

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**Université BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département Génie des Procédés**



**Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : Génie Chimique**

Intitulé du Mémoire

**Billes poreuses à base de déchet industriel  
cellulosique : Elaboration et application à  
l'adsorption de deux colorants textiles**

**Présenté par :**

**Mlle CHAABANE FATMA**

**Mlle AOUAK HOURIA**

**Encadré par :**

**Promotrice : Mme CHABANE Leila**

**Co-promoteur : M. BOURAS Omar**

Promotion 2024

## DEDICACES

*A celui qui m'a guidé par sa sagesse, sa force et ses sages conseils tout au long de mon voyage. Votre exemple de courage et de détermination m'a toujours inspiré.*

*Merci de m'avoir soutenu à chaque étape de ma vie, Mon père **Abdel Latif***

*A ma mère dont l'amour inconditionnel, la patience et les encouragements constants ont été ma plus grande source de motivation. Tes prières et tes sacrifices inébranlables m'ont permis de surmonter tous les obstacles sur mon chemin. Merci d'avoir toujours cru en moi et de m'avoir inculqué la valeur du travail et de la persévérance, ma mère **Sihem***

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes sœurs **Nabila. Amel. Wafaa** pour leurs soutiens inconditionnels tout au long de cette aventure. Leurs présences réconfortantes et leurs encouragements constants ont été pour moi une source inestimable de motivation et de réconfort.*

*Je remercie également mon fiancé **Salaheddine** pour sa compréhension. Ton soutien m'a permis de traverser des moments difficiles et de rester concentrée sur mes objectifs. Ton aide précieuse et tes encouragements m'ont aidé tout au long de ce voyage*

*À **Maria** mon binôme de ce travail*

*Et à toute **ma famille** et à mes **grands-mères***

*A tous mes amis (e)s de la promo Génie Chimique*

*Sans exception*

***Fatma CHAABANE***

## DEDICACES

*Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut. Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance.*

*Du profond de mon cœur, je dédie ce modeste travail à toutes celles et à tous ceux qui me sont cher(e)s.*

*A ma chère mère et mon cher père qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que puisse atteindre mes objectifs.*

*Ma source de confiance et de force, mon soutien dans la vie après ma mère et mon père, mes frères et mes sœurs **Souad, Mounira, Belkacem, Hafida, Hamza** Que Dieu vous protège et merci pour vos sacrifices pour ma réussite*

*À la personne la plus chère dans mon cœur, mon amie et sœur, **Meriem**. Merci pour ton énergie positive et ton soutien.*

*A ma chère binôme **Fatma** qui m'a soutenu et encouragé durant les années d'études.*

*A tous mes amis (e)s de la promo Génie Chimique*

**HOURIA.MARIA**

## REMERCIEMENTS

En préambule à ce projet, je remercie ALLAH le tout puissant qui m'a aidé et m'a donné la patience et le courage durant ces longues années d'étude

Nous adressons mes sincères remerciements à notre Co-promoteur Monsieur Omar BOURAS, à qui nous exprimons toute notre reconnaissance, de nous avoir encadré et encouragé tout le long de notre stage. Merci pour sa bonne volonté, sa patience et ses précieux conseils ainsi que pour sa pertinence de ses remarques.

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.

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, Mme Fatiha, 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.

## ملخص

يتطلب تلوث المياه بالملوثات العضوية وغير العضوية القابلة للذوبان في الماء مثل الأصباغ استخدام عمليات الفصل الفعالة بما في ذلك تقنيات الامتزاز.

الهدف الرئيسي لهذا العمل ذو شقين: تـمـيـن نـفـاـيـات السـلـيـلـوز من صناعة FADERCO (سطيف، الجزائر) من خلال إعداد وتوصيف جيل جديد من الخرز الماص الحيوي المعتمد على النانوسليلوز الكاره للماء (NC-CTAB) / PVA/alginate ؛ استخدام هذه المصفوفات في التخلص من الميثيلين الأزرق BM والكونغو الأحمر RC في أنظمة بسيطة أحادية المكون.

أعطت الدراسة الحركية لامتنصاص BM و RC على هذه الخرزات المجففة زمن تلامس 330 و 240 دقيقة، وللخرز الرطب 330 و 1200 دقيقة على التوالي. وتعتبر هذه الأوقات كافية للوصول إلى حالات التوازن الزائف.

أظهرت تساوي حرارة الامتنصاص لـ BM و RC على هذه الخرزات المجففة المحضرة المختلفة تفوق الخرز الجاف مقارنة بالخرز الرطب.

الكلمات المفتاحية : النفايات السليلوزية، الامتنصاص الحيوي، الملوثات العضوية، الامتزاز.

## ABSTRACT

Water pollution by water-soluble inorganic and organic pollutants such as dyes requires the use of effective separation processes including adsorption techniques.

The main objective of this work is twofold : Valorization of cellulose waste from industry FADERCO (Sétif, Algeria) by preparing and characterizing a new generation of biosorbent beads based on hydrophobic nanocellulose (NC-CTAB)/PVA/alginate ; Use of these matrices in the elimination of methylene blue BM and Congo red RC in simple single-component systems.

The kinetic study of sorption of BM and RC on these dried beads gave contact times of 330 and 240 min, and for wet beads 330 and 1200 min respectively. These times are considered sufficient to reach pseudo-equilibrium states.

The sorption isotherms of BM and RC on these different prepared dried beads showed the superiority of dry beads compared to wet ones.

Key words : Cellulosic Waste, Biosorbent, Organic Pollutant, adsorption

## Résumé

La pollution de l'eau par des polluants inorganiques et organiques hydrosolubles tels que les colorants nécessite l'utilisation des procédés de séparation efficaces parmi lesquels figurent les techniques d'adsorption.

L'objectif principal de ce travail est double : Valorisation d'un déchet cellulosique de l'industrie FADERCO (Sétif, Algérie) en préparant et en caractérisant une nouvelle génération de billes bio-sorbantes à base de nanocellulose hydrophobe (NC-CTAB) /PVA/alginate ; Utilisation de ces matrices dans l'élimination du bleu de méthylène BM et du rouge congo RC en systèmes monocomposés simples.

L'étude cinétique de sorption du BM et RC sur ces billes séchées a donné des temps de contact de 330 et 240 min, et pour les billes humide 330 et 1200 min respectivement. Ces temps sont jugés suffisants pour atteindre des états de pseudo équilibre.

Les isothermes de sorption du BM et RC sur ces différentes billes séchées préparées ont montré la supériorité des billes sèches par rapport à celles humides.

Les mots clés : Déchet Cellulosique, Biosorbant, Polluant organique, adsorption.

## *TABLE DE MATIERES*

Introduction générale	1
CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	4
1.1 Introduction	4
1.2 CELLULOSE	4
1.2.1 Définition	4
1.2.2 Structures de la cellulose	4
1.2.3 Cristallinité	6
1.2.4 Propriétés de la cellulose	7
1.2.5 Différentes sources de cellulose	8
1.2.6 Microfibrilles de cellulose	9
1.2.7 Procédés d'extraction de la cellulose	10
1.2.8 Dérivées de la cellulose	13
1.3. NANOCELLULOSE	14
1.3.1 Définition	14
1.3.2 Procédés d'extraction de la nanocellulose	15
1.3.3 Application de la nanocellulose dans l'élimination des polluants	17
CHAPITRE 2 TECHNIQUE EXPERIMENTALES ET MATERIAUX	22
2.1 INTRODUCTION	22
2.2 Matériel et méthodes utilisées	22
2.3 préparation de matériaux bioadsorbants « NC-CTAB/PVA/Alginate »	27
2.3.1 Procédures d'extraction de la cellulose à partir de déchet cellulosique	28
2.3.3. Préparation de la nanocellulose hydrophobe	31
2.3.4. Préparation des billes nanocellulose hydrophobes (NC-CTAB) /PVA/alginate	32
2.4 Méthodes et techniques de caractérisation des billes	33
2.4.1 Calcul de rendement d'extraction de cellulose	33
2.4.2 Mesure de la masse volumique	33
2.4.3 Taux d'humidité	34
2.4.4 Taux de gonflement	34
2.4.5 Détermination de point de charge zéro	35

2.4.6 Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier	36
2.5 Application à la sorption	36
2.5.1 Préparation des solutions des colorants	36
2.5.2 Choix de $\lambda$ (max) pour bleu de méthylène et rouge congo :	36
2.5.3 Courbe d'étalonnage	36
2.6 Protocoles expérimentaux des tests de sorption	37
2.6.1 Cinétiques de sorption dans les systèmes monocomposés simples	37
2.6.2 Influence des paramètres d'adsorption	38
2.7 Modélisation des isothermes de sorption	38
2.7.1 Isotherme de Freundlich	39
2.7.2 Modèles de Langmuir	39
2.8 Modélisation des cinétiques de sorption	40
2.8 .1 Modèle cinétique de pseudo-premier ordre	40
2.8 .2 Modèle du pseudo-second ordre	41
CHAPITRE 3 RESULTATS ET DISCUSSION	43
3.1 RESULTATS DE CARACTERISATION	43
3.1.1 Rendement d'extraction de cellulose	43
3.1.2 Masse volumique, Taux d'humidité	43
3.1. 3 Taux de gonflement	44
3.1.4 Propriétés acido-basiques de surface (point de charge zéro)	45
3.1.5 Caractérisation par spectrométrie IRTF	46
3.2 Application des biosorbants dans la sorption des colorants	48
3.2.1 Systèmes monocomposés simples	48
Conclusion générale	64
APPENDICES A : Choix de $\lambda$ (max) pour le bleu de méthylène et rouge congo.	68
APPENDICE B : Courbes d'étalonnages	69
APPENDICE C : IRFT	70
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	74

## **LISTE DE FIGURES**

Figure 1.1 : Structure moléculaire de la cellulose	5
Figure 1. 2 : Arrangement cristallin des chaines d'une microfibrille de cellulose	5
Figure 1.3 : Structure supramoléculaire de la cellulose	6
Figure 1. 4 : Régions cristallines et amorphes dans les microfibrilles de cellulose	6
Figure 1.5 : Schéma présentant l'arrangement structural de la lignine, de l'hémicellulose et des microfibrilles de cellulose entre-elle	10
Figure 2.1 : Photographies montrant(a) déchet dans NaOH, (b) filtration après NaOH, (C) après la vage, (d) déche brute.	28
Figure2.2 : Photographies montrant la cellulose purifiée ; (a) à l'état humide ; (b) après filtration sous vide ; (c) à l'état sec	29
Figure 2.3 : Photographies montrant la nanocellulose (a) après centrifugation (b) après séchage.	30
Figure 2.4 : Montage de préparation de la nanocellulose CTAB. (a) Photo numérique et (b) schéma simplifiée.	31
Figure 2.5 : Nanocellulose CTAB préparée. (a) après centrifugation, (b) après séchage.	32
Figure 2.6 : Photographies montrant les billes (CTAB-NC/PVA/Alginate) ; (a) à l'état humide (Bh), (b) à l'état sec (Bs).	33
Figure 3.1 : Variation de taux de gonflement en % en fonction de temps.	44
Figure 3.2 : Résultats de pH point de charge zéro (pH pzc) en fonction du pH	45
Figure 3.3 : Spectres IRTF de billes sèches-(a) avant adsorption ; (b) après adsorption de BM ; (c) après adsorption de RC	46
Figure 3.4 : Cinétiques de sorption en systèmes mono-composés simples sur les billes humides et sèches. (a) BM ; (b) RC	49
Figure 3.5 : Modélisation des cinétiques des billes selon le modèle de pseudo-premier et pseudo- seconde ordre. (a) BM ; (b) RC	51
Figure 3.6 : Effet de la concentration initiale en systèmes monocomposés simples sur Billes humides et sèches	54-55
Figure 3.7 : Effet du pH en systèmes monocomposés simples sur bille humide	56
Figure 3.8 : Effet du pH en systèmes monocomposés simples sur les billes sèches	57
Figure 3.9 : Effet de la masse dans les systèmes monocomposés simples sur les billes humides et sèches	59
Figure 3.10 : Isothermes de sorption en systèmes monocomposés simples sur biosorbant (Bh) et(Bs) de BM.	60
Figure 3.11 : Isothermes de sorption en systèmes monocomposés simples sur biosorbant (Bh) et(Bs) de RC.	62

## ***LISTE DES TABLEAUX***

Tableau 1.1 : Catégories des fibres végétales	8
Tableau 1.2 : Substituants principaux des dérivés commerciaux de la cellulose	13
Tableau 1.3 : Conditions de traitement pour l'extraction de la nanocellulose à partir de littératures sélectionnées.	16
Tableau 1.4 : Elimination des colorants par adsorption sur des adsorbants à base de nanocellulose.	17
Tableau 1.5 : Adsorbant à base de nanocellulose pour l'élimination des métaux lourds.	19
Tableau 2.1 : Présentation du matériel et appareillages.	23
Tableau 2.2 : Différents produits utilisés avec leurs propriétés.	24
Tableau 2.3 : Caractéristiques physico-chimiques des colorants.	26
Tableau 3.1 : Résultats relatifs aux caractéristiques physico-chimiques des biosorbants préparées.	43
Tableau 3.2 : Bandes caractéristiques des différents échantillons (déchet brut ; cellulose ; cellulose + CTAB)	47
Tableau 3.3 : Bandes caractéristiques des différents échantillons [bille sèche ; bille (BM) ; bille (RC)]	48
Tableau 3.4 : Paramètres de modèle pseudo-premier et seconde ordre pour la sorption de BM	52
Tableau 3.5 : Paramètres de modèle pseudo-premier et seconde ordre pour la sorption de RC	52
Tableau 3.6 : conditions utilisées	58
Tableau 3.7 : Paramètres des modèles appliqués relative à la sorption de BM	61

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

**Cb** : cellulose brute

**CA** : cellulose acidifiée

**Cp** : cellulose purifiée

**Bs** : bille sèche

**Bh** : bille humide

**BM** : Bleu de Méthylène

**RC** : Rouge Congo

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

**pH<sub>pzc</sub>** : Point de charge zéro.

**cN/tex** : unité en pratique de module d'élasticité.

## INTRODUCTION GENERALE

L'environnement est une composante essentielle de la vie sur Terre, mais malheureusement il est souvent négligé et malmené. Les déchets constituent l'une des plus grandes menaces auxquelles notre environnement est confronté, en particulier lorsqu'ils sont rejetés dans la nature. Nous devons les gérer de manière appropriée pour éviter tout impact négatif sur l'environnement et la santé humaine.

Les déchets peuvent prendre de nombreuses formes, allant des déchets organiques tels que les restes alimentaires aux déchets plastiques, électroniques, médicaux et autres. Malgré les progrès réalisés dans la gestion des déchets, des défis subsistent, notamment en ce qui concerne la pollution de l'air, de l'eau et du sol, ainsi que les problèmes de santé associés à une mauvaise gestion des déchets.

Il est donc nécessaire, d'une part, d'élever le niveau de sensibilisation et d'éducation en matière de réduction à la source. D'autre part, le recyclage des déchets non dangereux doit être effectué pour promouvoir un environnement plus propre et plus sain pour les générations futures.

Dans le domaine de traitement des eaux, en particulier en adsorption, la valorisation de déchets à base de cellulose peut donc présenter une activité économique intéressante permettant la production de matériaux adsorbent efficaces, moins coûteux, non toxiques et biodégradables.

C'est précisément dans ce contexte et suite à nos travaux de recherche dans cet axe que se situe notre travail. Pour atteindre notre objectif, des matériaux bio-adsorbants sous forme des billes poreuses à faible coût basés sur des mélanges de nanocellulose hydrophobe/polyvinyle alcool PVA/alginate ont été développés avec une capacité d'adsorption améliorée envers les contaminants de nature organiques.

Ces matériaux bio-adsorbants à base de nanocellulose hydrophobe (NC-CTAB) /PVA/alginate ont été produites par une méthode simple de gélification ionique au niveau de laboratoire.

La nanocellulose utilisée pour cette étude est obtenue en valorisant un déchet issu de l'industrie spécialisé dans la production de ouate de cellulose de l'entreprise FADERCO (Sétif, Algérie).

Les propriétés physico-chimiques, structurales et morphologiques des matériaux NC-CTAB avant et après encapsulation (NC-CTAB /PVA/alginate) ont été évaluées.

Des essais d'adsorption en mode batch ont été réalisés en utilisant le Bleu de Méthylène BM et le Rouge Congo RC (deux colorants) en systèmes mono composés simples.

Des modèles cinétiques ainsi que ceux des isothermes de sorption ont été utilisés pour analyser les résultats expérimentaux.

Ce manuscrit est subdivisé en trois chapitres :

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

- Dans la première partie, nous avons présenté des généralités sur la cellulose, sa structure et ses propriétés ;
- La deuxième partie, est réservée-la présentation-des différentes méthodes d'extraction de la cellulose.
- La troisième partie-consacrée à une définition de la nanocellulose, ces étapes d'obtention et son utilisation en tant que matériau adsorbant pour éliminer les polluants.

Dans le deuxième chapitre, nous avons abordé les outils et matériaux employés, les méthodes expérimentales utilisées pour la synthèse des particules de la nanocellulose ainsi que leur encapsulation en présence d'alginate de sodium sous forme de billes.

De plus, dans ce deuxième chapitre nous donnons les conditions opératoires des tests d'adsorption ainsi que les équations théoriques utilisées pour modéliser les résultats obtenus des cinétiques et des isothermes étudiés.

Dans la troisième partie, nous avons présenté et discutés les différents résultats obtenus.

Enfin, ce manuscrit est clôturé par une conclusion générale.

# **PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE**

# CHAPITRE 1

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

### 1.1 Introduction

La cellulose est la molécule organique la plus abondante sur la terre. Elle a été découverte en 1838 par le chimiste français ANSELEM PAYEN, qui l'a isolé de la matière végétale et a déterminé sa formule chimique basique ( $C_6 H_{10} O_5$ ) [1].

Les chaînes de cellulose sont synthétisées biologiquement par des enzymes et déposés d'une manière continue et sont assemblés pour former des micros fibrillés qui à leurs tours sont assemblés pour former des fibres. La quantité de cellulose diffère d'une plante à l'autre. Le coton contient la plus grande quantité (90-99 %) ; le bois (40-50%), le jute (60-70%) et les fibres de lin (80%) [2].

### 1.2 CELLULOSE

#### 1.2.1 Définition

La cellulose peut être définie comme un polysaccharide structurel présent dans les parois cellulaires des plantes ; formé par des chaînes linéaires de glucose liées par des liaisons glycosidiques  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4). Cette substance est un polymère naturel abondant ; fournissant la structure et la rigidité aux cellules végétales. Sa résistance ; sa biodégradabilité et sa polyvalence en font un matériau clé dans diverses industries ; notamment la fabrication de papier ; de textiles ; de films plastiques et d'autres produits [3]

#### 1.2.2 Structures de la cellulose

##### 1.2.2.1 Structure moléculaire

La cellulose est un homopolymère linéaire composé de très nombreuses unités de D-Anhydroglucopyranose (AGU) reliées entre elles par des liaisons glycosuriques  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4). Le motif de répétition est le dimère cellobiose.

Les AGU se trouvent en conformation chaise et possèdent trois fonctions hydroxyles : deux alcools secondaires (en position 2 et 3) et un alcool primaire (en position 6). Le degré dépolymérisation diffère énormément selon l'origine de la cellulose [4].

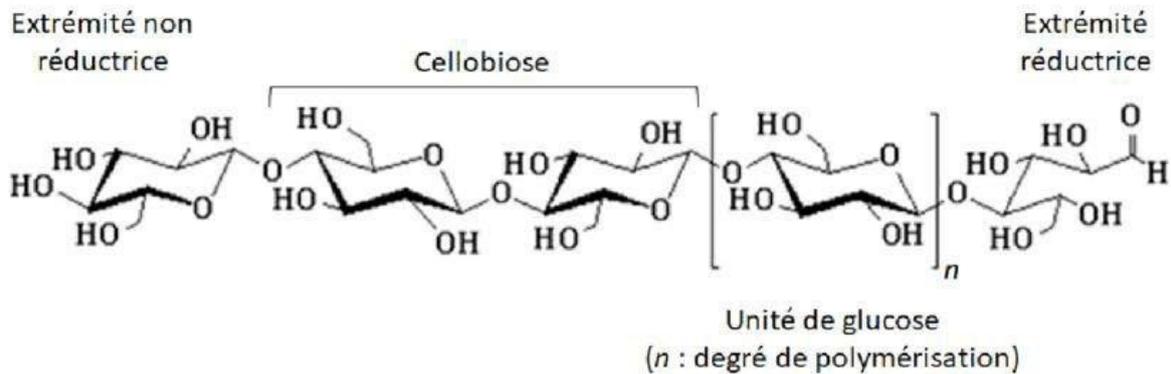


Figure 1.1 : Structure moléculaire de la cellulose [4].

#### 1.2.2.2. Structure supramoléculaire

Les nombreux groupements hydroxyles sont responsables du comportement physicochimique de la cellulose. Selon leur position dans l'unité glucose, ils sont capables de former des liaisons hydrogène intramoléculaires à l'intérieur d'une même chaîne de cellulose ou intermoléculaires entre deux chaînes différentes constituant ainsi des microdomaines hautement organisés (Figure 1. 2).

Ces liaisons hydrogène sont responsables de la formation des microfibrilles dans lesquelles certaines régions sont hautement ordonnées (régions cristallines) et d'autres moins (régions amorphes). Les microfibrilles de cellulose sont imbriquées dans une matrice d'hémicelluloses et de lignine, le tout constituant la paroi cellulaire (Figure 1. 3) [5].

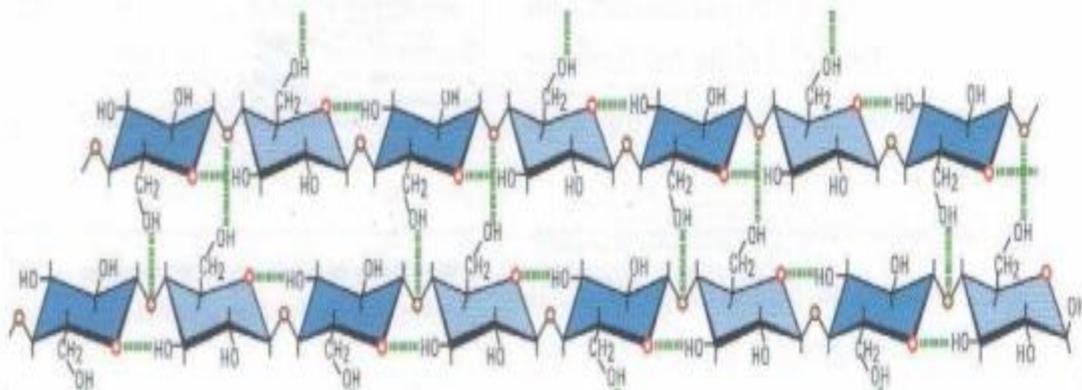


Figure 1. 2 : Arrangement cristallin des chaînes d'une microfibrille de cellulose [5].

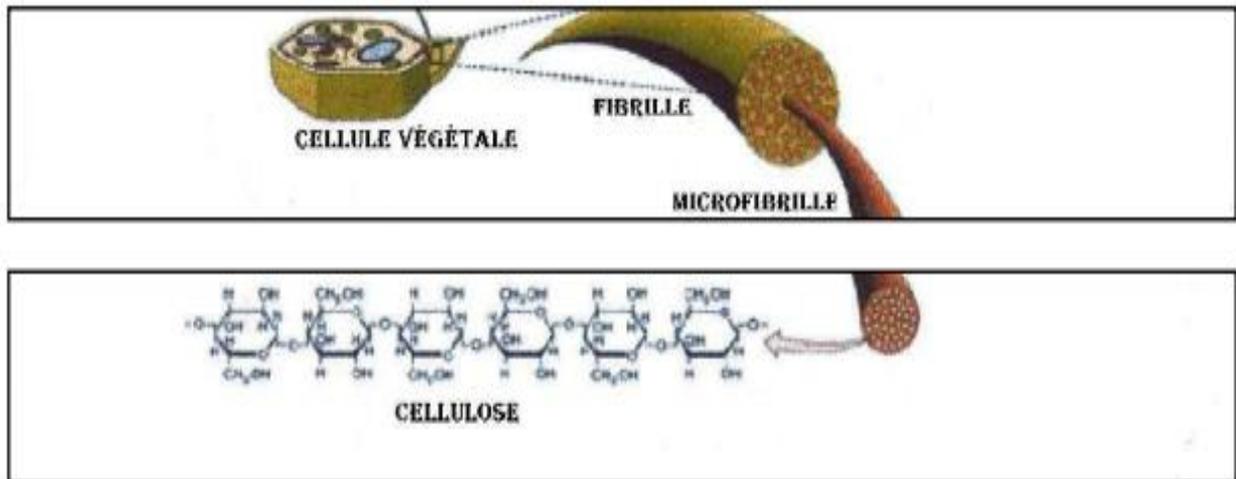


Figure 1.3 : Structure supramoléculaire de la cellulose [5].

### 1.2.3 Cristallinité

La cellulose est un polymère semi-cristallin. Son taux de cristallinité peut varier de 43 à 56% pour le bois et est d'environ 60% pour le coton.

Dans les régions cristallines les molécules présentent un parallélisme quasi parfait formant un réseau stable de liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires. Cela entraîne une forte rigidité des chaînes. Tandis que dans les zones amorphes le degré d'organisation est faible, les chaînes sont orientées de manière aléatoire [6, 7, 8].

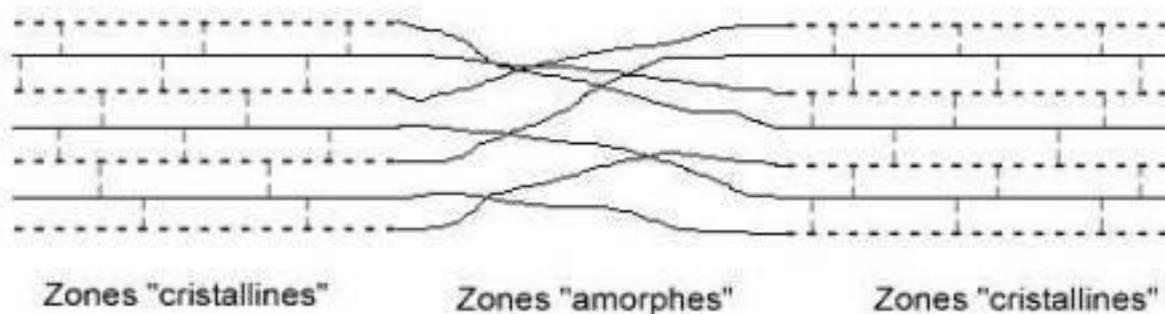


Figure 1. 4 : Régions cristallines et amorphes dans les microfibrilles de cellulose [6].

Le bois, 60 % pour le taux de cristallinité de la cellulose peut être mesuré par plusieurs méthodes. Les plus courantes sont la spectroscopie infrarouge (rapport des aires de bandes caractéristiques),

la diffraction des rayons X (différence de spectres entre la cellulose I et la cellulose II) et la spectroscopie RMN du  $^{13}\text{C}$  [9].

Le degré de cristallinité dépend de l'origine de la cellulose et des prétraitements subis [10]. Le taux de cristallinité de la cellulose est de 40 à 50 % pour coton et supérieur à 70 % pour certaines algues marines [11]. La présence de ces liaisons hydrogènes, inter et intramoléculaires, rend la cellulose insoluble dans l'eau ainsi que dans la majorité des solvants organiques [10].

#### 1.2.4 Propriétés de la cellulose

Les principales propriétés de la cellulose sont présentées comme suit [12] :

- La masse molaire de la chaîne de cellulose varie beaucoup (entre  $1,5 \cdot 10^4$  et  $2,5 \cdot 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>) en fonction de l'origine du végétal et du traitement d'extraction utilisé.
- La masse molaire du motif élémentaire de (anhydroglucose) est de 162,1 g.mol<sup>-1</sup>
- La densité de la cellulose est classiquement comprise entre 1,50 et 1,55 g/cm<sup>3</sup>
- La chaleur spécifique  $C_p$  : 1,32 à 1,78 J/g.K (à 273 K)
- Allongement à la rupture : 20 à 40 %
- Ténacité : 13 à 23 cN/tex
- Coefficient de dilatation thermique :  $80 \cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>
- Conductivité thermique : 0,06 W/m.K à 23 °C
- La fibre de cellulose est inflammable
- La température de dégradation est entre 330-350 °C.
- Température de transition vitreuse ( $T_g$ ) : 220-245 °C amorphe, 243-433 °C cristalline.
- Enthalpie de cristallisation : 121,8 KJ/g.
- Parmi les solvants capables de dissoudre la cellulose :
  - Les solvants aqueux : les agents complexant tels que l'hydroxyde de cuprammonium (cuam), la cupriéthylène diamine (cuen) ou le cadmium éthylènediamine (cadoxen) ;
  - Les solvants non-aqueux : DMAC (diméthylacétamide), avec des composés aminés (cupriéthylènediamine) ou des sels (chlorure de lithium...), l'oxyde de N-méthylmorpholine (NMMO).
  - Certains liquides ioniques tels que le 1-butyl-3-methylimidazolium (BminCl) ou 1-ethyl-3-methylimidazolium (EminAc) [12].

## 1.2.5 Différentes sources de cellulose

### 1.2.5.1 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.

➤ **Fibre végétale**

Les fibres de cellulose servent à la fabrication du papier et du tissu. Cette fibre peut être classée dans les catégories suivantes Tableau 1.1 [13].

Tableau 1.1 : Catégories des fibres végétales [13]

<b>Catégorie</b>	<b>Description</b>	<b>Exemples</b>	<b>Pourcentage de Cellulose (%)</b>
Fibres de graines	Fibres collectées à partir de graines où Boîtes de semences	Coton, kapok	90
Fibres de feuilles	Fibres prélevées sur les feuilles.	Sisal, figue, agave.	33
Fibres de Bast Ecorce (Peau)	Fibres prélevées de l'écorce ou de la tige de leurs plantes respectives	Lin, jute, kenaf, Chanvre, ramie, rotin, fibres de vigne	33
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 Pailles, bambou, herbe, Bois d'arbre	40-50

➤ Fibres animales

Elles peuvent émaner des poils (toison animale) ou encore des sécrétions (soie)

➤ Fibres minérales (amiante)

Les fibres minérales sont des matériaux inorganiques naturels ou synthétiques qui se présentent sous forme de filaments ou de particules. Elles sont souvent utilisées dans l'industrie pour leurs propriétés isolantes, résistantes à la chaleur et à la corrosion.

Les fibres minérales comprennent des matériaux tels que l'amiante, la laine de roche, la laine de verre et la fibre de céramique. [14]t

L'amiante est une fibre minérale naturelle composée de silicates de magnésium. Il existe plusieurs types d'amiante, notamment la chrysotile (amiante blanc), l'amosite (amiante brun) et la crocidolite (amiante bleu). L'amiante a été largement utilisé dans le passé dans de nombreux produits en raison de ses propriétés isolantes, ignifuges et résistantes à la chaleur.

Cependant, l'amiante est également connu pour être extrêmement dangereux pour la santé humaine lorsqu'il est inhalé, car il peut causer des maladies graves telles que le cancer du poumon, le mésothéliome et l'asbestose. En raison de ces risques pour la santé, de nombreux pays ont interdit l'utilisation de l'amiante ou ont mis en place des réglementations strictes pour son utilisation. [15]

#### 1.2.5.2 Fibres synthétiques

Les fibres synthétiques ou artificielles proviennent généralement de matières synthétiques telles 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 [16].

#### 1.2.6 Microfibrilles de cellulose

Dans les parois secondaires des fibres et principalement la paroi S2 (la plus influente due à sa grande épaisseur), la cellulose est présente sous forme de faisceaux de microfibrilles orientées en différentes structures hélicoïdales.

Le taux de cellulose des fibres, le degré de polymérisation de la cellulose et l'angle des spirales de chaque paroi varient pour chaque plante et influent directement sur leurs propriétés mécaniques. Plus le taux de cellulose est élevé et l'angle des spirales faible, plus la résistance de la fibre est importante [17].

Les microfibrilles de cellulose sont constituées d'un enchaînement ordonné de phases amorphes et cristallines et sont dites semi-cristallines (Figure 1.5).

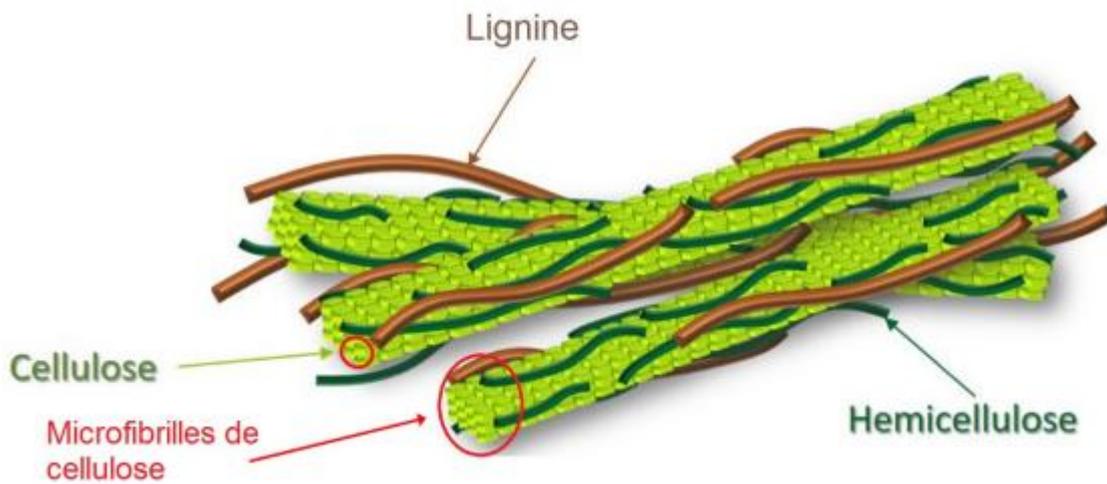


Figure 1.5 : Schéma présentant l'arrangement structural de la lignine, de l'hémicellulose et des microfibrilles de cellulose entre-elle [18].

#### 1.2.6.1 L'hémicellulose

L'hémicellulose est un hétéropolysaccharide constitué de 13 unités monomériques répertoriées en deux familles, les furanoses (hétérocycles à 5 éléments), et les pyranoses (cycle à 6 éléments).

De plus, l'hémicellulose est un polymère amorphe, dû à de nombreuses ramifications et un degré de polymérisation généralement faible (de l'ordre de 200) [19].

#### 1.2.6.2 La lignine

La lignine, comme la cellulose et l'hémicellulose, est un polymère hydrocarboné. Cependant, à l'inverse de ces polymères glucidiques, la lignine est à la fois constituée de parties aromatiques et aliphatiques [20].

#### 1.2.7 Procédés d'extraction de la cellulose

Dans la section suivante en présentant les différentes méthodes simples utilisées au laboratoire des travaux antérieurs qui permet l'extraction de la cellulose issue de la biomasse.

##### **Méthode 1**

Après une succession d'étapes de broyage ; tamisage et rinçage de la biomasse ; un traitement avec la soude NaOH 2% à 80°C pendant 2h, suivi d'un blanchiment par NaOCl<sub>2</sub> à 70°C pendant 1h est effectué [12].

##### **Méthode 2**

Le résidu végétal brut est purifié par un mélange éthanol/toluène en utilisant un extracteur de Soxhlet. L'étape suivante peut être réalisée par action d'HCl dans le dioxane ou de  $\text{NaClO}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$  ou d' $\text{H}_2\text{O}_2$  dans un milieu alcalin (pH=11,5). La cellulose est ensuite obtenue par action de solutions basiques : KOH à 0,1 %, puis NaOH à 1 % et NaOH à 18 % [12].

### Méthode 3

La cellulose est synthétisée à partir des fibres en appliquant les étapes suivantes [21]:

- Solubilisation des fibres dans un mélange éthanol-toluène

Les fibres séchées sont traitées par 100 mL de mélange éthanol - toluène (en proportion volumique 1 :2) dans un erlenmeyer sous agitation et à reflux à 80 °C pendant 8 h. Puis, le résidu est filtré et séché dans une étuve à 100 °C jusqu'à l'obtention d'un poids constant [21].

- Solubilisation é des fibres dans l'eau chaude

Les fibres séchées sont traitées deux fois par 100 mL d'eau à reflux à 85 °C pendant 3 h. Puis, le résidu est filtré et lavé à avec l'eau froide, séché dans une étuve à 100 °C [21].

- Teneur en lignine

Les fibres sont agitées dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 75 (masse/masse) % pendant 2 Par la suite, 560 mL d'eau sont ajoutés afin d'arriver à réduire la teneur en acide à 3 %. La solution résultante est chauffée à ébullition et à reflux pendant 4 h. Le résidu est ensuite filtré et lavé avec 500 mL d'eau, séché à 100 °C. Après refroidissement de résidu, la masse finale est évaluée à l'aide d'une balance analytique [21].

- Teneur en Holocellulose

L'holocellulose qui comprend toutes les fractions cellulosiques et hémicellulosiques du bois est obtenue selon le mode opératoire expérimental suivant :

Les fibres récupérées sont mises dans une fiole contenant 150 mL d'eau distillée. En suite, 0,2 mL d'acide acétique glacial et 1 g de chlorite de sodium ( $\text{NaClO}_2$ ) sont ajouté dans la fiole. Cette fiole est chauffée dans un bain d'eau maintenu à 70–80 °C durant 5 h sous agitation magnétique. Chaque une heure, 0,2 mL d'acide acétique glacial et 1 g de  $\text{NaClO}_2$  sont ajoutés. Au bout de cinq heures, la fiole est placée dans un bain d'eau glacée jusqu'à ce que la température de la solution ait atteint 10 °C. Le contenu de la fiole est ensuite filtré et le résidu est lavé avec 500 mL d'eau distillée (le résidu change de couleur et vire du jaune au blanc). Le résidu est ensuite séché à 100 °C jusqu'à l'obtention d'un poids constant [21].

- Teneur en cellulose

Les fractions de l'holocellulose séchée qui sont récupérées de l'étape précédente, sont traitées par une solution de soude à 17,5 % massique, pendant 30 min. 50 mL d'eau distillée sont ensuite ajoutés et le mélange est agité pendant 5 min. Puis, le résidu est filtré et lavé par une solution de soude à 8,3 % puis par 40 mL d'acide acétique à 1% et enfin séché à 100 °C jusqu'à l'obtention d'un poids constant [21].

#### **Méthode 4**

La cellulose est synthétisée à partir de la biomasse lignocellulosique en appliquant les étapes suivantes :

- Préparation de la matière première

Dans un premier temps, la biomasse nettoyée et broyée est extraite dans un dispositif de Soxhlet par un mélange azéotrope éthanol/toluène (2 :1, v/v) pendant au moins 7 h.

- Le procédé Kraft

La cuisson Kraft consiste à chauffer, pendant 120 min à 170 °C, des copeaux de bois immergés dans une solution de soude et de sulfure de sodium (mélange de 60 g/L de sulfure de sodium et 110 g/L d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, v / v / v, 11:20:69) appelée "liqueur blanche". Le rapport solide / liquide a été fixé (1:7, poids sec).

- Procédé organo solvant

La biomasse lignocellulosique ont été traités avec une solution aqueuse (éthanol/H<sub>2</sub>O : 65/35 (volume/volume)) en présence d'acide sulfurique (1,25%) comme catalyseur. Le mélange a été chauffé à 180 °C pendant 60 min dans un réacteur sous pression. Le rapport solide / liquide utilisé est de 1: 7. À la fin du processus, le résidu solide a été filtré et lavé avec un mélange éthanol/eau à 60 °C (8/2, 3 × 50 mL) puis séché à 40 °C dans une étuve.

- Extraction de la cellulose

L'holocellulose est obtenue en traitant la pâte obtenue (non blanchie) avec une solution aqueuse de NaClO<sub>2</sub> : Pour chaque 1.5 g de matière lignocellulosique sèche, 1 g de NaClO<sub>2</sub> et 1 mL d'acide acétique sont ajoutés à 125 mL d'eau distillée.

L'addition de chlorite de sodium et de l'acide acétique est répétée plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un résidu solide blanchâtre. Le précipité solide est ensuite filtré sous vide puis rincé plusieurs fois à l'eau distillée et séché à 40 °C pendant 24 h ;1 g d'holocellulose est traitée avec une solution de soude à 17.5 % (50 mL) à 25 °C pendant 30 min, suivi d'un autre traitement dans une solution de soude à 8.75 %.

La cellulose obtenue est filtrée et rincée avec une solution d'acide acétique à 1 % (50 mL) puis avec de l'eau distillée (100 mL).

La poudre de la cellulose est ensuite récupérée après rinçage, filtration et séchage à 40 °C pendant 24 h [12].

### 1.2.8 Dérivées de la cellulose

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

Dans le Tableau I.2 on montre les principaux types de dérivés en indiquant les degrés de substitution (DS) et la substitution molaire (SM) selon les cas.

Tableau 1.2 : Substituants principaux des dérivés commerciaux de la cellulose [22]

Produit	Groupe fonctionnel	Degré de substitution	Substitution molaire
Nitrat de cellulose	-NO <sub>2</sub>	1.8-2.8	
Acétate de cellulose	-C(O) CH <sub>3</sub>	0.6-3.0	
Xanthate (intermédiaire)	-O-CSSNa	0.2-0.6	
Carboxyméthylcellulose	-CH <sub>2</sub> COONa	0.5-2.9	
Méthylcellulose	-CH <sub>3</sub>	0.4-3.0	
Hydroxyéthylcellulose	-[CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O] <sub>x</sub> H(x=1, 2,3...)	0.8-1.2	1.7-3.0
Hydroxypropylcellulose	-[CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )O] <sub>x</sub> H(1,2,...)		< 4.6
Ethylcellulose	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0.5-2.6	

Les valeurs de degré de substitution varient entre  $0 < DS < 3$  ; SM est la substitution molaire qui donne le nombre moyen de moles de réactif ajoutés par unité anhydroglucose [22].

#### 1.2.8.1. Esters de cellulose

Les esters de cellulose s'obtiennent par estérification des groupements hydroxyle libres de la cellulose au moyen d'un ou plusieurs acides. Dans ce cas la cellulose agit comme un alcool polymère trifonctionnel. L'estérification peut se faire en utilisant des acides minéraux et aussi organiques, ou leurs anhydrides avec l'aide de substances déshydratantes. De cette façon on peut diviser les esters de la cellulose en deux types principaux, les esters inorganiques et les esters organiques, tous les deux ayant une grande importance industrielle [22].

#### 1.2.8.2. Ethers de cellulose

Les éthers de cellulose sont obtenus par la substitution des groupements hydroxyle par des groupements éther. Ce type de composés, en fonction du type de substituant peuvent être solubles dans l'eau ou les solvants organiques.

Il existe différents types de réactions en fonction du dérivé à synthétiser [22].

### **1.3. NANOCCELLULOSE**

#### 1.3.1 Définition

La nanocellulose se compose essentiellement de cellulose, un polymère naturel présent dans les parois cellulaires des plantes. La cellulose est l'un des composés organiques les plus abondants sur Terre. Provenant de sources naturelles telles que le bois, la biomasse recyclée et les cultures de plantes à fibres, ce matériau polyvalent constitue une alternative durable aux matériaux traditionnels.

Le choix de la source et les méthodes de traitement spécifiques utilisées peuvent influencer sur les propriétés de la nanocellulose obtenue.

Le processus de fabrication de la nanocellulose consiste à décomposer les fibres de cellulose en composants de taille nanométrique, susceptibles de se ranger dans trois catégories majeures :

- **Nanocellulose cristalline (NCC)** : Composée de minuscules régions cristallines de cellulose, la NCC s'obtient par hydrolyse acide ou par traitement enzymatique des fibres de cellulose. Ces nanocristaux de très petite taille ne mesurent généralement que quelques nanomètres de largeur et plusieurs micromètres de longueur.
- **Nanocellulose fibrillée (NCF)** : Également connue sous la dénomination de nanofibres de cellulose ou de cellulose microfibrillée, la NCF est produite par désintégration mécanique des fibres de cellulose en fibrilles de dimension nanométrique. Susceptible de varier en taille et en rapport d'aspect, la NCF est généralement plus allongée et moins cristalline que la NCC.

- **Nanocellulose bactérienne (NCB)** : également connue sous la dénomination de cellulose microbienne. Cette nanocellulose bactérienne est produite par certaines souches de bactéries.

Contrairement à la cellulose d'origine végétale, constituée de microfibrilles ou de cristaux, la nanocellulose bactérienne se compose de fibrilles ultrafines de taille nanométrique. Ce matériau s'obtient par fermentation de cultures bactériennes [23].

### 1.3.2 Procédés d'extraction de la nanocellulose

Comportant plusieurs étapes de prétraitement, d'extraction et de purification, la production de nanocelluloses requiert la conjugaison de diverses conditions mécaniques, physiques, chimiques et biologiques.

La morphologie particulière de la nanocellulose obtenue dépend dans une large mesure de la sélection de sources et conditions de traitement spécifiques. Reposant sur l'usage de plantes et fibres naturelles, diverses méthodes d'épuration sont mises à contribution pour éliminer des impuretés telles que la lignine, l'hémicellulose et la pectine, tandis que la sélection d'autres sources permet d'obtenir des formes plus pures de nanocellulose sans devoir recourir à un traitement intensif.

Le large éventail des ressources et la boîte à outils associée aux étapes du traitement permettent la production de matériaux nanocellulosiques susceptibles d'être assemblés sous forme de structures fonctionnelles et de matériaux de haute qualité destinés à nombre d'applications technologiques (p. ex., hydrogels, aérogels, filaments macroscopiques, membranes, composites et revêtements).

Les traitements appliqués sont :

- Hydrolyse acide : Cette méthode se caractérise par un traitement de la cellulose avec un acide pour en décomposer les fibres en particules de dimensions nanométriques. Un contrôle méticuleux des conditions de réaction est essentiel pour que la nanocellulose obtenue présente la morphologie et les dimensions souhaitées.
- Hydrolyse enzymatique : Des enzymes décomposent de manière sélective la cellulose en nanofibrilles ou en nanocristaux. Cette méthode est souvent plus douce et parfois plus respectueuse de l'environnement que l'hydrolyse acide.
- Méthodes mécaniques : On peut recourir à l'homogénéisation à haute pression, à la microfluidisation ou au broyage pour décomposer physiquement la cellulose en particules de dimensions nanométriques, en exerçant un contrôle précis sur leur taille. [24]

Le tableau 1. 3 Présente une liste des exemples cités dans la littérature de l'extraction de la nano cellulose sous différentes conditions de traitement.

Tableau 1.3 : Conditions de traitement pour l'extraction de la nanocellulose à partir de littératures sélectionnées.

Sources	Traitement Alcalin	Traitement de blanchiment	Isolement	Cristallinité ou taille nano	Température max (°C)	Références
Raisin Marc	4% NaOH, 80 %, 2 heures	5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH= 11,5 Pendant 8h à 50°C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 60%, 50°C, 30 min	323 nm  7 nm <sup>a</sup>	298	[25]
Zeste de fruit de la passion	NaOH 2 M Pendant 4 h à 80°C	4 % NaOH 5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 1 h à 50°C	52% 8 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 50°C, 1 h	103–173 nm <sup>a</sup>	360	[25]
Bagasse de canne à sucre	NaOH 0,1 M à 200°C Pendant 30 min pH=7,0	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 80°C, 1 à 3 h, pH=12,0	Ultrasons à 1 kW 40 min,	103-73 nm*	351	[26]
Déchets de Feuilles de thé	4% NaOH 80°C 3 h	ND	65% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 4 °C pour 45 min.	ND	ND	[27]
Coques de riz	5% NaOH, 90°C, 60 min	5% d'acide acétique/38 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /eau, 60°C, 24 h	63% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 45°C, 1–2 h, LR = 1 :20	<100 nm <sup>a</sup>	389	[25]

a et b pour la largeur et la longueur des nanoparticules, respectivement.

\*données présentées comme moyenne des tailles de nanoparticules.

ND : non déterminé.

### 1.3.3 Application de la nanocellulose dans l'élimination des polluants

La nanocellulose a son état poudre, modifiée ou mélangée avec d'autre composite et/ou des hydrogels, ou encore encapsulée sous forme des billes en présence des biopolymères (alginate, PVA, ...etc.) est largement utilisée en adsorption des différents polluants.

Tableau 1.4 : Elimination des colorants par adsorption sur des adsorbants à base de nanocellulose.

Type adsorbant	Colorant	Méthode de Production	Conditions optimales	Maximum adsorption mg/g	Référence
Celluloses microfibrillées/ Dialdéhyde-chitosane composite	Rouge Congo	Cellulose Microcristallin avec haute pression homogénéisation	10 min	152 ,5	[28]
TEMPO Oxydé – cellulose Nanofibres/ TiO <sub>2</sub> nanocomposite	Bleu brillant	Oxydation par TEMPO- accompagné par précipitation	Température 25°C pH 3-8 5 à 240 min	162	[29]
Cellulose Nanocritallin Electro stériquement stabilisé	Bleu de méthylène	Oxydation en deux étapes et chlorite	Température 20 – 60 °C pH 1 à 10 1h	1250	[30]
Oxyde de graphène aérogel polymère/Magnétique /NCB	Malachite vert	Combinaison de la méthode de réseaux faciles avec une lyophilisation sous vide	Température 5-45°C, pH 2-12, 25minutes	270,2	[31]

CNC modifiée par tensioactif	Rouge congo	Sonication	pH 7,5 2 h	448	[32]
Cellulose nanofibres (CNF)	Violet cristallisé	Supporté par les approches « non-solvant »		3,984	[33]
CNC Carboxylé	Bleu de méthylène	hydrolyse acide par acide Citrique ou acide chlorhydrique		92,80%	[34]

Tableau 1.5 : Adsorbant à base de nanocellulose pour l'élimination des éléments à trace métallique (ETM).

Type d'adsorbant	ETM ciblé	Méthode de production	Optimum condition	Maximum adsorption	Référence
CNF oxydé TEMPO	Cu (II)	TEMPO oxydé nanofibres de cellulose (TECNF) greffé avec polyéthylèneimine	Température de Chambre pH 5-7	52,32	[35]
CNF oxydé TEMPO	Cu(II)	TEMPO oxydé nanofibres de cellulose (TOCNF)  En outre les fibres de pâte étaient préparées en utilisant 10mmol /g de NaClO	Température de chambre pH 7	135	[36]
Cellulose carboxylée  Nanocristaux de sodium alginate (CCN-Alg) perles d'hydrogel	Pb (II)	Adsorbant CCN-Alg matériel préparé du sodium alginate dans solution de CaCl <sub>2</sub>	Température de chambre pH 5,2  Temps de contact 180 min	338,98	[37]
Cellulose nanocristalline (NCC)	Cr(II) et Cr(VI)	renforcement par succination et amination	Température de chambre pH 2,5- 6,5	Cr(III) (94,84 %) et Cr(VI) (98,33 %)	[38]
CNC	Pb(II)	A partir de déchets agricoles d'oryza sativa, synthétisé par chimie-mécanique	Température de chambre pH 8  Temps de contact 70 min	3,783	[39]
Composites nan Oxides CNC/oxyde de fer	Comme (III) et Comme (V)	Hydrolyse catalysée par un acide de la cellulose microcristalline	Température ambiante/ pH 5–9/ Temps de contact 2 h	13,87	[40]
Poly (acryloylhydrazide) - CNC greffé CNC	Cr(VI) et Pb(II)	Transfert d'atome radical polymérisation	Température ambiante /pH 3	45,7 et 81,94	[41,42]

avec revêtement en alliage Fe-Cu		Méthode d'oxydo-réduction			
CNC modifiée avec NaNO <sub>2</sub> /NaHCO <sub>3</sub>	Ni (II)	coagulant de nanocristaux de cellulose (CNC) dérivés de sciure de bois	Température ambiante/ pH 7,10	956,6	[43]

## ***MATERIEL ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES***

## **CHAPITRE 2**

### **TECHNIQUE EXPERIMENTALES ET MATERIAUX**

#### **2.1 INTRODUCTION**

Dans ce chapitre, nous nous sommes basés sur la description de l'ensemble des expériences effectuées en citant les produits, matériel et protocoles expérimentales utilisés.

En premier lieu, nous nous sommes préparé une nouvelle classe des billes gélifiées adsorbant en valorisant un déchet cellulosique. Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'application des billes synthétisées dans l'élimination des colorants textiles.

Le déchet que nous avons traité est un déchet provenant de l'entreprise FADERCO qui est spécialisée dans la fabrication des produits à usage unique type dérivés de coton, produits d'hygiène à matelas absorbant, lingettes humides et des produits d'hygiène papier.

Notre étude a été effectuée au niveau du laboratoire « Eau Environnement et Développement Durable » Département de Génie des Procédés de l'Université Blida 1.

#### **2.2 Matériel et méthodes utilisées**

##### a) Matériel et appareillages

Le Tableau 2.1 présente le matériel et l'appareillage utilisé lors de la réalisation de la présente étude.

Tableau 2.1 : Présentation du matériel et appareillages

Matériel	Appareillages
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Béchers.</li> <li>• Erlenmeyer.</li> <li>• Fioles (1000mL ,250mL, 100mL, 50mL).</li> <li>• Pipettes (2mL, 5mL, 10mL, 25mL).</li> <li>• Entonnoirs, Cristalliseur.</li> <li>• Tubes à essai, Boite pétrie</li> <li>• Barreau magnétique, Verre de montre.</li> <li>• Papier filtre.</li> <li>• Membrane 45µm.</li> <li>• Eprouvette, Pissette.</li> <li>• Beurette, Thermomètre.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Agitateur mécanique HEIDOLPH.</li> <li>• Balance électronique : IIAXIS, précision 0,1g.</li> <li>• Etuve MEMMERT.</li> <li>• Ultrasons BRANSON.</li> <li>• Centrifugeuse PRO ANALYTICAL</li> <li>• Pompe péristaltique VEB MLW LABORTECHNIK 220 V.</li> <li>• pH mètre type HANNA instruments.</li> <li>• Spectrophotomètre UV-visible.</li> <li>• FTIR_8900 SHIMADZU</li> </ul>

b) Réactifs et produits chimiques utilisés

Le Tableau 2.2 ci-dessous présente les produits chimiques utilisés pour les différents procédés d'extraction, de purification et de modification de la cellulose ainsi que les réactifs chimiques (polymères, sels) qui permet son encapsulation sous forme des billes gélifiées en précisant leurs propriétés physico-chimiques.

Tableau 2.2 : 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 mPaS	
Ethanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	46	98-100	-	Specilab
Acide Nitrique	HNO <sub>3</sub>	63,01	64,66	140	Purum p, a
Hydroxyde de sodium	NaOH	39,997	98,9	-	panreac
Hypochlorite de sodium (Eau de javel)	NaClO	74,44	13	1,11	Marque : bref 13 <sup>0</sup>
Peroxyde d'hydrogène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,01	30	1,45	BIOCHEM
Acide Sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,079	95	1,83	PANREAC
Bromure de cétyltriméthylammonium	C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> BrN	364,45	98	0,5	Sigma-Aldrich
Alcool polyvinylique	CH <sub>3</sub> CHO	44,052 6	99	1,3	Merck KGaA
Alginate de sodium de forte viscosité	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NaO <sub>6</sub>	198,105	90,8-106	350-550	PANREAC
Chlorure de sodium	CaCl <sub>2</sub>	-	-	-	MER
Acide borique	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	61,83	99,99	1,44	Emet
Acide chlorhydrique	HCl	36,458	36	1,19	VWR

c) Colorants utilisés

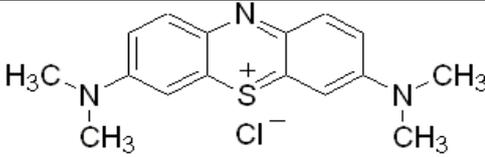
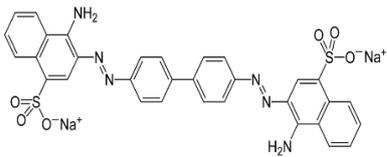
L'étude a été faite sur l'adsorption des deux colorants bleus de méthylène (BM) et rouge Congo (RC) en systèmes simples sur des matériaux bio-sorbants à base de nanocellulose hydrophobe (NC-CTAB) /PVA/alginate.

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

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

Nous regroupons les caractéristiques physicochimiques ainsi que les structures chimiques de ces deux colorants dans le Tableau 2.3 suivant :

Tableau 2.3 : Caractéristiques physico-chimiques des colorants.

Caractéristiques	Colorants	
Nom commercial	Bleu de méthylène	Rouge Congo Direct Red 28
Abréviation	MB	RC
Aspect	Poudre	Poudre
Couleur	vert foncé	rose ± rougeâtre
Nom selon l'IUPAC	Chlorure de 3,7-bis (diméthylamino)phénothiazin-5-ium	Acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique
Formule moléculaire brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Structure chimique		
Masse molaire (g/mole)	319,852	696,663
$\lambda_{max}$ (nm)(déterminée dans cette étude)	664	541
Famille	colorant cationique basique	Colorant polyazoïques anionique
pH	5,9	3 - 5,2
pKa	3,4 à 4	environ 4
Solubilité dans l'eau à 20 °C	40 g/L	25 g/L
Point de fusion (°C)	190	>360

### **2.3 Préparation de matériaux bioadsorbants « NC-CTAB/PVA/Alginate »**

En premier lieu, la poudre de la nanocellulose (NC) a été obtenue en réalisant une succession d'étapes : extraction purification et traitement chimique par hydrolyse acide avec acide sulfurique.

En second lieu, la poudre de la nanocellulose a été modifiée en utilisant le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB).

Finalement, la poudre résultante CTAB-NC a été encapsulée en présence d'alginate de sodium et du PVA en tant que agent de renforcement qui permet de rendre les billes plus résistantes.

Dans ce travail, nous avons ajouté la poudre des coquilles d'œufs (riches en carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ )) dans les formulations des billes puis ces dernières subissent une attaque acide dans le but de créer une porosité en augmentant les sites actifs d'adsorption.

Les billes résultantes sont utilisées à leur état humide et après séchage. La notation de différents échantillons est donnée par :

- Bh : Billes humides (CTAB-NC/PVA/Alginate)
- Bs : Billes séchées (CTAB-NC/PVA/Alginate)

### 2.3.1 Procédures d'extraction de la cellulose à partir de déchet cellulosique

#### a) Mercerisation

Le déchet cellulosique a été broyé après rinçage et séchage puis les fractions récupérées sont mis dans une solution aqueuse de la base NaOH 1% (100 mL) à une température de 80 °C sous l'agitation mécanique pendant 2 h.

Après refroidissement et filtration, l'opération de mercerisation est répétée sous les mêmes conditions opératoires en utilisant une solution aqueuse de la base 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 24 h. 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.

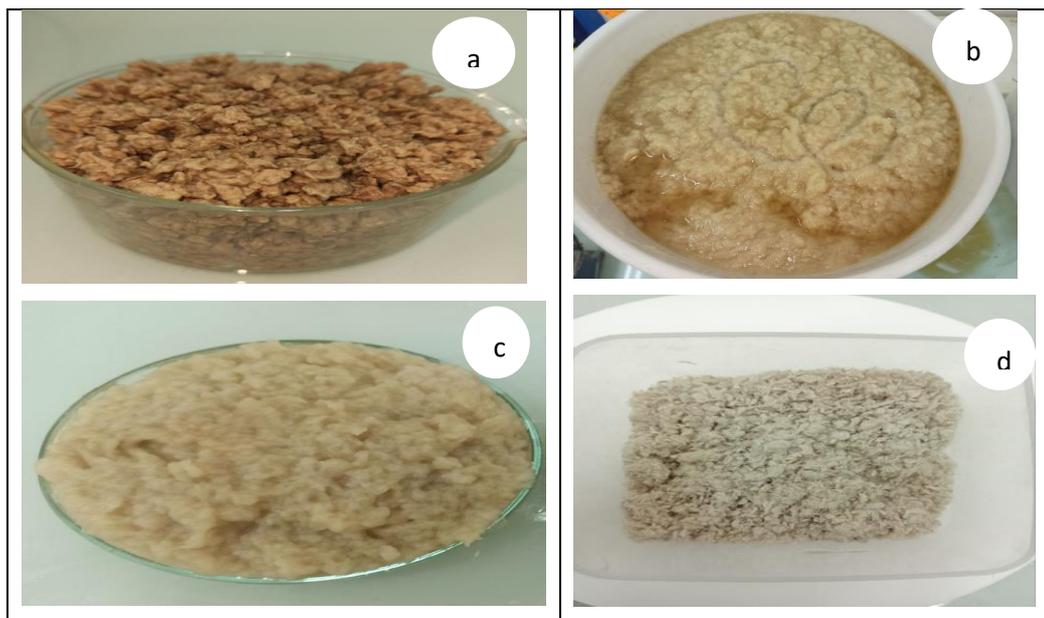


Figure 2.1 : Photographies montrant(a) déchet dans NaOH, (b) filtration après NaOH, (C) après lavage, (d) déche brute.

## b) Blanchiment

- Après séchage, une étape de blanchiment des fractions de déchet cellulosique a été effectuée en utilisant une solution d'hypochlorite de sodium ( $\text{NaClO}$ ) à 5%.
- Le mélange est chauffé puis soumis à une agitation mécanique pendant 1 h.
- Après filtration, le résidu cellulosique est séché dans l'étuve encore une fois pendant 24 h à une température de 50 °C.
- Le résidu récupéré est blanchi à nouveau avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 5 % en agitant le mélange pendant 15 minutes à 60°C.
- 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.

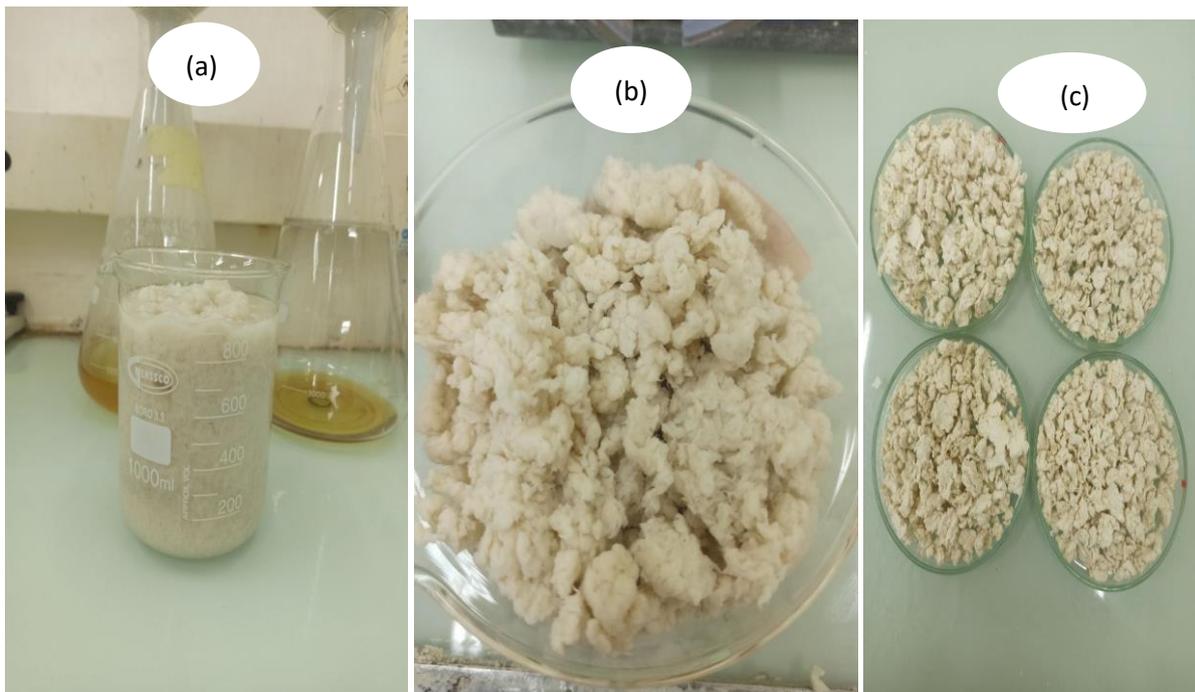


Figure2.2 : Photographies montrant la cellulose purifiée ; (a) à l'état humide ; (b) après filtration sous vide ; (c) à l'état sec

c) Hydrolyse à l'acide sulfurique «H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>»

Dans cette étape, nous avons pris la poudre de résidu cellulosique et la dispersée dans 100 mL de l'eau distillée contenant H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 10 %

Le mélange est agité à 50 °C pendant 1 heure.

En arrêtant l'agitation et le chauffage, puis en ajoutant des glaçons de l'eau distillée pour arrêter la réaction chimique.

Des opérations de lavage avec l'eau distillée et de centrifugation à 4400 tours pendant 20 minutes de résidu insoluble (ou encore la nanocellulose) sont effectuée quelque fois jusqu'à l'élimination de l'excès de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Le produit est redispersé dans l'eau distillée puis soumis à une sonication par ultrasons à la température d'ébullition.

Après séchage, la nanocellulose est séchée puis conservée dans un flacon en verre fermé hermétiquement afin d'éviter toute sorte de contamination.

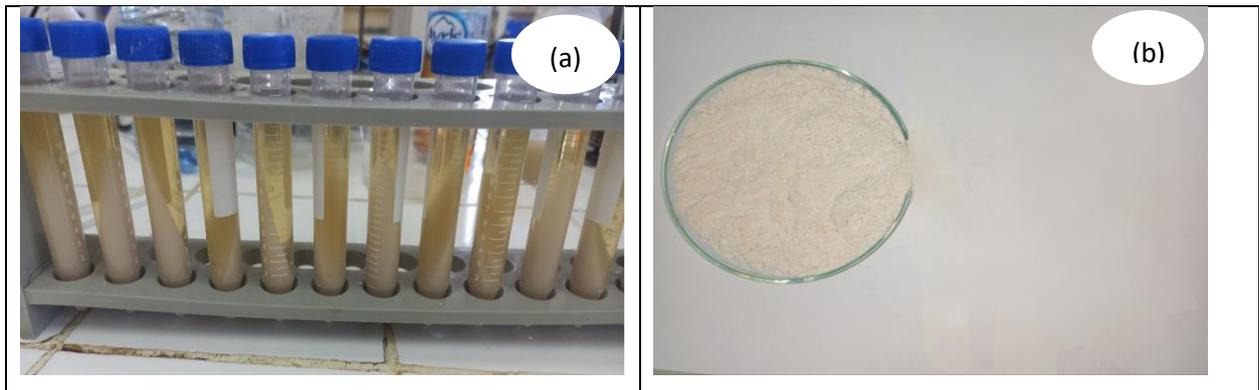


Figure2.3 : Photographies montrant la nanocellulose (a) après centrifugation (b) après séchage.

### 2.3.3. Préparation de la nanocellulose hydrophobe

Les étapes de préparation de la poudre de nanocellulose hydrophobe consistent à effectuer les étapes suivantes en utilisant le composé organique de bromure de cétyltriméthylammonium, ou **CTAB** :

- Une quantité de CTAB est versée dans 100 mL de l'eau distillée et agitée pendant 24h à une température de 50 °C.
- Une suspension de nanocellulose/eau distillée : 10 mL est préparée sous agitation magnétique pendant 1 h. Le pH de la suspension est ajusté jusque 'à 10 en ajoutant quelques gouttes de la solution de NaOH (1M).
- La solution de CTAB est introduite goutte à goutte dans la suspension de nanocellulose à l'aide d'une pompe péristaltique (Figure 2.4) Le mélange est laissé sous agitation à une température de 60 °C.
- Après 3 h, en arrêtant le chauffage et en laissant la suspension nanocellulose- CTAB agitée pendant 24 h.
- La nanocellulose-CTAB à son état humide est lavée plusieurs fois avec l'eau distillée, puis séparée en éliminant la partie liquide par centrifugation et séchée (Figure2.5).

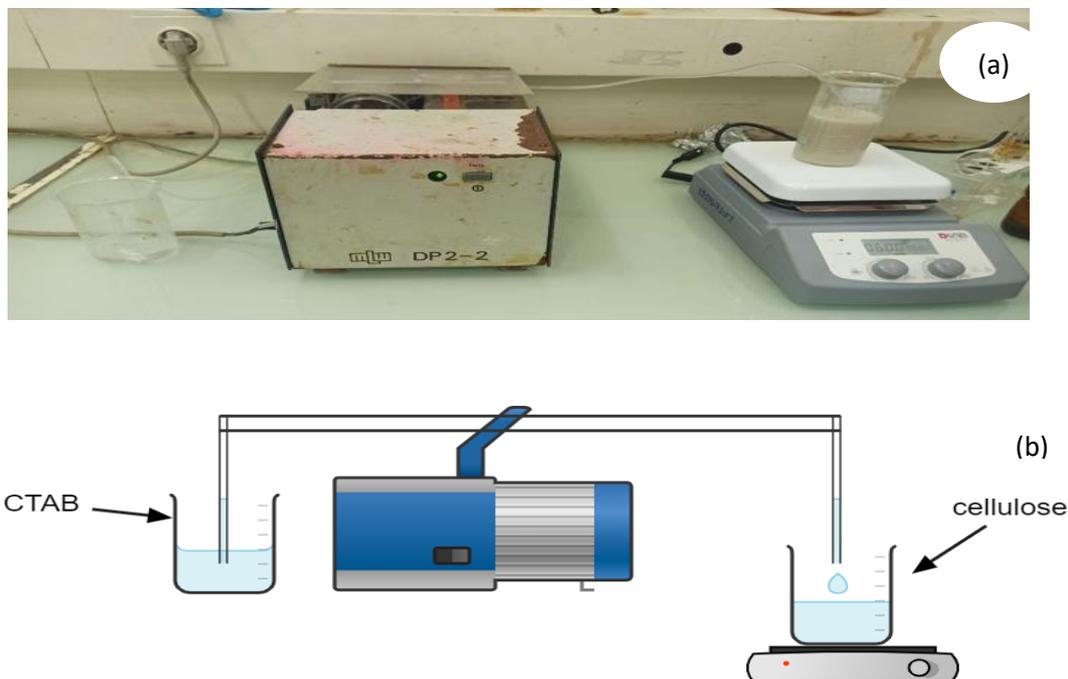


Figure2.4 : Montage de préparation de la nanocellulose CTAB. (a) Photo numérique et (b) schéma simplifiée.



Figure 2.5 : Nanocellulose CTAB préparée. (a) après centrifugation, (b) après séchage.

#### 2.3.4. Préparation des billes nanocellulose hydrophobes (NC-CTAB) /PVA/alginate

Le protocole expérimental de préparation de bio-adsorbant encapsulé sous forme des billes nanocellulose hydrophobe (NC-CTAB) /PVA/alginate est celui décrit par Chabane et al. [44]. Il consiste à effectuer les opérations suivantes :

- Préparer et homogénéisez une suspension homogène, dans un premier temps mélangez des quantités d'alginate de sodium (2%), coquilles d'œufs riche en  $\text{CaCO}_3$  (2%) et de nanocellulose CTAB (5%). avec l'eau distillée et laissez le mélange agité jusqu'à homogénéisation totale.
- Une solution de PVA à 2% est préparée et agitée à une température de  $80^\circ\text{C}$  pendant 30 min jusqu'à homogénéisation de la solution.
- Après refroidissement, la solution de PVA est ajoutée soigneusement à la solution initiale d'alginate et laissée sous agitation magnétique pendant 30 min.
- Le mélange précédent est introduit à l'aide d'une pompe péristaltique dans un bain contenant l'acide borique 3% et de chlorure de calcium à 4%.
- Après 24 h de contact, la solution de chlorure de calcium et l'acide borique a été remplacée par l'acide HCl à 1M pendant 15min.
- Les billes nanocellulose hydrophobe (NC-CTAB) /PVA/alginate sous formes sphériques sont lavés plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de HCl puis séchés à l'air libre.

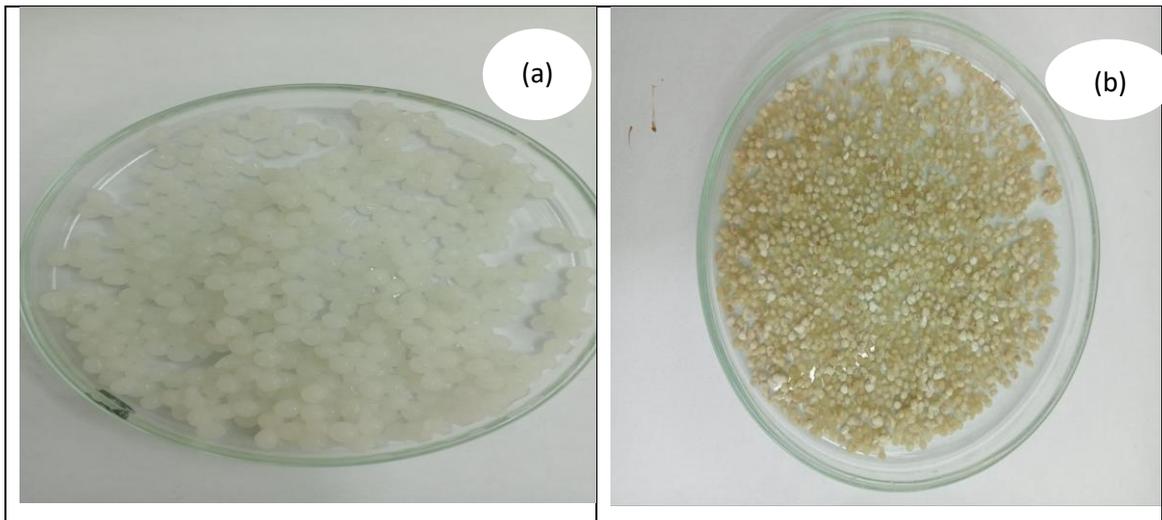


Figure 2.6 : Photographies montrant les billes (CTAB-NC/PVA/Alginate) ; (a) à l'état humide (Bh), (b) à l'état sec (Bs).

## 2.4 Méthodes et techniques de caractérisation des billes

### 2.4.1 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 :

$$R(\%) = \frac{mp}{mb} * 100 \quad (1)$$

Avec

mp : Masse de cellulose extraite (g)

mb : Masse de cellulose brute (g)

### 2.4.2 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 (Bh, Bs)
- Peser une fiole de 25mL 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 :  $m_2$ .

Après on calcule la masse volumique de liquide par la formule suivant :

$$\rho_{\text{liquide}} = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (2)$$

- Mettre le 1g d'échantillon dans la fiole.
- Peser la fiole, puis noter sa masse :  $m_3$ .
- Ajuster la fiole jusqu'au trait de jauge avec l'eau distillée.
- Peser la fiole, puis noter sa masse :  $m_4$ .

Alors on calcule la masse volumique de l'échantillon par la formule suivante :

$$\rho_{\text{éch}} = \frac{m_3 - m_2}{m_3 - m_4} * \rho_{\text{liquide}} \quad (3)$$

#### 2.4.3 Taux d'humidité

Le taux d'humidité qui est un rapport exprimé en pourcentage est déterminé par le séchage de biosorbant dans une étuve [44]

Une masse de l'échantillon (Bh) de  $m_0 = 1\text{g}$  est séchée dans l'étuve à une température de  $70\text{ }^\circ\text{C}$  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 :

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

Ou :

$m_0$  : Représente la masse des billes avant séchage (g).

$m_1$  : Masse des billes après séchage (g).

#### 2.4.4 Taux de gonflement

Pour calculer le taux de gonflement on pèse 1g de l'échantillon (Bs) et mets dans 25 mL d'eau distillée .Pour suivre la cinétique de gonflement, nous avons pesé l'échantillon chaque 1 h.

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

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

La masse finale est donnée par :

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

Mi : Masse initiale

Mg : Masse de gonflement

#### 2.4.5 Détermination de point de charge zéro

Le point de charge nulle est défini comme étant le pH de la suspension aqueuse dans laquelle le solide existe avec un potentiel électrique neutre.

Dans notre cas, la connaissance du  $pH_{PZC}$  des différentes billes résultantes permet de déterminer leurs caractères acides et/ou basiques. [34]

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  $pH < pH_{pzc}$  alors la charge nette est positive.
- Si le  $pH > pH_{pzc}$  alors la charge nette est négative [45].

Le point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ) a été déterminé par la méthode électrochimique citée par S. Altenor et al. [46]

Pour cela, nous avons placé 25mL de l'eau distille dans un flacon sombre et nous avons ajusté le pH de chacun (valeur comprises entre 1 et 12) par addition de solution de NaOH ou HNO<sub>3</sub> (1M). Des quantités de 0,1 g de l'échantillon sont ajoutées dans chaque flacon.

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 pendant 24h.

Ensuite, nous mesurons à nouveau le pH à l'aide d'un pH mètre (HANNA).

On porte sur un graphe  $\Delta pH = f(pH_i)$  ou  $\Delta pH = (pH_f - pH_i)$ , l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ ).

#### 2.4.6 Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier

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.

### 2.5 Application à la sorption

Dans cette partie de notre travail, nous avons réalisés d'abord une étude de la sorption de chaque colorant commercial hydrosoluble ciblé (BM et RC) en systèmes monocomposés simples.

#### 2.5.1 Préparation des solutions des colorants

Nous avons préparés deux solutions mères de deux colorants ;

- 1g de bleu de méthylène dans 1 litre d'eau distillée
- 0,5 g de rouge congo dans un 500 mL d'eau distillée

Ces deux solutions ont été soumises à plusieurs dilutions successives pour la préparation des solutions synthétiques de chaque colorant à différentes concentrations utilisées dans notre étude.

#### 2.5.2 Détermination de $\lambda$ (max) pour bleu de méthylène et rouge congo :

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

Les longueurs d'ondes maximales obtenues dans cette étude sont 653 et 498 nm pour BM et de RC, respectivement.

#### 2.5.3 Courbe d'étalonnage

Une courbe d'étalonnage est un graphique qui montre la relation entre les réponses mesurées par un instrument et les concentrations connues de standards, permettant de déterminer la concentration d'une substance inconnue. Elle est essentielle en chimie analytique pour des mesures précises et fiables [47]

Pour réaliser une courbe d'étalonnage, nous avons préparé à partir de la solution mère une série des solutions filles des deux colorants BM et RC avec des concentrations connues de [10 à 40 mg/L]. Nous avons ensuite mesuré l'absorbance pour chaque solution par spectroscopie UV-Vis à ces  $\lambda$  max correspondantes.

Les droites des courbes d'étalonnage obtenues en systèmes monocomposés simples sont présentées des coefficients de corrélation supérieurs à 0,98.

Les valeurs des constantes d'absorptivité ( $\epsilon$ ) sont trouvées égales à 0,0893 et à 0,0477 pour BM et RC, respectivement.

## 2.6 Protocoles expérimentaux des tests de sorption

### 2.6.1 Cinétiques de sorption dans les systèmes monocomposés simples

A partir de la solution mère ; nous avons préparé 300 mL de bleu de méthylène de différentes concentrations de 10 à 40mg/L et 300 mg/L de rouge congo de différentes concentrations de 10 à 40 mg/L.

Nous avons pris 25 mL de colorants et les mettre dans des flacons sombres puis on ajoute 0,1 g de biosorbant.

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 sont filtrés afin de séparer les billes et le liquide.

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 permettrons 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 ( $\text{mg. L}^{-1}$ )

$m$  : Masse de biosorbant (g)

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

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

Le rendement  $R$  est calculé comme suit :

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

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

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

## 2.6.2 Influence des paramètres d'adsorption

### 2.6.2.1 Effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude chimique telle que l'étude cinétique de l'absorption car il peut affecter à la fois la structure des adsorbants et sur le mécanisme d'adsorption [48].

L'étude a été faite avec un pH-mètre, nous avons préparé des échantillons de colorant à des pH allant de 2 à 10 par l'ajout de quelque goutte de NaOH et HNO<sub>3</sub> de concentration (1M) pour une zone de pH acide ou basique respectivement.

A des solutions ajustées (25 mL), on a utilisé 0,1 de biosorbant à une concentration de 10 mg/L, les solutions 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  $Q_e = f(\text{pH})$ .

### 2.6.2.2 Isothermes de sorption

Pour étudier les isothermes de sorption de colorant en systèmes monosolutés simples, nous avons mis dans chaque flacon une solution de 25mL de différente concentration de (10 à 140 mg/L).

Le pH est ajusté par l'ajout de quelque goutte de NaOH et HNO<sub>3</sub> (1M),

La masse de billes utilisées est de 0,1g.

## 2.7 **Modélisation des isothermes de sorption**

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Afin d'étudier le pouvoir adsorbant de nos échantillons, nous avons appliqué les modèles de Langmuir et Freundlich.

### 2.7.1 Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles. Elle se présente sous la forme : [49]

$$Q = K_f * C_e / n_f \quad (9)$$

Q : Quantité adsorbée par gramme du solide.

C<sub>e</sub> : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

K<sub>f</sub> et 1/n<sub>f</sub> : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\ln Q = \ln K_f + 1/n_f \ln C_e \quad (10)$$

En traçant Ln Q en fonction de Ln C<sub>e</sub>, on obtient une droite de pente 1/n<sub>f</sub> et d'ordonnée à l'origine Ln K<sub>f</sub>.

### 2.7.2 Modèles de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques. [50]

A une température constante, la quantité adsorbée Q<sub>e</sub> est liée à la capacité maximale d'adsorption Q<sub>m</sub>, à la concentration à l'équilibre C<sub>e</sub> du soluté et à la constante d'affinité K<sub>L</sub> par l'équation :

$$Q_e = \frac{Q_m * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad (11)$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m * k_L} * \frac{1}{C_e} \quad (12)$$

Avec :

Q<sub>e</sub> : Quantité d'adsorbât adsorbée à l'équilibre par un gramme d'adsorbât (mg/g)

Q<sub>m</sub> : Quantité d'adsorbât nécessaire pour couvrir la première couche de l'adsorbant (mg/g)

$K_L$  : Constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbat, dépendant de la température et des conditions expérimentales (l/mg)

$C_e$  : Concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L)

En traçant  $1/Q_e$  en fonction de  $1/C_e$  on obtient une droite de pente  $1/K_L$ .  $Q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/Q_m$ , cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation  $Q_m$  et  $K_L$ .

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer :

- Sa simplicité
- Les paramètres  $Q_m$  et  $K_L$  ont un sens physique. La valeur de  $K_L$  est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de  $Q_m$  exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche mono moléculaire.

## 2.8 Modélisation des cinétiques de sorption

### 2.8 .1 Modèle cinétique de pseudo-premier ordre

Ce modèle décrit la cinétique d'adsorption d'une espèce dans une particule adsorbée avec l'équation différentielle ordinaire du premier ordre suivante [51] :

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 .t \quad (13)$$

Avec :

$Q_t$  : Quantité adsorbée à l'instant  $t$  (mg .g<sup>-1</sup>).

$K_1$  : Constante de vitesse de Lagergren (min<sup>-1</sup>).

$t$  : Temps de contact (min)

Cette équation montre que l'amplitude d'absorption est proportionnelle à la différence entre la concentration finale de la phase adsorbée en équilibre avec la phase liquide et la concentration moyenne des espèces dans la phase adsorbée.

Pour tester ce modèle, il convient de représenter graphiquement  $\ln (Q_e - Q_t)$  en fonction du temps de contact et de noter le coefficient de détermination  $R^2$ .

### 2.8 .2 Modèle du pseudo-second ordre

Le modèle pseudo deuxième ordre suppose que la capacité d'adsorption est Proportionnelle au nombre de sites actifs occupés par l'adsorbat. L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit : [52]

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (14)$$

Où :

$Q_e$  et  $Q_t$  représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre.

$t$  : est le temps (en min).

$k_2$  : est la constante de vitesse d'adsorption (en g/mg.min).

Après intégration de l'équation (15) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante :

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{k_2 * Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \quad (15)$$

## **RESULTATS ET DISCUSSION**

## CHAPITRE 3

### RESULTATS ET DISCUSSION

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

- Caractérisation physicochimique des matériaux NC/CTAB/PVA/alginate.
- Etude de la sorption du Bleu de méthylène et de Rouge Congo sur les billes préparées à base de nanocellulose hydrophobe dans les systèmes monocomposés simples (cinétiques et isothermes de sorption, influence pH, influence de masse, influence de la concentration initiale, Modélisation).

### 3.1 RESULTATS DE CARACTERISATION

#### 3.1.1 Rendement d'extraction de cellulose

Après l'extraction de la cellulose à partir d'une masse de 230 g de déchet cellulosique, nous avons obtenu une masse de 65 g de cellulose purifiée.

Le pourcentage de la cellulose obtenu est de 28,26 % ; ce rendement est faible. Le traitement chimique a un grand effet sur l'extraction de la cellulose.

#### 3.1.2 Masse volumique, Taux d'humidité

Le Tableau 3.1 reporte les résultats relatifs aux caractéristiques physico-chimiques des billes humides (Bh) et sèches (Bs) en termes de masse volumique et taux d'humidité.

Tableau 3 .1 : Résultats relatifs aux caractéristiques physico-chimiques des biosorbants préparés.

Billes	Bille humide	Bille sèche
Masse volumique $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	1,191	1,002
Taux d'humidité H (%)	93,99	0,6

Les résultats du Tableau 3.1 montrent que les masses volumiques des billes humides est supérieur que la masse volumique des billes sèches. Ceci peut être expliqué par la masse d'eau importante par suite dans ces billes humides

Concernant le taux d'humidité une valeur de 93,99% pour les billes humides est supérieur à cette obtenue pour les billes sèches.

Les billes humides contenant une quantité importante d'eau.

### 3.1. 3 Taux de gonflement

La variation de taux de gonflement (%) en fonction du temps pour les différents échantillons à base de nanocellulose est exploitée sous forme de courbes dans la Figure 3.

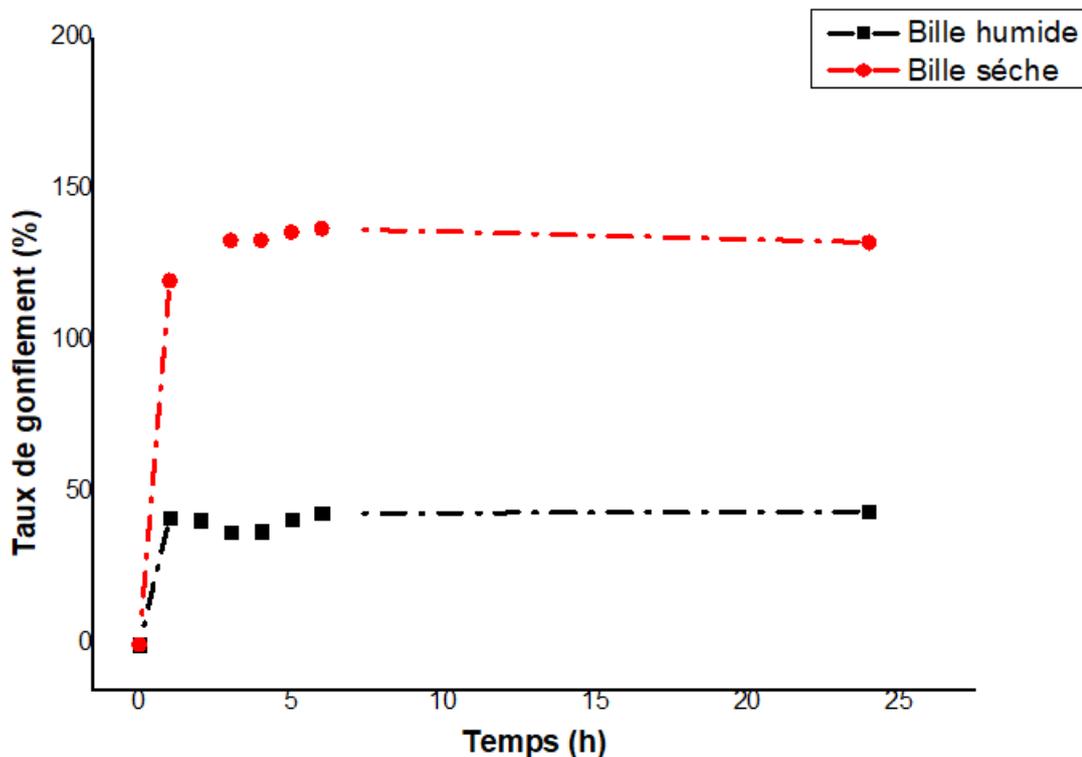


Figure 3.1 : Variation de taux de gonflement en pourcentage en fonction de temps.

D'après la Figure 3.1, le taux de gonflement des billes séchées est supérieur à celui obtenu pour les billes humides.

De plus, les billes sèches absorbent les molécules d'eau rapidement que les billes humides. Ceci est dû probablement à la porosité et les fissures existants dans les billes sèches. Une stabilité des

valeurs obtenues de taux d'humidité est enregistrée après 1H du temps pour les deux classes des billes.

### 3.1.4 Propriétés acido-basiques de surface (point de charge zéro)

Pour déterminer le point de charge nulle  $pH_{pzc}$ , il faut tracer la courbe  $pH_f - pH_i$  en fonction de  $pH_i$ . C'est le point d'intersection de la courbe avec la ligne du  $pH_i$

Les résultats correspondants sont présentés dans les courbes de la Figure 3.2 suivante.

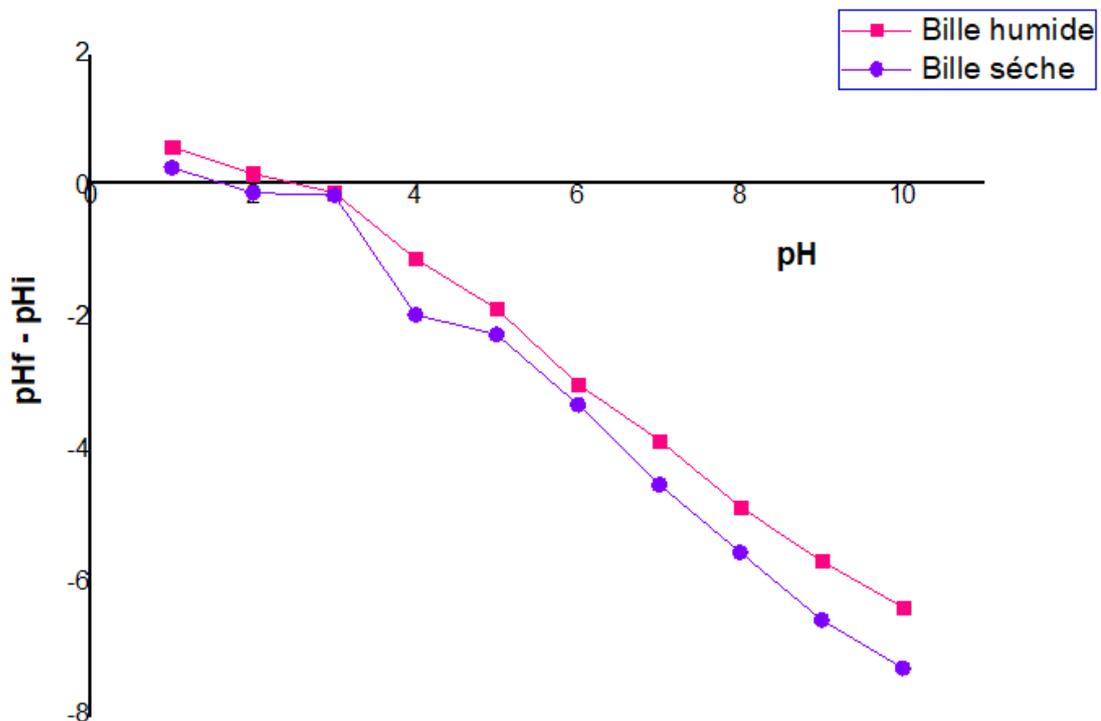


Figure 3.2 : Résultats de  $pH$  point de charge zéro ( $pH_{pzc}$ ) en fonction du  $pH$

La Figure (3-2) montre que les valeurs de  $pH_{pzc}$  sont égales à 3 et 1 pour (Bh) et (Bs) respectivement. La valeur de la variation ( $pH_f - pH_i$ ) est positive pour les solutions de  $pH$  inférieur au  $pH_{pzc}$  et elle négative lorsque les  $pH$  sont supérieurs à cette valeur du  $pH_{pzc}$ .

De plus, nous concluons que la surface des billes possédant une charge positive pour des  $pH$  inférieur au  $pH_{pzc}$  obtenu.

- Si le  $pH < 3$  et 1 pour Bh et Bs respectivement alors la charge nette est positive.
- Si le  $pH > 3$  et 1 pour Bh et Bs respectivement alors la charge nette est négative.

### 3.1.5 Caractérisation par spectrométrie IRTF

Les résultats de l'analyse IRTF des différentes billes à base de nanocellulose sont donnés dans la Figure 3.3 et dans le Tableau 3.2 en termes de spectres exprimant la transmittance en fonction du nombre d'onde pour une longueur d'onde comprise entre 500 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

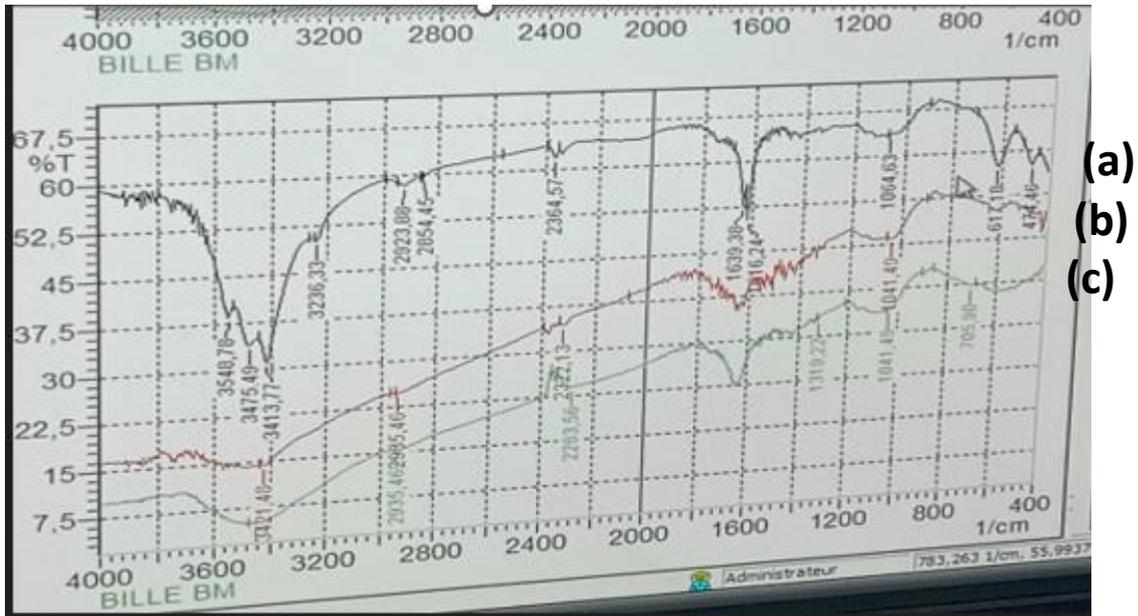


Figure 3.3 : Spectres IRTF de billes sèches-(a) avant adsorption ; (b) après adsorption de BM ; (c) après adsorption de RC

Tableau 3.2 : Bandes caractéristiques des différents échantillons (déchet brut ; cellulose ; cellulose + CTAB)

Bande d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution de la bande et du groupement fonctionnel correspondant	Référence
Bande [3000-3600] centrées à 3417,63 (déchet brute) ; 3421,48 et 3483,2 (Cellulose) ; 3444,63 (cellulose+CTAB)	Vibrations de valence des groupements OH	[53]
Bande [2920–2850] centrées à 2900,74 (déchet brute) ; 2896,88 (Cellulose et cellulose + CTAB)	Vibrations étendant de C-H aliphatique	[53]
Bande [1377,01-1421,86] Centrées à 1384,79 (déchet brute) ; 1315,36 et 1377,08 (Cellulose) ; 1392,51 (cellulose + CTAB)	Indication de l'apparition d'un étirement -C-O fort et large	[54]
Bande [1640,46-1727,92] Centrées à 1635,52 (déchet brute) ; 1647,1 (cellulose)	L'existence d'un acide carboxylique fort avec un étirement -C=O	[54]
Bande [500-1000] Centrées à 617,18 (déchet brute) ; 894,91 (cellulose) ; 613,32 et 667,32 (cellulose / cellulose + CTAB)	Vibration de déformation du groupement $\text{CH}_3$	[55]

Tableau 3.3 : Bandes caractéristiques des différents échantillons [billes sèches ; billes (BM) ; billes (RC)]

Bande d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution de la bande et du groupement fonctionne correspondant	Référence
Bande [3200-3800] Centrées à 3236,33 ; 3413,77 ; 3475,49 ; et 3548,78 (Bs) ; 3448,49 (billes BM) ; 3417,63 ; 3479,34 ; 3741,65 ; et 3830,36 (billes RC)	Vibrations de valence des groupements OH	[56]
Bande [670-960] Centrées à 617,18 (Bs) ; 705,9 (billes BM) ; 513,03 (billes RC)	Vibration de déformation des groupements C-H	[56]
Bande [1160 -1073] centrées à 1064,63 (Bs) ; 1041,49 (billes BM) ; 1037,63 (billes RC)	Vibration des liaisons C-O et C-O-C	[57]

### 3.2 Application des biosorbants dans la sorption des colorants

#### 3.2.1 Systèmes monocomposés simples

Dans cette section, nous avons examiné l'influence des principaux paramètres tels que le temps de contact, la masse de biosorbant, le pH et la concentration initiale de micropolluants organiques sur la capacité de sorption de BM ou RC par des biosorbants dérivés de déchets cellulosiques.

##### 3.2.1.1 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 (BM et RC) à une concentration de 40 et 20  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  respectivement et au pH du milieu.

Les résultats correspondants sont représentés dans la Figure 3.5 suivante

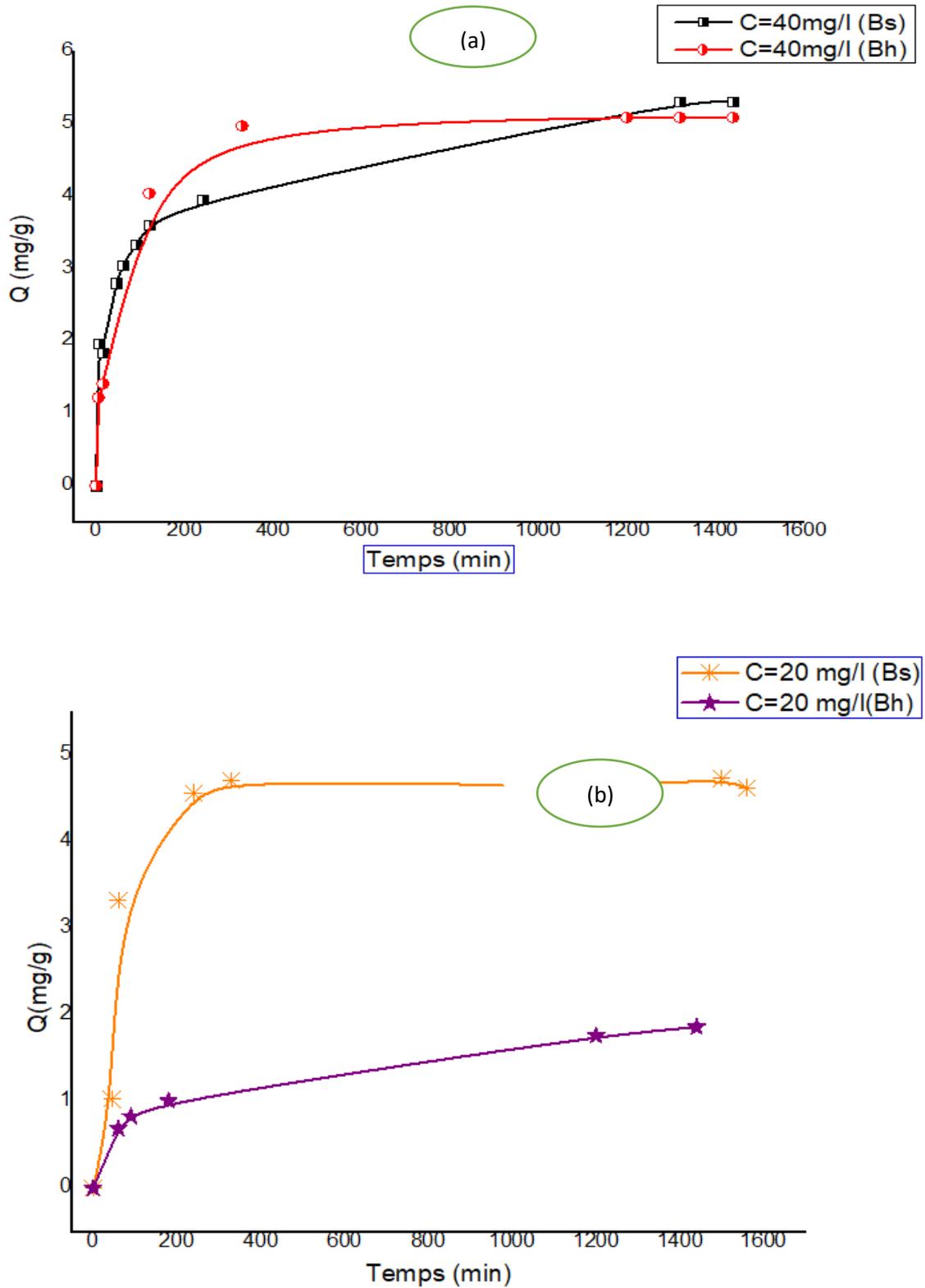


Figure 3.4 : Cinétiques de sorption en systèmes mono-composés simples sur les billes humides et sèches. (a) BM ; (b) RC

( $\text{pH}_{\text{BM}}=5,46$  ;  $\text{pH}_{\text{RC}}=6,61$  ;  $m=0,01\text{g}$  ;  $V=25\text{mL}$  ;  $T=20^\circ\text{C}$  ;  $\text{vit}=250\text{tr/min}$ )

Ces courbes montrent que les quantités d'adsorption augmentent puis se stabilisent à 5,9 mg /g (Bs), 5,1 mg/g (Bh) et 4,6 mg/g (Bs), 1,7mg/g (Bh) pour bleu de méthylène et rouge congo respectivement. Aussi, nous remarquons que les billes sèches adsorbent mieux que les billes humides pour les deux colorants.

### 3.2.1.2 Modélisation des cinétiques de sorption

Les résultats de modélisation des cinétiques d'adsorption sont présentés par la Figures 3.6 : et les paramatres des deux modèles appliqués (Premier ordre et deuxieme ordre) sont resumés dans les Tableaux 3.4 et 3.5

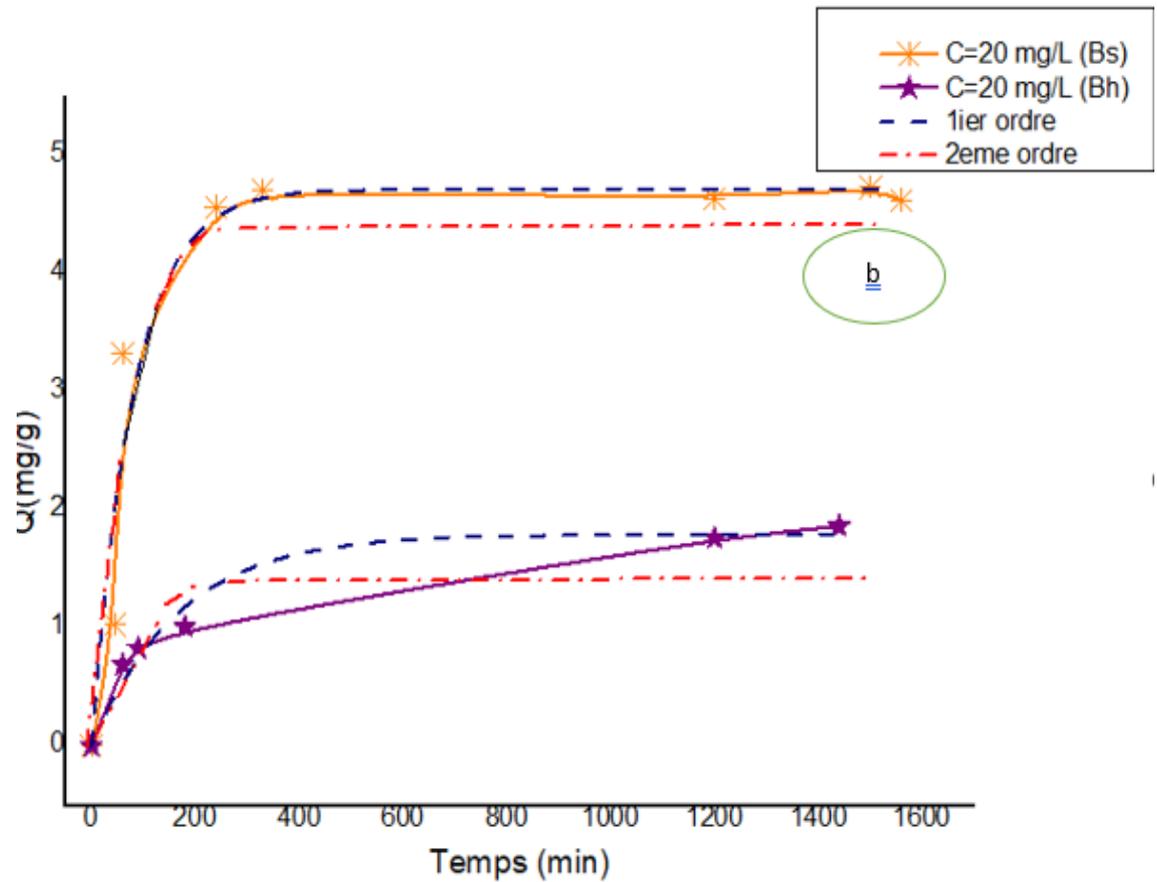
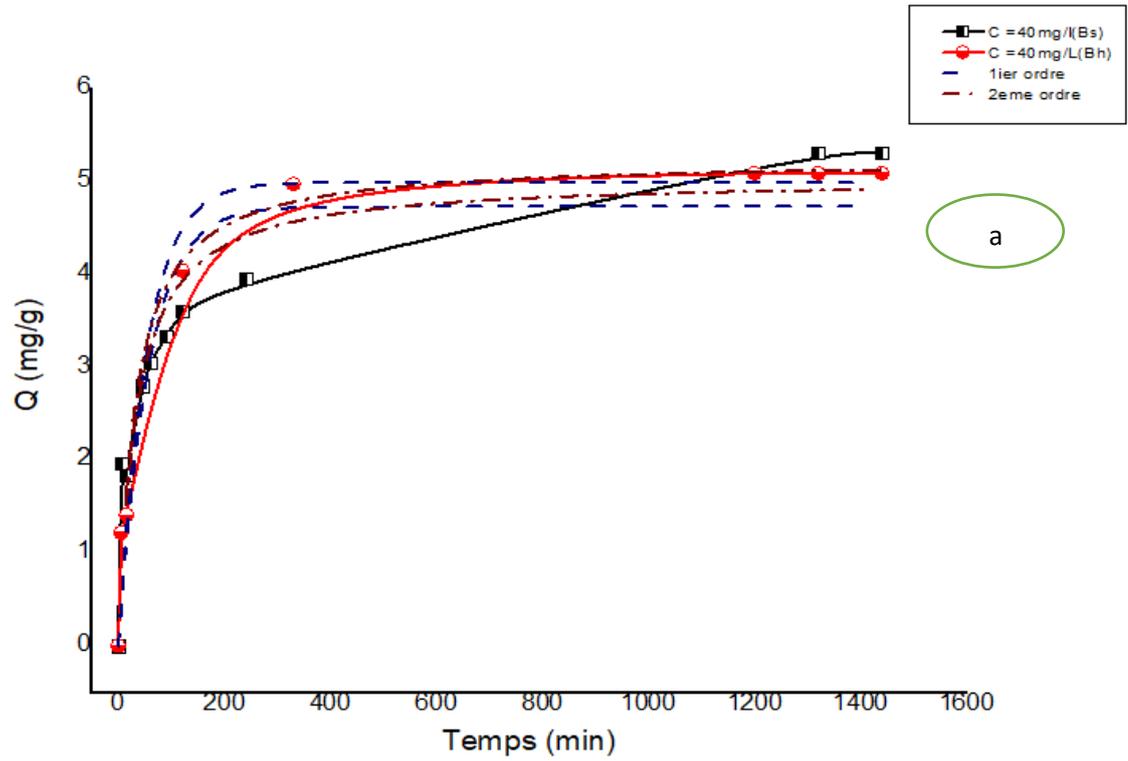


Figure 3.5 : Modélisation des cinétiques des billes selon le modèle de pseudo-premier et pseudo-seconde ordre. (a) BM ; (b) RC

Tableau 3.4 : Paramètres de modèle pseudo-premier et second ordre pour la sorption de BM

Bleu de méthylène							
		1 <sup>er</sup> ordre			2 <sup>eme</sup> ordre		
Billes	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 <sub>1</sub> <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>
Billes h	5	4,98	0,019	0,96	5,24	0,031	0,97
Billes s	5,3	4,72	0,017	0,77	5,02	0,029	0,76

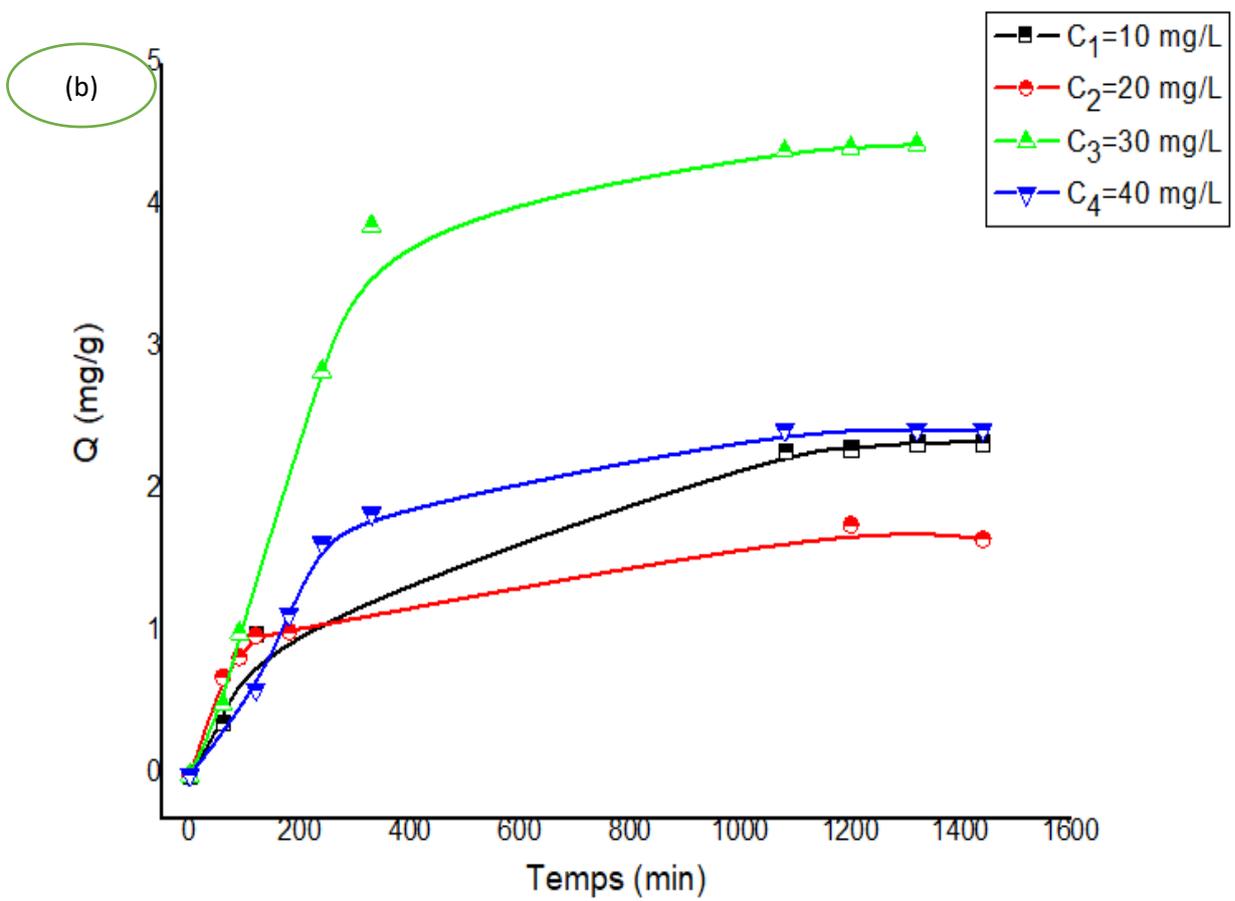
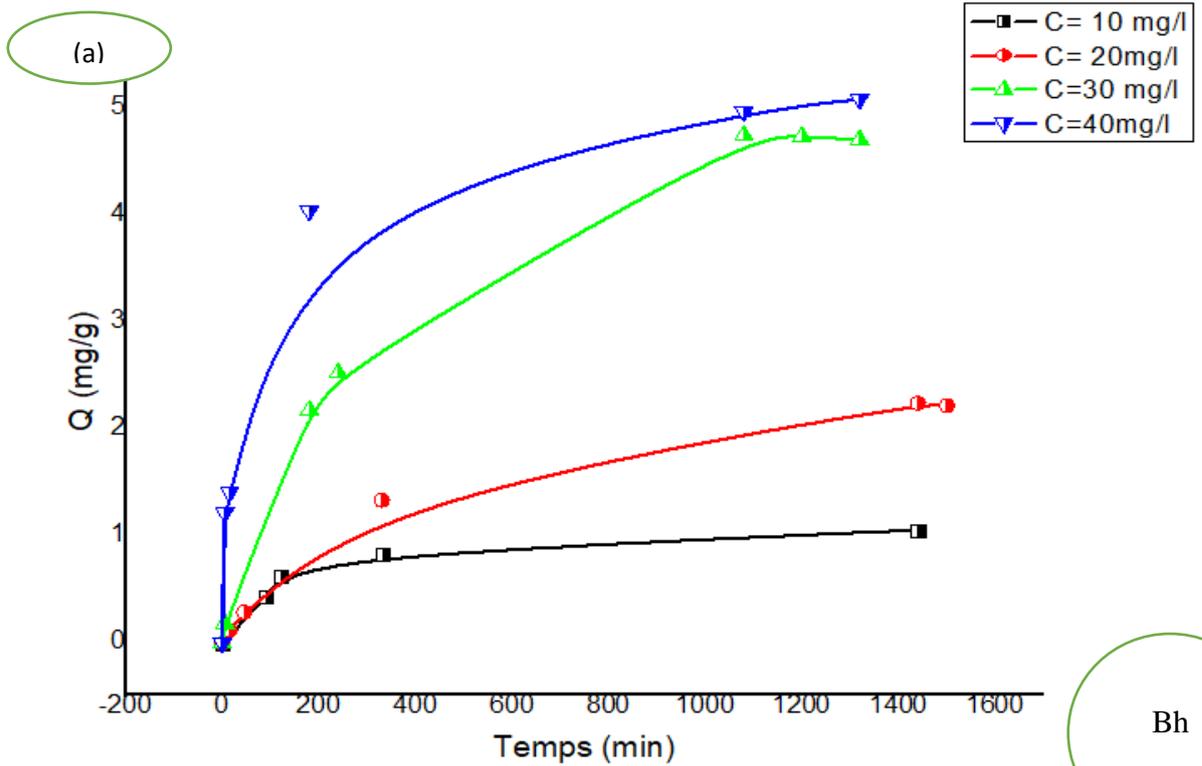
Tableau 3.5 : Paramètres de modèle pseudo-premier et second ordre pour la sorption de RC

Rouge congo							
		1 <sup>er</sup> ordre			2 <sup>eme</sup> ordre		
Billes	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 <sub>1</sub> <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>
Billes humide	1,8	1,79	0,005	0,96	1,98	0,007	0,97
Billes sèche	4,8	4,71	0,012	0,91	5,06	0,017	0,73

D'après les coefficients de corrélation obtenue nous pouvons dire que les cinétiques d'adsorption sont décrites par le modèle de 2<sup>ème</sup> ordre R<sup>2</sup> égal à 0,97 pour les billes humides (pour les colorants BM et RC).

### 3.2.1.3 Effet de la concentration initiale

Afin de connaître l'effet de la concentration initiale sur la sorption de BM et RC, nous avons varié la concentration initiale  $C_0$  de 10 ; 20 ; 30 et 40 mg/L tout en fixant la quantité introduite de biosorbant « Bh et Bs ».



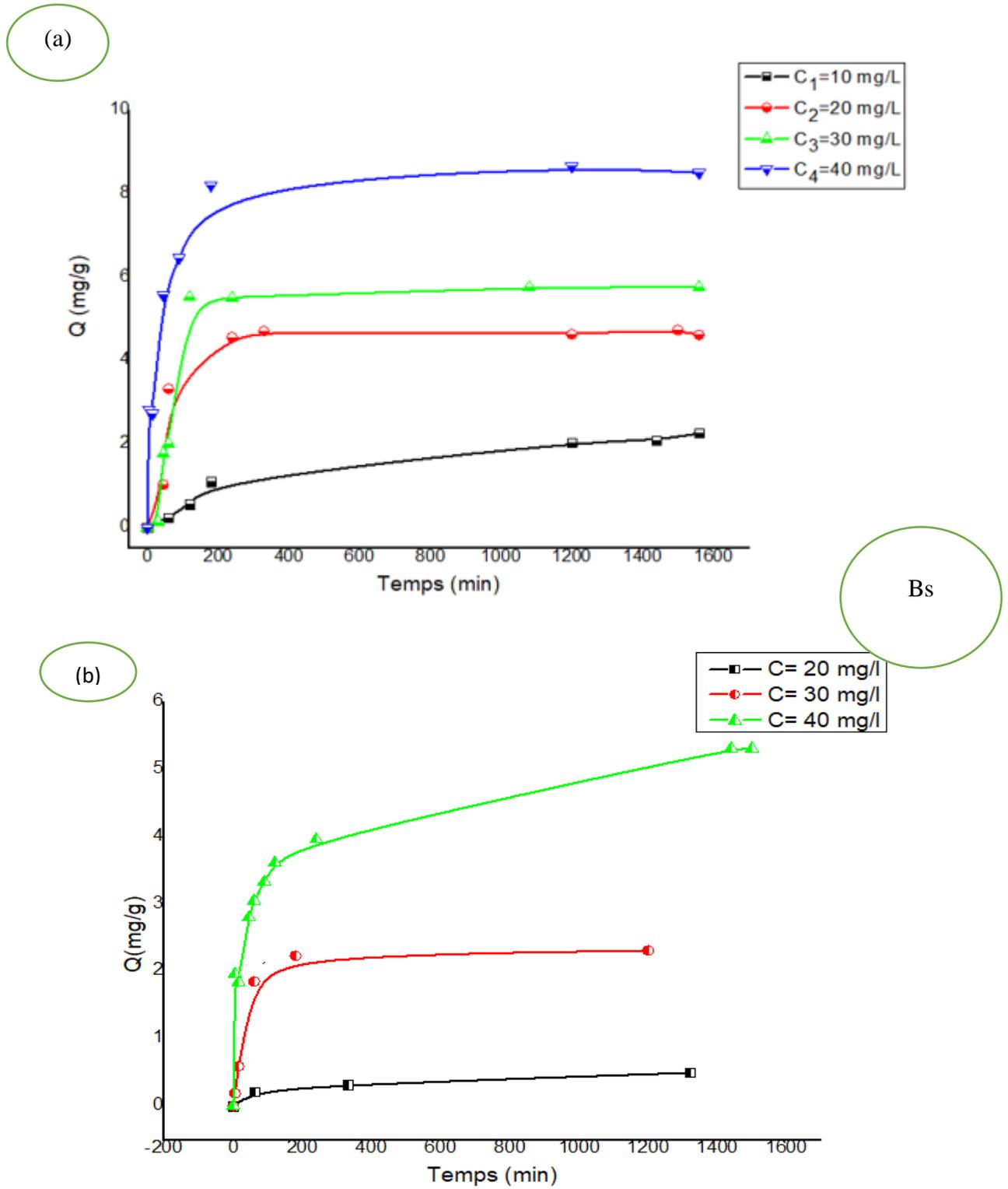


Figure 3.6 : Effet de la concentration initiale en systèmes monocomposés simples sur les billes humides et sèches. ( $pH_{BM} = 5,46$  ;  $pH_{RC} = 6,61$  ;  $T = 20^\circ\text{C}$  ; (a) BM ; (b) RC).

Ces courbes montrent que lorsque la concentration augmente de 10 à 40 mg /l, la capacité de sorption augmente quel que soit le type de bille, humide ou sèche.

Les rendements d'élimination augmentent de 10 ; 30 ; 50 ; 60 % quand la concentration initiale augmente de 10 ; 20 ; 30 et 40 mg /L pour le BM.

Pour le colorant RC les rendements obtenus sont 62,65 ; 66,45 ; 55,58 ; 64,58 % pour des concentrations de 10 ; 20 ; 30 ; 40 mg/g

D'après les résultats obtenus le colorant de RC est le mieux adsorbé pour les billes sèches.

#### 3.2.1.4 Effet du pH

Afin d'évaluer l'influence du pH de traitement sur l'adsorption de les billes humide et sèche ; nous avons réalisé des essais d'adsorption à concentration 10 mg/L pour les billes humides ; et pour les billes sèche 40 et 20 mg/L pour BM et RC respectivement

Le pH est ajusté successivement à 2, 4, 6,8, et 10 par les solutions de NaOH (1M) et HNO<sub>3</sub> (1M) et agitée pendant 24h pour les deux colorants

Nous avons donc exploité les résultats sous forme d'histogrammes, les variations de la quantité Q<sub>e</sub> en fonction du pH pour les deux micropolluants organiques (BM et RC)

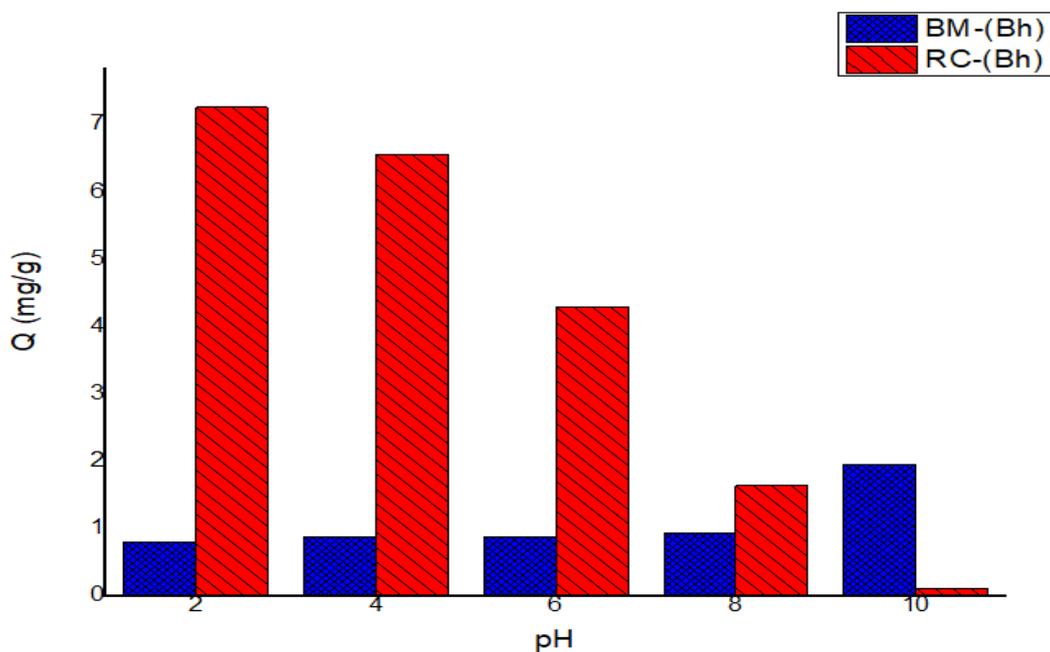


Figure 3.7 : Effet du pH en systèmes monocomposés simples sur bille humide

La Figure 3.7 montre que lorsque le pH augmente, la quantité d'adsorption du rouge Congo diminue. A pH faible, les conditions sont plus favorables à l'adsorption du rouge Congo en raison de l'attraction électrostatique entre les sites protonés positifs de l'adsorbant et l'anion du rouge Congo. À pH élevé, cette attraction diminue ou disparaît, les ions  $\text{OH}^-$  peuvent concurrencer ou bloquer les sites d'adsorption, et des mécanismes de désorption peuvent se produire, entraînant une diminution de la quantité d'adsorption du rouge Congo.

Quant au bleu de méthylène, il reste stable dans la gamme de pH (2 à 8) et augmente légèrement à 10. La stabilité de l'adsorption du bleu de méthylène dans la gamme de pH 2 à 8 peut être attribuée à des interactions électrostatiques constantes entre les cations du colorant et les sites chargés sur l'adsorbant. L'augmentation légère de l'adsorption à pH 10 est probablement due à une augmentation de la charge négative de la surface de l'adsorbant, renforçant ainsi l'attraction électrostatique.

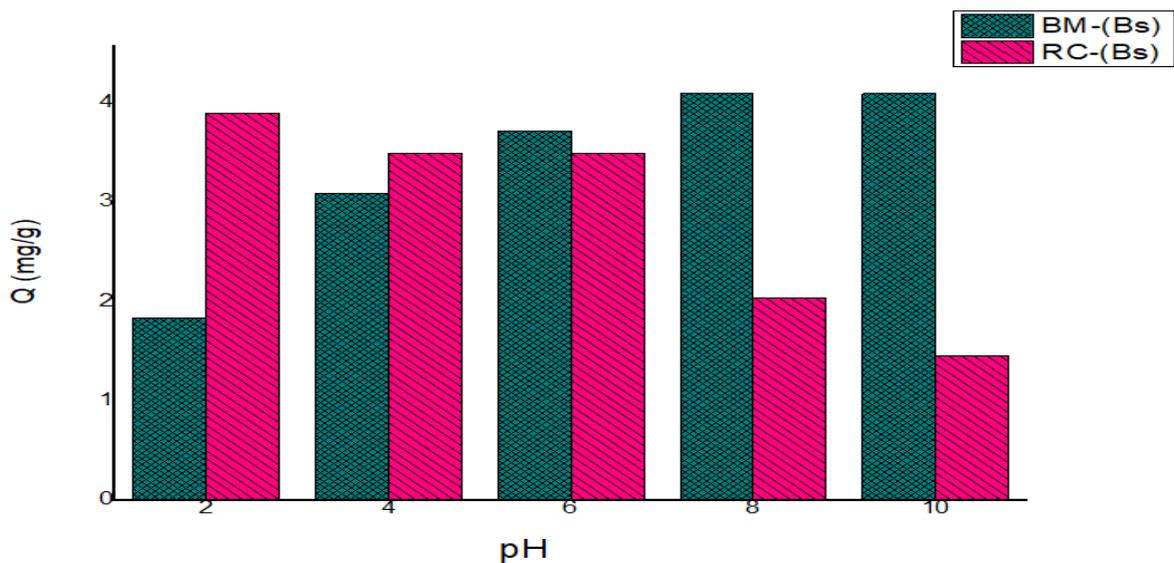


Figure 3.8 : Effet du pH en systèmes monocomposés simples sur les billes sèches

Pour les billes sèches, nous constatons que la quantité d'adsorption augmente avec le pH à partir de 2 à 6 et elle est stable dans le pH égal à 8 et 10 pour le BM. L'augmentation de la quantité d'adsorption du bleu de méthylène de pH 2 à 6 peut être attribuée à l'augmentation de la charge négative de la surface des billes, favorisant l'adsorption par attraction électrostatique. La stabilité de l'adsorption à pH 8 à 10 peut être due à la saturation des sites d'adsorption et à l'équilibre des forces d'attraction et de répulsion à ces pH plus élevés.

La quantité adsorbée pour le rouge congo diminue de 3,8 à partir 1,5 avec l'augmentation du pH. La diminution de la quantité adsorbée de Rouge Congo avec l'augmentation du pH de 1,5 à 3,8 est principalement due à la réduction de la charge positive de la surface de l'adsorbant, ce qui diminue l'attraction électrostatique entre l'adsorbant et le colorant anionique. Au fur et à mesure que le pH augmente, cette réduction de la charge positive, combinée à une possible augmentation de la répulsion électrostatique et à une diminution de la disponibilité des sites d'adsorption favorables, conduit à une diminution de l'adsorption.

### 3.2.1.5 Effet de masse du sorbant

Dans cette partie, nous avons utilisé les conditions dressées dans le Tableau 3.4 ci-dessous : Les effets de la masse des billes humides et sèches sur la sorption du BM et du RC sont présentés sur la Figure 3.9.

L'étude comparative parmi de tirer les conclusions suivantes :

- Les billes humides et sèches adsorbent mieux le rouge congo dans le milieu acide par rapport au milieu basique.

Tableau 3.6 : Conditions utilisées

Colorant	BM		RC	
	Bh	Bs	Bh	Bs
Concentration initiale de colorant mg/L	10	40	30	20
Volume de solution mL	25	25	25	25
pH	10	8	2	6
Température °C	20	20	20	20
Temps de contact (h)	24	24	24	24

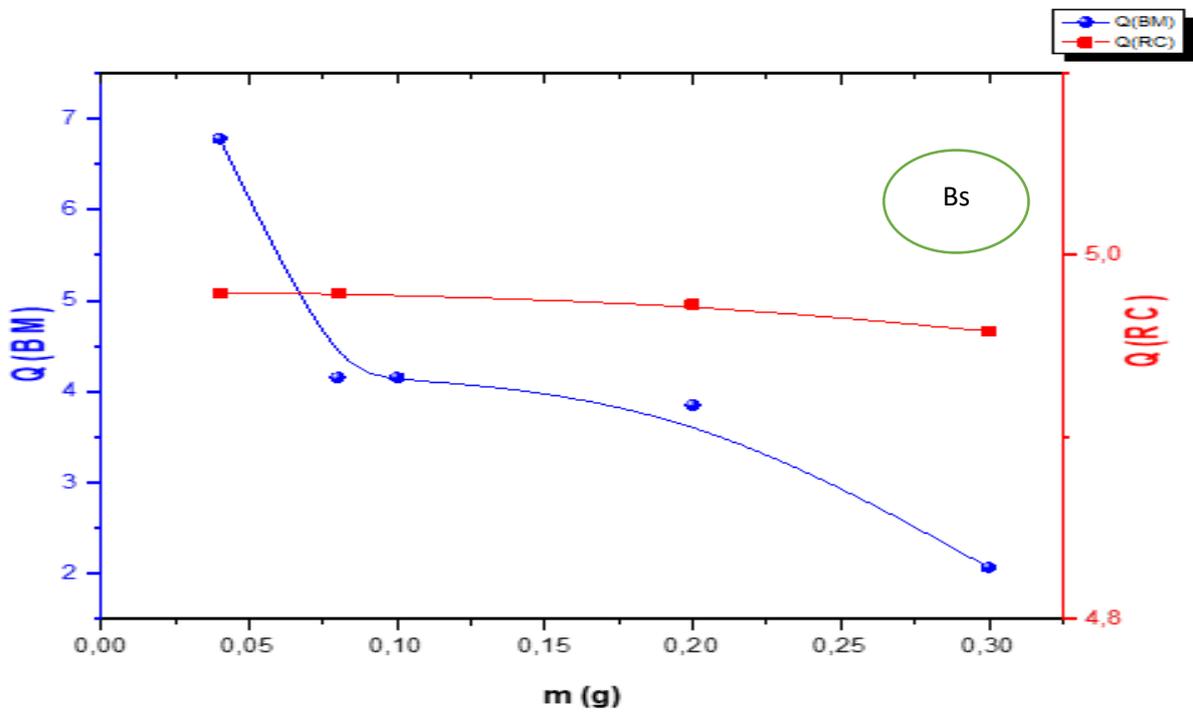
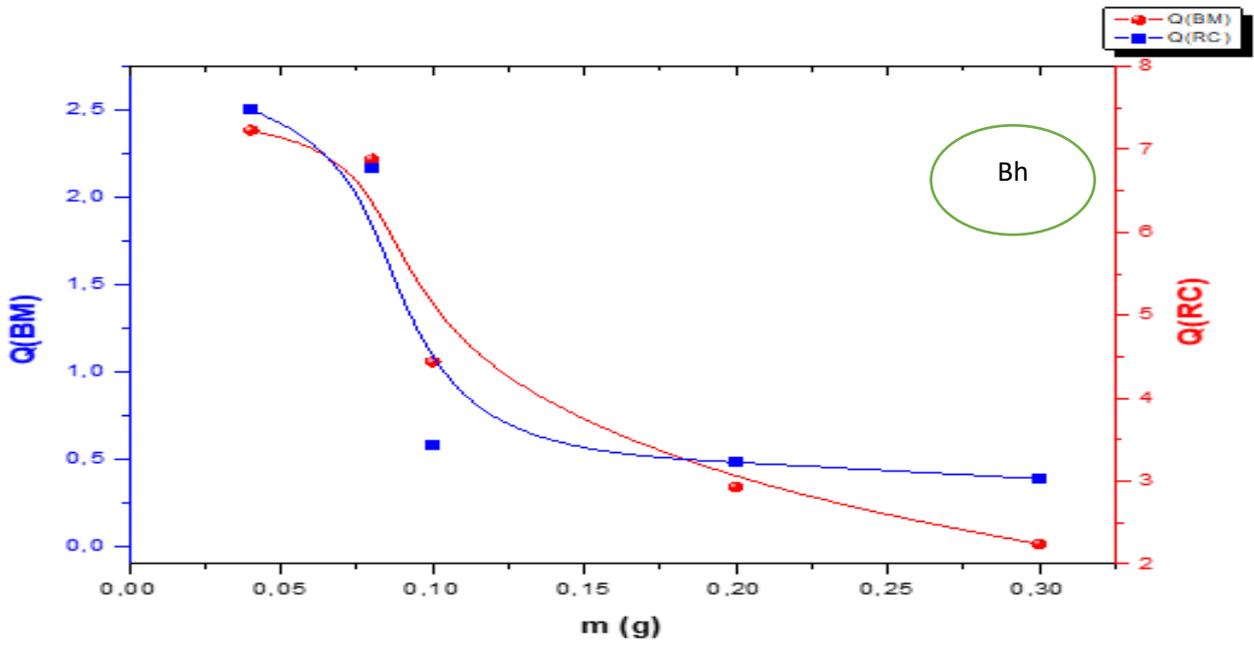


Figure 3.9 : Effet de la masse dans les systèmes monocomposés simples sur les billes humides et sèches

(a) BM ; (b) RC

D'après la Figure 3.9 nous constatons que les quantités adsorbées sont de l'ordre de 2,5 et 2,4 mg/g pour une masse de 0,04g des billes humides pour BM et RC respectivement.

Pour les billes sèches, la quantité adsorbée du BM est égale à 6,8 mg/g pour une masse des billes de 0,04 g tandis que celle du colorant RC est de l'ordre de 5,1 mg/g qui reste stable dans la gamme entre [0,04 – 0,3g].

### 3.2.1.6 Isothermes de sorption

La modélisation des isothermes de sorption sur les deux biosorbants (Bh et Bs), 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 le Tableau 3.7

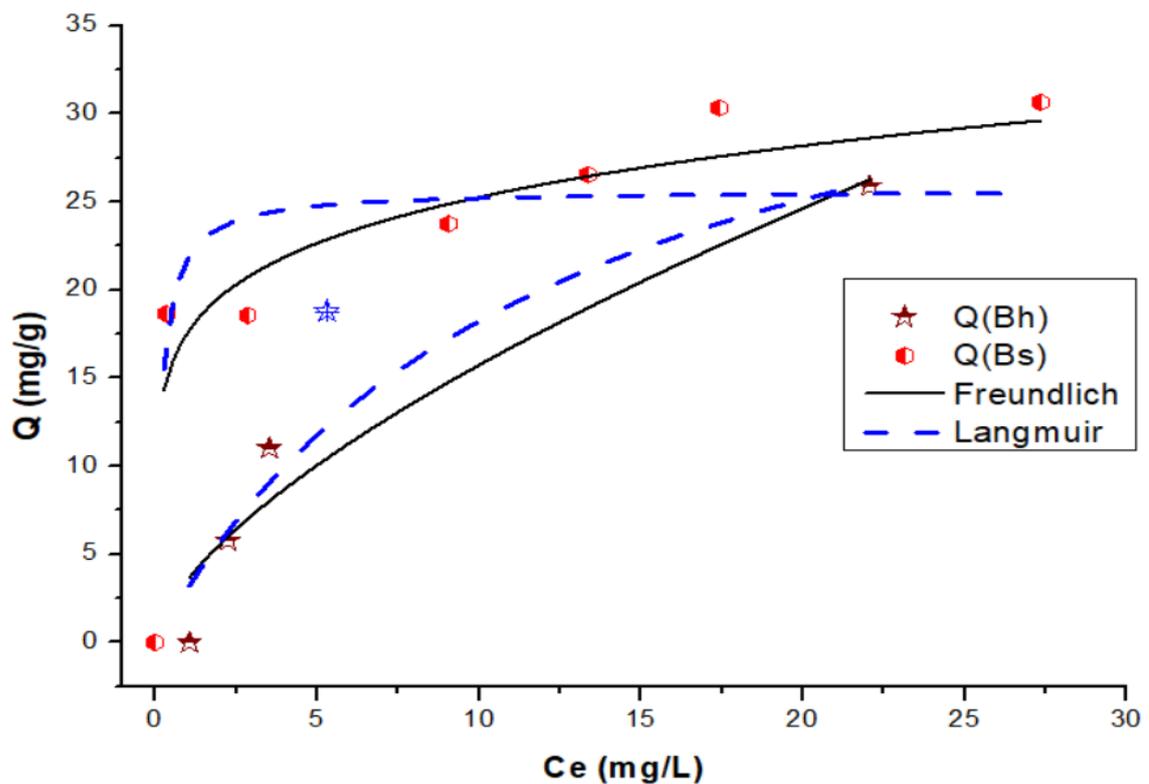


Figure 3.10: Isothermes de sorption en systèmes monocomposés simples sur biosorbant (Bh) et (Bs) de BM.

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 :

- ✓ 31 mg/g pour les billes sèches
- ✓ 25mg/g pour les billes humides

Tableau 3.7 : Paramètres des modèles appliqués relative à la sorption de BM

Biosorbant	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	KL (L.mg <sup>-1</sup> )	Qm (mg. g <sup>-1</sup> )	R <sub>L</sub> <sup>2</sup>	KF (mg <sup>1-1/n</sup> L <sup>1/n</sup> g <sup>-1</sup> )	1/n	R <sub>F</sub> <sup>2</sup>
Bh	0,081	40,48	0,94	3,54	0,64	0,90
Bs	5,550	25,65	0,14	17,56	0,15	0,68

Les résultats du tableau montrent que la valeur de coefficient de corrélation  $R_L^2$  du modèle de Langmuir est élevée au Bh que celle de Freundlich, et la valeur de coefficient de corrélation de modèle Freundlich est plus élevée au Bs que celle de Langmuir.

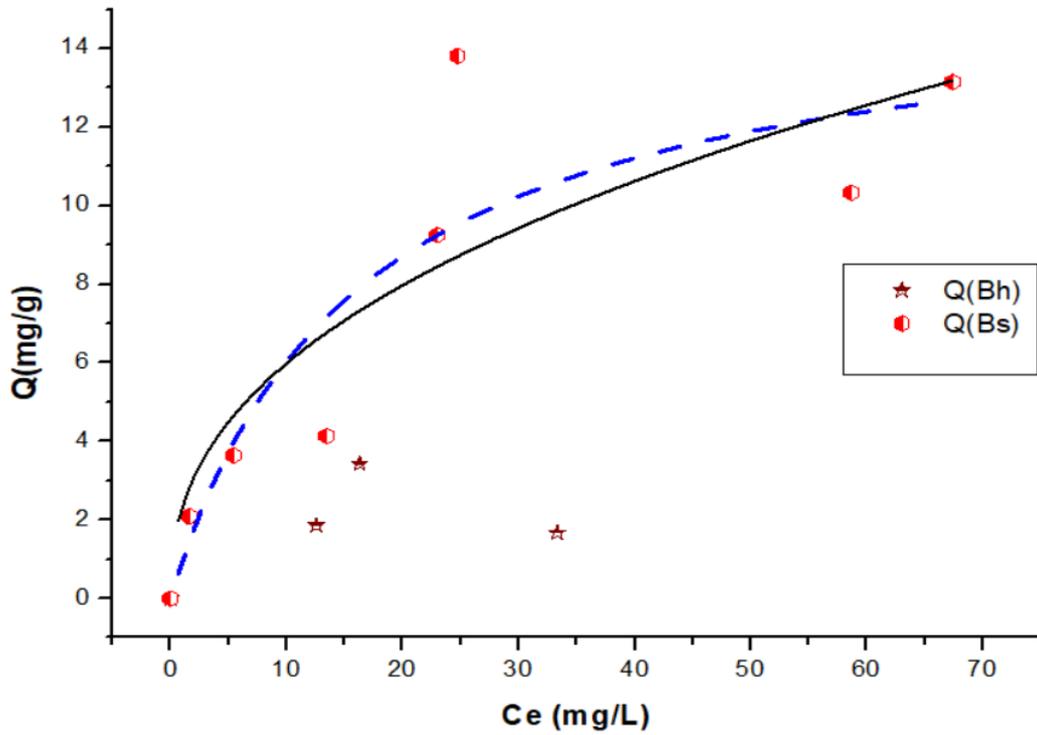


Figure 3.11 : Isothermes de sorption en systèmes monocomposés simples sur biosorbant

(Bh) et(Bs) de RC.

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 :

- ✓ 13mg/g pour les billes sèches.

## *Conclusion générale*

## Conclusion générale

L'objectif de cette étude relatif à la préparation d'une nouvelle catégorie de matériaux adsorbants à base de déchets issus de l'industrie de papier riche en cellulose est jugé atteint et très satisfaisant.

Les billes « (NC-CTAB) /PVA/alginate » obtenues qui ont été utilisés dans le traitement des eaux usées et notamment pour éliminer les polluants organiques (BM et RC) en systèmes monocomposés simples se sont avéré très efficaces.

L'analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) ainsi que la caractérisation physico-chimique des billes préparées a permis de déterminer quelques caractéristiques liées à la structure chimique du biomatériau, le taux de gonflement et le point de charge nulle pHpzc.

A travers les résultats de caractérisation 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.
- L'adsorbant CTAB-nanocellulose est bien encapsulé dans le gel d'alginate.
- Les résultats de l'évolution de pHpzc des billes sont de l'ordre de 3 pour les billes humides et 1 pour les billes sèches.

L'étude de la sorption a porté sur l'élimination du BM et RC en systèmes monocomposés simples ont permis de dégager les constatations suivantes :

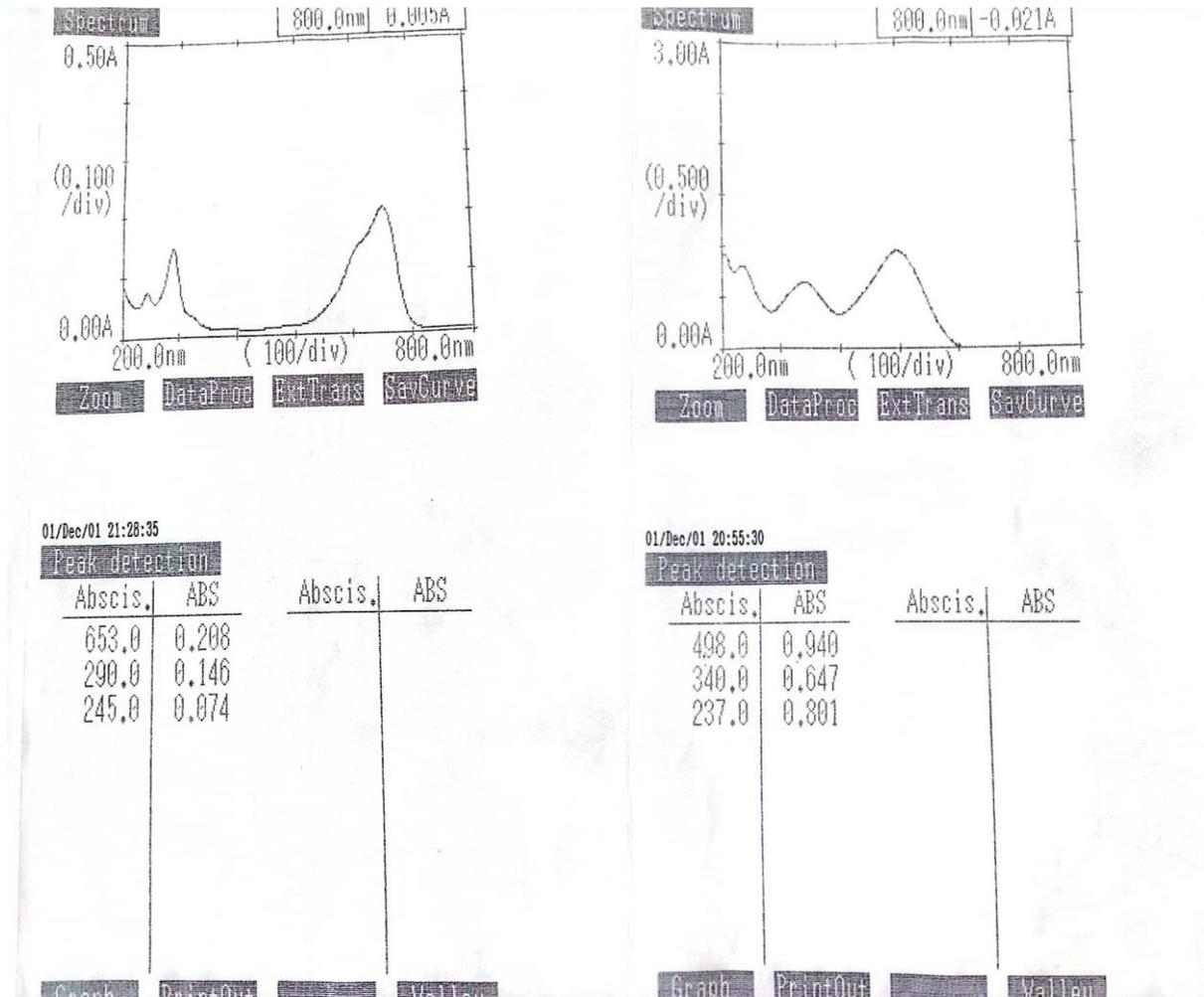
- Les valeurs optimales du pH obtenues sont de l'ordre de 10 (pour BM) et de 2 (pour RC), pour les billes humides.
- Les valeurs optimales du pH obtenues de l'ordre de 8 et 10 (pour BM) et de 2 (pour RC), pour les billes sèches.
- Le rendement d'élimination de chaque colorant augmente lorsque la concentration initiale diminue.

- Les cinétiques de sorption du BM et du RC sur les billes humides et sèches sont bien représentées par une cinétique du pseudo-second-ordre avec un coefficient de corrélation proche de 1.
- Les isothermes de sorption sont simulées très correctement par le modèle de Langmuir pour les billes humides.
- Les billes sèches adsorbent les deux colorants mieux que les billes humides.

## *APPENDICES*

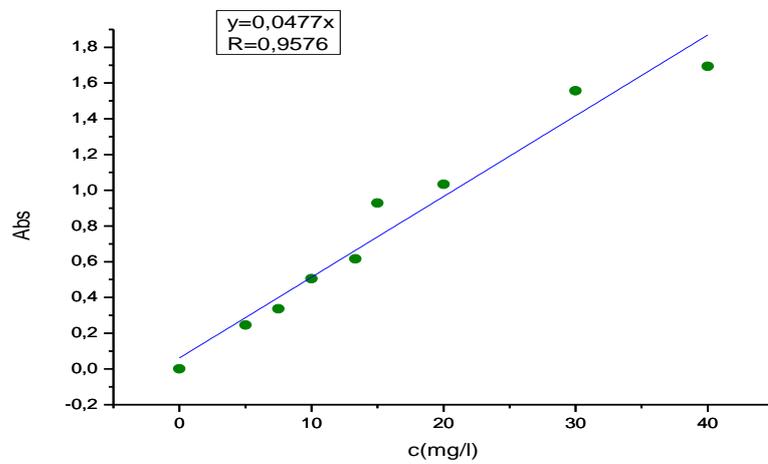
## APPENDICES

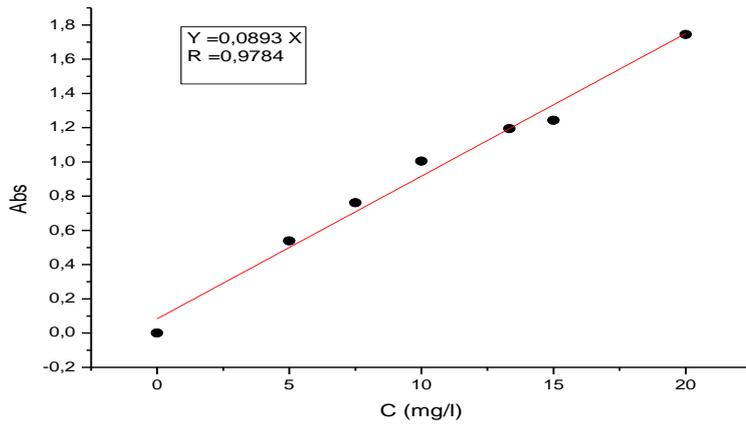
**APPENDICES A : choix de  $\lambda$  (max) pour le bleu de méthylène et rouge congo.**



**APPENDICE B : les courbes d'étalonnages****En système seul monocomposé :**

La courbe d'étalonnage :

**Figure :** la courbe d'étalonnage de rouge congo.



**Figure :** la courbe d'étalonnage bleu de méthylène.

### APPENDICE C : FTIR

**Tableau 1 :**

peak	déchet	Cellulose	Cellulose+CTAB
<b>1</b>	617,18	451,31	613,32
<b>2</b>	1033,77	613,32	667,32
<b>3</b>	1164,92	667,32	1026,06
<b>4</b>	1384,79	894,91	1068,49
<b>5</b>	1458,08	1022,2	1392,51
<b>6</b>	1635,52	1060,78	2163,98
<b>7</b>	2900,74	1161,07	2896,88
<b>8</b>	3417,63	1315,36	3444,63
<b>9</b>		1377,08	
<b>10</b>		1427,23	
<b>11</b>		1647,1	
<b>12</b>		2152,41	

<b>13</b>		2368,42	
<b>14</b>		2896,88	
<b>15</b>		3421,48	
<b>16</b>		3483,2	

Tableau 2 :

<b>peak</b>	<b>PVA</b>	<b>Egg Powder</b>	<b>Alginate de sodium</b>	<b>CTAB</b>
1	1053,06	875,62	617,18	447,45
2	1326,93	1083,92	817,76	725,18
3	2283,56	1423,37	891,05	910,34
4	2854,45	2515	1029,92	960,48
5	2923,88	2873,74	1029,92	1392,51
6	3425,34	3433,06	1091,63	1434,94
7		3452,34	1303,79	1481,23
8			1415,65	2341,42
9			1616,24	2850,59
10			2156,27	2920,03
11			2927,74	3012,6
12			3413,77	3440,77

Tableau 3

<b>peak</b>	<b>Bille</b>	<b>Bille (BM)</b>	<b>Bille (RC)</b>
1	474,46	705,9	513,03
2	617,18	1041,49	1037,63
3	1064,63	1635,52	1037,63
4	1616,24	2283,56	1427,23
5	1639,38	2935,46	1461,94
6	2364,57	3448,49	1515,94
7	2854,45		1550,66
8	2923,88		1627,81
9	3236,33		1739,67
10	3413,77		2318,28
11	3475,49		2376,14
12	3548,78		3417,63
13			3479,34

14			3741,65
15			3830,36

## ***Références bibliographiques***

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] BELKHIR NADIA.KADOUN ROMAÏSSA.2022/2023.sorption compétitive de couples d'adsorbats par un nouveau biosorbant à base de fibre cellulosique.
- [2] FAHIMA ABD ENOUR.2015/2016. Acétylation de la cellulose en vue de l'élaboration de membranes.
- [3] SARKAR, N.C., 2018. Cellulose : Structure and Propretés, Production, Types and Applications. Nova Science Publishers, Inc.
- [4].
- [5] DERARDJA NOURHANE. DEKKICHE ABIR. 10 / 09 / 2020. Production de cellulase par *Trichoderma harzianum* cultivée sur le blé.
- [6] : CREPY LUCIE(2010). Conception et mise en forme de nouveaux matériaux à partir de macromolécules naturelles. Thèse de doctorat, Université d'Artois
- [7] : CAMILLE DECROIX (2019). Développement d'un matériau à base d'acétate de cellulose par plastification réactive en extrusion. Thèse de doctorat de l'université de Lyon.
- [8] : JEBRANE, M. (2009). Fonctionnalisation chimique du bois par transesterification des esters. Thèse de doctorat université Bordeaux 1.
- [9] PEREZ MAZEAU K. (2005). Conformations, structures, and morphologies of cellulose, in : polysaccharides (2<sup>nd</sup> Edition), ed.severian, D .Marcel Dekker, Inc ; New York .pages :41.68.
- [10] MAZZA. Modification chimique de la cellulose en milieu liquide ionique et CO<sub>2</sub> supercritique. Thèse en sciences des agro-ressources, université de Toulouse, France.2009.171pages.

- [11] LIN. J S ,TANG. M.Y, et FELLERS J .F ; the structures of cellulose. AcS. Symposium series. 340 ; 233-254.1987.
- [12] ZINEB RAIS. 7 juillet 2019.Etude des pansements médicaux à base des biopolymère cellulosique et de la membrane d'œufs.
- [13] (OLIVIER PRAS. 7AOUT 2006.utilisation de cellulose pour l'élaboration de matériaux photoluminescents ou conducteurs)
- [14] PAOLO BOFFETTA/ DAVID H, W. Mineral Fibers and Health" , édité par CRC Press en 1993.
- [15] RONALD F. DODSON, SAMUEL P. HAMMAR ET GENE L. CHIOCCA."Asbestos: Risk Assessment, Epidemiology, and Health Effects", édité par CRC Press en 2006
- [16] Olivier Pras.7 aout 2006.utilisation de cellulose pour l'élaboration de matériaux photoluminescents ou conducteurs.
- [17] K. SPENCE, Y.A. DUFRESNE, S. KALIA ALIA, B. S. KAITH, and I. KAUR, EDS. BERLIN, HEIDELBER, "Nanocellulose-Based Composites," in Cellulose Fibers : Bio- and Nano-Polymer Composites 2011, pp. 179–213.
- [18] C. U. JENSEN, J. K. RODRIGUEZ GUERRERO, S. KARATZOS, G. OLOFSSON, and S. B. LVERSEN, "Fundamentals of Hydrofaction<sup>TM</sup> : Renewable crude oil from woody biomass," Biomass Convers. Biorefinery, vol. 7, no. 4, pp. 495–509, Dec. 2017.
- [19] A. EBRINGEROVA, "Structural Diversity and Application Potential of Hemicelluloses," Macromol. Symp., vol. 232, no. 1, pp. 1–12, Dec. 2005.
- [20] A. ABE, K. DUSEK, S. KOBAYASHI, and S. BLAZEWICZ , EDS., Biopolymers : lignin, proteins, bioactive nanocomposites. Berlin : Springer, 2010
- [21] BOUDJEMA H.L; Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables ; thèse en Sécurité Industrielle et Environnement ; Université d'Oran 2, Institut de Maintenance et de sécurité Industrielle, Algérie ; 2016 ; 163 pages
- [22] JORDI REGUANT. MARGUERITE RINAUDO . Etude bibliographique sur les matériaux issus de la biomasse végétale. 1/09/98 - 31/05/99
- [23] PATRICK COSEMANS ; PIETER SAMYN ; La nanocellulose arrive à maturité ; 14 novembre 2023

[24]

[25] SHESAN J. O, STEPHEN C. A, NYEMAGA M. M, GINENA B. Sh, ELIZABETH M. M and NEERISH REVAPRASADUL. Non-woody Biomass as Sources of Nanocellulose Particles: A Review of Extraction Procedures . 08/04/2021

[26] FENG, X., Yu, X., Fu, B., WANG, X., Liu, H., PANG, M., TONG, J. A , high-resolution genetic linkage map and QTL fine mapping for growth-related traits and sex in the Yangtze River common carp (*Cyprinus carpio haematopterus*) 2018

[27] MAHMOUD DOGARRA , ABDUL MANAF ALIL, MOHAMMED MONERUZZAMAN KH HASAN NUDIN F, and NASHRIYAH M. Review on traditional knowledge and utilisation of medicinal plants . 26/10/2019

[28] ZHENG, X.; Li, X.; Li, J.; WANG, L.; Jin, W.; Pei, Y.; Tang, K. Efficient removal of anionic dye (Congo red) by dialdehyde microfibrillated cellulose/chitosan composite film with significantly improved stability in dye solution. *Int. J. Biol. Macromol.* 2018, 107, 283–289.

[29] AL-AHMED, Z.A. ; HASSAN, A.A. ; EL-KHOULY, S.M. ; EL-SHAFFEY, S.E. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers/TiO<sub>2</sub> nanocomposite as new adsorbent for Brilliant Blue dye removal. *Polym. Bull.* 2020, 77, 6213–6226.

[30] TAYAKOLIN, M. ; WIEBE, H. ; SADEGHI , M.A., T.G.M. Dye removal using hairy nanocellulose: Experimental and theoretical investigations. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 12, 5040–5049.

[31] ARABKHANI, P. ; ASFARAM, A. Development of a novel three-dimensional magnetic polymer aerogel as an efficient adsorbent for malachite green removal. *J. Hazard. Mater.* 2020, 384, 121394

[32] RANJBAR, D. ; RAEISZADEH, M. ; LEWIS, L. ; MACLACHLAN, M.J.;S.G. Adsorptive removal of Congo red by surfactant modified cellulose nanocrystals: A kinetic, equilibrium, and mechanistic investigation. *Cellulose* 2020, 27, 3211–3232.

[33] GOPAKUMAR, D.A. ; PASQUINI, D. ; HENRIQUE, M.A., L.C. ; GROHENS, Y. ; THOMAS, S. MELDRUM'S. acid modified cellulose nanofiber-based polyvinylidene fluoride microfiltration membrane for dye water treatment and nanoparticle removal. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017, 5, 2026–2033.

- [34] YU, H.-Y. ; ZHANG, D.-Z. ; Lu, F.F. ; YAO, J. New approach for single-step extraction of carboxylated cellulose nanocrystals for their use as adsorbents and flocculants. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2016, 4, 2632–2643.
- [34] CHABANE LEILA, 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, 2017.
- [35] ZHANG, N. ; ZANG, G.-L. ; SHI, C. ; YU, QG ; SHENG, G.-P. De nouvelles nanofibrilles de cellulose oxydée médiées par TEMPO et modifiées avec du PEI : préparation, caractérisation et application pour l'élimination du Cu (II). *J. Hazard. Maître.* 2016, 316, 11-18
- [36] SEHAQUI, H. ; de LARRAVA, UP; LIU, P.PFENNINGER, N. ; MATHIEU, AP ; ZIMMERMANN, T. ; TINGAUT , P. Améliorer l'adsorption des ions de métaux lourds sur les nanofibres biosourcées à partir de résidus de pâte à papier pour une application dans le traitement des eaux usées. *Cellulose* 2014, 21, 2831-2844
- [37] HU, Z.-H. ; OMER, AM ; OUYANG, XK ; Yu, D. Fabrication de billes d'hydrogel de nanocristaux de cellulose carboxylée/alginate de sodium pour l'adsorption de Pb (II) à partir d'une solution aqueuse. *Int. J. Biol. Macromol.* 2018, 108, 149-157
- [38] SINGH, K. ; ARORA, JK ; SINHA, TJM; SRIVASTAVA, S. Fonctionnalisation de la cellulose nanocristalline pour la décontamination du Cr(III) et du Cr(VI) du système aqueux : approche de modélisation informatique. *Technologie propre. Environ. Politique* 2014, 16, 1179-1191.
- [39] KAUR, M. ; KUMARI, S. ; SHARMA, P. Élimination du Pb (II) d'une solution aqueuse à l'aide d'un nanoadsorbant de coque d'Oryza sativa : études isothermes, cinétiques et thermodynamiques. *Biotechnologie. Rapport* 2020, 25, e00410
- [40] DONG, F. ; Xu, X. ; SHAGHALEH, H. ; GUO, J. ; GUO, L. ; QIAN, Y. ; LIU, H. ; WANG, S. Facteurs influençant la morphologie et les performances d'adsorption des composites nanocristaux de cellulose/nanorod d'oxyde de fer pour l'élimination de l'arsenic pendant le traitement de l'eau. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020, 156, 1418-1424
- [41] PARK, S.-H. ; SHIN, SS ; PARC, CH ; JEON, S. ; GWON , J. ; Lee, S.-Y. ; KIM, S.-J. ; KIM, H.-J. ; Lee, J.-H. Adsorbants nanocristaux de cellulose greffés sur poly(acryloyl hydrazide) avec une excellente capacité d'adsorption de Cr(VI). *J. Hazard. Maître.* 2020, 394, 122512.

- [42] CHEN , L. ; Yu, H. ; DEUSTCHMAN, C. ; YANG , T. ; TAM , KC Nouvelle conception de nanocristaux de cellulose recouverts d'un alliage Fe-Cu avec une forte capacité antibactérienne et une élimination efficace du Pb<sup>2+</sup> . Glucides. Polyme. 2020, 234, 115889
- [43] BISLA, V. ; ROTIN, G. ; SINGHAL, S. ; KAUSHIK , A. Adsorbant vert et novateur à partir de cellulose extraite de la paille de riz pour une adsorption efficace d'ions Hg(II) dans un milieu aqueux. Int. J. Biol. Macromol. 2020, 161, 194-203
- [44] AHMED. J. DHEDAN S. K. 2012. —Equilibrium Isotherms and Kinetics Modeling of 96 Methylene Blue Adsorption on Agricultural Wastes-Based Activated Carbons. | Fluid Phase Equilibria, P p.317 -914.
- [45] SEQUETTO, PRISCILA L, TANIA T De OLIVEIRA, VANESSA J De MELLO, MARCELO R COSTA, and LIOVANDO M COSTA. 2016. —Biointerface Research in Applied Chemistry| 6 (1) : 1019–25.
- [46] M. GHAEDI, H. HOSSAINIAN, M. MONTAZEROZOHORI, A. SHOKROLLAHI. F. SHOJAIPOUR. A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. Desalination 218 (2011) 226- 233.
- [47] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Online version (2019-). "Calibration curve". [Link](<https://goldbook.iupac.org/terms/view/C00711>).
- [48] KHOULALENE. L, SEMMAR.S.(2015). Etude cinétique et thermodynamique l'adsorption du noir eriochromer T.sur le charbon .thèse de master, université A.mira, bejaia
- [49] BENYABA ABDELKRIM. ALIOUA MOSTAPHA. Adsorption isotherme et thermodynamique du colorant organique (Rhodamine B).2019/2020.
- [50] LAMRI. N (2010). Elimination du colorant orange li en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. Thèse de master.Université mentouri, constantine.
- [51] BENGHOUINI, FATIHA. BOUREG IKRAM .étude de l'adsorption d'un colorant triphénylméthane sur un adsorbant commercial.2021/2022.
- [52] BENYOUCEF IMAD EDDINE TLIDJANE LAZHAR . Adsorption d'un colorant textile sur un charbon actif issu des noyaux de datte.2020/2021.
- [53] 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.

[54] 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)

[55] MOUSSAOUI SOFIANE ; « Préparation des billes gélifiées à base d'argile pontée en fer, d'alginate et de polyvinyle alcool ; Application à l'adsorption discontinu de vert malachite ; Octobre 2014 ; 36P

[56] Mme BOUAZZA Faiza « Adsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la cellulose ; le 19 Janvier 2019 à Tlemcen ; 48 P

[57] H. YU, J. WANG , J-x. Yu, Y. WANG , R-a. C, Adsorption performance and stability of the modified straws and their extracts of cellulose, lignin, and hemicellulose for Pb<sup>2+</sup> : pH effect, *Arabian Journal of Chemistry* (2020), doi : <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.10.024>