure de nicotinoyl), qui possède un anneau pyridinique susceptible d'adsorber des polluants cationiques a été greffé sur de la cellulose « Kraft » dans des conditions douces. Différentes analyses ont permis de vérifier que le greffage a bien eu lieu et qu'il augmente largement les propriétés de rétention de la cellulose vis-à-vis de cations  $\text{Pb}^{2+}$  (quantité adsorbée :  $14,50 \text{ mg/g}$  contre  $3,26 \text{ mg/g}$ , temps d'équilibre : 60 minutes contre 150 minutes) [47].
- **Adel Foufou et al.** Ont utilisé des fibres commerciales de cellulose microcristalline auxquelles ils ont greffé une longue chaîne d'hydrocarbures par estérification hétérogène des groupes hydroxyles de la surface de la cellulose avec l'anhydride octanoïque en utilisant une procédure d'échange de solvants [48].

**Tableau I-7 :** Résultats relatifs à l'adsorption de différents solutés organiques sur des fibres de cellulose modifiées dans des conditions d'équilibre [48]

| Soluté organique  | $C_{\text{max}}$ (mmol.L <sup>-1</sup> )<br>(Langmuir) | $C_{\text{max}}$<br>(expérimental) | Solubilité<br>(mmol l <sup>-1</sup> ) |
|-------------------|--|------------------------------------|---------------------------------------|
| Benzène           | 220  | 210                                | 22.9                                  |
| Chlorobenzène     | 185  | 180                                | 4.46                                  |
| Di chlorobenzène  | 170  | 170                                | 0.4                                   |
| Nitrobenzène      | 205  | 207                                | 16.9                                  |
| Aniline           | 270  | 267                                | 389                                   |
| Tri chlorobenzène | 295  | 294                                | 0.22                                  |
| Quinoline         | 288  | 313                                | -                                     |

- **Zhou et al.** Ont préparé des billes biodégradables de cellulose/chitine en coagulant un mélange de cellulose et de chitine dans une solution aqueuse de 6 % en poids de NaOH/5 % en poids de thiourée avec 5 % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comme coagulant et ont étudié l'adsorption des métaux lourds (Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>) d'une solution aqueuse sur les billes par spectrophotomètre d'absorption atomique.

Les résultats ont révélé que les billes de cellulose/chitine pouvaient adsorber efficacement les ions Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> et Cu<sup>2+</sup> avec des rétentions de l'ordre de 0,33 mmol.g<sup>-1</sup> à pH 4, 0,32 mmol/g à pH 5 et 0,30 mmol/g à pH 4 [49].

- Différentes fibres de cellulose modifiées ont été préparées et utilisées en tant que biosorbants dans l'élimination de plusieurs composés organiques aromatiques et de trois herbicides, à savoir l'alachlore (ACH), le linuron (LNR) et l'atrazine (ATR), a été étudiée [50].

Il a été démontré que la modification chimique de la surface des fibres améliorait considérablement la capacité d'adsorption des composés organiques dissous dans l'eau.

La capacité d'adsorption est passée de 20 à 50 mol g<sup>-1</sup> pour les fibres vierges et de 400 à 1000 mol g<sup>-1</sup> pour les substrats modifiés, en fonction de la structure du soluté et de la séquence de modification.

Les modifications des fibres de cellulose ont été réalisées dans des conditions hétérogènes en greffant des hydrocarbures de différentes longueurs portant des fonctionnalités terminales aminées.

**Tableau I-8 :** Quantités maximales sorbées (mol g<sup>-1</sup>) des herbicides testés sur différentes fibres de cellulose modifiées. La quantité initiale était de 750 mol g<sup>-1</sup> pour le LNR, de 475 mol g<sup>-1</sup> pour l'ACH, 500 mol g<sup>-1</sup>MTX et à la limite de solubilité (130 mol g<sup>-1</sup>) pour l'ATR. (MM= mélamine) [50]

| Abréviation de substrat  | Structure ancrée   | LNR | ACH | MTX | ATR |
|--------------------------|--|-----|-----|-----|-----|
| Cellulose vierge (natif) | Cel-OH   | 20  | 30  | 0   | -   |
| Cel-C16                  | Cel-OCONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> CH <sub>3</sub>  | 14  | 70  | 50  | -   |
| Cel-C12-C16              | Cel-OCONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> NHCONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> CH <sub>3</sub>               | 201 | 119 | 75  | -   |
| Cel-C12                  | Cel-OCONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> NH <sub>2</sub>  | 350 | 189 | 158 | -   |
| Cel-MM-C12               | Cel-OCONH-MM-NHCONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> NH <sub>2</sub>  | 426 | 334 | 172 | 19  |
| Cel-C12-MM-C12           | Cel-OCONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> NHCONH-MM-NHCONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> NH <sub>2</sub>     | 562 | 364 | -   | 23  |
| Cel-C12-MM-C12-MM        | Cel-OCONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> NHCONH-MM-NHCONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> NHCONH-MM           | 590 | 337 | 111 | 28  |
| Cel-MM-C12-MM-C12-MM     | Cel-OCONH-MM-NHCONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> NHCONH-MM-NHCONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> NHCONH-MM | 730 | 456 | 150 | 23  |

- L'élimination des colorants par la cellulose modifiée est largement étudiée. Le tableau I-9 présente une liste non exhaustive des travaux effectués dans ce domaine en précisant brièvement le biosorbant proposé ainsi que certaines des valeurs trouvées de capacité de sorption et rendement d'élimination.

**Tableau I-9** : Elimination de colorants sur des biosorbants cellulosiques en étudiant l'influence du pH, temps de contact et température

| Biosorbant  | Colorant                | pH | Temps (min) | Température (°C) | Capacité d'élimination % ou mg.g <sup>-1</sup> | Référence |
|---|-------------------------|----|-------------|------------------|--|-----------|
| Carboxyméthylcellulose-acide acrylique                          | Méthyl d'orange         | <4 | 40          | 30               | 84.2   | [51]      |
|   | Bleu dispersé           | 7  |             | 45               | 79.6   |           |
|   | Vert malachite chlorure | >9 |             | 40               | 99.9   |           |
| Partiellement hydrolysé polyacrylamide/cellulose nanocristaux   | Bleu de méthylène       | 5  | 240         | -                | 326.08   | [52]      |
| Déchets agricoles cellulosiques                                 | Violet B                | 11 | 90          | -                | 96   | [53]      |
| Gel de cellulose /nano TiO <sub>2</sub> composite               | Méthyl d'orange         | -  | 30          | -                | 94   | [54]      |
| Hydrogels IPN à base de carboxyméthyl cellulose                 | Fuchsine basique        | 7  | -           | 25               | 2.249  | [55]      |
|   | Violet de méthyl        |    |             |                  | 1.723  |           |
| Carboxyméthyl cellulose/organique montmorillonite nanocomposite | Rouge congo             | -  | 360         | 26               | 171.37   | [56]      |
| Cellulose modifiée avec ammonium quaternaire d'ammonium         | Reactive red 228        | 3  | 360         | 20               | 190.00   | [57]      |

Une autre application de la cellulose nanostructure est présentée dans le Tableau X qui résume plusieurs travaux antérieurs sur l'emploi de la nanocellulose type (NCC ou NCF « nanocellulose fibre ») dans la rétention des colorants.

Chaque type de nanocellulose dépend d'une plage de pH qui se traduit par différents ordres de capacité maximale de rétention et chacun prenant des temps de contact différents à l'équilibre.

En comparant avec les adsorbants actuellement disponibles dans l'élimination des colorants, les biosorbants à base de nanocellulose qui sont rapportés dans cette section ont une performance comparable ou même meilleure du point de vue capacité d'adsorption vis-à-vis des colorants. En effet, la capacité de sorption bleu de méthylène par le support NCC-fonction carboxyméthyle est de 785 mg g<sup>-1</sup> supérieure à celle du charbon actif utilisé qui n'est comprise qu'entre 90 ~ 252 mg g<sup>-1</sup> [58].

**Tableau I-10** : Capacité d'adsorption des colorants par la nanocellulose.

| Type de nanocellulose | Fonction                                       | Colorants                | Capacité de rétention maximale (mg.g <sup>-1</sup> ) | Référence |
|-----------------------|--|--------------------------|--|-----------|
| NCC                   | Carboxyméthyle                                 | Bleu de méthylène        | 785  | [52]      |
| NCC                   | -  | Bleu de méthylène        | 35   | [53]      |
| NCC                   | Polyvinylamine                                 | Rouge congo 4BS          | 869.1  | [54]      |
| NCC                   | Polyvinylamine                                 | Rouge acide GR           | 1469.7   | [54]      |
| NCC                   | Polyvinylamine                                 | Jaune clair réactif K-4G | 1250,9   | [54]      |
| NCF avec chitosane    | Poly(hydroxyalcanoate)                         | Rouge congo              | 435  | [55]      |
| NCC                   | Liquide ionique Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | Rouge congo              | 131  | [56]      |
| NCC                   | -  | Bleu d'hydroxynaphtol    | 0.17 (mmol. g <sup>-1</sup> )                        | [57]      |
| NCC                   | -  | Rouge congo              | 0.16 (mmol. g <sup>-1</sup> )                        | [57]      |
| NCF                   | Acide oxalique                                 | Bleu de méthylène        | 192.1-429.9  | [58]      |
| NCC                   | Magnétique                                     | Bleu de méthylène        | 60   | [59]      |

Les méthodes conventionnelles utilisées pour l'élimination des colorants ont une efficacité limitée.

En raison de son respect de l'environnement et d'autres caractéristiques souhaitables, telles que la biodégradation, non toxicité, excellentes propriétés thermiques et mécaniques et facilité de modification, la cellulose a trouvé une application dans la fabrication de membranes afin d'éliminer des colorants dans les eaux usées.

Contrairement à la forme en vrac, comprennent une résistance mécanique élevée et une grande surface, un rapport d'aspect élevé, une grande population de sites de liaison actifs, ce qui permet d'obtenir des membranes à haut rendement, ce qui se traduit par une capacité de sorption élevée pour toute une série de polluants, y compris les colorants [60]

**Tableau I-11** : Propriétés des membranes à base de cellulose et leur application dans l'élimination des polluants.

| Synthèse des membranes   | Propriétés  | Observations  | Référenc |
|--|---|---|----------|
| Modèle de CNF pour la synthèse de nanoparticules magnétiques par hydrolyse in situ | Taille < 20 nm, taille cristalline 96-130 Å<br>Propriétés paramagnétiques : 67,4-38,5 emu g <sup>-1</sup> | 94,9 % de dégradation du Rhodamine B en 30 min  | 60       |
| Papier filtre recouvert d'une couche d'hydrogel de cellulose par trempage          | Angle de contact avec l'eau : ~0°. Surface lisse  | Séparation des émulsions huile/eau<br>L'ajout d'acide citrique améliore les propriétés mécaniques et l'adsorption du Bleu de Méthylène. | 61       |
| Membrane de nanocellulose mercerisée et modifiée avec de l'anhydride succinique    | Les groupes carboxyliques comme sites actifs<br>Cristallin  | <ul style="list-style-type: none"> <li>90% pour les acides Fuschin, Rose Bengal, et Bleu Brillant</li> </ul>                            | 62       |

**Tableau I-12** : Propriétés des membranes à base de cellulose et leur application dans l'élimination des polluants.

| Synthèse des membranes  | Propriétés  | Observations  | Référence |
|---|---|---|-----------|
| <p>Membranes de cellulose multicouches</p> <p>Fabriquées par filtration sous vide et Revêtement par immersion</p> | <p>CNF à grande résistance à la traction.</p> <p>Taille des pores : 74 Å (gamme NF)</p> <p>Traitement à l'acétone a augmenté la taille des pores jusqu'à la gamme UF (194 Å) et une diminution de 7000 % de la surface. Augmentation du flux (0-25 L.m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>)</p> | <p>Couche intermédiaire de CNF enlevée</p> <p>La majorité des flux résistants, ce qui peut être Être améliorée en réduisant l'épaisseur de la couche</p> <p>Élimine Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> et Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>.</p> <p>Mécanismes d'élimination :<br/>Surface</p> <p>Adsorption de surface et micro-précipitation</p> | 63        |

***TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET  
MATERIAUX***

## CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX

### II.1 Introduction :

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées en citant les produits, matériels et protocoles expérimentales utilisés.

Il décrit la méthode suivie pour préparer un nouveau bio adsorbant en valorisant un déchet cellulosique, ainsi que, son application dans l'élimination des colorants en mode batch « discontinue ».

Le déchet que nous avons traité est un déchet provenant de l'entreprise FADERCO qui est spécialisée dans la fabrication et la production de ouate de cellulose (pâte à papier) : une matière première de la fabrication du papier.

Les essais de bio sorption ont été réalisés au niveau de laboratoire Eau Environnement et Développement Durable au niveau de Département de Génie des procédés de l'université de Blida 1.

### II.2 Matériel et méthodes utilisées

#### ✓ Matériel, appareillages :

Le Tableau II-1 suivant présente le matériel et l'appareillage utilisé lors de la réalisation de la présente étude.

**Tableau II-1:** Présentation du matériel et appareillages.

| Matériels  | Appareillages   |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"><li>• Béchers.</li><li>• Erlenmeyer.</li><li>• Fioles (1000 ml, 250 ml, 100mL, 50 ml).</li><li>• Pipettes (2ml, 5ml, 10ml, 25ml).</li><li>• Entonnoirs.</li><li>• Tubes à essai.</li><li>• Barreau magnétique.</li><li>• Verre de montre. Entonnoir</li><li>• Papier filtre, Ballon</li><li>• Membrane 45µm</li><li>• Extracteur de Soxhlet</li><li>• Eprouvette</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>• Agitateur VELP SCIENTIFICA</li><li>• Agitateur mécanique HEIDOLPH</li><li>• Balance électronique : IIAXIS, précision 0,1 g.</li><li>• Etuve MEMMERT</li><li>• pH mètre type HANNA instruments.</li><li>• Spectrophotomètre UV-visible : UV-1700 PHARMASPEC</li><li>• FTIR_8900</li><li>• Ultrasons BRANSON</li><li>• Centrifugeuse PRO ANALYTICAL</li><li>• Chauffe Ballon</li><li>• Pompe péristaltique VEB MLW LABORTECHNIK 220 V</li></ul> |

✓ Réactifs et produits chimiques

- Les produits chimiques utilisés pour les différents procédés d'extraction, de purification et de modification de la cellulose ainsi que les réactifs nécessaires pour son encapsulation sont regroupés dans le Tableau II-2 en précisant leurs propriétés physicochimiques.

**Tableau II-2 : Différents produits utilisés avec leurs propriétés.**

| Produit                     | Formule chimique                               | Masse molaire (g/mol) | Pureté (%) | Densité à 25°C (g/ cm <sup>3</sup> ) | Producteur              |
|-----------------------------|--|-----------------------|------------|--------------------------------------|-------------------------|
|                             |  |                       |            | Viscosité mPa S                      |                         |
| Acide Chlorhydrique         | HCl  | 36,458                | 36         | 1,19                                 | VWR                     |
| Acide Sulfurique            | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                 | 98,079                | 95         | 1,83                                 | PANREAC                 |
| Hypochlorite de sodium      | NaClO  | 74,44                 | 13         | 1,11                                 | Eau de javel bref à 13° |
| Acide acétique glacial      | CH <sub>3</sub> COOH                           | 60,052                | 99,5       | 1,05                                 | HONEYWELL               |
| Peroxyde d'hydrogène        | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                  | 3,01                  | 30         | 1,45                                 | BIOCHEM                 |
| Nitrate D'argent            | AgNO <sub>3</sub>                              | 169,87                | 99,9       |                                      | BIOCHEM                 |
| Alginate de sodium de forte | C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NaO <sub>6</sub> | 198,105               | 90,8_106,0 | 350 - 550 mPa.S)                     | PANREAC                 |
| Toluène                     | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>  | 92,14                 | 99,5       | 3,14                                 | ANALAR NORMAPUR         |
| Chlorure de sodium          | NaCl   | 58,44                 | 99,99      | 2,16                                 | BIOCHEM                 |
| Acide Nitrique              | HNO <sub>3</sub>                               | 63,01                 | 64,66      | 140                                  | PURUM P,A               |
| Ethanol                     | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH             | 46                    | 98-100     | –                                    | SPECILAB                |
| Hydroxyde de sodium         | NaOH   | 39,997                | 98,8       | –                                    | PANREAC                 |
| Chlorure de calcium         | CaCl <sub>2</sub>                              | –                     | –          | –                                    | MERCK                   |

✓ Colorants utilisés :

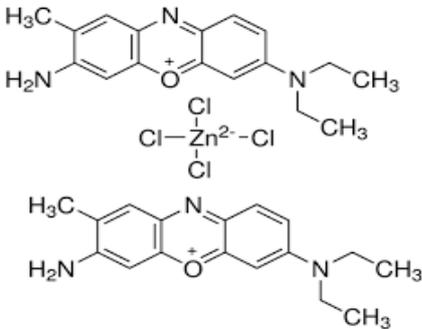
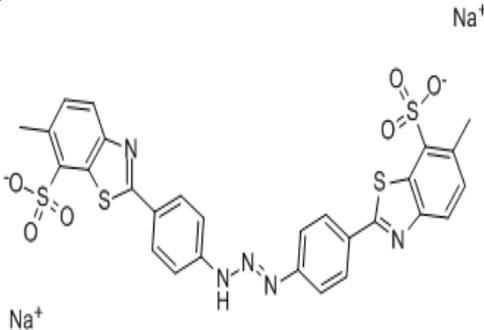
Dans ce travail, nous sommes intéressées à l'étude de la sorption de deux colorants (Jaune Titan (JT) et Bleu de Crésyle Brillant (BCB) en système simple puis en système multi composé (binaire) sur un biosorbant synthétisé à partir d'un déchet cellulosique.

Ces colorants sont largement utilisés dans l'industrie des cosmétiques, textile, pharmaceutique, alimentation, papeterie...etc.

Ces colorants sont choisis comme modèles représentatifs des polluants organiques de taille moyenne.

La structure chimique de ces deux colorants ainsi que leurs caractéristiques sont regroupées dans le Tableau II-3.

**Tableau II-3** : Caractéristiques physico-chimiques des colorants

| Caractéristiques             | Colorants   |  |
|------------------------------|---|--|
| Nom commercial               | Bleu de crésyl brillant ALD   | Jaune thiazole ; Jaune titan   |
| Abréviation                  | BCB   | JT   |
| Aspect                       | Poudre  | Poudre   |
| Couleur                      | Noire   | Jaune à brun foncé   |
| Nom selon l'IUPAC            | 3-Amino-7-(diethylamino)-2-methylphenoxazin-5-ium (T-4)-tetrachlorozincate (2:1), Brillant Blue C | Triazene-1-diyl-di-1,3-phenylene-1,4)-(bis(methyl-6 Benz thiazole sulfonique-7)-2,2' |
| Formule moléculaire brute    | $C_{17}H_{20}ClN_3O \cdot 0.5ZnCl_2$  | $C_{28}H_{19}Na_2N_5O_6S_4$  |
| Structure chimique           |                 |   |
| Masse molaire (g/mole)       | 385.96  | 695,73   |
| $\lambda_{max}$ (nm)         | 620-640   | 398 - 402 nm   |
| Famille                      | colorant azoïque  | colorant azoïque   |
| pH                           | 3.7 (H <sub>2</sub> O, 20 °C)   | 5.1 (10 /g.L <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> O, 20 °C)                                |
| pKa                          | 6.0, 11.0   | pKa est de 12,92 d'après Safavi et Abdollahi [64]                                    |
| Solubilité dans l'eau à 25°C | 30 g/L  | 29 g/L à 24°C  |
| Point de fusion (°C)         | 235   | >300 °C  |
| Famille                      | Colorant azoïques cationique  | Colorant azoïques anionique  |

## II.3 Préparation de biosorbant

En premier lieu, le biosorbant principal que nous avons préparé à partir de déchet cellulosique a été obtenu après une succession d'étape d'extraction, de purification ainsi qu'un traitement chimique par hydrolyse acide.

A l'état de poudre, le biosorbant utilisé est nommé : « cellulose acidifiée (CA) ». En second lieu, nous avons encapsulé la cellulose acidifiée en présence d'alginate de sodium et la poudre des coquilles d'œufs (riches en carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ )) suivi par une attaque acide et un séchage.

Le biosorbant après encapsulation est nommé : « composite poreux CA/alginate (CPCA/A) »

Dans ce qui suit la notation de différents échantillons est donnée par :

1. E1 : Déchet cellulosique à l'état brut
2. E2 : Cellulose purifiée (après étape de mercerisation et blanchiment)
3. E3 : Cellulose acidifiée (après hydrolyse à l'acide sulfurique)
4. E4 : Composites poreux CA/alginate (CPCA/A)

### II.3.1 Procédures d'extraction de la cellulose à partir de déchet cellulosique

#### II.3.1.1 Prétraitement :

Des quantités de déchet cellulosique sont lavées à l'eau du robinet puis plusieurs fois à l'eau distillée, puis laissées séchées à l'air libre pendant 24 h, et enfin broyées.



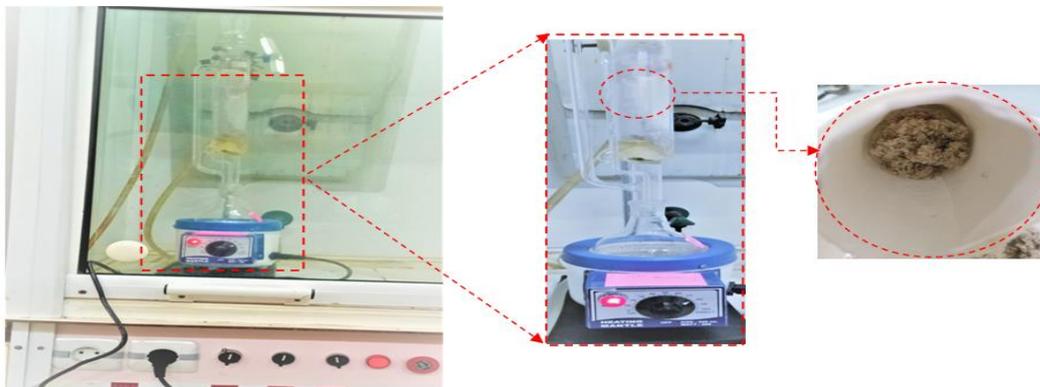
**Figure II-1** : Prétraitement de biosorbant.

### II.3.1.2 Purification :

Le résidu cellulosique a été réextrait en utilisant un extracteur de soxhlet avec un mélange Ethanol/Toluène (1 :2, v/v) dans le rapport (100 : 200) (mL /mL) pendant 6 heures à une température de 80°C (Figure II-2).

Après refroidissement, le résidu résultant a été filtré et rincé deux fois avec un mélange d'eau distillé et éthanol puis séché dans l'étuve à 50 °C pendant 24h.

Cette étape de purification permet d'éliminer les impuretés qui se trouvent dans le déchet cellulosique.



**Figure II-2** : Extracteur de soxhlet

### II.3.1.3 Mercerisation :

Après le séchage, le résidu séché est macéré dans une solution aqueuse d'NaOH 1% (100 mL) à une température de 80 °C sous l'agitation mécanique pendant 2h.

Après refroidissement et filtration, l'opération de mercerisation est répétée sous les mêmes conditions opératoires en utilisant une solution aqueuse d'NaOH à 18%. Après refroidissement, la suspension obtenue est filtrée, suivie par un lavage plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention du pH neutre, puis séchée dans l'étuve à 50 °C pendant 24h (Figure II-3).

Cette étape a permis la modification de la structure cristalline de cellulose de type I à II et elle a permis également d'éliminer l'hémicellulose.



**Figure II-3** : Photographies montrant la modification de la cellulose ; (a) Etat humide ; (b) Après séchage.

#### II.3.1.4 Blanchiment

Une masse de 10g de résidu est blanchi à l'aide d'une solution d'hypochlorite de sodium (NaClO) à 5%.

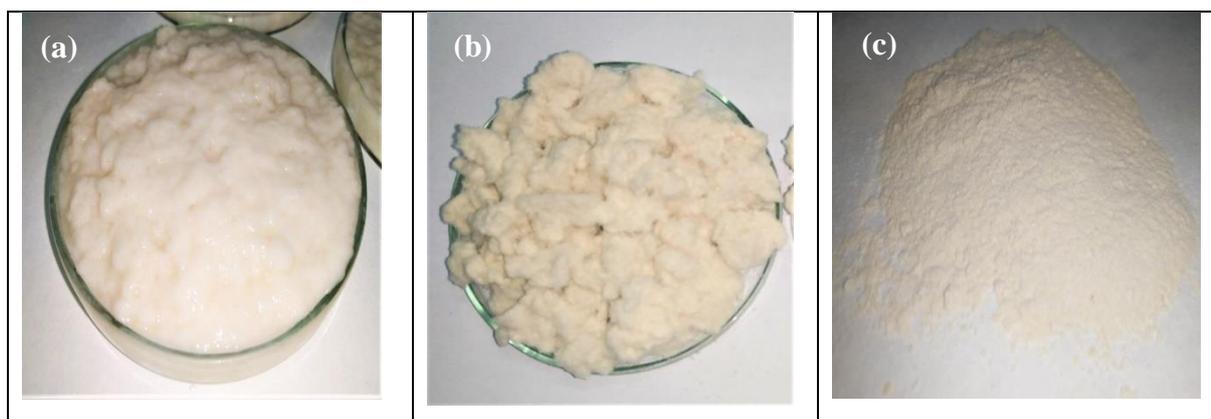
A ce mélange, le pH est ajusté à 3,5 avec de l'acide acétique glacial 1 M puis soumis à une agitation mécanique pendant 1 h à une température de 70 °C.

Après refroidissement, le résidu est rincé avec l'eau distillée et filtré en testant le filtrat avec AgNO<sub>3</sub> jusqu'à la disparition des ions de chlorure.

Le résidu récupéré est blanchi à nouveau avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 5 % en agitant le mélange pendant 15 minutes à 60°C.

À la fin, le produit de cellulose obtenu est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à que le pH soit neutre, puis séché à l'étuve à 50°C pendant 24 heures.

Le produit final est broyé jusqu' à l'obtention d'une poudre fine comme la montre la figur II-4



**Figure II-4** : Photographies montrant la cellulose purifiée ; (a) à l'état humide ; (b) à l'état sec ; (c) à l'état poudre.

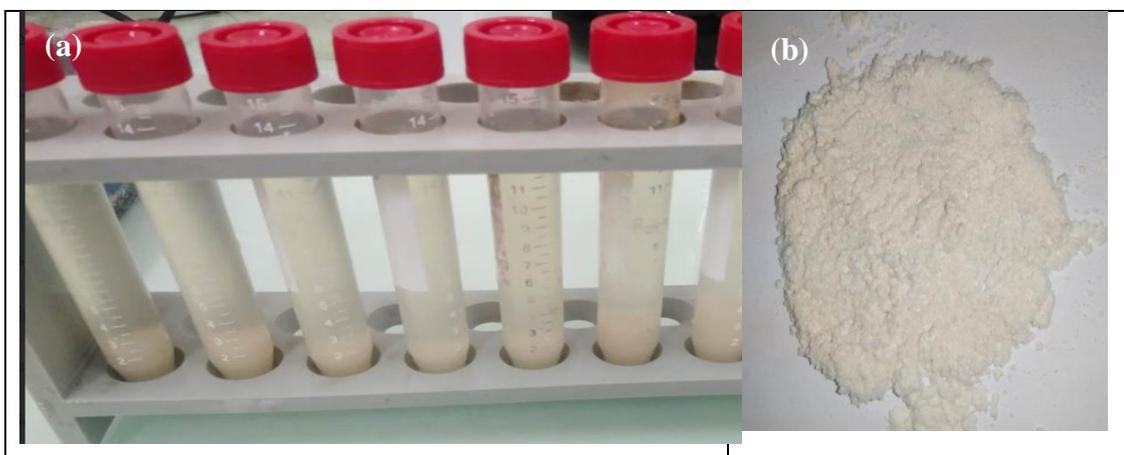
### II.3.2 Préparation de la cellulose acidifiée par hydrolyse à l'acide sulfurique « H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> »

Dans le but de préparer la cellulose acidifiée (CA), nous avons choisi le procédé d'hydrolyse à l'acide sulfurique.

Ce procédé permet d'isoler et d'obtenir de la cellulose nanométrique ((whiskers ou nanocristaux de cellulose : NCC).

Le protocole expérimental qui est inspiré des travaux antérieurs dans cet axe de recherche [65 ;66] ; il est modifié et il est décrit comme ceci :

- 0 Une quantité appropriée de 10 g de cellulose purifiée est dispersée dans 250 mL d'eau distillée contenant H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 24%.
- 1 Le mélange est agité à 50°C pendant 1 heure.
- 2 En arrêtant l'agitation et le chauffage, puis en ajoutant 100 mL d'eau glacée pour arrêter la réaction chimique.
- 3 Des opérations de lavage avec l'eau distillée et de centrifugation à 5000 tours pendant 20 minutes de résidu insoluble sont effectuée quelque fois jusqu'à l'élimination de l'excès de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Figure II-5).
  - I- Le produit est redispersé dans l'eau distillée puis soumis à une sonication par ultrasons à la température d'ébullition.
  - II- A la fin, la cellulose acidifiée est séchée à l'étuve à 50 °C pendant 24 heures.

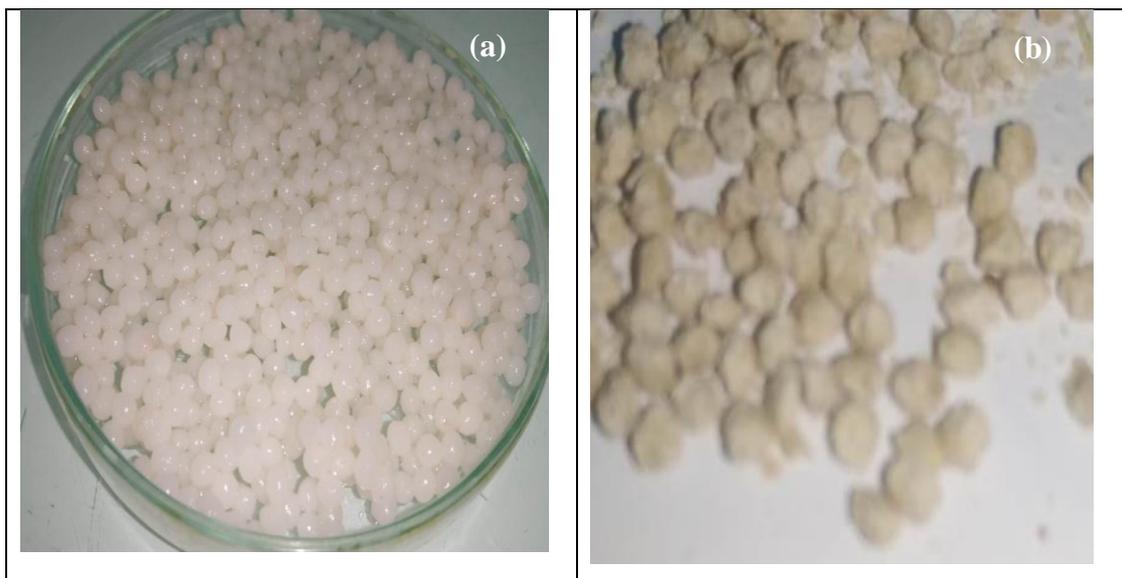


**Figure II-5** : Photographies montrant (a) produits centrifugés pendant 20 min à 5000 rpm ; (b) biosorbant CA.

### II.3.3 Préparation des composites poreux CA/alginate (CPCA/A)

Le protocole expérimental de préparation de biosorbant encapsulé sous forme des composites poreux CA/alginate (CPCA/A) est celui décrit par Chabane et al. [67]. Il consiste à effectuer les opérations suivantes :

- Préparation et homogénéisation d'une suspension homogène, sous agitation, d'alginate de sodium (20%), de CA en poudre (70%) et des coquilles des œufs en poudre (10%). Cette dernière est très riche en  $\text{CaCO}_3$ .
- Le mélange précédent est introduit à l'aide d'une pompe péristaltique dans un bain contenant du chlorure de calcium (1%, 200 mL).
- Après 24h de contact, la solution de chlorure de calcium (1%, 200 mL) a été remplacée par l'acide HCl à 1M pendant 2h. Cette étape permet de créer la porosité dans les matériaux composites formés.
- Les composites sous formes sphériques sont lavés plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de HCl puis séchés à l'air libre.
- 



**Figure II-6** : Photographies montrant les composites poreux ; (a) à l'état humide ; (b) à l'état sec.

## II.4 Méthodes et techniques de caractérisation

### II.4.1 Calcul de rendement d'extraction de cellulose :

Afin de déterminer la quantité extraite de la cellulose purifiée à partir du déchet cellulosique, nous avons calculé le rendement de l'opération de l'extraction par l'équation suivante :

$$R(\%) = \frac{m_p}{m_b} \times 100 \quad (1)$$

Avec

$m_p$  : la masse de cellulose extraite (g)

$m_b$  : la masse de cellulose brute (g)

### II.4.2 Mesure de la masse volumique

En se basant sur la méthode gravimétrique, la détermination de la masse volumique ( $\rho$ ) des différents échantillons à base de cellulose a été réalisée comme suit :

- Peser 1g d'échantillon (E1, E2, et E3).
- Peser une fiole de 20ml vide, puis noter sa masse :  $m_1$ .
- Remplir la fiole avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- Peser la fiole, puis noter sa masse :  $m_2$ .
- Mettre les 1g d'échantillon dans la fiole.
- Peser la fiole, puis noter sa masse :  $m_3$ .
- Ajuster la fiole jusqu'au trait de jauge par l'eau distillée.
- Peser la fiole, puis noter sa masse :  $m_4$ .

La masse volumique de chaque échantillon est calculée par la formule suivante :

$$\rho_{\text{éch}} = \frac{M_3 - M_2}{M_3 - M_4} \times \rho_{\text{liquide}} \quad (2)$$

$$\rho_{\text{liquide}} = \frac{M_2 - M_1}{V} \quad (3)$$

#### II.4.3 Taux d'humidité :

Le taux d'humidité qui est un rapport exprimé en pourcentage est déterminé par le séchage de biosorbant dans une étuve [68]

Une masse de chaque échantillon (E1, E2, et E3) de  $m_0 = 1\text{g}$  est séché dans l'étuve à une température de  $105\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 24 h jusqu'à l'obtention d'une masse constante  $m_1$ .

À sa sortie de l'étuve, il est refroidi à température ambiante puis repesé.

La relation suivante permet d'obtenir le taux d'humidité :

$$H \% = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (4)$$

Où

$m_0$  : représente la masse du biosorbant avant séchage (g)

$m_1$  : la masse du biosorbant après séchage (g)

#### II.4.4 Taux de gonflement

L'état de gonflement est caractérisé généralement par le taux de gonflement, ce paramètre est défini comme étant le rapport entre la masse finale et la masse initiale ou encore le volume final et initial.

Le bécher contenant 20 mL de l'eau distillée et les échantillons à base de cellulose (E1, E2, et E3) est pesé. Pour suivre la cinétique de gonflement, nous pesons l'échantillon chaque 2 heures.

Les différents résultats obtenus sont représentés par la courbe du taux de gonflement (%) en fonction de temps.

$$\text{Taux de gonflement} = \frac{M_f}{M_i} * 100 \quad (5)$$

La masse finale est donnée par :

$$M_f = M_g - M_i \quad (6)$$

#### II.4.5 Détermination de point de charge zéro :

Le pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle.

Ce paramètre est très important dans les phénomènes de sorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes [69]

Il permet de déterminer le caractère acide ou basique d'un matériau adsorbant et de connaître selon le pH de la solution, la charge de surface nette du matériau.

Le caractère acide ou basique d'une surface est exprimé par son point isoélectrique. Si le pH de la solution est basique, la surface est acide et vice versa.

- Si le  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  alors la charge nette est positive.
- Si le  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$  alors la charge nette est négative [70].

Le point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) de chaque matériau (différents échantillons de cellulose) a été déterminé par la méthode électrochimique citée par S. Altenor et al. [71].

Pour cela, nous avons placé 25 mL de solution de  $\text{KNO}_3$  (0.1M) dans des béchers fermés et nous avons ajusté le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou  $\text{HNO}_3$  0.1M. Des quantités de 0.05 g de l'échantillon sont ajoutés dans chaque bécher.

Les mélanges ajustés ont été placés sur le secoueur de type UV-1800 PHARMA SPEC, SHIMADZU fonctionnant à une vitesse d'agitation de 225 cpm à température ambiante ( $18 \pm 2^\circ\text{C}$ ) pendant 24 h.

Les échantillons ont été filtrés sur des membranes de porosité à  $0,45\mu\text{m}$  et enfin les pH finaux des filtrats ont été obtenus à l'aide d'un pH mètre (HANNA).

On porte sur un graphe  $\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_i)$  où  $\Delta\text{pH} = (\text{pH}_f - \text{pH}_i)$ , l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ).

#### II.4.6 Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

La préparation des échantillons consiste à mélanger des masses de différents échantillons à base de cellulose avant et rétention de colorants avec des poudres de KBr pur séchées.

Les mélanges résultants (rapport KBr/ échantillon à analyser à l'état sec de 1/2 % en poids) sont broyés, transférés dans des moules à pastilles puis soumis à une pression d'environ 10 tonnes pendant quelques dizaines de secondes à température ambiante.

Sous l'effet de la pression, on obtient des pastilles homogènes, solides, transparentes et donc facilement analysables par l'analyse IRTF.

#### **II.5 Application a la sorption**

Dans cette partie de notre travail, nous avons réalisé d'abord une étude de la sorption de chaque colorant commercial hydrosoluble ciblé (BCB et JT) en systèmes monocomposés simples, puis en mélanges binaires du couple (BCB/JT) sur des biosorbants à base de cellulose en réalisant des tests de sorption en réacteur discontinu.

##### II.5.1 Préparation des solutions des colorants

La solution mère de chaque colorant est préparée à raison de  $1\text{g.L}^{-1}$  à 99% de pureté dans un litre d'eau distillée.

Cette solution a été soumise à plusieurs dilutions successives pour la préparation des solutions synthétiques de chaque colorant à différentes concentrations utilisées dans notre étude.

##### II.5.2 Choix de $\lambda(\text{max})$ pour Jaune Titane et Bleu de Crésyl Brillant :

Pour la détermination du  $\lambda(\text{max})$  de chaque colorant, une solution diluée est passée dans un domaine spectral de 200 nm à 800 nm (**APPENDICE A**).

Les longueurs d'ondes maximales obtenues dans cette étude sont 406 nm et 630 nm pour JT et de BCB, respectivement.

### II.5.3 Courbes d'étalonnage :

Nous avons commencé par l'établissement de la droite d'étalonnage de chaque colorant étudié, afin de déterminer la gamme des concentrations pour lesquelles la loi de Beer-Lambert est valide.

La méthode consiste à préparer une solution fille S1 d'une concentration 250 mg L<sup>-1</sup> et à préparer une série de solutions filles des différentes concentrations [2 à 20 mg.L<sup>-1</sup>] ont été préparées en diluant la solution S1 pour le Jaune titane et [2 à 80 mg.L<sup>-1</sup>] pour le BCB.

Ces solutions ont été analysées par spectroscopie UV-Vis à ces  $\lambda_{\max}$  correspondantes.

Dans ce travail, les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type UV-1700 PHARMASPEC en utilisant des cuves en quartz (l=1cm).

Enfin, les droites des courbes d'étalonnage obtenues en systèmes monocomposés simples et en mélanges binaires avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,98 sont présentées dans la partie **APPENDICE B**.

Les différentes valeurs des constantes d'absorptivité sont regroupées dans le Tableau II-4 suivant :

**Tableau II-4 :** Constantes d'absorptivité ( $\epsilon$ ) des deux colorants utilisés.

| Colorant | E                                 |                                   |
|----------|-----------------------------------|-----------------------------------|
|          | $\lambda_{\max} = 406 \text{ nm}$ | $\lambda_{\max} = 630 \text{ nm}$ |
| BCB      | 0,008                             | 0,0233                            |
| JT       | 0,0444                            | 0,0009                            |

## II.6 Protocoles expérimentaux des tests de sorption

### II.6.1 Cinétiques de la sorption dans les systèmes monocomposés simples et en mélanges binaires

La sorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant retenue à différents intervalles de temps. Le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants du point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux polluées [72].

Pour chaque colorant en systèmes simples, nous avons préparé 11 de solution fille  $S_2$  à  $C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$  à partir de la solution mère  $S_0$  à  $1 \text{ g.L}^{-1}$ .

Dans plusieurs flacons sombres de capacité de 250 mL, des masses de biosorbant de 0,05 g sont ajoutés à 50 mL de solution de colorant  $S_2$  à une concentration de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Les flacons fermés sont placés sur l'agitateur IKA-SCHÜTTLER MTS 2 à température ambiante.

L'agitation à 225 cpm permet un bon contact entre le biosorbant et la solution de soluté. Les échantillons prélevés à des intervalles de temps déterminés jusqu'à 1440 minutes ont été soumis à des filtrations avec des membranes de  $0,45 \mu\text{m}$  de diamètre. Tous les filtrats ont été récupérés puis analysés au spectrophotomètre UV-Visible (UV-1800 PHARMA SPEC, SHIMADZU) à la longueur d'onde appropriée afin de déterminer les absorbances qui nous permettront de calculer les concentrations résiduelles de chaque colorant.

La quantité de colorant retenue est calculée comme suit :

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times v/m \quad (7)$$

$Q_e$  : quantité retenue de soluté à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$C_0$  : concentration initiale de la phase liquide ( $\text{m.L}^{-1}$ )

$C_e$  : concentration de la phase liquide à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$m$  : la masse de biosorbant (g)

$v$  : volume de la solution (mL).

Les résultats sont représentés par la courbe  $Q_e = f(t)$

Le rendement est calculé comme suit :

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (8)$$

R : Le rendement d'élimination du colorant.

$C_0$  : La concentration initiale du colorant en (mg/L).

$C_e$  : La concentration à l'équilibre du colorant en (mg/L).

Pour établir la cinétique sorption en mélanges binaires, nous avons utilisé le même protocole expérimental que celui utilisé dans les systèmes monocomposés simples.

Ainsi donc pour les différents mélanges binaires, nous avons choisi d'étudier le couple de micropolluants organiques suivants : (BCB/JT).

Avec les différents rapports massiques ( $r=1/1 ; 1/2 ; 1/3$ ), en fixant la concentration de l'un des éléments du couple, et en étudiant l'effet de l'ajout de l'autre.

Pour les différents rapports, en fixant la concentration de BCB à 20 mg. L<sup>-1</sup> et en étudiant l'effet de l'ajout de JT à des concentrations variables (20, 40 et 60 mg. L<sup>-1</sup>).

Pour déterminer les concentrations de chaque soluté dans le mélange, nous avons appliqué des équations de correction.

$$C_a = \frac{\epsilon_{b2} \cdot d \lambda_1 - \epsilon_{b1} \cdot d \lambda_2}{\epsilon_{a1} \cdot \epsilon_{b2} - \epsilon_{a2} \cdot \epsilon_{b1}} \quad (9)$$

$$C_b = \frac{\epsilon_{a1} \cdot d \lambda_2 - \epsilon_{a2} \cdot d \lambda_1}{\epsilon_{a1} \cdot \epsilon_{b2} - \epsilon_{a2} \cdot \epsilon_{b1}} \quad (10)$$

Avec

( $\epsilon_{a1} = 0,008$ ,  $\epsilon_{a2} = 0,0233$ ) et ( $\epsilon_{b1} = 0,0444$ ,  $\epsilon_{b2} = 0,0009$ ) représentent respectivement les constantes d'absorptivité de BCB ( $\lambda_{max} = 630\text{nm}$ ) et du JT ( $\lambda_{max} = 406\text{ nm}$ ).

## II.6.2 Influence de quelques paramètres sur la capacité de sorption du colorant sur la CA :

### II.6.2.1 Effet de la concentration du polluant :

Dans une série de flacons, des portions de 0,05 g de biosorbant sont mélangées avec des volumes de 25 mL de solution de colorant à différentes concentrations de 20 ; 40 ; 60 mg. L<sup>-1</sup>

Les échantillons ont été placés sur le secoueur de type IKA - SCHÜTTLER MTS 2 avec une vitesse de 225 cpm pour une étude cinétique jusqu'à 1440 min. Les absorbances ont été mesurées par spectrophotométrie UV/Visible.

### II.6.2.2 Effet du pH :

L'effet du pH a été étudié en utilisant un pH-mètre. Nous avons préparé des différents échantillons à différents pH (allant de 2 à 10) en utilisant 25 mL de la solution de colorant à concentration initiale de 20 mg. L<sup>-1</sup> et 0,05g de biosorbant (à une température ambiante 19 ± 2°C).

Le pH est ajusté à la valeur souhaitée par ajout de quelques gouttes de HCl ou de NaOH de concentration de 0,1M pour une zone de pH acide ou basique respectivement.

Les solutions ajustées ont été placées sur le secoueur pour une agitation continue durant un temps de contact de 24h.

Les résultats obtenus sont représentés par la courbe  $Q_e=f(\text{pH})$ .

### II.6.2.3 Effet de masse :

Les mêmes conditions de tests de sorption ont été respectées lors de l'étude de l'effet de masse. Des volumes identiques de 25 mL de la solution du colorant de concentration initiale à 20 mg.L<sup>-1</sup> ont été ajoutés aux échantillons contenant 0,025, 0,05, 0,1 et 0,125 g de biosorbant respectivement.

Le temps de contact est fixé à 120 et 360 min pour le colorant BCB et JT, respectivement.

Les différents résultats obtenus sont représentés par des histogrammes  $Q_e= f(m : \text{masse de biosorbant utilisée en g})$ .

#### II.6.2.4 Isothermes de sorption :

Pour étudier les isothermes de sorption de colorant en systèmes monosolutés simples, nous avons mis en contact une série volumes de 25 mL pour chaque solution polluante à différentes concentrations allant de 10 à 100 mg. L<sup>-1</sup> avec le biosorbant sous agitation continue pendant un temps de contact de 120 min pour le BCB et 360 min pour le JT.

Les solutions ainsi obtenues après filtration sont analysées par spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde appropriée (630 nm pour le BCB et 406 nm pour le JT).

Pour établir les isothermes de sorption dans les mélanges binaires, nous avons utilisé le même protocole expérimental cité au paravent pour l'étude des cinétiques en systèmes binaires en variant les rapports massiques et en fixant le temps de contact à 24h.

### **II.7 Modélisation des cinétiques de sorption**

La modélisation des données cinétiques expérimentales permet une meilleure description des mécanismes de fixation grâce au calcul de la vitesse de sorption.

Dans ce qui suit, nous présentons quelques modèles de cinétiques qui sont basés sur la composition des milieux :

#### II.7.1 Modèle du pseudo-premier ordre :

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit :

$$Q_t = Q_e \left(1 - e^{-K_1 t}\right) \quad (11)$$

Où :

$Q_e$  et  $Q_t$  représentent respectivement la quantité de soluté retenue (en mg/g) à l'équilibre et au temps  $t$ .  $K_1$  est la constante de vitesse de sorption (min<sup>-1</sup>) ; Après intégration de l'équation (I.1) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante, applicable aux données expérimentales [73], [74].

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_t - k_1 \cdot t \quad (12)$$

## II.7.2 Modèle du pseudo-second ordre :

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit :

$$Q_t = \frac{Q_e^2 K_2 t}{1 + (Q_e K_2 t)} \quad (13)$$

Où :

$Q_e$  et  $Q_t$  représentent respectivement la quantité de soluté retenue (en  $\text{mg.g}^{-1}$ ) à l'équilibre et au temps  $t$ .  $K_2$  est la constante de vitesse de sorption ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

Après intégration de l'équation (14) et application des conditions aux limites, on obtient la forme suivante : [75], [76].

$$\frac{1}{qt} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (14)$$

## II.8 **Modélisation des isothermes de sorption :**

### II.8.1 Isotherme de Langmuir :

L'isotherme de *Langmuir* est un modèle théorique d'adsorption en couche mono moléculaire basée sur les hypothèses suivantes :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites définis
- Une seule molécule est fixée par site
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents
- Absence d'interactions entre molécules des sites adjacents [77,78].

Le modèle de Langmuir est exprimé par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_m * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad (15)$$

Avec :

$Q_e$  : quantité de soluté retenue par unité de masse de biosorbant-à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$Q_m$  : quantité de soluté retenue maximale ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),

$C_e$  : concentration à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),

$K_L$ : constante de Langmuir relative à l'énergie de sorption.

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité ultime ( $Q_m$ ) et la constante de dissociation  $K_D = 1/ B K_L$  [79, 80]

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (16)$$

## II.8.2 Isotherme de Freundlich :

L'isotherme de Freundlich est une isotherme empirique, qui contrairement à celle de Langmuir tient compte de l'inégalité de l'énergie de sorption des différents sites.

Le modèle de Freundlich est exprimé par l'équation suivante :

$$Q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (17)$$

Avec :

$Q_e$  : quantité de soluté par unité de masse de biosorbant ( $\text{mg.g}^{-1}$  ou  $\text{mole.g}^{-1}$ ).

$C_e$  : concentration de soluté à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$  ou  $\text{mol.L}^{-1}$ ).

$K_F, n$  : constantes de Freundlich (dépendent respectivement de la nature de soluté et biosorbant).

La linéarisation de cette équation permet de déterminer les constances citées précédemment [79, 81].

L'équation est donnée par :

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} \times \ln C_e + \ln K_f \quad (18)$$

## ***RESULTATS ET DESCUSSIONS***

## CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre regroupe les interprétations des résultats obtenus relatifs aux points suivants :

- Caractérisation physicochimique du biosorbant préparé.
- Etude de la sorption du Jaune Titane et Bleu de Crésyl Brillant sur les différents échantillons à base de cellulose dans les systèmes suivants :
  - Mono composés simples (cinétiques et isothermes de sorption, influence pH, C<sub>0</sub>, masse, Modélisation)
  - Mélanges Binaires (cinétiques et isothermes de sorption,)

### III.1 RESULTATS DE CARACTERISATION

#### III.1.1 Rendement d'extraction de cellulose

Après l'extraction de la cellulose à partir d'une masse de 20 g du déchet cellulosique, nous avons obtenu 16 g de la cellulose purifiée.

Le pourcentage de la cellulose obtenu est de 80,01 % donc le procédé d'extraction utilisé nous a permis de récupérer une bonne quantité de cellulose purifiée.

#### III.1.2 Masse volumique, Taux d'humidité et Taux de gonflement

Le Tableau III-1 reporte les résultats relatifs aux caractéristiques physico-chimiques des différents échantillons en termes de masse volumique et taux d'humidité.

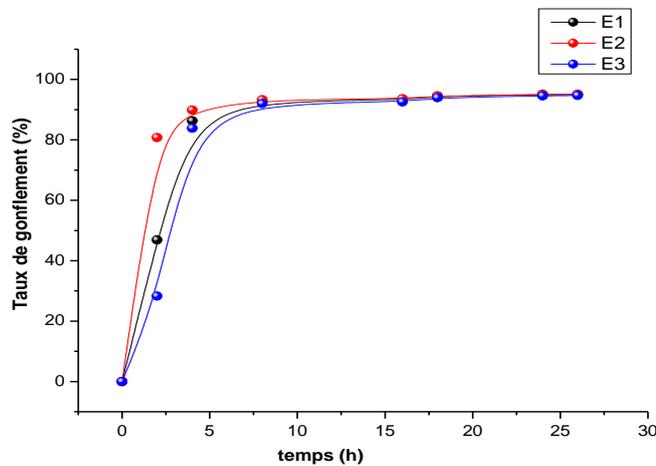
**Tableau III-1** : Résultats relatifs aux caractéristiques physico-chimiques des biosorbants préparées.

| Echantillon                 | E1    | E2    | E3    |
|-----------------------------|-------|-------|-------|
| $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) | 2,425 | 2,174 | 2,145 |
| H (%)                       | 8,93  | 7,38  | 8,48  |

Les résultats du tableau III-1 montrent que les masses volumiques des différents échantillons de cellulose sont supérieures à celle de l'eau distillée (1g. mL<sup>-1</sup>) ce qui leur permet de s'immerger complètement dans les solutions aqueuses.

Le taux d'humidité diminue dans l'échantillon de cellulose acidifiée ( $H_{E3} = 8,48\%$ ).

La variation de taux de gonflement (%) en fonction du temps pour les différents échantillons à base de cellulose (E1 : cellulose brute., E2 : cellulose purifiée, et E3 : cellulose acidifiée (après hydrolyse à l'acide sulfurique)) est exploitée sous forme de courbes dans la Figur III-1.



**Figure III-1** : Evolution de taux de gonflement en % en fonction de temps.

La Figure III-1 montre que l'immersion des différents échantillons de cellulose dans l'eau entraîne une augmentation du poids de ces échantillons au fur et à mesure que le temps d'immersion augmente. En effet, l'échantillon E3 absorbe moins d'eau que l'échantillon E1 correspondant au déchet cellulosique à l'état brut.

Les courbes obtenues indiquent que la pénétration rapide de l'eau se produit au stade initial où l'eau pénètre principalement entre les vides et les microfissures préexistantes dans la cellulose (la diffusion aisée des molécules d'eau dans les pores de biosorbant).

Ces courbes deviennent presque constantes après une durée d'immersion d'environ 5 heures et un taux de gonflement maximum de 90 % jusqu'à la fin de la durée (28 heures) à température ambiante.

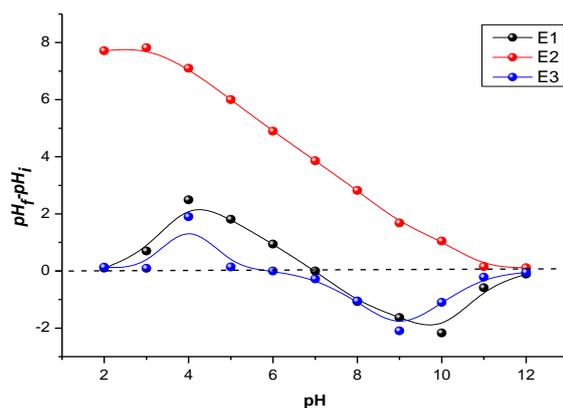
A la lumière de ces résultats et de ceux obtenus antérieurement par K. Nakamura, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, [82], nous pouvons avancer les conclusions suivantes :

- Lors de séchage, la diminution des masses des échantillons est probablement causée par la formation des liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau et les fibres cellulosiques. Les fibres de cellulose sont hydrophobiques avec plusieurs groupes hydroxyles (-OH) dans leurs structures.
- Les molécules d'eau absorbées forment un grand nombre des liaisons hydrogènes entre les macromolécules de la cellulose en présence d'un grand pourcentage des groupes -OH.
- Dans le cas de la cellulose humide, les liaisons hydrogènes sont cassées par les molécules d'eau et les nouvelles liaisons sont formées entre les molécules d'eau et les groupes hydroxyles.
- Une réduction de la résistance en raison de la rupture des liaisons Hydrogènes a été trouvée dans beaucoup de fibres cellulosiques [82]. Cependant, la résistance en traction de la cellulose natale, comme le coton, le lin et la jute augmente avec les quantités croissantes d'eau absorbée malgré la diminution de l'élasticité [82].

### III.1.3 Propriétés acido-basiques de surface (point de charge zéro) :

La détermination expérimentale du point de charge nulle  $pH_{pzc}$  ne peut être achevée qu'après le tracé des valeurs de  $pH_f - pH_i$  en fonction de  $pH_i$  , c'est le point d'intersection de la courbe avec la ligne du  $pH_i$  .

Les résultats de cette analyse sont présentés dans les courbes suivantes.



**Figure III-2** : Résultats de pH point de charge zéro (pH pzc) en fonction du pH.

D'une manière générale, la connaissance de la valeur du pH pzc nous permet d'éclaircir séparément les phénomènes de sorption des anions et des cations, qui à leur tour nous permettent de déterminer le signe et la valeur de la charge superficielle du biosorbant.

Les résultats obtenus montrent que la valeur de pH<sub>pzc</sub> est de 7 ; 11 et 6 pour les échantillons étudiés E1 ; E2 et E3, respectivement.

De plus, nous pouvons conclure que le biosorbant CA offre des charges positives pour des pH inférieurs au pH<sub>pzc</sub> de 6.

On signale aussi que les trois courbes tendent à se rencontrer vers une valeur commune à la fin qui est égale à 12.

#### III.1.4 Caractérisation par spectrométrie IRTF

Les résultats de l'analyse IRTF des différents échantillons à base de cellulose sont donnés en termes de spectre exprimant la transmittance en fonction du nombre d'onde pour une longueur d'onde comprise entre 500 à 4000 cm<sup>-1</sup>.

### III.1.4.1 Biosorbant cellulose acidifiée (CA) et composite poreux CA/alginate (CPCA/A) :

Les Figures III-3 et III-4 présentent les différents spectres obtenus lors de la modification de la cellulose et après encapsulation en présence de d'alginate de sodium et la poudre des coquilles d'œufs, respectivement.

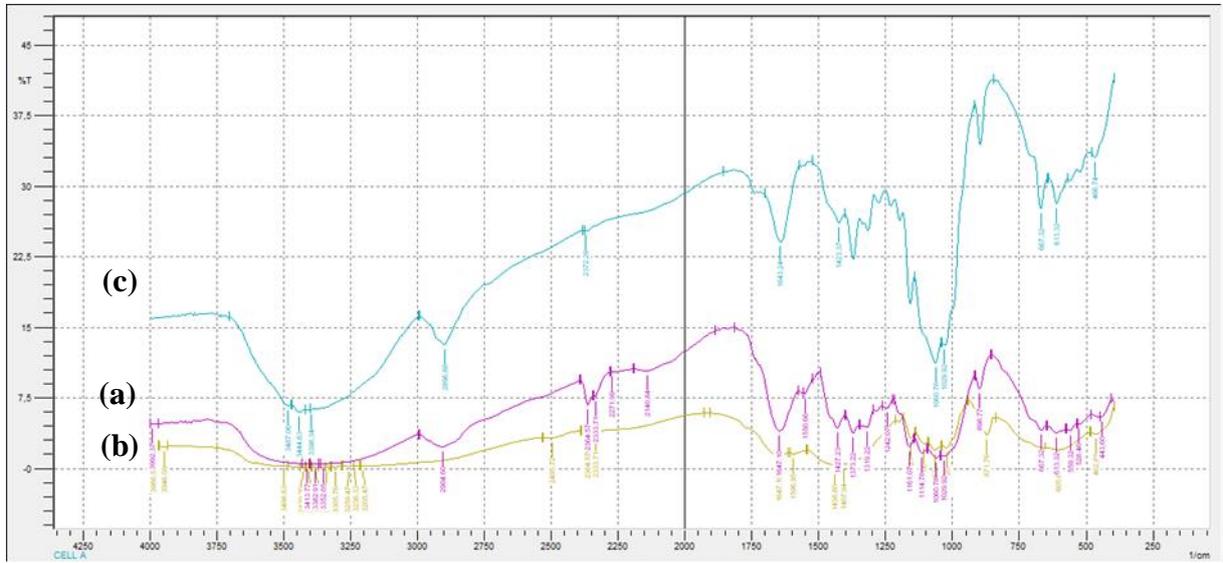


Figure III-3 : Spectres IRTF de (a) E1 ; (b) E2 ; (c) E3 (CA).

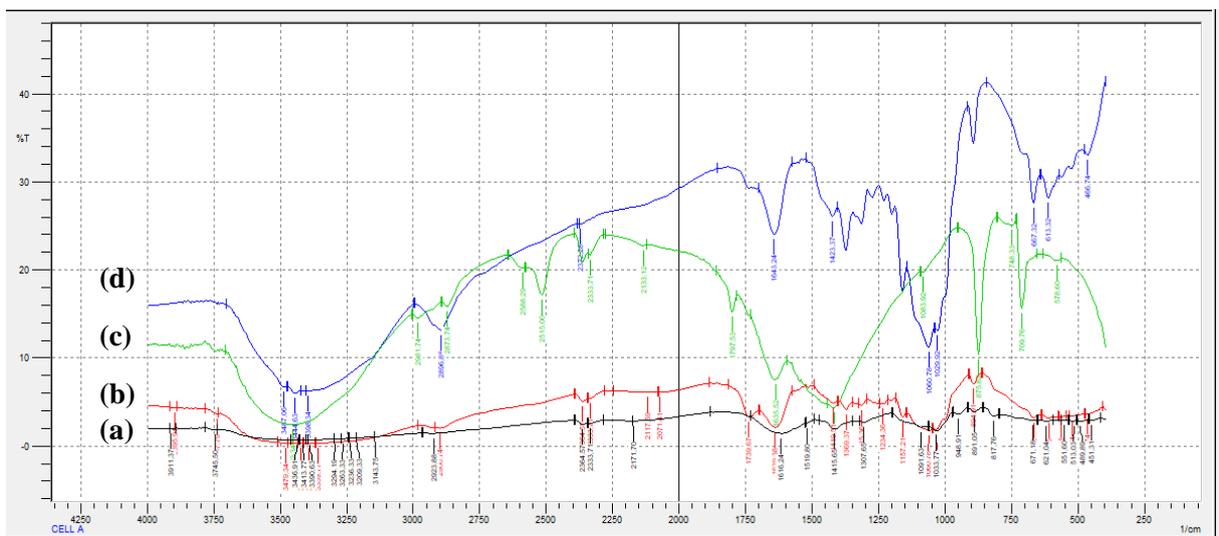


Figure III-4 : Spectres IRTF de (a) alginate ; (b) CPCA/A ; (c) coquilles d'œufs ; (d) CA.

D'après la Figure III-3, les spectres font apparaitre les bandes d'absorption que nous présentons dans le Tableau III-2 suivant.

**Tableau III-2 :** Bandes caractéristiques des différents échantillons étudiés pour la modification de cellulose.

| <b>Bande d'absorption<br/>(cm<sup>-1</sup>)</b>                              | <b>Attribution de la bande et du groupement<br/>fonctionnel correspondant</b> | <b>Référence</b> |
|--|---|------------------|
| Bande [3200-3500]<br>centrées à 3416,77 (E1),<br>3429,2 (E2) et 3444,63 (E3) | Vibrations de valence des groupements OH                                      | [83]             |
| Bandes [2800-3000]<br>Centrées à 2904,6 (E1) et<br>2896,88 (E3)              | Vibrations d'élongation des groupements CH <sub>2</sub> ,<br>CH <sub>3</sub>  | [84]             |
| Bandes [1050-1290]   | Vibrations de valence des groupements C=O.<br>D'alcools et d'éthers           | [85]             |
| Bandes 1647,1(E1 et E2) et<br>1643,24 (E3).                                  | Vibration de la liaison H <sub>2</sub> O (l'eau de<br>déshydratation).        | [86]             |
| Bande [670-960]<br>Centrée à 898,77 (E1) et<br>871,76 (E2) et 667,32 (E3)    | Vibration de déformation des groupements C-H                                  | [87,88]          |
| Bande 1373,22(E1)  | C-H asymétrique   | [87,88]          |
| Bande 1161,07 (E1) et<br>1157,21 (E2)  | C-O antisymétrique,   | [87,88]          |
| Bandes 1029,92(E1) et<br>1022,2 (E2) et 1029,92 (E3)                         | C-O-C vibrations squelettiques du cycle pyranose                              | [87,88]          |

La comparaison des résultats montre une similarité des spectres de trois échantillons (E1, E2 et E3). Ceci montre que la structure de cellulose reste réservée après modification par hydrolyse d'acide sulfurique.

Les principales bandes caractéristiques observées après encapsulation de CA dans l'alginate en présence de la poudre des coquilles d'œufs sont regroupées dans le Tableau III-3

**Tableau III-3 :** Bandes caractéristiques des différents échantillons étudiés pour la modification de cellulose.

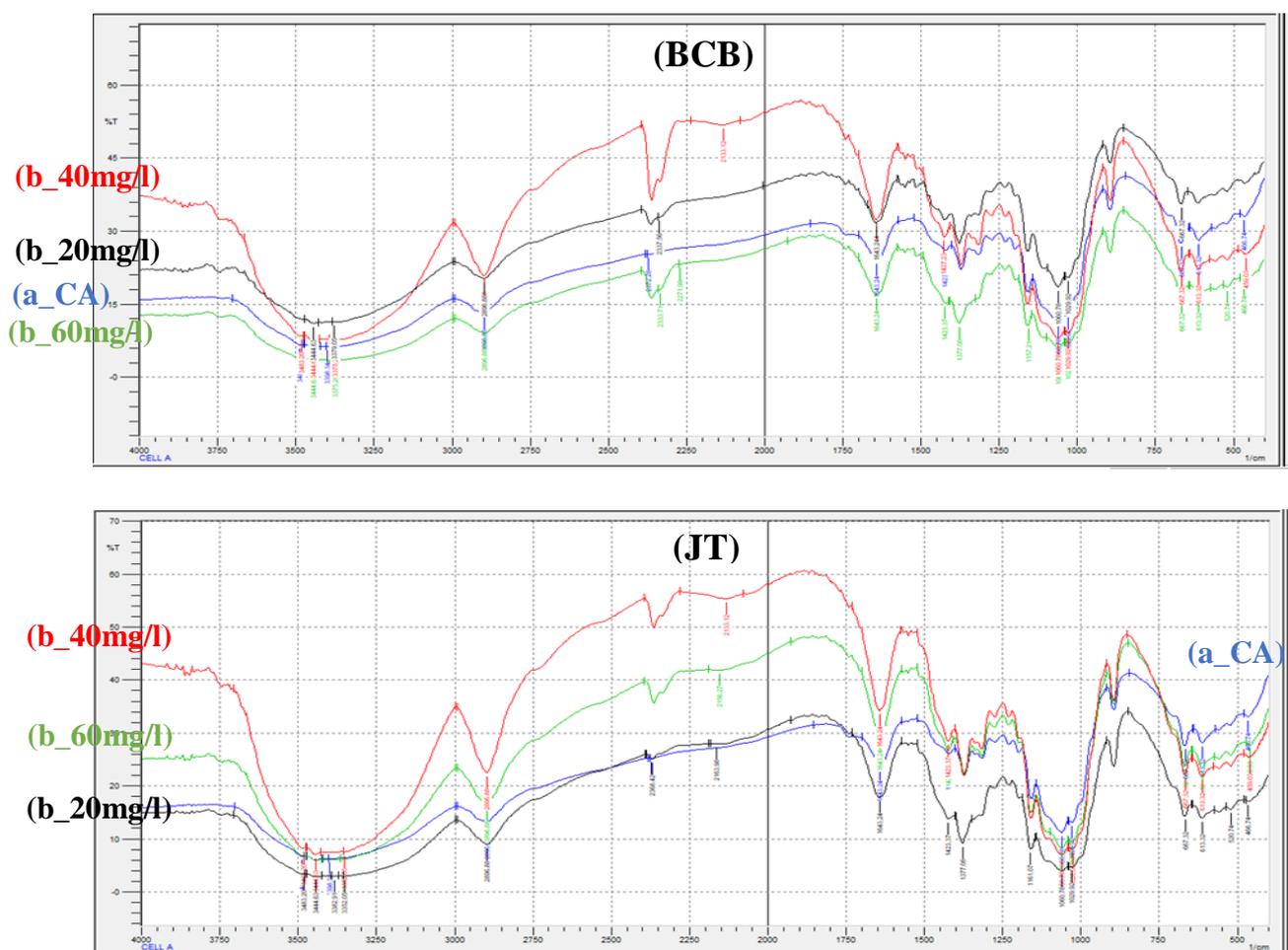
| <b>Bande d'absorption<br/>(cm<sup>-1</sup>)</b>   | <b>Attribution de la bande et du groupement<br/>fonctionnel correspondant</b>             | <b>Référence</b> |
|---|---|------------------|
| Bande [3200-3500] centrée à 3444,63 (CA) et 3436,91 (alginate) et 3479,36 (CPCA/A) et 3452,34 (coquilles d'œufs). | Vibrations de valence des groupements OH  | [89]             |
| Bandes [2800-3000]<br>Centrées à 2923,88 (alginate) 2900,74 (CPCA/A) et 2981,74 (coquilles d'œufs) 2896,88 (CA).  | Vibrations d'élongation des groupements CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>                 | [84,90]          |
| Bande [1290-1050] Centrée à 1091,63 (alginate) ; 1234,61 (CPCA/A)<br>1083,92 (coquilles d'œufs)<br>1060,78(CA)    | Vibration de valence des groupements CO   | [91]             |
| Bande [1615-1630]<br>Centrée à 1616,24 (alginate)   | Vibration de la liaison H <sub>2</sub> O (l'eau de déshydratation)                        | [92]             |
| La bande 2364,57 (alginate, CPCA/A)   | Vibration s'étendant de C-H   | [91,90]          |
| Les bandes centrées à 1415,65 (alginate), 1419,51 (CPCA/A) 1415,65 (coquilles d'œufs), 1423,37 (CA).              | Vibration de déformation C-OH et à une vibration d'élongation symétrique du groupe (COO-) | [91,93]          |

Les spectres étudiés (Figure III-4 ) confirment l'apparition de CA dans le biosorbant composite poreux CA/alginate (CPCA/A).

#### III.1.4.2 Biosorbant avant et après test de sorption :

Après la réalisation des tests de sorption de chaque micropolluant organique (BCB et JT), les poudres ont été récupérées, séchées puis analysées par IRTF.

Les spectres résultats sont présentés par la Figure III-5.



**Figure III-5** : Spectres IRTF de biosorbant CA avant et après sorption de BCB et JT ;

(a) Avant sorption ; (b) après sorption à différentes concentrations.

(b)

L'étude comparative de tous ces spectres IRTF avant et après sorption de chaque colorant (BCB ou JT), à différentes concentrations initiales, montre qu'elles sont identiques, démontrant par-là, la bonne stabilité de nos biosorbants synthétisés.

Ces résultats s'accordent parfaitement avec les résultats obtenus antérieurement par Faix, O., et Beinhof, O., 1988 [94].

## **III.2 Application des biosorbants dans la sorption des colorants**

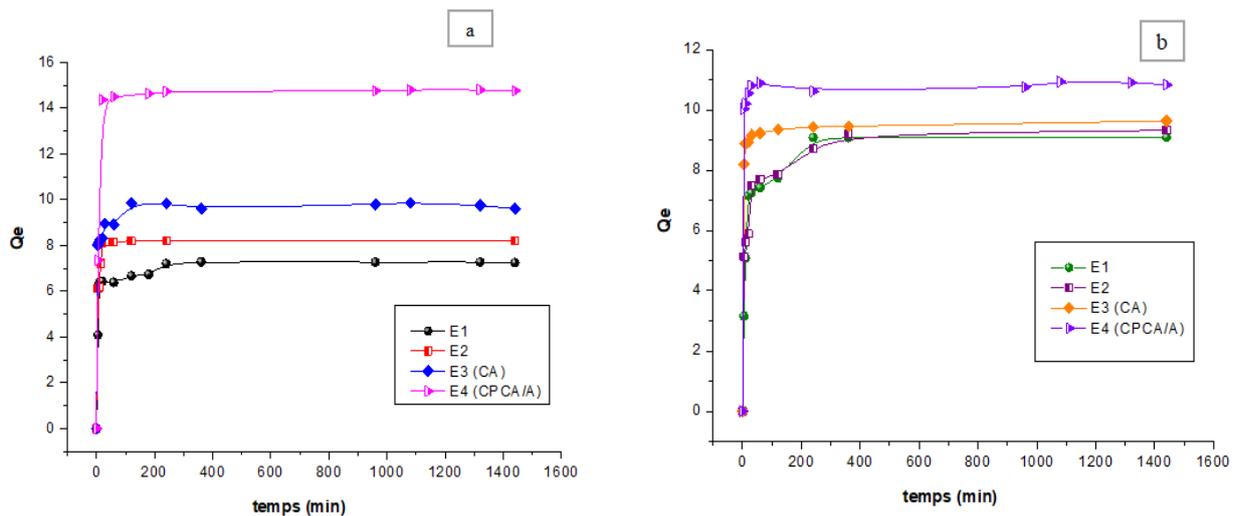
### III.2.1 Systèmes monocomposés simples

Dans cette partie, nous avons étudié les effets des principaux paramètres en termes de temps de contact, masse de biosorbant, pH et concentration initiale de micropolluant organique qui pourraient exercer une influence sur la capacité de sorption de BCB ou JT par biosorbants à base de déchets cellulosiques.

#### III.2.1.1 Etude des cinétiques de sorption

Dans cette étude cinétique, nous avons suivi l'évolution des quantités de sorption ( $Q_e$ ) en fonction du temps des deux substrats (BCB et JT) à une concentration de  $20 \text{ mg. L}^{-1}$  et au pH du milieu.

Les résultats correspondants sont représentés dans la Figure III-6 suivante



**Figure III-6 :** Cinétiques de sorption en systèmes mono-composés simples sur les différents échantillons. (a) BCB ; (b) JT

( $C_0 = 20 \text{ mg/l}$  ;  $\text{pH}_{\text{BCB}} = 2$  ;  $\text{pH}_{\text{JT}} = 5,54$  ;  $m = 0,05 \text{ g}$  ;  $V = 25 \text{ mL}$  ;  $T = 20^\circ \text{C}$  ;  $\text{vit} = 250 \text{ tr/min}$ )

Ces courbes montrent clairement que la quantité de sorption démarre toujours de façon très rapide au début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps au fur et à mesure que l'on s'approche de l'état de pseudo-équilibre sorbant- micropolluant organique.

La rapidité de sorption observée au début peut être expliquée par l'existence des sites de sorption disponible. En effet et après l'état de pseudo-équilibre, le temps de contact semble n'avoir aucun effet sur les capacités de sorption, ceci est dû à l'occupation de la majorité des sites par les molécules de BCB ou JT (saturation des sites les plus accessibles).

Le temps de pseudo-équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement.

D'après la Figure III-6 , on déduit que ces temps de pseudo-équilibre pour la sorption du BCB et JT sur les biosorbants (CA et CPCA/A) sont de 60 min et 120 min respectivement indiquant par-là que la vitesse de la sorption de BCB est plus rapide que celle de JT.

Les quantités maximales sorbées obtenues à l'équilibre sont :

- 7,26 ; 8,21 ; 9,60 et 14,97 mg de BCB.g<sup>-1</sup> pour E<sub>1</sub> ; E<sub>2</sub> ; E<sub>3</sub> et E<sub>4</sub>, respectivement.
- 9,09 ; 9,31 ; 9,63 et 10,91 mg de JT.g<sup>-1</sup> pour E<sub>1</sub> ; E<sub>2</sub> ; E<sub>3</sub> et E<sub>4</sub> , respectivement.

Sachant que :

5. E1 : Déchet cellulosique à l'état brut
6. E2: Cellulose purifiée (après étape de mercerisation et blanchiment)
7. E3 : Cellulose acidifiée (après hydrolyse à l'acide sulfurique)
8. E4 : Composites poreux CA/alginate (CPCA/A)

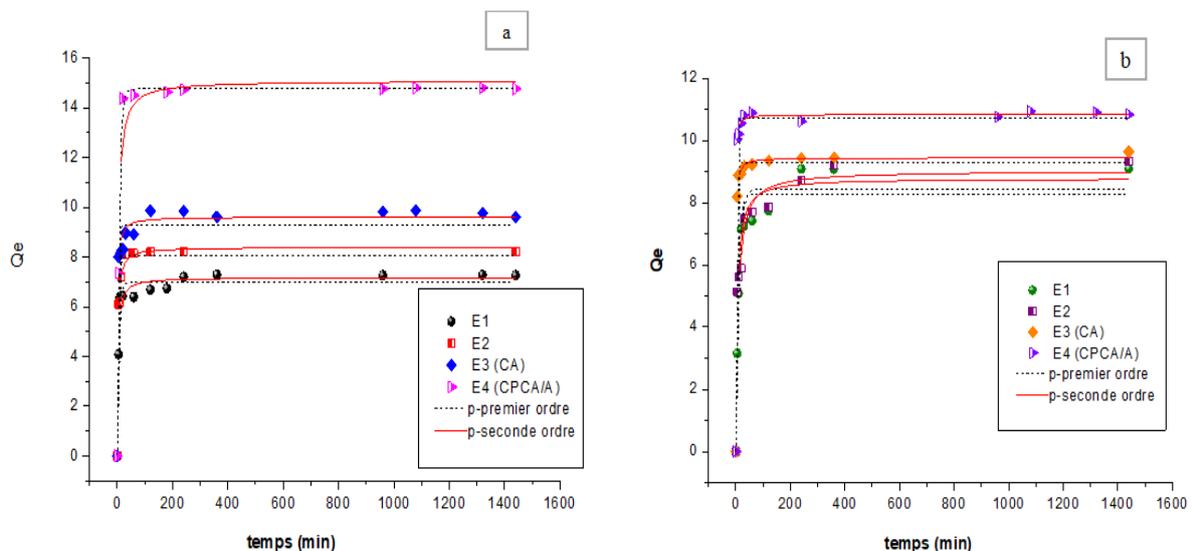
A titre comparatif, les courbes de cinétiques de BCB et JT montrent clairement que l'affinité des deux colorants étudiés vis-à-vis de ces biosorbants évolue dans le sens séquentiel suivant : CPCA/A > CA.

De plus, la cellulose modifiée donne des meilleurs résultats de rétention des polluants que la cellulose brute en parfait accord avec les résultats obtenus par Houwaida Nefzi [95].

### III.2.1.2 Modélisation des cinétiques de sorption

La modélisation des cinétiques de sorption permet d'identifier les mécanismes qui pourraient contrôler la vitesse de sorption et pour les adapter aux résultats expérimentaux.

Les modèles pseudo premier ordre (PPO) et pseudo seconde ordre (PSO) ont été largement utilisés pour décrire le taux de sorption lors d'interactions solides-liquides.



**Figure III-7** : Modélisation des cinétiques de sorption selon modèle de pseudo-premier et pseudo- seconde ordre. (a) BCB ; (b) JT.

Les paramètres de modélisation de la sorption de micropolluants organiques obtenus par des régressions non linéaires en utilisant le logiciel Origin Pro.8.5 sont présentés par les tableaux III-4 et III-5

**Tableau III-4 :** Paramètres de modèle pseudo-premier et seconde ordre pour la sorption de BCB

| Bleu de Crésyl Brillant |   |   |  |                             |   |  |                             |
|-------------------------|---|---|--|-----------------------------|---|--|-----------------------------|
|                         |   | 1 <sup>er</sup> ordre                   |  |                             | 2 <sup>eme</sup> ordre                  |  |                             |
| Ech                     | Q <sub>exp</sub><br>(mg.g <sup>-1</sup> ) | Q <sub>e</sub><br>(mg.g <sup>-1</sup> ) | K <sub>1</sub><br>(min <sup>-1</sup> ) | R <sub>1</sub> <sup>2</sup> | Q <sub>e</sub><br>(mg.g <sup>-1</sup> ) | K <sub>2</sub><br>(g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) | R <sub>2</sub> <sup>2</sup> |
| E <sub>1</sub>          | 7,26                                      | 6,98                                    | 0,18                                   | 0,97                        | 7,17                                    | 0,37   | 0,80                        |
| E <sub>2</sub>          | 8,21                                      | 8,05                                    | 0,21                                   | 0,96                        | 8,38                                    | 0,46   | 0,81                        |
| E <sub>3</sub>          | 9,60                                      | 9,30                                    | 0,33                                   | 0,93                        | 9,61                                    | 0,65   | 0,72                        |
| E <sub>4</sub>          | 14,97                                     | 14,75                                   | 0,14                                   | 0,99                        | 15,08                                   | 0,25   | 0,87                        |

**Tableau III-5 :** Paramètres de modèle pseudo-premier- et pseudo-second ordre pour JT

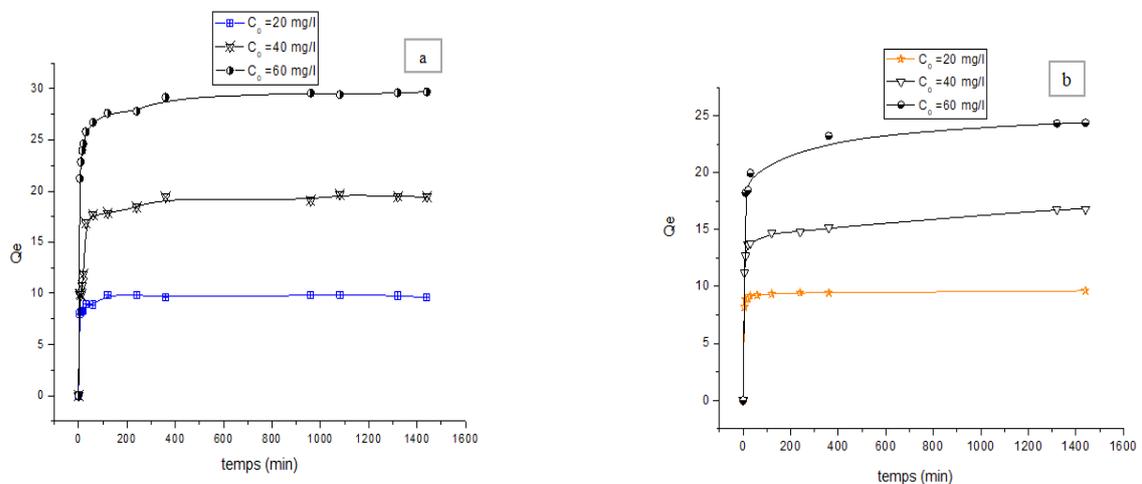
| Jaune Jitane   |   |   |  |                             |   |  |                             |
|----------------|---|---|--|-----------------------------|---|--|-----------------------------|
|                |   | 1 <sup>er</sup> ordre                   |  |                             | 2 <sup>eme</sup> ordre                  |  |                             |
| Ech            | Q <sub>exp</sub><br>(mg.g <sup>-1</sup> ) | Q <sub>e</sub><br>(mg.g <sup>-1</sup> ) | K <sub>1</sub><br>(min <sup>-1</sup> ) | R <sub>1</sub> <sup>2</sup> | Q <sub>e</sub><br>(mg.g <sup>-1</sup> ) | K <sub>2</sub><br>(g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) | R <sub>2</sub> <sup>2</sup> |
| E <sub>1</sub> | 9,09                                      | 8,43                                    | 0,08845                                | 0,95                        | 9,01904                                 | 0,12714  | 0,94                        |
| E <sub>2</sub> | 9,31                                      | 8,26                                    | 0,11933                                | 0,87                        | 8,77437                                 | 0,18667  | 0,83                        |
| E <sub>3</sub> | 9,63                                      | 9,27                                    | 0,41768                                | 0,99                        | 9,44316                                 | 1,29639  | 0,92                        |
| E <sub>4</sub> | 10,91                                     | 10,73                                   | 0,52749                                | 0,99                        | 10,83506                                | 2,26136  | 0,82                        |

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique de sorption est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus de sorption [96].

D'après les tableaux III-4, III-5 nous observons que le modèle qui présente un facteur de corrélation le plus élevé est celui de pseudo-premier-ordre ( $R_1^2 \approx 1$ ) et ( $R_1^2 > R_2^2$ ), qui décrit mieux le processus de sorption des deux colorants sur les différents échantillons étudiés.

### III.2.1.3 Effet de concentration initiale

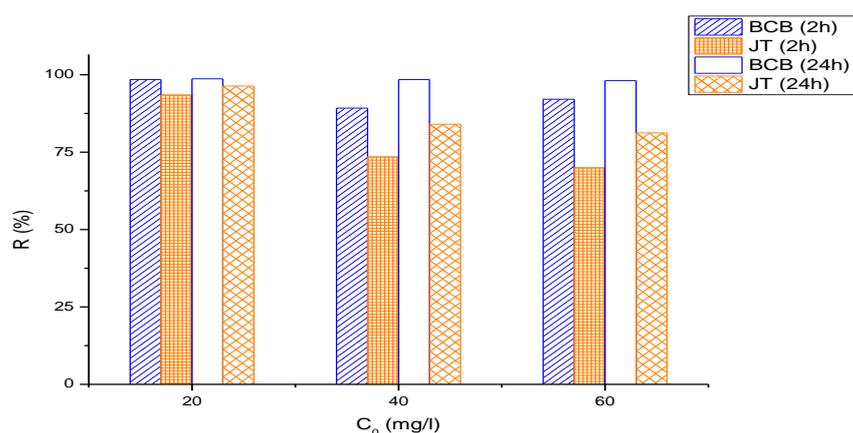
Afin de connaître l'effet de la concentration initiale sur la sorption de BCB et JT, nous avons varié la concentration initiale  $C_0$  de 20 ; 40 et 60 mg/L tout en fixant la quantité introduite de biosorbant « E3 (CA) »



**Figure III-8** : Effet de concentration initiale en systèmes monocomposés simples sur biosorbant CA.  $pH_{BCB} = 2$  ;  $pH_{JT} = 5.54$  ;  $T = 20^\circ C$  ; (a) BCB ; (b) JT.

Ces résultats montrent qu'une augmentation de la concentration de 20 à 60 mg/L entraîne une augmentation de la capacité de sorption de 7.89 à 29.71 mg/L pour le BCB et de 9.63 à 24.31 mg/L pour le JT. Cette dernière pourrait être attribuée au rapport entre les sites actifs de sorption disponibles et au nombre initial de molécules de bleu de crésyl brillant et de jaune titane.

La vitesse initiale de sorption est plus grande pour les concentrations élevées du fait de l'augmentation de la force motrice.



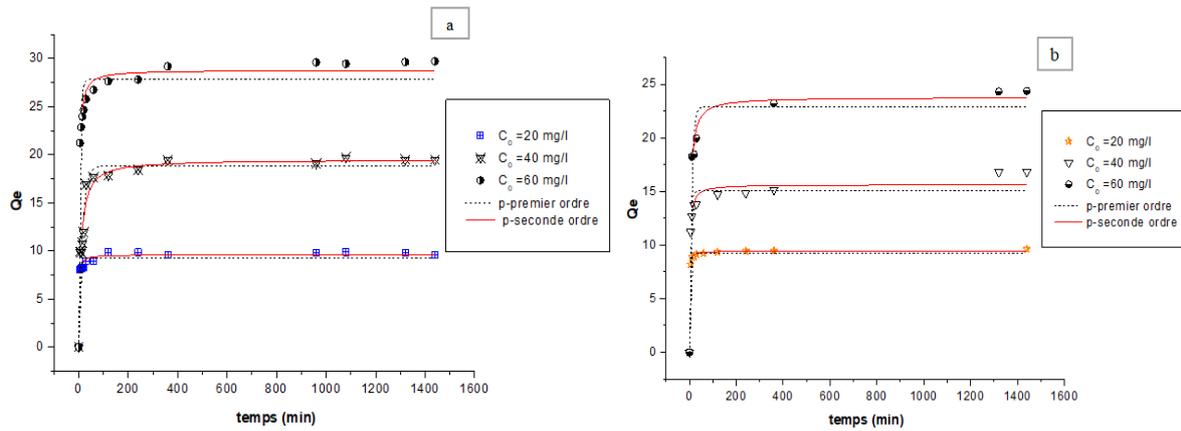
**Figure III-9 :** Rendements de rétention de micropolluants organique en systèmes monocomposés simples

Nous avons calculé les rendements de rétention de micropolluants organiques en systèmes monocomposés simples. Les valeurs de R% diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale de 20 à 60 mg/L de :

- 98,69 à 98,11% pour le BCB
- 96,35 à 81,25% pour le JT.

A la lumière de ces résultats, nous pouvons affirmer que le biosorbant à base de cellulose offre des affinités de rétention efficaces envers les polluants BCB et de JT. .

Les résultats de modélisation des courbes cinétiques des deux polluants en étudiant l'effet de C<sub>0</sub> ainsi que les valeurs des quantités fixées des colorants à l'équilibre Q<sub>e</sub>, les constantes (K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>) et les coefficients de corrélations obtenus (R<sub>1</sub><sup>2</sup>, R<sub>2</sub><sup>2</sup>) sont présentés par la Figure III-10 et les Tableaux III-6 , III-7 ci-dessus.



**Figure III-10** : Modélisation des cinétiques de sorption sur biosorbant CA\_ effet de  $C_0$ .

(a) BCB ; (b) JT.

**Tableau III-6** : Paramètres de modèle pseudo-premier et second ordre pour le BCB\_ effet de  $C_0$ .

| Bleu de Crésyl Braillant                   |                                 |                             |                            |         |                             |  |         |
|--|---------------------------------|-----------------------------|----------------------------|---------|-----------------------------|--|---------|
|  |                                 | 1 <sup>er</sup> ordre       |                            |         | 2 <sup>eme</sup> ordre      |  |         |
| Concentration initiale(mgL <sup>-1</sup> ) | $Q_{exp}$ (mg.g <sup>-1</sup> ) | $Q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> ) | $K_1$ (min <sup>-1</sup> ) | $R_1^2$ | $Q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> ) | $K_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) | $R_2^2$ |
| 20   | 7,89                            | 9,30                        | 0,33                       | 0,94    | 9,61                        | 0,65   | 0,94    |
| 40   | 19,45                           | 18,82                       | 0,069                      | 0,92    | 19,47                       | 0,11   | 0,89    |
| 60   | 29,71                           | 27,78                       | 0,22                       | 0,94    | 28,79                       | 0,41   | 0,87    |

**Tableau III-7** : Paramètres de modèle pseudo-premier et second ordre pour le JT effet de  $C_0$ .

| Jaune Titane                                 |  |                                      |                                     |                |                                      |   |                             |
|--|--|--------------------------------------|-------------------------------------|----------------|--------------------------------------|---|-----------------------------|
|  |  | 1 <sup>er</sup> ordre                |                                     |                | 2 <sup>eme</sup> ordre               |   |                             |
| Concentration initiale (mg.L <sup>-1</sup> ) | Q <sub>exp</sub> (mg.g <sup>-1</sup> ) | Q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> ) | K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | Q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> ) | K <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) | R <sub>2</sub> <sup>2</sup> |
| 20   | 9,63                                   | 9,27                                 | 0,41                                | 0,99           | 9,44                                 | 1,29  | 0,92                        |
| 40   | 16,79                                  | 15,08                                | 0,23                                | 0,94           | 15,63                                | 0,43  | 0,80                        |
| 60   | 24,31                                  | 22,93                                | 0,12                                | 0,94           | 23,79                                | 0,24  | 0,84                        |

D'après les allures tracées et les valeurs mentionnées dans les Tableaux III-6 et III-7, nous remarquons que les valeurs de la quantité de sorption obtenues par les modèles de pseudo premier et pseudo-second ordre sont proches aux résultats expérimentaux.

Aussi, le modèle de pseudo premier ordre se présente comme le meilleur modèle qui décrit correctement les résultats de cinétiques pour les deux colorants avec des coefficients de corrélation, jugés très satisfaisants, dépassant  $R_1^2=0,92$ .

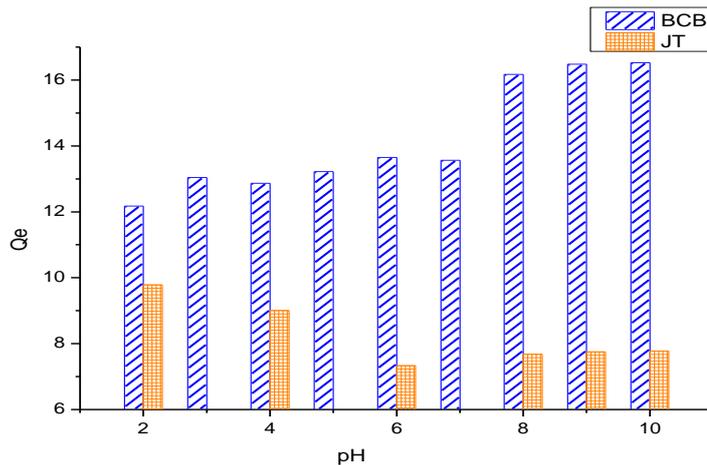
#### III.2.1.4 Effet du pH

Le pH initial des solutions colorés est un paramètre très important pour contrôler le processus de sorption [97], il a un effet sur la quantité de rétention de polluant.

Il peut changer : 1) la charge de la surface des sorbants, 2) le degré d'ionisation de soluté et 3) le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs des sorbants [98].

Nous avons représenté sur la Figure III-11, sous forme d'histogramme, les variations de la quantité  $Q_e$  en fonction du pH pour les deux micropolluants organiques (BCB et JT).

Le pH des solutions a été ajusté à l'aide de l'acide chlorhydrique ou de l'hydroxyde de sodium. La concentration initiale de chaque polluant est de 20L mg.L<sup>-1</sup> et le temps de contact est de 24 heures.



**Figure III-11 :** Effet du pH en systèmes monocomposés simples sur biosorbant CA.

V = 25mL ; T=20°C ; (a) BCB ; (b) JT.

Le suivi de la quantité retenue de BCB ou JT en fonction du pH a montré qu'il y a une influence considérable de milieu du pH sur la capacité de sorption de polluant.

Sur la base de ces valeurs, il apparait clairement que la quantité de rétention de BCB est améliorée lorsque le pH augmente de 2 à 8 puis se stabilise au-delà du pH 10 dont le maximum de sorption ( $16 \text{ mg.g}^{-1}$ ) est atteint au pH 8.

L'augmentation de la quantité de sorption du BCB, dans le milieu basique est due au fait que plus le pH augmente et plus la solution est concentrée en ions  $\text{OH}^-$  (les groupes fonctionnels des surfaces seront déprotonés par la présence des ions ( $\text{OH}^-$ ) de la solution).

Donc la surface de biosorbant a une charge négative ( $\text{pH} > \text{pHpzc} = 6$ ) qui exerce un phénomène de répulsion ayant pour conséquence une augmentation de la capacité de rétention.

Pour le colorant anionique JT, la quantité de rétention diminue au fur et à mesure que le pH augmente.

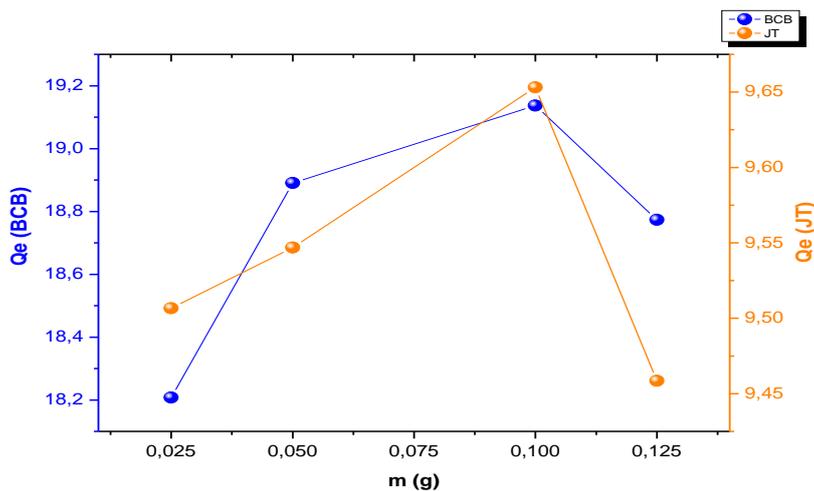
Il y a une grande relation entre la capacité de sorption, le pKa de colorant et le pH<sub>pzc</sub> de biosorbant. En effet, au pH optimal (pH 2), cette relation est traduite par l'attraction entre les ions négatifs de soluté avec la charge positive de surface de CA.

### III.2.1.5 Effet de masse du sorbant

L'effet de la masse de cellulose acidifiée sur la sorption du BCB et du JT est représenté sur la Figure III-12.

Nous avons utilisé les conditions suivantes :

- Concentration initiale de colorant : 20mg.L<sup>-1</sup> ;
- Volume de la solution : 25 mL ;
- pH<sub>BCB</sub>=8 , pH<sub>JT</sub> = 2;
- Température de 20 °C ;
- Temps de contact : 120 et 360 min pour le colorant BCB et JT, respectivement.



**Figure III-12** : Effet de masse dans les systèmes monocomposés simples sur biosorbant CA.

(a) BCB ; (b) JT.

Ces courbes montrent que, dans tous les cas, les quantités de rétention des deux colorants augmentent lorsque la masse de biosorbant augmente jusqu' à l'obtention d'un maximum de 0,1g.

Ceci peut être expliqué par le fait qu'augmentation de la masse de biosorbant augmenterait la surface spécifique et donc la création de nouveaux sites supplémentaires disponibles à la fixation des micropolluants organiques.

En revanche, pour des masses de 0,1 et 0,125g, nous constatons une diminution des quantités  $Q_e$  de 19,13 à 18,77 mg pour BCB.g<sup>-1</sup> et de 9,65 à 9,45 mg pour JT.g<sup>-1</sup>.

Ces résultats montrent clairement que pour une certaine quantité de soluté, l'augmentation de la surface spécifique engendre une compétition entre les molécules de soluté et donc une diminution de la quantité de soption de BCB ou de JT par gramme de biosorbant en systèmes mono composés simples.

Selon les travaux de Boulaajoul et al. [99], il a été montré que la quantité adsorbée de 4-Nitrophénol sur charbon actif commercial (NC60) diminue de 19,23 jusqu'à 3.98 mg.g<sup>-1</sup> pour des masses de 0,1 à 0.5g, respectivement.

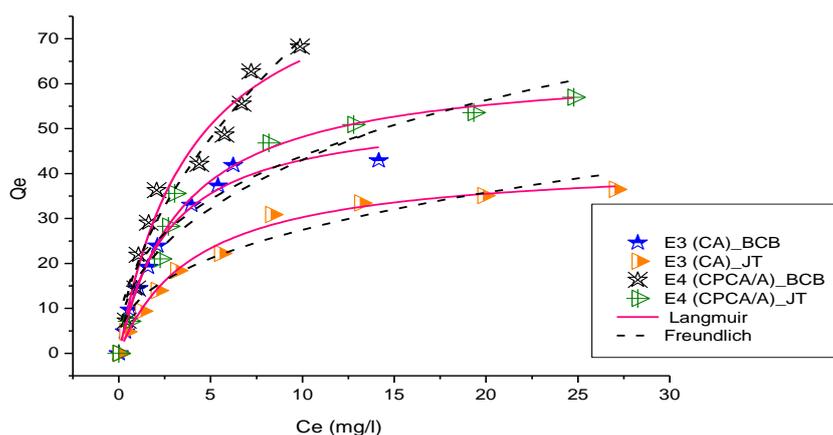
### III.2.1.6 Isothermes de sorption

Les modèles d'isothermes de sorption sont largement utilisés pour décrire le processus de sorption en étudiant les mécanismes résultants [100].

Les isothermes fournissent des informations liées aux descriptions sur l'affinité et sur l'énergie de liaison entre le couple soluté/polluant, la capacité de rétention et aussi permet de donner des informations sur le mode de sorption (sorption en monocouche ou en multicouches) [101].

La modélisation des isothermes de sorption sur les deux biosorbants (E3 « CA » et E4 « CPCA/A »), a été faite par les modèles classiques les plus répandus « Langmuir et Freundlich ».

Les paramètres caractérisant chacun de ces modèles ont été déterminés et sont consignés dans leTableau III-8.



**Figure III-13** : Isothermes de sorption en systèmes monocomposés simples sur biosorbant CA et CPCA/A. (a) BCB ; (b) JT.

La Figure III-13 présente les tracés des isothermes de sorption des deux colorants sur les biosorbants préparés.

L'évolution de la quantité retenue de soluté à l'équilibre ( $Q_e$ ) en fonction de la concentration de la phase liquide à l'équilibre ( $C_e$ ) montre clairement qu'elles sont proportionnelles, pour atteindre un maximum de sorption de :

- ✓ 54 et 91 mg de BCB. $g^{-1}$  pour les biosorbants CA et CPCA/A, respectivement ;
- ✓ 42 et 64 mg de JT. $g^{-1}$  pour les biosorbants CA et CPCA/A, respectivement ;

**Tableau III-8** : Paramètres des modèles appliqués relative à la sorption de BCB et JT.

| Colorant | Biosorbant | Modèle de Langmuir             |                                |         | Modèle de Freundlich                     |       |         |
|----------|------------|--------------------------------|--------------------------------|---------|--|-------|---------|
|          |            | $K_L$<br>( $L \cdot mg^{-1}$ ) | $Q_m$<br>( $mg \cdot g^{-1}$ ) | $R_L^2$ | $K_F$<br>( $mg^{1-1/n} L^{1/n} g^{-1}$ ) | $1/n$ | $R_F^2$ |
| BCB      | CA         | 0,37                           | 54,52                          | 0,98    | 16,48                                    | 0,41  | 0,87    |
|          | CPCA/A     | 0,24                           | 91,49                          | 0,99    | 19,78                                    | 0,54  | 0,93    |
| JT       | CA         | 0,23                           | 42,90                          | 0,96    | 11,44                                    | 0,38  | 0,96    |
|          | CPCA/A     | 0,29                           | 64,76                          | 0,97    | 19,24                                    | 0,35  | 0,89    |

Au vu de ces résultats, il apparaît clairement que les valeurs du coefficient de corrélation  $R_L^2$  du modèle de Langmuir sont plus élevées et s'approchent de l'unité (1) que celles du modèle de Freundlich.

Pour les deux colorants, les courbes sont compatibles beaucoup plus avec Langmuir qu'avec Freundlich.

Visiblement, les résultats liés au modèle de Langmuir s'approchent de quelques résultats expérimentaux. Il s'avère donc le plus représentatif pour les deux biosorbants avec des coefficients d'ajustement jugés satisfaisants ( $R^2 > 0,96$ ).

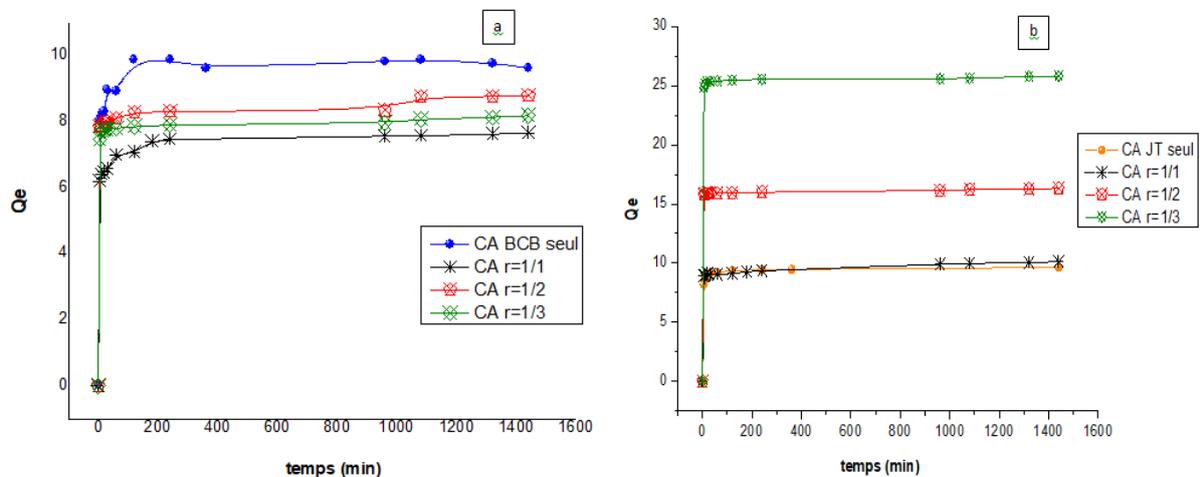
Le modèle de Langmuir montre que les surfaces de nos échantillons sont homogènes sur le plan énergétique et la sorption est monomoléculaire [102]

### III.2.2 Systèmes binaires

Dans cette partie, nous nous sommes intéressées à étudier la sorption des mélanges binaires des deux colorants (BCB et JT). Nous avons donc d'abord étudié les cinétiques de sorption du couple (BCB/JT) aux trois rapports ( $r=1/1$  ;  $r=1/2$  ;  $r=1/3$ ).

La démarche adoptée est la même que celle utilisée dans le cas des systèmes monocomposés simples.

#### III.2.2.1 Cinétiques de la sorption compétitive



**Figure III-14** : Cinétiques de sorption en systèmes binaires à différents rapports  $r$ .

(a) BCB ; (b) JT.

Les cinétiques de sorption du BCB et de JT obtenues en compétition mettent en évidence des différences de comportement amplifiées par rapport à celle liées aux systèmes monosolutés simples.

D'après les allures, nous constatons que l'équilibre est atteint rapidement avec le JT qu'avec le BCB tel que le temps d'équilibre est : 30 min et 240 min pour les deux colorants JT et BCB, respectivement.

L'étude comparative de cinétiques montre de façon claire que les quantités de rétention de BCB ont été réduites par rapport à celles obtenues en systèmes monosolutés contrairement aux résultats obtenus pour le JT.

Donc les ions de colorant JT se fixent mieux que ceux de BCB en systèmes binaires et ceci quand la concentration de JT augmente en solution.

Comme le pH des milieux lors des manipulations est aux alentours de 5,3 à 5,6, BCB existe majoritairement sous sa forme cationique ayant donc la même charge positive que le sorbant CA ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ ) alors que JT existe sous sa forme anionique entraînant ainsi une bonne fixation sur la surface de CA.

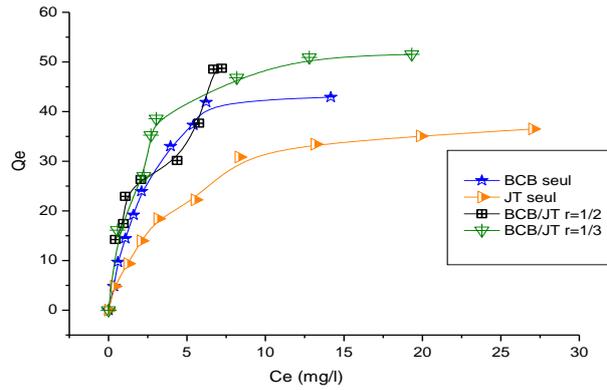
De façon globale et pour les différents rapports étudiés, la sorption du JT sur le biosorbant CA montre des quantités retenues en JT plus importantes que celles de BCB.

Ces résultats montrent de façon plus claire que la présence de colorant JT en systèmes binaires semble gêner la sorption de BCB sur le même support biosorbant.

#### III.2.2.2 Isothermes de sorption compétitive

Dans cette expérimentation, nous avons étudié les isothermes en mélanges binaires (BCB/JT) en faisant varier les rapports massiques.

La Figure III-15 présente les courbes obtenues sur le biosorbant CA en présence du JT à différents rapports massiques.



**Figure III-15** : Isothermes de sorption en mélanges binaires (BCB/ JT) sur biosorbant CA à différent rapport.

En examinant les isothermes présentés sur la Figure III-15 , nous constatons que la courbe de rapport  $r = 1/3$  présente une sorption élevée par rapport à l'isotherme de rapport  $r = 1/2$ . Ceci permet de conclure que l'excès des molécules de JT dans le mélange binaire lui permet de se fixer initialement en quantité sur la surface du biosorbant utilisé.

Néanmoins, la présence de JT dans le mélange n'améliore pas la sorption de BCB.

## *Conclusion*

## Conclusion

L'objectif de cette étude consiste à préparer une nouvelle classe de biomatériaux sorbants en valorisant des déchets issus de l'industrie de papier riche en cellulose. Les biosorbants obtenus ont été utilisés dans le traitement des eaux usées et notamment pour l'élimination des polluants organiques (colorants BCB et JT) en systèmes monocomposés simples et en mélanges binaires.

L'analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) ainsi que la caractérisation physico-chimique des biosorbants préparés a permis de déterminer quelques caractéristiques telle que la structure chimique du biomatériau, le taux de gonflement et le point de charge nulle  $pH_{pzc}$ .

A travers les résultats expérimentaux obtenus, nous avançons les conclusions suivantes :

- ✚ Les spectres IR de cellulose ont permis de confirmer que l'acide sulfurique, utilisé pour l'hydrolyse acide est sans effet sur la structure de cellulose puisqu'on obtient une similitude des spectres des différents échantillons.
- ✚ Les résultats de l'évolution de  $pH_{pzc}$  des différents échantillons sont de l'ordre de 11 pour la cellulose brute, 7 pour la cellulose purifiée et 6 pour la cellulose acidifiée « CA ».

L'étude de la sorption a porté sur l'élimination du Bleu de Crésyl Brillant et du Jaune Titane en systèmes monocomposés simples et en systèmes binaires ont permis de dégager les constatations suivantes :

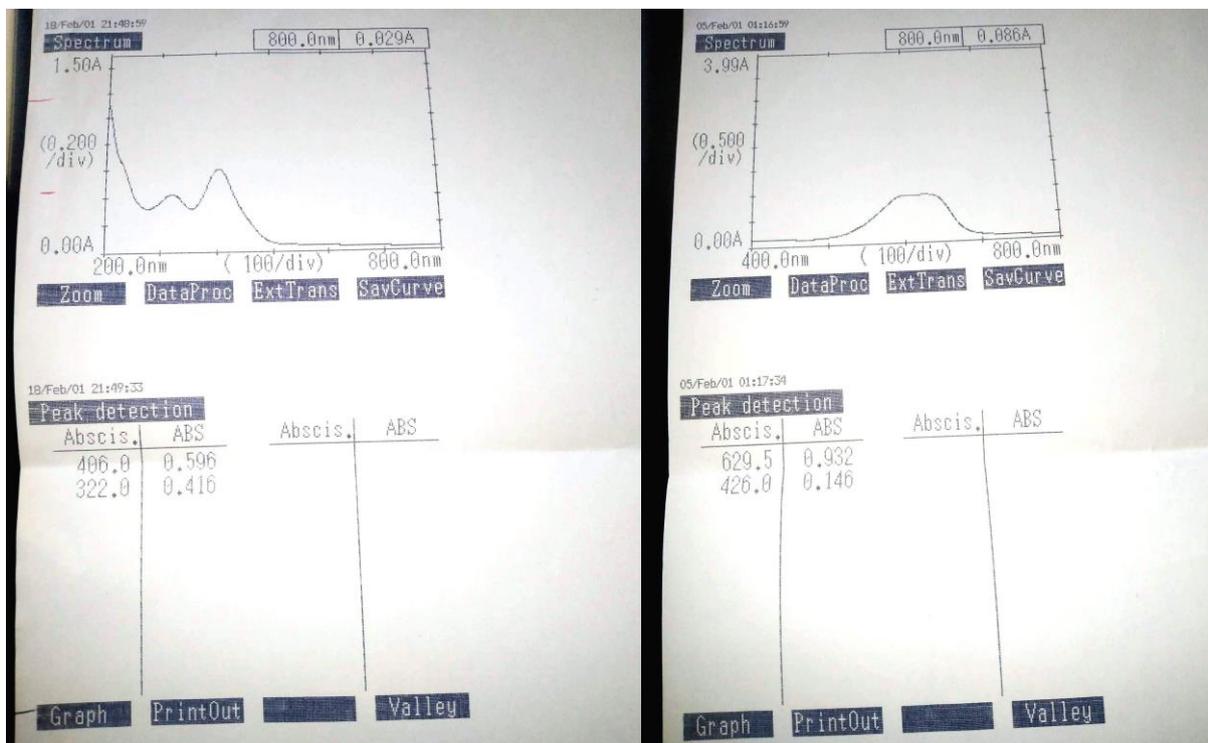
- ✚ Pour le biosorbant (CA), les résultats obtenus ont montré des rendements de l'ordre de 98 et 96 % avec des temps de contact de 60 et de 120 min pour le BCB et le JT, respectivement.
- ✚ En systèmes monocomposés simples, les valeurs optimales du pH obtenues sont de l'ordre de 8 (pour BCB) et de 2 (pour JT), alors que la masse optimisée du biosorbant (CA) est de 0,1 g.
- ✚ La sorption de chaque colorant augmente lorsque la concentration initiale diminue.
- ✚ Les cinétiques de sorption du BCB et du JT sur les différents biomatériaux sont bien représentées par une cinétique du pseudo-premier-ordre avec un coefficient de corrélation proche de 1.

- ✚ Les isothermes de sorption sont simulées très correctement par le modèle de Langmuir puisque c'est le modèle le plus crédible qui décrit mieux nos résultats expérimentaux avec des quantités de rétention de 54 et 91 mg de BCB.g<sup>-1</sup> pour les biosorbants CA et CPCA/A, 42 et 64 mg de JT.g<sup>-1</sup> pour les biosorbants CA et CPCA/A, respectivement ( $R^2_L=0,99$ ).
- ✚ L'étude comparative des deux colorants en systèmes monocomposés simples sur les différents biosorbants a permis de sélectionner le composite poreux CA/alginate (CPCA/A) comme biosorbant le plus efficace envers les polluants étudiés.
- ✚ En systèmes binaires, l'étude de sorption du BCB est influencée par la présence du JT avec une diminution par effet antagoniste de la capacité de sorption de BCB. Par contre, l'ajout de BCB dans la solution en présence du JT augmente la rétention du JT par effet synergique.

# **APPENDICES**

## APPENDICES

### APPENDICE A : Choix de $\lambda(\text{max})$ pour Jaune Titane et Bleu de Crésyl Brillan



## APPENDICE B : Les courbes d'étalonnages

**En système seul monocomposé :**

La courbe d'étalonnage :

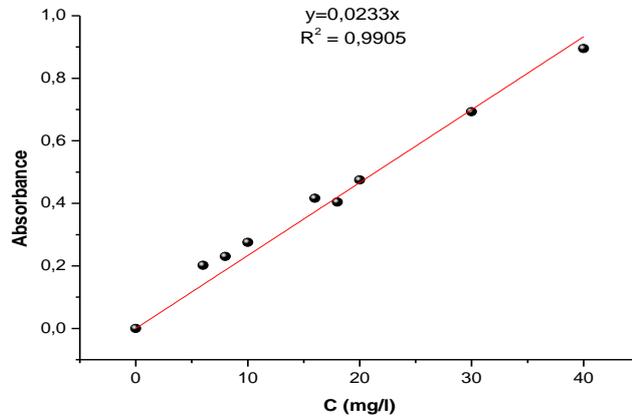


Figure B.1 : Courbe d'étalonnage de BCB

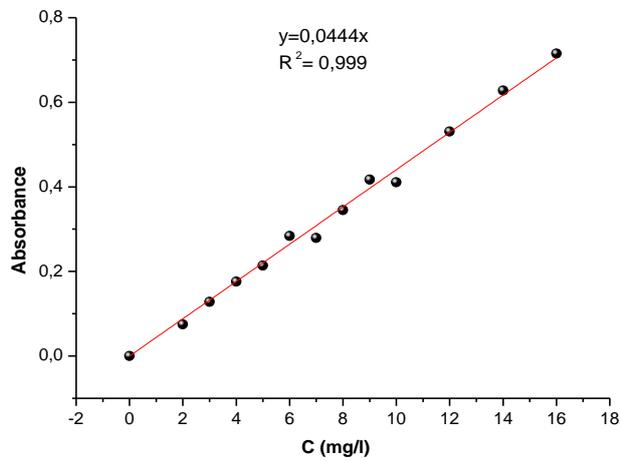
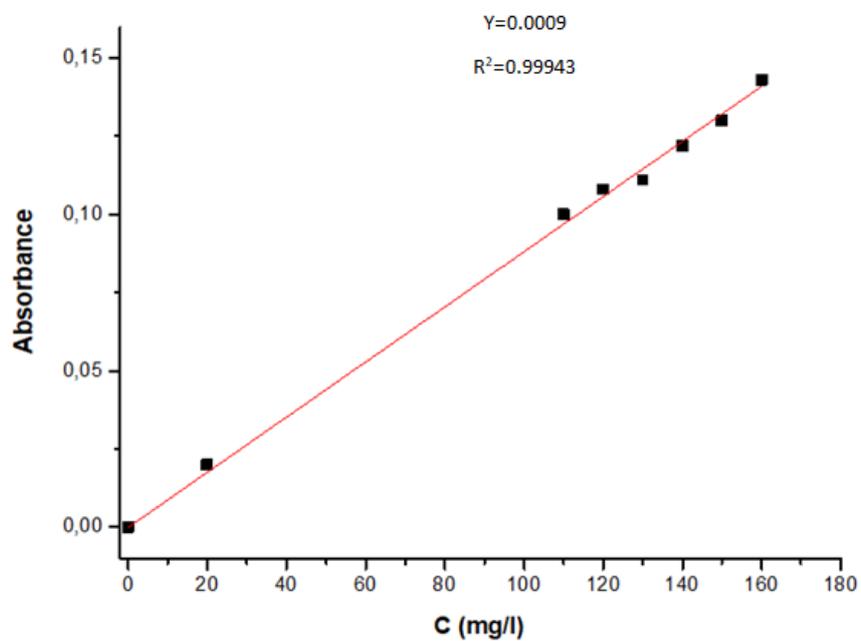
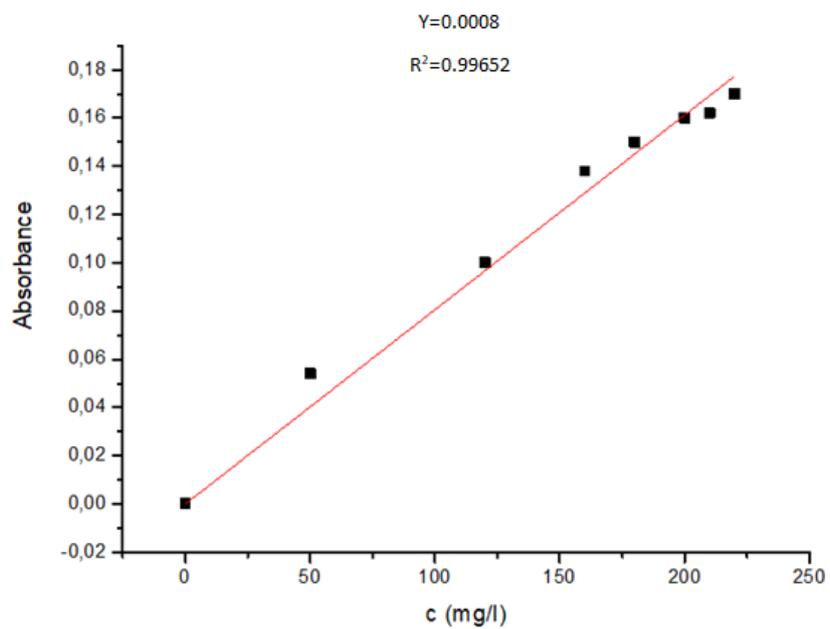


Figure B.2: Courbe d'étalonnage de JT

Système binaire :



FigureB.3 : Courbe d'étalonnage de JT à  $\lambda(BcB) = 630$



FigureB.4 : Courbe d'étalonnage de BcB à  $\lambda(JT) = 406$

## APPENDICE C : FTIR

Tableau C.1

| <b>Peak</b> | <b>Cellulose brute</b> | <b>Cellulose purifiée</b> | <b>Cellulose acidifiée</b> |
|-------------|------------------------|---------------------------|----------------------------|
| <b>1</b>    | 443,6                  | 462,88                    | 466,74                     |
| <b>2</b>    | 528,46                 | 605,61                    | 613,32                     |
| <b>3</b>    | 559,32                 | 871,76                    | 667,32                     |
| <b>4</b>    | 613,32                 | 1022,2                    | 1029,92                    |
| <b>5</b>    | 667,32                 | 1064,63                   | 1060,78                    |
| <b>6</b>    | 898,77                 | 1107,06                   | 1423,37                    |
| <b>7</b>    | 1029,92                | 1157,21                   | 1643,24                    |
| <b>8</b>    | 1060,78                | 1407,94                   | 2372,28                    |
| <b>9</b>    | 1114,78                | 1438,8                    | 2896,88                    |
| <b>10</b>   | 1161,07                | 1596,95                   | 3398,34                    |
| <b>11</b>   | 1242,07                | 1647,1                    | 3444,63                    |
| <b>12</b>   | 1319,22                | 2333,71                   | 3487,06                    |
| <b>13</b>   | 1373,22                | 2364,57                   |                            |
| <b>14</b>   | 1427,23                | 2495,72                   |                            |
| <b>15</b>   | 1550,66                | 3205,47                   |                            |
| <b>16</b>   | 1647,1                 | 3236,33                   |                            |
| <b>17</b>   | 2140,84                | 3259,47                   |                            |
| <b>18</b>   | 2271,99                | 3305,76                   |                            |
| <b>19</b>   | 2333,71                | 3340,48                   |                            |
| <b>20</b>   | 2364,57                | 3379,05                   |                            |
| <b>21</b>   | 2904,6                 | 3406,05                   |                            |
| <b>22</b>   | 3352,05                | 3429,2                    |                            |
| <b>23</b>   | 3382,91                | 3498,63                   |                            |
|             |                        |                           |                            |
| <b>24</b>   | 3416,77                | 3946,09                   |                            |
| <b>25</b>   | 3992,37                | 3988,52                   |                            |

Tableau C.2 (jt)

| <b>PEAK</b> | <b>CA avant cinétique</b> | <b>CA 1</b> | <b>CA2</b> | <b>CA3</b> |
|-------------|---------------------------|-------------|------------|------------|
| <b>1</b>    | 466,74                    | 466,74      | 459,03     | 459,03     |
| <b>2</b>    | 613,32                    | 520,74      | 613,32     | 613,32     |
| <b>3</b>    | 667,32                    | 613,32      | 667,32     | 667,32     |
| <b>4</b>    | 1029,92                   | 667,32      | 1026,06    | 1029,92    |
| <b>5</b>    | 1060,78                   | 1029,92     | 1060,78    | 1060,78    |
| <b>6</b>    | 1423,37                   | 1060,78     | 1423,37    | 1423,37    |
| <b>7</b>    | 1643,24                   | 1161,07     | 1643,24    | 1643,24    |
| <b>8</b>    | 2372,28                   | 1377,08     | 2133,12    | 2156,27    |
| <b>9</b>    | 2896,88                   | 1423,37     | 2896,88    | 2896,88    |
| <b>10</b>   | 3398,34                   | 1643,24     | 3352,05    | 3352,05    |
| <b>11</b>   | 3444,63                   | 2163,98     | 3444,63    | 3444,63    |
| <b>12</b>   | 3487,06                   | 2368,42     | 3483,2     |            |
| <b>13</b>   |                           | 2896,88     |            |            |
| <b>14</b>   |                           | 3352,05     |            |            |
| <b>15</b>   |                           | 3382,91     |            |            |
| <b>16</b>   |                           | 3444,63     |            |            |
| <b>17</b>   |                           | 3483,2      |            |            |

Tableau C.3 (BCB)

| <b>PEAK</b> | <b>CA avant cinétique</b> | <b>CA 1</b> | <b>CA2</b> | <b>CA3</b> |
|-------------|---------------------------|-------------|------------|------------|
| <b>1</b>    | 466,74                    | 667,32      | 459,03     | 466,74     |
| <b>2</b>    | 613,32                    | 1029,92     | 613,32     | 520,74     |
| <b>3</b>    | 667,32                    | 1060,78     | 667,32     | 613,32     |
| <b>4</b>    | 1029,92                   | 1643,24     | 1029,92    | 667,32     |
| <b>5</b>    | 1060,78                   | 2337,56     | 1060,78    | 1029,92    |
| <b>6</b>    | 1423,37                   | 2896,88     | 1427,23    | 1060,78    |
| <b>7</b>    | 1643,24                   | 3379,05     | 1643,24    | 1157,21    |
| <b>8</b>    | 2372,28                   | 3444,63     | 2133,12    | 1377,08    |
| <b>9</b>    | 2896,88                   |             | 2896,88    | 1423,37    |
| <b>10</b>   | 3398,34                   |             | 3375,2     | 1643,24    |
| <b>11</b>   | 3444,63                   |             | 3444,63    | 2271,99    |
| <b>12</b>   | 3487,06                   |             | 3483,2     | 2333,71    |
| <b>13</b>   |                           |             |            | 2896,88    |
| <b>14</b>   |                           |             |            | 3375,2     |
| <b>15</b>   |                           |             |            | 3444,63    |

## *Références bibliographiques*

## Références bibliographiques

- [1] Xiang Wang , Chong Li , ChunHo Lam , Karpagam Subramanian , Zi-Hao Qin , Jin Hua Mou , Mushan Jin , ShauhratSingh Chopra , Vijay Singh , Yong Sik Ok, Jianbin Yan , Hong-Ye Li , Carol Sze Ki Lin 2022 : Emerging waste valorisation techniques to moderate the hazardous impacts, and their path towards sustainability 1
- [2] Nayak, A., & Bhushan, B. (2019). *An overview of the recent trends on the waste valorization techniques for food wastes. Journal of Environmental Management, 233, 352–370.* doi: 10.1016/j.jenvman.2018.12.041
- [3] RAGGAB Roufaida .ZEDADRA Abir. Extraction et caractérisation du biopolymère à partir d'une plante médicinale et Optimisation des procédés d'extraction. 2020/2021.
- [4] j.Pérez ,J.Munoz-Dorado,T.De La Rubia and J.Martinez, “Biodegradation and biological treatments of cellulose,hemicellulose and lignin :An overview ”,International Microbiology,vol.5,n°2,(2002),53-63.]
- [5] [N. Jia, S .M .Li, M .G .Ma, J .F .Zhu and R. C.Sun, “Synthesis and characterization of cellulose-silica composite fibre in ethanol/water mixed solvents”,BioResources,vol.6,n°2,(2011),1186-1195.]
- [6] Parthasarathi Kulkarni Mudit Dixit January 2011 Sources of cellulose and their applications- A review
- [7] (OLIVIER PRAS . 7AOUT 2006.utilisation de cellulose pour l'élaboration de matériaux photoluminescents ou conducteurs )
- [8] Développement d'un matériau à base d'acétate de cellulose par plastification réactive en extrusion . Camille decroix. December 2019
- [9] M.J.John et S.Thomas « Biofibres and biocomposites »,Carbohydrate Polymers,vol.71,n°3,p343-364.2008)].
- [10] Biologie de la cellule végétale. Jonathan Nabli. février 2013
- [11] (Zineb RAIS. 7 juillet 2019. Etude des pansements médicaux à base des biopolymères cellulosiques et de la membrane d'œufs
- [12] Leonardo Dalseno Antonino 1 et Al Reactivity of Aliphatic and Phenolic Hydroxyl Groups in Kraft Lignin towards 4,40 MDI 7 April 2021 a review
- [13] DERARDJA NOURHANE. DEKKICHE ABIR. Le 10 / 09 / 2020. Production de cellulase par Trichoderma harzianum cultivée sur le blé

- [14] [Jeremie Brand. Fonctionnalisation chimique des nanocristaux de cellulose par acylation avec les esters de vinyle : impact sur les propriétés de revêtements chargés en nanocellulose. 2 Jan 2017]
- [15] A.E.Oudiani, Y. Chaabouni, S. Msahli, and F. Sakli, "Crystal transition from cellulose I to cellulose II in NaOH treated Agave americana L. fibre," *Carbohydr Polym.*, vol. 86, no. 3, pp. 1221-1229, Aug. 2011.]
- [16] Ricardo Baettig Exploitation d'un rayonnement X poly-énergétique pour la détermination de la teneur en eau et de l'angle de microfibrilles du bois: approche théorique et expérimentale January 2005 à review
- [17] Youssef HABIBI. Contribution à l'étude morphologique, ultrastructurale et chimique de la figue de barbarie Les polysaccharides pariétaux : caractérisation et modification chimique. e 10 Mai 2004
- [18] [Kulkarni Vishakha S\* , Butte Kishor D and Rathod Sudha S. Natural Polymers – A Comprehensive Review. December 2012]
- [19] Aymen BEN MABROUK. Elaboration de nanocomposites a base de whiskers cellulose et de polymère acrylique par polymérisation in situ. 25 juillet 2011]
- [20] K.M.M.Rao and K.M.Rao, 'Extraction and tensile properties of natural fibers :Vakka, date and bamboo,' *Compos. Struct.*, vol. 77, no. 3, pp. 288-295, Feb. 2007.
- [21] Karima BEN HAMOU. EXTRACTION DE NANOFIBRILLES DE CELLULOSE À STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS CONTRÔLÉES : CARACTÉRISATION, PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES ET APPLICATION NANOCOMPOSITES. 2015.
- [22] Ao C, Zhao J, Li Q, Zhang J, Huang B, Wang Q, Gai J, Chen Z, Zhang W, Lu C (2020) Biodegradable all-cellulose composite membranes for simultaneous oil/water separation and dye removal from water. *Carbohydr Polym* 250:116872
- [23] Céline SATGÉ. Etude de nouvelles stratégies de valorisation de mono et polysaccharides. 8 Novembre 2002
- [24] M.Mnuruddin, A. Chowdhury, S.A.Haque, M.Rahman,\* S.F.Farhad,\*\*M.Sarwar jahan\* and A. Quaiyyum. Extraction and characterization of cellulose micro fibrils from agricultural wastes in an integrated biorefinery initiative cellulose chem. technol., 45 (5-6), 347-354 (2011).
- [25] Macfarlane et al. 1999. A rapid and simple method for processing wood to crude cellulose for analysis of stable carbon isotopes in tree rings. *Tree Physiology* 19: 831-835
- [26] Attalla RH, VanderHart DL (1984) Native cellulose: a composite of two distinct crystalline forms. *Science* 223: 283–285
- [27] .Brendel, O., P.P.M. Iannetta and D. Stewart. 2000. A rapid and simple method to isolate pure alphacellulose. *Phytochem. Anal.* 11:7–10.

[28] : L.N.Luduena,A.Vecchio,P.M.Stefani,and V.A.Alvarez,’’Extraction of cellulose nanowhiskers from natural fibers and agricultural byproducts’’,*Fibers Polym.*,vol.14,no.7,pp.1118-1127,Jul.2013.

[29]. M.Rajinipriya,M.Nagalakshmaiah,J.Astruc,M.Robert,and S.Elkoun,’’Single stage purification of flax,hemp and milk weed stem and their physical and morphological properties,’’*Int.J.Polym.Anal.Character.*,Oct.2017.

[30] Samira ELAZZOUZI. Auto-organisation de whiskers de cellulose en suspension dans l’eau ou dans les solvants organiques apolaires.2006

IV [31] Mikaela Börjesson and Gunnar Westman ; Crystalline Nanocellulose — Preparation, Modification, and Properties, 2015, DOI: 10.5772/61899

[32].I.Oke, ‘‘Nanoscience in nature :cellulose nanocrystals,’’*Stud.Undergrad.Res.Guelph*,vol.3,no.2,pp.77-80,2010.

[33] J.Araki,M.Wada,S.Kuga,and T.Okano,’’Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose,’’*Colloids Surf.Physicochem.Eng.Asp.*,vol.142,no.1,pp.75-82,Nov.1998.

[34] Yuasa H., Ozeki T., Kanaya Y., Oishi K., Oyake T.: Application of the solid dispersion method to the controlled release of medicine. I. Controlled release of water soluble medicine by using solid dispersion. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 39, 465–467(1991).

[35] Devabaktuni Lavanya et al. / IJDFR volume 2 Issue 6, Nov.-Dec.2011

[36] Valeriani M., Mezzana P., and Madonna S., Terracina F.: Carboxy-methyl-cellulose hydrogel mammary implants: Our experience. *Acta Chirurgiae Plasticae*, 44, 71–76 (2002).

[37] Latifah Jasmania and Wim Thielemans *International Journal of Nanomaterials, Nanotechnology and Nanomedicine* 17 October, 2018 . <http://dx.doi.org/10.17352/ijnnn>

[38] Djalal Trache, Ahmed Fouzi Tarchoun, Mehdi Derradji, Tuan Sherwyn Hamidon, Nanang Masruchin, et al.. *Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications. Frontiers in Chemistry*, 2020, 8, pp.392. ff10.3389/fchem.2020.00392ff. fahal-02649346f

[39] Aloulou, F., Boufi, S., & Labidi, J. (2006). Modified cellulose fibres for adsorption of organic compound in aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 52(2), 332–342.

[40] Daochalermwong, A., Chanka, N., Songsrirote, K., Dittanet, P., Niamnuy, C., & Seubsai, A. (2020). *Removal of Heavy Metal Ions Using Modified Celluloses Prepared from Pineapple Leaf Fiber. ACS Omega*. doi:10.1021/acsomega.9b04326

[41] Fan, X.-M., Yu, H.-Y., Wang, D.-C., Mao, Z.-H., Yao, J., & Tam, K. (Michael) C. (2019). *Facile and green synthesis of carboxylated cellulose nanocrystals as efficient*

*adsorbents in wastewater treatments. ACS Sustainable Chemistry & Engineering.* doi:10.1021/acssuschemeng.9b05081

[42] Li, W., Ju, B., & Zhang, S. (2019). *A green l-cysteine modified cellulose nanocrystals biosorbent for adsorption of mercury ions from aqueous solutions.* *RSC Advances*, 9(12), 6986–6994. doi:10.1039/c9ra00048h

[43] Acylation de la cellulose par le chlorhydrate de chlorure de 3-pyridinoyl : application dans l'adsorption du plomb Pb<sup>2+</sup> Rachid Bouhdadi , Mohammed El Moussaouiti , Be'atrice George , Stéphane Molina , André Merlin 2011

[44] Zhou, D., Zhang, L., Zhou, J., & Guo, S. (2004). Cellulose/chitin beads for adsorption of heavy metals in aqueous solution. *Water Research*, 38(11), 2643–2650. doi:10.1016/j.watres.2004.03.026

[45] Alila, S., & Boufi, S. (2009). Removal of organic pollutants from water by modified cellulose fibres. *Industrial Crops and Products*, 30(1), 93–104. doi:10.1016/j.indcrop.2009.02.00

[46] Zhang G, Yi L, Deng H, Sun P. Dyes adsorption using a synthetic carboxymethyl cellulose-acrylic acid adsorbent. *Journal of Environmental Sciences* 2014;26:1203–1211. DOI: 10.1016/S1001-0742(13)60513-6.

[47] Zhou C, Wu Q, Lei T, Negulescu II. Adsorption kinetic and equilibrium studies for methylene blue dye by partially hydrolyzed polyacrylamide/cellulose nanocrystal nanocomposite hydrogels. *Chemical Engineering Journal*. 2014;251:17–24. DOI: 10.1016/j.cej.2014.04.034.

[48] Hashemian S, Shayegan J. A Comparative study of cellulose agricultural wastes (almond shell, pistachio shell, walnut shell, tea waste and orange peel) for adsorption of violet B dye from aqueous solutions. *Oriental Journal of Chemistry*. 2014;30:2091– 2098. DOI: 10.13005/ojc/300478.

[49] Yang F, Song X, Yan L, Wei W. Photocatalysis degradation of azo dye using nano- TiO<sub>2</sub>-coated porous cellulose gel:enhancement by adsorption and its self-clean characteristic. *Micro & Nano Letters*. 2014;9:193–197 DOI: 10.1049/mnl.2013.0691.

[50] Bhattacharyya, R, Ray SK. Kinetic and Equilibrium modeling for adsorption of textile dyes in aqueous solutions by carboxymethylcellulose/poly(acrylamide-co-hydroxyethylmethacrylate) semi-interpenetrating network hydrogel. *Polymer Engineering and Science*. 2013;53:2439–2453. DOI: 10.1002/pen.23501

[51] Wang M.-M, Wang L. Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose/organic montmorillonite nanocomposites and its adsorption behavior for Congo red dye. *Water Science and Engineering*. 2013;6:272–282. DOI: 10.3882/j.issn. 1674-2370.2013.03.004.

[52] Wang L, Li J. Adsorption of C.I. Reactive Red 228 dye from aqueous solution by modified cellulose from flax shive: kinetics, equilibrium, and thermodynamics. *Industrial Crops and Products*. 2013;42:153–158. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.05.031.

- [53] Muthu, S. S., & Khadir, A. (Eds.). (2021). *Novel Materials for Dye-containing Wastewater Treatment. Sustainable Textiles: Production, Processing, Manufacturing & Chemistry*. doi:10.1007/978-981-16-2892-4
- [54] H. Yang, A. Sheikhi and T. G. M. Van De Ven, *Langmuir*, 2016, **32**, 11771–11779
- [55] A. Kardam, D. S. Rajawat, S. Kanwar and Madhubala, in *Recent Trends in Materials and Devices*, 2017, vol. 178, pp. 57–63
- [56] L. Jin, Q. Sun, Q. Xu and Y. Xu, *Bioresour. Technol.*, 2015, **197**, 348–355
- [57] C. Y. Soon, N. A. Rahman, Y. B. Tee, R. A. Talib, C. H. Tan, K. Abdan and E. W. C. Chan, *J. Mater. Res. Technol.*, 2019, **8**, 5091–5102
- [58] M. H. Beyki, M. Bayat and F. Shemirani, *Bioresour. Technol.*, 2016, **218**, 326–334
- [59] J. N. Putro, S. P. Santoso, F. E. Soetaredjo, S. Ismadji and Y. H. Ju, *J. Environ. Nanotechnol.*, 2019, **12**, 1–6
- [60] G. Gong, Q. Xie, Y. Zheng, S. Ye and Y. Chen, *Carbon*, 2009, **47**, 2940–2944 Regulation of pore size distribution in coal-based activated carbon
- [61] J. Luo, K. Huang, X. Zhou and Y. Xu, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2020, **147**, 699–705
- [62] S. Jodeh, O. Hamed, A. Melhem, R. Salghi, D. Jodeh, K. Azzaoui, Y. Benmassaoud and K. Murtada, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2018, **25**, 22060–22074
- [63] Mohammed S, Hegab H, Ou R, Liu S, Ma H, Chen X, Sridhar T, Wang H (2020) Effect of oxygen plasma treatment on the nanofiltration performance of reduced graphene oxide/cellulose nanofiber composite membranes. *Green Chem Eng.* <https://doi.org/10.1016/j.gce.2020.12.001>
- [64] Safavi, A. and H. Abdollahi, Optical sensor for high pH values. *Analytica Chimica Acta*, 1998. 367(1-3) : p. 167-173.
- [65] T. Theivasanthi .1 avril 2018 , Synthesis and characterization of cotton Fiber-based Nanocellulose
- [66] Zongyi Qin.12,2013, Facile extraction of thermally stable cellulose nanocrystals with a high yield of 93% through hydrochloric acid hydrolysis under hydrothermal conditions.
- [67] chabane, Leila .2017, Etude physico-mécanique des billes gélifiées composites à base de montmorillonites pontées, d'alginate et de polyvinyle alcool: Application à l'adsorption dynamiques sur lit fixe
- [68] Ahmed M. J. Dhedan S. K. 2012. —Equilibrium Isotherms and Kinetics Modeling of

Methylene Blue Adsorption on Agricultural Wastes-Based Activated Carbons. || Fluid Phase Equilibria, Pp.317 -914.

[69] Abdelbaki, Reffas. 2010. —Étude De L'Adsorption De Colorants Organiques (Rouge Nylosan Et Bleu De Méthylène) Sur Des Charbons Actifs Préparés À Partir Du Marc De Café. || Development 134 (4) : 635–46

[70] Sequetto, Priscila L, Tânia T De Oliveira, Vanessa J De Mello, Marcelo R Costa, A Marcelo, and Liovando M Costa. 2016. —Biointerface Research in Applied Chemistry|| 6 (1) : 1019–25.

[71] M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi. F. Shojaipour. A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. Desalination 218 (2011) 226-233.

[72] M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi. F. Shojaipour. A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. Desalination 218 (2011) 226-233.

[73] DeLaat, J. " Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation". Thèse de doctorat de 3ème cycle. Université de Poitiers. 1988.

[74] Matson, J. S, et al. colloid Interface science. 1969.

[75] AZIRI, Sabrina. " Etude de l'adsorption du nickel par des biosorbants." thèse de Magister en chimie de l'Environnement. Université de Tizi-Ouzou, 2012.

[76] L, Mohamed. Et al. " Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monozycliques sur la polyaniline (Title)." J. Mater. Environ. Sci, 6, 2015.

[77] Lafrance, P. actif. Etude expérimentale et modélisation, Thèse de Doctorat des Sciences Physiques, Université de Limoges, N° d'ordre 85 - 11.

[78]. Weber, W.J. (1972), Adsorption in physical process for water quality control, Ed. By Metacalf R.L. and PITTS J.N., Willey - Interscience, New York, Chap. 5: 199-259.

[79] Lafrance, P. actif. Etude expérimentale et modélisation, Thèse de Doctorat des Sciences Physiques, Université de Limoges, N° d'ordre 85 - 11.

- [80] Weber, W.J. (1972), Adsorption in physical process for water quality control, Ed. By Metacalf R.L. and PITTTS J.N., Willey - Interscience, New York, Chap. 5: 199-259
- [81] W. J. J. Weber (1985). Adsorption theory, concepts and models in adsorption technology: à step by step approach to process evaluation and application. New York, MarcelDekker
- [82] K. Nakamura, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, 1983 "EFFECT OF BOUND WATER ON TENSILE PROPERTIES OF NATIVE CELLULOSE.," vol. 53, pp. 682-688.
- [83] Indran, S., & Edwin Raj, R. (2015). Characterization of new natural cellulosic fiber from *Cissus quadrangularis* stem. *Carbohydrate Polymers*, 117, 392–399, 2018
- [84] Ying Cheng, Hong Yan Lin, Zuliang Chen, Mallavarapu Megharaj, Ravi Naidu Biodegradation of crystal violet using *Burkholderia vietnamiensis* C09V immobilized on PVA–sodium alginate–kaolin gel beads *Ecotoxicology and Environmental Safety* 83 (2012) 108–114.
- [85] Binoj, J. S., Edwin Raj, R., & Indran, S. (Characterization of industrial discarded fruit wastes (*Tamarindus Indica* L.) as potential alternate for man-made vitreous fiber in polymer composites. *Process Safety and Environmental Protection*, 116, 527–534, 2018).
- [86] M. Jabli, N. Tka, K. Ramzi, and T. A. Saleh, “Physicochemical characteristics and dyeing properties of lignin-cellulosic fibers derived from *Nerium oleander*,” *J. Mol. Liq.*, vol. 249, pp.1138–1144, 2018.
- [87] Bajpai, P. K., Singh, I., & Madaan, J. Tribological behavior of natural fiber reinforced PLA composites. *Wear*, 297, 829–840,2013
- [88] Alavudeen, .A comparative study on characterisations of *Cissus quadrangularis* and *Phoenix reclinata* natural fibres. *Journal of Reinforced Plastics & Composites*, 34, 269–280,2019
- [89] H.DAEMI, M.BARIKANI, Synthesis and characterization of calcium alginate nanoparticles, sodium homopolymannuronate salt and its calcium nanoparticles, *Scientia Iranica*, 19 (6), 2012, 2023-2028.
- [90] : étude des propriétés d’un nouveau matériau composites à base de polypropylène chargé de farine coquille d’œuf, *Amzal Hadjira* 2016/2017.
- [91] Fenoradosoa T. A., Ali G., Delattre C., Laroche C., Petit E., Wadouachi A., Michaud P.,

J. App. Phycol. 22 (2010) 131.

[92] Yaneira.Petit de PENA, Wendy. RONDON, Linde type A zeolite and type Y zFaujasite as a solid –phase for Lead, cadmium, Nickel and Cobalt Preconcentration and Determination Using a Flow Injection system Coupled to Flame Atomic absorption Spectrometry, 2013, American Journal of Analytical Chemistry, 4, 387-397.

[93] SODIUM ALGINATE : ENCAPSULATION AND CHARACTERIZATION AICHOOR Amina, ZAGHOUANE-BOUDIAF Hassina Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques, Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas Sétif-1, Sétif, Algérie Ouargla, les 21 et 22 Novembre 2017

[94] Papageorgiou S. K., Kouvelos E. P., Favvas E.P., Sapalidis A. A., Romanos G. E., Katsaros F. K., Carbohydr. Res. 345 (2010) 469 .

[95] EXTRACTION, CHARACTERISATION ET BIOTRANSFORMATION DE LA LIGNINE DE KLASON EXTRAITE DE LÉPINETTE BLANCHE PICEA GLAUCA (MOENCH) VOSS. RÉMYLAROUCHE MARS 1993

[96] Utilisation de la diatomite Tunisienne naturelle et modifiée pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques d'un milieu aqueux.2020

[97] M.J. Ahmed, S.K. Dhedan. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons, Fluid Phase Equilibria, 317(2012) 9-14.

[98] : M.P. Tavlieva, S. D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev. Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. Journal of Colloid and Interface Science 409 (2013) 112–122.

[99] : B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, Hazard. Mater. 161 (2009) 387-395.

[100] BOULAAJOUL Soumia.Etude cinétique de l'adsorption statique du 4-Nitrophénol sur charbon actif commercial (NC60) 15/06/2013

[101] Peng Lou, Yafei Zhao, Bing Zhang, Jindun Liu, Yong Yang, Junfang Liu. Study on the adsorption onto halloysite nanotubes, Water Reserch, 44 (2010) 1489-1497.

[102] H. Qihong, X. Zhiping, Q. Shizhang, F. Haghserht, G. Michael-Wilson, L. Qing. A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *J. Colloid. Inter. Sci.*, 308 (2007) 191-199.