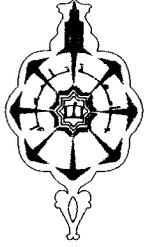
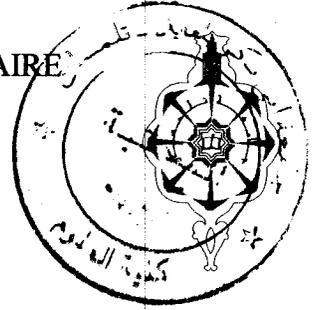


M/525 - 95 64



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



UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID - TLEMEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques . (LAEPO)

Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de

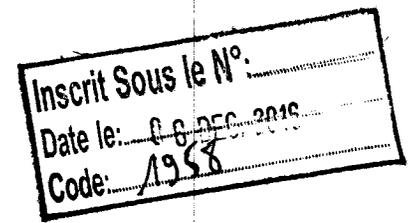
Magister en chimie

Option (Chimie et Physico-Chimie Organiques Macromoléculaires)



Présenté par

Mr. Taibi Bouziane



Modification chimique d'un matériau lignocellulosique et son application à la rétention du bleu de méthylène

Soutenu publiquement à Tlemcen le 08/07/2009 devant la commission d'examen composée de:

Mr. Redouane Bachir
Mme. Cherif Leila
Mr. Belarbi Lahcen
Mr. Medjahed Kouider
Mr Mansri Ali

Président
Examinatrice
Examineur
Examineur
Encadreur

Professeur
Professeur
Maitre de conférence
Maitre de conférence
Professeur

U. A. B. Tlemcen
U. A. B. Tlemcen
U.J.L. SBA
U. A. B. Tlemcen
U. A. B. Tlemcen



~~23 SEP: 2009
Code: 3581~~

A ma femme et
mes enfants
A toute ma famille
A la mémoire de mes
parents



REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Application des Electrolytes et Polyélectrolytes Organiques.

Je tiens en premier lieu à remercier très sincèrement le professeur ALI MANSRI qui a assuré la direction de ce travail. Je lui suis extrêmement reconnaissant de m'avoir permis de travailler sur un sujet passionnant, de m'avoir fait partager son affection pour la recherche, pour la confiance qu'il m'a attribué dans la réalisation de ce projet, pour la qualité de son encadrement, ses conseils avisés et ses idées florissantes, pour son écoute et sa compréhension.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Mr. Redouane Bachir, président du jury de soutenance, ainsi que les membres du Jury, Mr. Belarbi Lahcen, Mme. Cherif Leila et Mr. Medjahed Kouider, d'avoir accepté d'évaluer mon travail et d'y avoir apporté leurs remarques et pour le temps qu'ils ont consacré à l'examen de ce travail et pour l'ensemble des remarques, questionnements et discussions qui ont permis d'éclairer et d'orienter les travaux sur de nouvelles perspectives.

Au quotidien, ce travail a bénéficié du soutien, des conseils et du savoir de l'ensemble des membres de l'équipe ; je tiens à remercier à ce titre :

Brahim, Omar, Wassila, Nouria, Mhammed, ...

Je remercie également vivement l'ensemble des étudiants que j'ai côtoyé durant ces années, pour leur soutien, leur aide et tout simplement pour la bonne humeur qu'ils m'ont apportée au quotidien.

Enfin, je souhaite exprimer ma gratitude à tous les proches qui m'ont soutenu durant ce travail.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à M. M. Slimani (chef service du laboratoire central de l'hôpital de Mécheria) mon élève d'autre fois et mon ami d'aujourd'hui qui a contribué à son tour, à la réalisation de ce travail. sans bien sur mon cousin Mohammed et mon ami le professeur M. Amrani. Merci .



SOMMAIRE

Introduction	1
partie théorique	
Chapitre I : BOIS ET POLYSACCHARIDES.	
I. historique et utilisation du bois.	
I.1.introduction.....	4
I.2.utilisation du bois.....	5
I.3.généralités sur le bois naturel.....	6
I.3.1.mode de croissance de l'arbre et hétérogénéité du bois	6
I.3.2.structure.....	7
I.3.2.1. à l'échelle macroscopique.....	7
I.3.2.2.à l'échelle de la fibre.....	8
I.3.2.3. à l'échelle de la paroi cellulaire.....	8
I.3.3.composition chimique.....	9
I.3.3.1.la cellulose.....	9
I.3.3.2.les hémicelluloses.....	10
I.3.3.3. les lignines.....	12
I.3.3.4. les extractibles	13
I.4.Morphologie du bois.....	14
I.4.1. Composition chimique.....	14
I.4.1.1. la cellulose.....	15
I.4.1.2. les hémicelluloses.....	15
I.4.1.3. les lignines.....	18
I.4.1.4. les composés libres (extractibles).....	19
I.4.1.4.1. les tanins.....	20
I.4.1.4.2. les terpènes et terpénoïdes	21
I.4.1.4.3.autres composés.....	22
I.4.2. Hygroscopie du bois	23
I.4.2.1. Mesure du taux d'humidité.....	23
I.4.2.2. L'eau dans le bois	24
Chapitre II : LES POLYELECTROLYTES DU BOIS.	
II. les poly électrolytes du bois.....	27



II.1.généralités.....	27
II.2.propriétés thermodynamiques.....	28
II.3.composition chimique et poly électrolytes à base du bois.....	28
II.3.1.les polysaccharides.....	28
II.3.2.la cellulose.....	28
II.3.3.la lignine.....	30
II.3.4. l'hémicellulose.....	31
II.4.modification chimique d'un matériau lignocellulosique.....	32
II.4.1.poly électrolytes à base de cellulose et d'hémicellulose.....	33
II.4.2.poly électrolytes à base de lignine.....	33
Références	35
partie expérimentale	
Chapitre III : MATERIELS ET METHODES.	
Introduction.....	38
III-1.préparation des supports.....	38
III-2.préparation par hydrolyse acide.....	39
III-3. paramètres d'adsorption	41
III.4.technique utilisée.....	42
Chapitre IV : RESULTAS ET DISCUSSIONS.	
IV-résultats et discussions	
IV-1. optimisation.....	47
IV-2. cinétique d'adsorption.....	49
IV-3. effet du pH	51
IV-4. isothermes d'adsorption.....	53
IV-5. effet de la température	56
IV-6. étude potentiometrique.....	67
IV-7. étude conductimétrique.....	78
IV-8.étude thermique.....	86
Conclusion.....	98
Références.....	100



Introduction générale :

Orienter l'industrie vers l'utilisation des matières premières végétales renouvelables constitue un enjeu majeur. Les ressources renouvelables offrent de nouvelles stratégies énergétiques, apportent des solutions originales face aux risques écologiques en permettant de diminuer l'effet de serre et la pollution. Elles laissent envisager de nouveaux débouchés pour la filière agricole en développant les biocarburants par exemple, qui constituent de nouvelles voies d'utilisation non-alimentaire de la production agricole. En ce qui concerne la chimie des substances renouvelables, certains secteurs tels que les solvants, les lubrifiants, les tensio-actifs et les biopolymères ont déjà fait l'objet de nombreux travaux [8] . Ainsi, l' « alternative végétale » s'intègre petit à petit dans les réflexions, visant à une harmonie entre l'homme, l'économie et l'environnement.

Cependant l'activité agricole, et plus particulièrement la filière bois, génère des quantités considérables de déchets ou produits connexes. Ces sous-produits, tels que les écorces et les sciures notamment, proviennent de la transformation du bois. Il semble qu'à l'heure actuelle, moins de 10% de ces coproduits soient valorisés, notamment dans le secteur de l'énergie en tant que combustible ou dans le secteur du bois-matériau pour la production de plaquettes, de pâte à papier, de compost, de panneaux de particules...

C'est dans ce contexte que depuis quelques années, la recherche s'intéresse à de nouvelles pistes de valorisation de la biomasse forestière. Une idée originale consiste à modifier chimiquement la fraction polysaccharidique qu'elle renferme, cellulose et hémicelluloses, pour obtenir de nouveaux matériaux pour diverses applications [12] .

La protection de l'environnement est un axe de recherche très exploité car il présente un enjeu économique important et une perspective écologique cruciale, mais aussi la mise au point de nouveaux matériaux à faible coût est devenue un sujet de recherche qui s'est fortement développé ces vingt dernières années.

Les parois végétales sont composées de polymères ainsi que des molécules de faible poids, cependant les polymères à base végétale plus spécialement ; les polymères glucidiques (polysaccharides) sont devenus intéressants. ces derniers, polymères naturels et des poly électrolytes présentent une classe d'importance primordiale.

Bien que, leurs performances soient souvent plus limitées que celles des polymères traditionnels, les polymères biodégradables commencent à pénétrer avec succès



certains marchés de valeur, voire de masse, tels que l'emballage ménager et la restauration (assiettes et couverts jetables, barquettes d'emballage, films alimentaires,...), les films de paillage agricole et autres produits pour l'agriculture, l'horticulture, les produits de calage sous forme de chips destinés à l'absorption des chocs, les sacs poubelles,...

Dans le cadre de ses sujets liés à la valorisation non-alimentaire de la biomasse agricole (son de maïs, paille) ou forestière (sciures, écorces), nous avons développés une stratégie de modification chimique de la fraction lignocellulosique que contient le bois à fin d'obtenir de nouveaux matériaux susceptibles de retenir le bleu de méthylène des eaux usées.



THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DIVISION OF THE PHYSICAL SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
5708 SOUTH CAMPUS DRIVE
CHICAGO, ILLINOIS 60637
TEL: 773-936-3700 FAX: 773-936-3701
WWW: WWW.CHEM.UCHICAGO.EDU



I. historique et utilisation du bois :

I.1. Introduction :

Le bois est l'un des plus anciens matériaux utilisés par l'être humain. Actuellement, il est notablement employé comme matériau massif dans l'ameublement, la construction et les aménagements collectifs extérieurs (murs antibruit, poteaux téléphoniques, rambardes de sécurité routière).

Pour nombre de ces utilisations (bardages, volets, fenêtres, mobilier de jardin etc.), le bois est soumis aux intempéries. Il présente alors deux inconvénients majeurs : il change de dimensions avec l'humidité (gonflement) et il pourrit. Il subit de ce fait la concurrence de matériaux plus stables et plus durables tels que l'aluminium ou le PVC.

Pour utiliser le bois en milieu extérieur, des traitements de stabilisation et de préservation ont donc été développés. Généralement, ils consistent à imprégner le matériau de produits chimiques qui sont souvent nocifs, toxiques ou polluants.

Parallèlement, on assiste à un développement important des préoccupations environnementales. L'utilisation du bois peut avoir un impact favorable dans ce domaine, car c'est une ressource naturelle renouvelable. Lorsqu'elle est gérée de manière durable, la forêt permet la limitation de l'effet de serre en stockant le carbone. Le bois est également un matériau dont la fabrication consomme peu d'énergie. Cependant, afin de l'employer sans impact négatif pour l'environnement, il faut éviter les produits chimiques polluants.

Le développement actuel des traitements du bois est lié au contexte général des ressources et de l'emploi de ce matériau. Il nous a donc paru souhaitable d'introduire quelques données générales à ce sujet. Dans ce chapitre I, nous proposons une approche généraliste du matériau bois et des traitements qu'il peut subir. Le premier paragraphe sera consacré à la ressource en bois et à son utilisation industrielle. Le suivant concernera la description détaillée du matériau bois et de ses propriétés à l'état naturel. Ces éléments sont essentiels pour comprendre les propriétés conférées par les divers traitements du bois. Nous aborderons ensuite les différents traitements envisageables pour améliorer les propriétés du bois massif.



I.2. Les utilisations du bois :

L'utilisation de ce bois est répartie suivant la Figure 1.

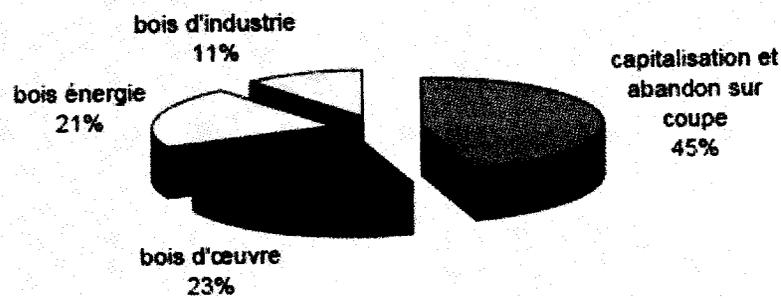


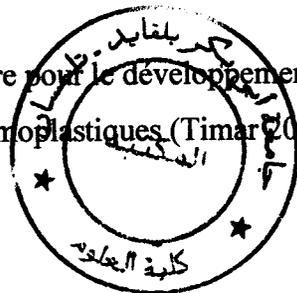
Figure 1 : Répartition de l'utilisation du bois (d'après Bruyas 2005).

La capitalisation et l'abandon sur coupe représentent 45 % de l'accroissement annuel (Bruyas 2005). Le bois d'œuvre en constitue 23 %. Il concerne le bois utilisé en menuiserie et charpente, parqueterie, emballage et ameublement.

Le bois d'industrie (11 %) sert à la fabrication de pâte à papier et de panneaux de particules.

Le bois est donc un matériau industriel de premier ordre, et c'est également un matériau naturel et renouvelable dont la mise en œuvre est très peu consommatrice d'énergie, comparativement aux autres matériaux. Actuellement en Europe, la récolte annuelle est inférieure à la production biologique de la forêt. Le bois participe donc au développement économique durable. En conséquence, il est plébiscité en matière de construction. Signalons que tout bâtiment public en projet de construction doit avoir au moins 10% de ses matériaux en bois. Pour les particuliers, on assiste également à un développement important de la maison en bois.

Enfin, le bois peut être vu comme une source de matière première pour le développement de produits innovants tels que des colles (Zanetti 2003) ou des thermoplastiques (Timar 2004).



I.3. Généralités sur le bois naturel :

I.3.1. Mode de croissance de l'arbre et hétérogénéité du bois :

Le bois, issu de l'arbre, est un matériau complexe. Il est produit par le biais de la photosynthèse. Les feuilles produisent du glucose à partir du CO₂ de l'air et de la lumière du soleil. Ce glucose est ensuite transporté jusqu'aux cellules où il sert de nourriture et de matière pour la construction de nouvelles cellules. Ce mode de croissance est très sensible aux conditions climatiques, c'est pourquoi le bois est un matériau naturellement très hétérogène.

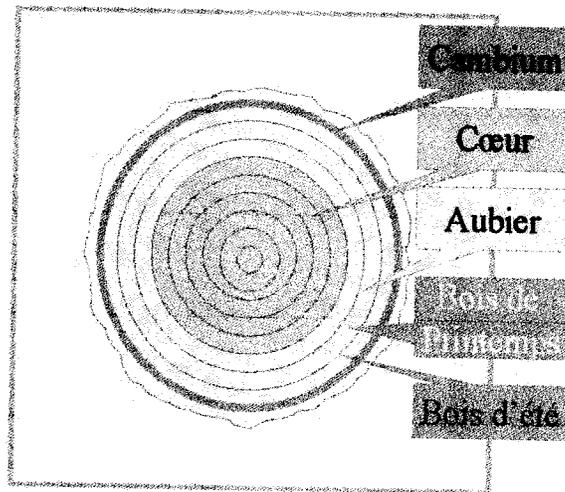


Figure 2 : Coupe schématique d'un tronc

Le tronc croît de manière concentrique. Des couches de cellules nouvelles sont formées entre l'écorce et le bois déjà existant par division cellulaire du cambium (Figure 2). La structure et la composition chimique des cellules ainsi créées vont dépendre de la saison et des conditions météorologiques.

Il en résulte que les cellules du bois d'été sont plus sombres, plus dures et ont des parois plus épaisses que les cellules de bois de printemps. Le cerne annuel est constitué par une couche de bois de printemps et une couche de bois d'été.

Les cernes les plus jeunes, situés vers l'extérieur du tronc, forment l'aubier.

C'est dans cette partie que circulent l'eau et la sève. Les cernes les plus anciens sont

situés au centre du tronc, dans le **cœur** (duramen). Dans le cœur, les cellules responsables de la circulation de la sève sont bouchées. La résistance mécanique et la durabilité (résistance aux agents de la pourriture) du cœur sont plus élevées que celles de l'aubier.

Enfin, la composition chimique et la structure des cellules dépendent fortement de l'essence. On distingue deux grandes catégories d'essences : les feuillus (**angiospermes**) et les résineux (**gymnospermes**).

I.3.2. Structure

I.3.2.1. A l'échelle macroscopique :

L'examen attentif d'un morceau de bois révèle une structure fibreuse, constituée de cellules allongées orientées suivant la longueur du tronc (Figure 3). Ces cellules sont appelées **fibres** chez les feuillus et **trachéides** chez les résineux.

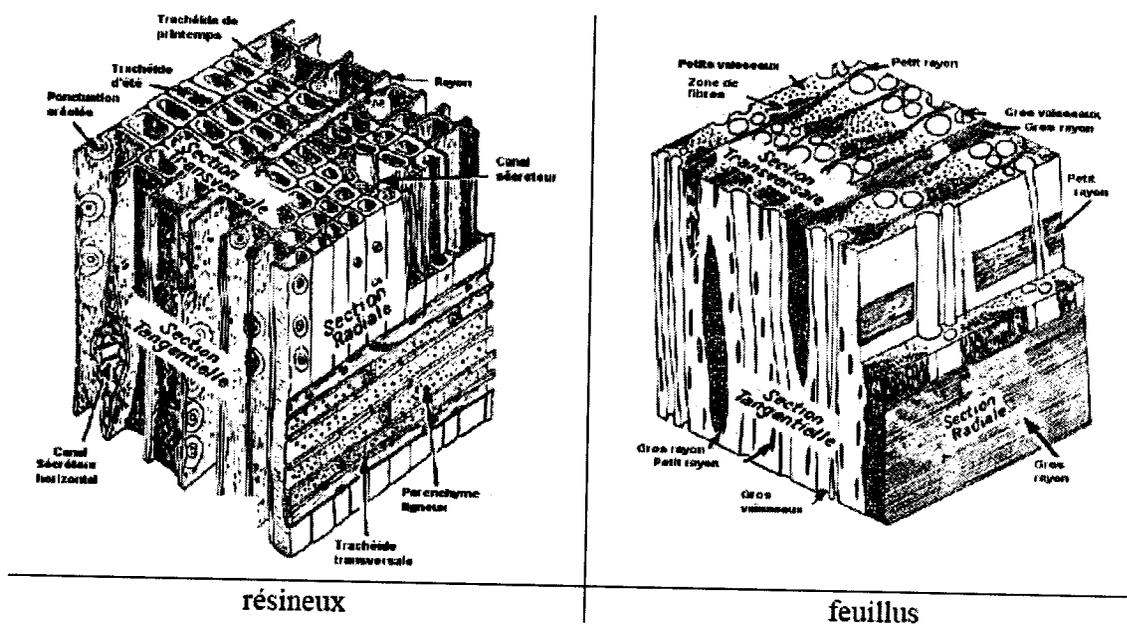


Figure 3 : Organisation cellulaire des résineux et des feuillus (d'après Alliot et Breton dans AFNOR 1961).

D'autres types de cellules sont également présents. Les rayons, orientés horizontalement dans la direction radiale, sont destinés au stockage et à la distribution de nourriture. Les rayons sont présents chez les feuillus et chez les résineux. Chez les feuillus,

les vaisseaux sont destinés à la circulation verticale de la sève. Chez les résineux, des canaux sécréteurs horizontaux et verticaux sont présents.

I.3.2.2. A l'échelle de la fibre (Bodig 1982, p.7-23) :

Chaque fibre ou trachéide est constituée de deux parois : une paroi primaire (P1) très fine ($0,1\mu\text{m}$), et une paroi secondaire (P2). La paroi secondaire est elle-même constituée par trois couches : S1 ($0,1$ à $0,35\mu\text{m}$), S2 (1 à $10\mu\text{m}$), et S3 ($0,5$ à $1\mu\text{m}$). Notons que S2 représente environ 80% du volume de la cellule. L'intérieur de la fibre est creux : c'est le lumen. Il contient de l'eau et des extractibles. Les fibres sont liées entre elles par une paroi appelée lamelle mitoyenne (LM) (Figure 4).

I.3.2.3. A l'échelle de la paroi cellulaire (ultrastructure) :

Chacune des couches de la fibre peut être à son tour considérée comme un matériau « composite ». Ce composite est formé par des microfibrilles de cellulose orientées par rapport à l'axe de la fibre et plongées dans une matrice amorphe et isotrope. L'orientation des microfibrilles change d'une paroi à l'autre (Figure 4).

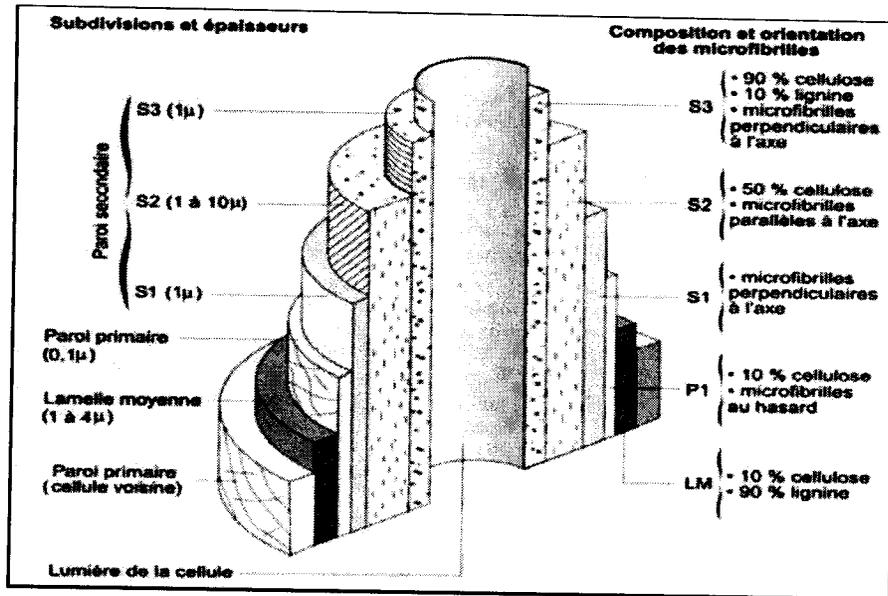


Figure 4 : Structure d'une fibre (d'après Chanrion 2002).

Elles sont en faible concentration et orientées de manière aléatoire dans LM et dans P1. Dans la paroi secondaire P2, elles font un angle important avec l'axe de la fibre pour les couches S1 et S3. Dans S2, leur quantité est importante et elles présentent un angle donné avec l'axe de la fibre (de 0 à 50°). Cet angle peut varier d'un échantillon à l'autre. Comme S2 représente 80% du volume de la cellule, l'orientation des microfibrilles dans S2 va avoir une importance primordiale sur les propriétés élastiques du bois à l'échelle macroscopique (Bodig 1982 ; Fujita 1991).

I.3.3. Composition chimique :

Nous allons détailler la composition chimique des principaux constituants du bois. Puis nous présenterons la composition chimique globale de différentes essences.

Les principaux constituants du bois sont :

- **La cellulose**, qui est un polymère du glucose de degré de polymérisation environ 15 000. Elle se trouve à 70 ou 80 % sous forme cristalline dans le bois.
- **Les hémicelluloses**, qui sont aussi des polysaccharides. Leur degré de polymérisation varie de 150 à 200 et elles sont sous forme amorphe. Ce sont les constituants du bois les plus hydrophiles, qui peuvent gonfler de manière importante en fixant des molécules d'eau.
- **Les lignines**, qui sont des polymères organiques tridimensionnels présents sous forme amorphe.
- L'eau et **les extractibles** (molécules minérales ou organiques de faible masse moléculaire) sont généralement contenues dans les lumens des cellules.

Les propriétés de chacun de ces constituants vont influencer de manière importante les propriétés macroscopiques du bois. Il est donc nécessaire de les détailler.

I.3.3.1. La cellulose :

La cellulose constitue 40 à 45 % de la masse anhydre du bois. C'est un polymère formé par des chaînes d'unités β -D-glucopyranose, liées entre elles par des liaisons glycosidiques β (1 \rightarrow 4). Ces chaînes linéaires ont tendance à faire des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires pour créer des fibrilles élémentaires (Figure 5). Ces fibrilles sont à leur tour agrégées en microfibrilles, qui présentes à la fois des régions cristallines et des régions amorphes.



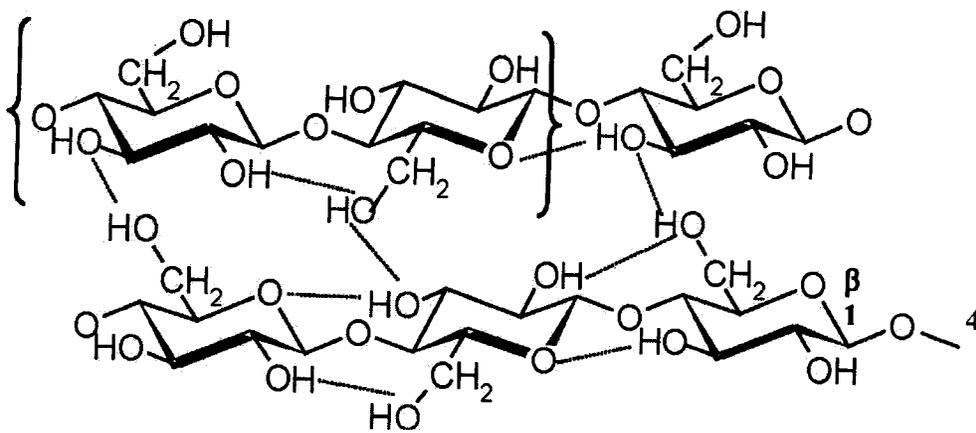


Figure 5: Structure de la cellulose : $(1 \rightarrow 4)$ β -D-glucopyranose.

Les possibilités de liaisons hydrogène sont notées en pointillé (d'après Govin 2004) [1].

On distingue la cellulose I (ou native) que l'on trouve à l'état naturel, après création par biosynthèse. La cellulose II, plus stable, est reconstituée après dégradation de la cellulose I. La proportion de cellulose cristallisée par rapport à la cellulose amorphe varie beaucoup d'une espèce à l'autre. Par exemple, le coton contient plus de cellulose cristalline que le bois.

La cellulose I et la cellulose II cristallisent toutes deux dans le système monoclinique avec des paramètres de maille différents [1] , [26].

La cellulose est considérée comme le constituant du bois le plus stable chimiquement et thermiquement. Elle joue un rôle primordial dans la tenue mécanique de la paroi cellulaire des fibres du bois.

1.3.3.2. Les hémicelluloses :

Ce sont des hétéropolysaccharides et sont également des matériaux de support des parois cellulaires. Leur quantité totale varie de 20 à 30% en masse anhydre suivant les essences. Assez facilement hydrolysables par les acides (Sjöström 1993), elles sont constituées par cinq sucres monomères principaux : le L-arabinose, le D-glucose, le D-xylose, le D-mannose, le D-galactose, ainsi que par des acides uroniques : 4-O-méthyl-D-glucuronique et Dgalacturonique. La composition des hémicelluloses est différente pour les feuillus et pour les résineux.

- **Hémicelluloses des résineux Les galactoglucomannanes** (20% en masse) sont des chaînes linéaires peu ramifiées. Les chaînes sont formées par des liaisons entre les carbones en position 1 et 4 d'unités β -D-glucofuranose et d'unités β -D-mannofuranose. Des unités α -D-galactofuranose viennent se fixer sur ces chaînes par des liaisons (1→6). On distingue deux catégories suivant la teneur en galactose. Ces deux catégories ont respectivement des rapports galactose/glucose/mannose de 0,1/1/4 et 1/1/3. Ceux qui sont pauvres en galactose sont parfois appelés glucomannanes. Les chaînes de glucomannanes sont partiellement substituées sur leurs carbones 2 et 3. A la place des groupements -OH, viennent se fixer des groupes O-acétyle, à la hauteur de 1 substituant toutes les 3 ou 4 unités hexose. Les galactoglucomannanes sont facilement dépolymérisables par les acides, en particulier la liaison (1→6) entre le galactose et la chaîne de glucomannane est fragile. Les groupes acétyles sont plus facilement hydrolysables en milieu alcalin qu'en milieu acide.

Les arabinoglucuronoxylanes (5 à 10%) sont constitués par des chaînes de (1→4) β -D-xylofuranose. Les unités sont partiellement substituées au carbone 2 par l'acide 4-O-méthyl- α -D-glucuronique avec une fréquence de deux substituants pour 10 unités xylose. Le α -L-arabinofuranose se substitue également sur le carbone 3 à raison de 1,3 unité pour 10 unités xylose. Les unités arabinofuranose sont facilement hydrolysées par les acides car le cycle à 5 atomes est moins stable qu'un cycle à 6 atomes (pyranose). Par contre, l'arabinose et l'acide glucuronique stabilisent la chaîne contre l'attaque basique.

Les arabinogalactanes sont des constituants mineurs, excepté chez le mélèze. Ils ont une forte solubilité. Ils sont constitués par des chaînes d'unités β -D-galactofuranose liées entre elles par les carbones 1 et 3. Presque chaque unité de ces chaînes est ramifiée au carbone 6 grâce à des liaisons (1→6) avec du β -D-galactofuranose, du α -L-arabinose, et quelques acides glucuroniques.

D'autres hémicelluloses sont aussi présentes mais en quantités mineures, notamment des substances peptidiques, situées principalement dans la lamelle moyenne et la paroi primaire.



- **Hémicelluloses des feuillus** Les **glucuronoxylanes** sont les constituants présents dans les feuillus avec une proportion comprise entre 15 et 30%. Ils sont constitués par des chaînes (1→4) β-D-xylopyranose. Ces chaînes sont substituées sur les carbones 2 ou 3 par des groupes O-acétyl à raison de 7 unités pour 10 unités xylose, et sur le carbone 2 par de l'acide (1→2) 4-O-méthyl-α-D-glucuronique à raison de 1 pour 10.

Les **glucomannanes** (2 à 5% en masse) sont des chaînes linéaires comprenant des unités β-D-glucopyranose et β-D-mannopyranose reliées en (1→4). Le rapport glucose/mannose va de 1/2 à 1/1. La liaison mannosidique étant facilement détruite par attaque acide, les glucomannanes sont facilement dépolymérisés en milieu acide.

I.3.3.3. Les lignines :

Les lignines sont les constituants les plus complexes et les plus difficiles à étudier. Les résineux contiennent 26 à 32 % de lignines alors que les feuillus en contiennent moins : 20 à 25 %. Ce sont des polymères tridimensionnels d'unités phénylpropane (Figure 9), dont les trois monomères principaux sont l'alcool coniférylique (unité gaiacyl), l'alcool sinapylique (unité syringyl) et l'alcool coumarylique (unité hydroxyphényl) (Figure 8).

Les lignines des plantes sont constituées de combinaisons de ces trois monomères. Les lignines des bois de résineux sont formées principalement à partir d'unités gaiacyl (polymère de l'alcool coniférylique). Les lignines des feuillus sont élaborées à la fois à partir d'unités gaiacyl et syringyl (copolymère des alcools coniférylique et sinapylique). Leur ratio alcool coniférylique / alcool sinapylique va de 4/1 à 1/2. De ce fait, le poids moléculaire moyen de la lignine, qui est d'environ 20 000 g.mol⁻¹ pour les résineux, est un peu plus élevé pour les feuillus. Les lignines constituées à partir de l'alcool coumarylique se rencontrent surtout dans l'herbe verte (Sjöström 1993). Les lignines ont une structure complexe et difficile à élucider.

Elles ne présentent pas d'activité optique, toutefois des techniques d'analyse ont permis de comprendre comment elles se constituent et comment se lient entre-elles les différentes unités phénylpropane [25].

La difficulté est d'isoler les lignines natives du bois sans les modifier. Le mode d'extraction des lignines aura toujours un impact sur le résultat.

Les lignines et les polysaccharides sont étroitement liés au sein du matériau de la paroi



cellulaire. On parle de complexe lignocellulosique. Les liaisons qui existent entre la lignine et les polysaccharides peuvent être des liens ester, éther ou glycosydique. Il existe deux modes d'extraction : soit par des attaques chimiques acides qui hydrolysent et dissolvent les polysaccharides, soit par des attaques enzymatiques. L'attaque acide dénature la lignine et en dissout une partie. L'attaque enzymatique dénature moins la lignine native, mais le rendement est beaucoup plus faible.

La lignine se trouve en concentration élevée dans la lamelle moyenne où elle joue le rôle de "colle" entre les fibres. Elle est présente en concentration plus faible dans la paroi secondaire. Cependant, la paroi secondaire étant beaucoup plus épaisse, 70% de la lignine des résineux est en fait située dans la paroi secondaire. En ce qui concerne les feuillus, la paroi secondaire contient beaucoup d'unités syringyl et la lamelle mitoyenne beaucoup d'unités gaiacyl.

I.3.3.4. Les extractibles :

Les extractibles sont des composés solubles dans l'eau ou dans les solvants organiques. Ils sont très variés et sont des constituants non structuraux de faibles masses moléculaires. Leur quantité et leur composition varient beaucoup d'une partie à l'autre de l'arbre. Certains sont lipophiles, alors que d'autres sont hydrophiles.

Parmi les quatre catégories principales d'extractibles, on trouve des **sels minéraux** à base de calcium, de magnésium et de potassium. Les **terpénoïdes et les stéroïdes** sont présents dans la résine des gymnospermes et dans les parenchymes (cellules destinées au stockage des aliments "nutritifs" des fibres), à la fois chez les feuillus et les résineux. Ce sont des composés chimiques dérivés de l'isoprène, possédant des propriétés odoriférantes très importantes.

Les **graisses et cires** sont également présentes dans les parenchymes. Les graisses sont sous forme de triglycérides avec des chaînes en C16 à C24. Les cires sont des esters d'alcools gras, de stérols ou de terpénols. Les **constituants phénoliques** sont présents sous forme de tanins, de flavonoïdes, de stilbènes et de lignanes. Ils sont situés principalement dans le bois de cœur et dans les écorces. Ils jouent un rôle important dans la couleur du bois et dans sa résistance aux attaques fongiques.

I.4. Morphologie du bois :

cette partie est consacrée à la présentation du matériau bois en terme de composition chimique et d'hygroscopie.

Le bois, de part son origine biologique, se distingue des autres matériaux. C'est un végétal **Spermatophyte** (production de graines) qui est grossièrement subdivisé en deux catégories : les **Gymnospermes**, plus communément nommés conifères ou arbres à bois tendre et les **Angiospermes**, feuillus ou arbres à bois dur. Chacune de ces deux classes renferme des milliers d'espèces ou essences différentes.

Dans un premier temps, une description des bio-polymères entrant dans la composition chimique du végétal est proposée. Puis nous terminerons par un bref rappel sur la mesure de l'hygroscopie du bois.

I.4.1. Composition chimique :

La composition chimique du bois, matériau hétérogène, est complexe. L'arbre, comme la plupart des végétaux, est composé de polysaccharides et de lignines. Les polysaccharides proviennent de la transformation, par photosynthèse, du dioxyde de carbone et de l'eau en oxygène et en glucides.

Le bois est composé de trois **bio-polymères** : la **cellulose**, les **hémicelluloses**, la **lignine**, et de **molécules libres** organiques et inorganiques (**extractibles**). La proportion relative des différents constituants varie en fonction des essences de bois. La répartition moyenne des polymères est présentée dans le tableau 1.

Tableau 1 : Composition relative des différents constituants chimiques du bois

	Résineux (% en poids)	Feuillus (% en poids)
Cellulose	42 ± 2	45 ± 2
Hémicellulose	27 ± 2	30 ± 5
Lignine	28 ± 3	20 ± 4
Extractibles	3 ± 2	5 ± 3

I.4.1.1. La cellulose :

La cellulose est un homopolymère linéaire constitué d'unités β -D-glucopyranose, liées entre elles par des liaisons **glucosidiques** en β (1 \rightarrow 4) [1]. Le monomère, nommé anhydroglucopyranose, obtenu par déshydratation, est formé par deux unités β -D-glucopyranoses (figure 6). **anhydroglucopyranose** .

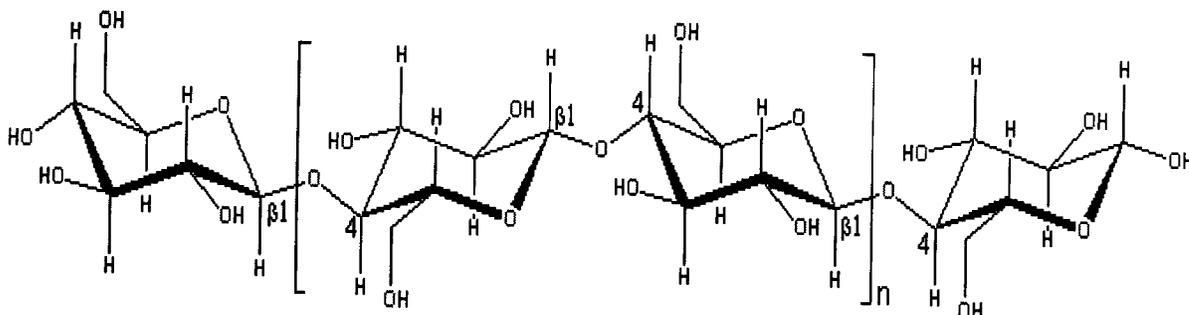


Figure 6 : Structure de la Cellulose

Le degré de polymérisation est d'environ 15000 unités et l'indice de polydispersité est faible. La présence de nombreux **groupes hydroxyles** permet la formation de **liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires** et confère à la cellulose une linéarité et une rigidité considérable.

Les liaisons hydrogènes favorisent l'organisation de la cellulose en domaines cristallins et la rendent insoluble dans l'eau. Par l'intermédiaire des liaisons hydrogènes, les chaînes de cellulose s'agglomèrent dans le bois en microfibrilles qui forment des régions cristallines et amorphes. Les microfibrilles sont ensuite agglomérées en fibrilles puis en fibres de cellulose. La structure de la cellulose apporte au bois élasticité et résistance à la traction.

I.4.1.2. Les hémicelluloses :

Les hémicelluloses sont des **hétéropolysaccharides** composées de cinq sucres : le **glucose**, le **galactose**, le **xylose**, l'**arabinose**, le **mannose**, et d'**acides uroniques** [2].

Les hémicelluloses sont présentes dans les parois cellulaires. Elles sont en général à l'état amorphe et leur degré de polymérisation se situe entre 200 et 300 unités.

Leur présence apporte différentes propriétés au bois comme l'hygroscopicité, le gonflement et la plasticité. La nature des hémicelluloses de l'arbre diffère de façon importante entre les deux classes.

Les hémicelluloses des feuillus sont essentiellement constituées de polysaccharides de la famille des **xylanes** [3]. Les chaînes de xylane sont constituées d'unités xylopyranoses liées par des liaisons β 1 \rightarrow 4 (figure 7). Les **glucuronoxylanes** (hémicellulose majoritaire) sont formées d'une chaîne principale d'unités **xylopyranoses** liées en 1 \rightarrow 4 et de ramifications de type **acétyle** et **4-O-Me- α -D-acide glucuronopyranose** (1 \rightarrow 2).

En plus des xylanes, on peut rencontrer les **glucomannanes** qui sont bâtis autour d'unités glucoses et mannoses. Ces dernières sont des polymères linéaires.

Les hémicelluloses des résineux peuvent être regroupées sous trois types :

- ✓ les **glucomannanes**, similaires à ceux des feuillus, possèdent les ramifications supplémentaires **α -D-galactopyranose** (1 \rightarrow 6) et **acétyles**.
- ✓ les **galactoglucomannanes** se différencient des glucomannanes par une proportion plus importante d' **α -D-Galactopyranose**.
- ✓ les **arabinoglucuronoxylanes**, composés d'un squelette de xylane, sont substituées par des enchaînements **arabinofurannoses** et d'acides glucuroniques.

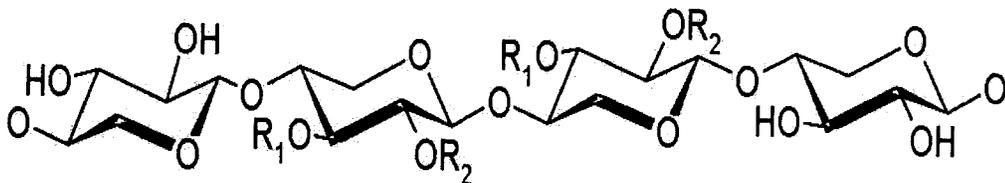


Figure 7 : Chaîne de xylane avec la position des principales substitutions

Tableau 2 : Récapitulatif des principales chaînes d'hémicelluloses présentes dans le bois (DP_n: degré de polymérisation, p.: pyranose, f.: furanose) [3]

Proportion habituelle			Composition			
Type de bois	Hémicelluloses	(% bois sec)	Unités	Proportion relative	Liaison	DP _n
Feuillus	Glucuronoxylane	15-30	β-D-Xylop.	10	1-4	200
			4-O-Me-α-D-acide Glucuronop.	1	1-2	
			Acétyle	7		
	Glucomannane	2-5	β-D-Mannop.	1-2	1-4	200
			β-D-Glucop.	1	1-4	
			β-D-Mannop.	4	1-4	
	Glucomannane	10-15	β-D-Glucop.	1	1-4	100
			α-D-Galactop.	0,1	1-6	
			Acétyle	1		
			β-D-Mannop.	3	1-4	
Résineux	Galactoglucomannane	5-8	β-D-Glucop. α-D-Galactop.	1 1	1-4 1-6	100
			Acétyle	1		
			β-D-Xylop.	10	1-4	
			4-O-Me-α-D-acide			
	Arabinoglucuronoxylane	7-10	Glucuronop.	2	1-2	100
			α-L-Arabinof.	1,3	1-3	
			β-D-Galactop.	6	1-3	
α-L-Arabinof.			2/3	1-6		
Mélèze	Arabinogalactane	5-35	β-D-Arabinop.	1/3	1-3	200
			β-D-acide		1-6	
			Trace			

I.4.1.3. Les lignines :

La lignine est un composant majeur des tissus des plantes vasculaires et représente en moyenne 18 à 35 % de leur poids total [4], [5]. La concentration en lignine est plus élevée chez les Gymnospermes que chez les Angiospermes [6]. De même, cette concentration varie selon les espèces [7].

Dans son état naturel, elle est représentée par un polymère amorphe nommé protolignine. La formation de la protolignine a lieu dans la zone cambiale par activation des précurseurs de lignine (formation de radicaux libres) qui sont alors polymérisés au hasard dans la paroi cellulaire pour former un polymère tridimensionnel [8]. La lignine est distribuée tout autour de la paroi secondaire qui compose la lamelle moyenne. La grande majorité (environ 70 à 80%) de la lignine est comprise dans cette région [6]. Elle exerce un effet protecteur vis-à-vis de la cellulose et des hémicelluloses en empêchant l'attaque des enzymes (cellulase et hémicellulase), réduisant ainsi la susceptibilité aux pathogènes [9], [4].

La lignine est le nom générique donné à un réseau complexe de polymères aromatiques de poids moléculaire élevé, celui-ci étant composé d'unités phényl-propane (C6-C3) diversement substituées. Elle est obtenue par une polymérisation oxydative de trois alcools : les alcools **p-coumarylique**, **coniférylique** et **sinapylique** (figure 8) [10].

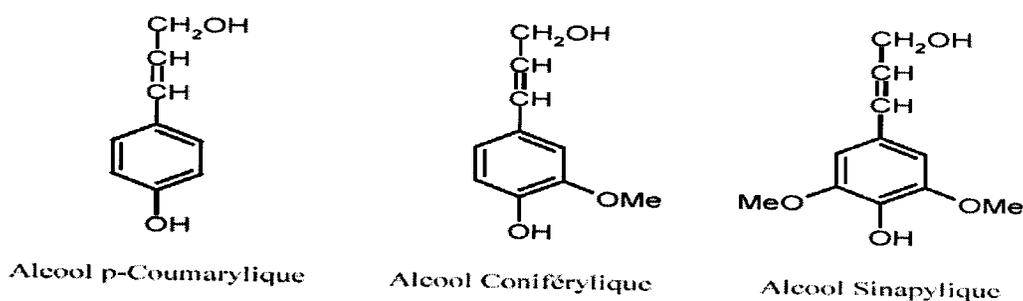
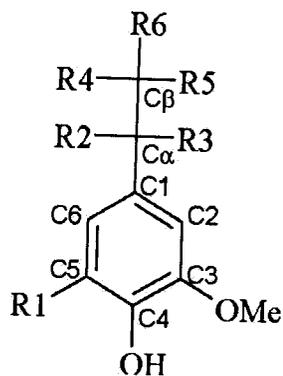


Figure 8 : Représentation des monomères de la lignine [SARKANEN 71]

La structure de la lignine est complexe et non entièrement élucidée. Elle résulte principalement de la formation de liaisons **alkyl-aryl β -O-4**, type éther, en C α et C β des trois précurseurs. Ce polymère, par la présence de nombreuses liaisons **carbone-carbone**, est relativement difficile à dégrader.



R1: OMe (Syringyle), H (Guaiacyl)

Figure 9 : Structure et nomenclature des constituants de la lignine

La différence frappante de structure entre un bois tendre et un bois dur est la proportion relative de groupements **méthoxyles**. La lignine d'un gymnosperme, produit de polymérisation d'**alcool coniférylique**, est essentiellement constituée d'unités guaiacyles (un groupe méthoxyle par unité phénylpropane) alors que celle d'un angiosperme est un copolymère d'alcool coniférylique et d'**alcool sinapylique** (deux groupes méthoxyles par phénylpropane) (figure 9). Les proportions relatives des divers précurseurs sont répertoriées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Proportions relatives des différentes unités présentes dans les deux classes de bois

	% Hydroxy-benzole	% Guaiacyle	% Syringyle
	Unité H	unité G	unité S
Gymnospermes	6 à 7	89 à 90	4
Angiospermes	5 à 7	45 à 47	46 à 50

Les alcools p-hydroxybenzyliques et les acides uroniques sont susceptibles de former des liaisons esters entre la lignine et les hémicelluloses. La lignine est alors chimiquement liée au réseau polysaccharidique et forme des complexes **ligno-carbohydrates**.

1.4.1.4. Les composés libres (ou extractibles) :

En plus des trois polymères, le bois contient un certain nombre de molécules solubles dans l'eau ou dans des solvants organiques (alcool, éther, benzène) nommées extractibles. Ces molécules sont de natures organiques ou inorganiques (sels minéraux à base de calcium, de magnésium et de potassium).

Les principaux constituants organiques sont les tanins (hydrolysables et catéchiques), les terpènes et terpénoïdes, les composés aliphatiques (acides gras, cires, alcools gras, alcanes) et les sucres. Ils apportent au bois des propriétés comme la couleur, l'odeur, l'hygroscopie, la durabilité. Certaines substances, par exemple les tanins, confèrent aux bois une bonne défense contre l'attaque des champignons.

I.4.1.4.1. Les tanins :

Les tanins sont, par définition, des substances polyphénoliques d'origine végétale dont la masse moléculaire est comprise entre 500 et 3000 g/mole que l'on peut classer en deux catégories : les **gallotanins** (ou **tanins hydrolysables**) et les **tanins condensés** (ou **catéchiques**) [11]. Ces substances forment des précipités insolubles dans l'eau avec des protéines ou des alcaloïdes.

Les **gallotanins** sont considérés comme des polyesters de saccharides avec un ou plusieurs acides phénoliques [12]. Le principal sucre est le glucose, mais des tanins hydrolysables avec d'autres saccharides existent aussi. La liaison ester de ces tanins est facilement hydrolysable par l'action d'acides, d'alcalins ou d'enzymes.

En général, les gallotanins sont subdivisés en deux classes : les gallotanins et les ellagitanins.

- ✓ Les gallotanins libèrent par hydrolyse du glucose, de l'acide gallique et des dérivés galloylés. Ce type de tanin se rencontre uniquement dans les feuillus
- ✓ Les ellagitanins s'hydrolysent en fournissant du glucose, de l'acide gallique, des acides ellagiques, chébuliques, valoniques, déhydrodigalliques,..(figure10).

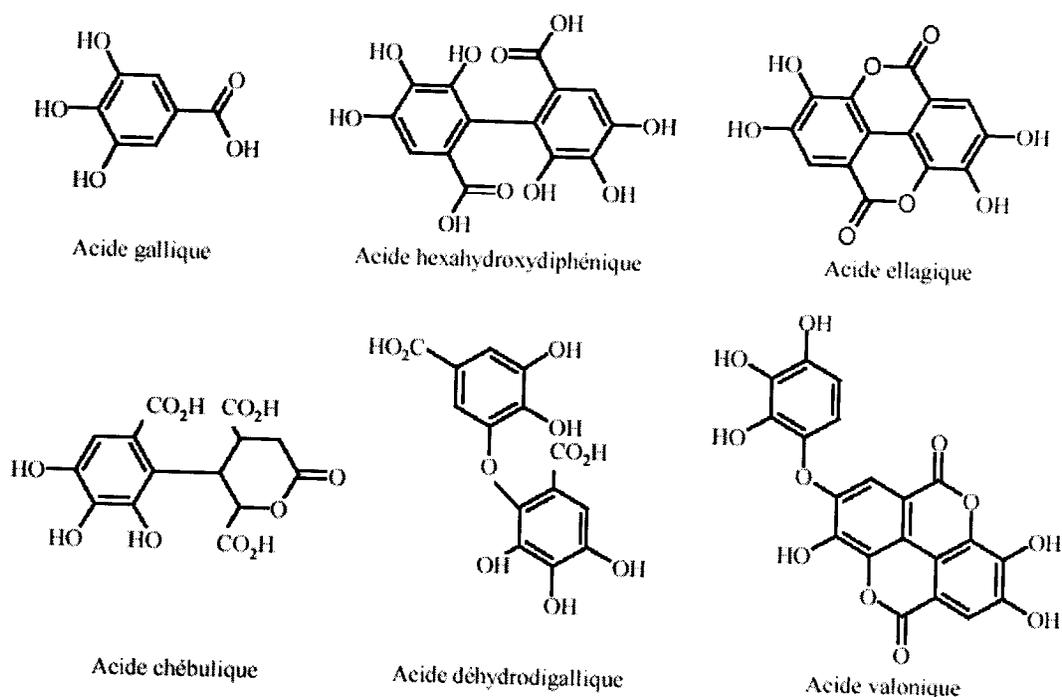


Figure 10 : Acides phénoliques caractéristiques des tanins galliques et ellagiques

Les **tanins condensés** appartiennent à la famille des polyphénols de masse moléculaire comprise entre 500 et 3000 daltons et possèdent sensiblement les mêmes propriétés que les tanins hydrolysables. Cependant, leurs formules chimiques sont mal connues car plus complexes. Ces substances ont été identifiées aussi bien chez les gymnospermes que chez les angiospermes. Les tanins condensés sont des oligomères (dimères, trimères, etc...) de flavanes-3-ols (catéchine, épicatechine, gallocatéchine...), de 5-déoxyflavanes-3,4-diols et de 5-déoxyflavanes-3-ols.

D'autres éléments extractibles sont présents dans les conifères sous forme de résines. Ces composants vont à présent être détaillés.

1.4.1.4.2. Les terpènes et les terpénoïdes :

Les terpènes sont des molécules organiques extrêmement volatiles et sont responsables de l'odeur dégagée par une plante fraîchement coupée. Ils sont biosynthétisés à la suite du couplage d'entités moléculaires à cinq atomes de carbone. La structure de ces entités est très proche du 2-méthylbuta-1,3-diène (isoprène) et sont appelées des "entités isoprènes" (figure 11).

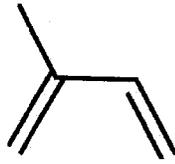


Figure 11 : Molécule d'isoprène

Selon le nombre d'unités isoprènes incorporées dans leur structure, les terpènes sont subdivisés en monoterpènes, sesquiterpènes, diterpènes, triterpènes et tétraterpènes.

Tableau 4 : Classification des différents terpénoïdes

Terpénoïdes	Nombre d'unités isoprènes	Nombre d'atomes carbonés	Origine
Monoterpènes	2	10	Huile essentielle
Sesquiterpènes	3	15	Huile essentielle
Diterpènes	4	20	Résines
Triterpènes	6	30	Résines
Tétraterpènes	8	40	Caroténoïdes

L'odeur dégagée par ces substances est exploitée dans diverses activités comme le secteur des condiments, des parfums (la rose, la lavande) et des solvants (la térébenthine).

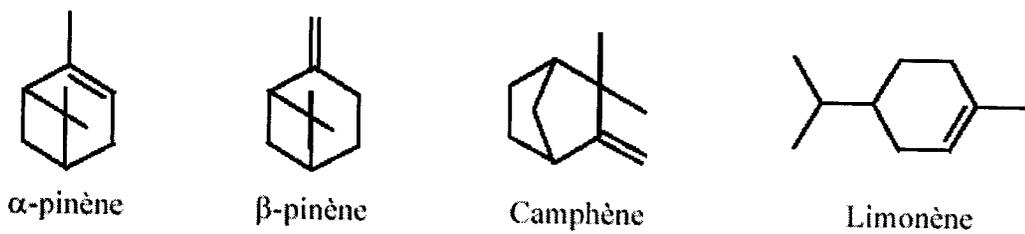


Figure12 : Exemple de monoterpènes

I.4.1.4.3. Autres composés :

- Les sucres et oligosaccharides

Les sucres sont des molécules présentes dans le bois en faible quantité. On rencontre à la fois des monomères (D-glucose, D-mannose, D-galactose, D-fructose, L-arabinose, D-xylose, L-rhamnose et D-fucose) et des oligomères (raffinose ; sucrose et mélibiose). Ces derniers sont formés

à partir du raffinose par élimination enzymatique du D-fructose.

➤ Les composés aliphatiques

Une grande partie des acides gras présents dans le bois sont combinés, à partir de leur forme ester, avec la glycérine. Ils sont regroupés en deux classes : les acides gras insaturés comme les acides oléiques ($C_{17}H_{33}COOH$) et linoléiques ($C_{17}H_{31}COOH$) et les acides gras saturés comme l'acide palmitique ($C_{15}H_{31}COOH$).

I.4.2. Hygroscopie du bois :

L'hygroscopie est une caractéristique du bois très importante puisqu'elle rend le matériau sensible aux conditions climatiques environnantes (humidité et température). Le bois « mort » va s'imprégner d'une certaine quantité d'eau afin d'établir un équilibre avec son environnement. Les variations d'humidité peuvent entraîner des modifications du bois (densité, dimensions, propriétés mécaniques, résistance aux champignons).

L'eau joue un rôle de plastifiant pour les chaînes de polymère constituant les parois cellulaires et augmente la mobilité des chaînes.

Le taux d'humidité doit alors être connu, voire maîtrisé, avant toute mesure de chacune des propriétés du matériau. L'hygroscopie a pour conséquence de rendre délicate l'utilisation du bois en tant que matériau.

I.4.2.1. Mesure du taux d'humidité :

Le taux d'humidité (H) d'un échantillon de bois s'exprime en pourcentage. Il est égal à la masse d'eau comprise dans l'échantillon (M_H) par rapport à la masse anhydre (M_0).

$$H (\%) = ((M_H - M_0) / M_0) * 100 \quad (1)$$

Avec : M_H masse de l'échantillon à l'air ambiant,

M_0 masse de l'échantillon anhydre.

La norme française (NF B 51-004 février 1942) préconise de mesurer la masse anhydre d'un échantillon après séchage à $103 \pm 2^\circ C$ jusqu'à obtention d'une masse constante.

I.4.2.2. L'eau dans le bois :

Au sein du bois, trois formes d'eau peuvent être répertoriées :

- ✓ **L'eau de constitution** : c'est un constituant à part entière du bois. Elle se compose de groupements hydroxyles (-OH) libérés sous forme d'eau par réaction chimique, pyrolyse ou combustion.
- ✓ **L'eau liée** : elle est directement fixée aux polymères de structure par des forces intermoléculaires (mécanisme de sorption). La sorption peut aller de la physisorption (interactions électrostatiques entre les molécules d'eau et la surface du bois) à la chimisorption (liaisons hydrogènes entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène des molécules d'eau et des groupements hydroxyles des polysaccharides). Cette fraction d'eau est responsable des variations dimensionnelles du bois.
- ✓ **L'eau libre** : elle vient combler tous les pores du bois, en particulier le lumen. Elle est simplement retenue par capillarité et n'intervient pas dans les variations dimensionnelles du matériau.
- ✓ **Rétractabilité (%)**

A partir des définitions précédentes, il est possible de définir le **point de saturation des fibres (PSF)**. Il correspond au taux d'humidité nécessaire à la saturation de tous les sites d'adsorption. Le bois stocke le surplus d'eau sous forme d'eau libre et atteint alors un volume constant. Le taux d'humidité au point de saturation des fibres est variable en fonction de l'essence. Sa valeur oscille généralement entre 25 et 35%. Le PSF est identifié par caractérisation des variations dimensionnelles du bois en fonction de l'humidité. On définit la rétractabilité volumique du bois (caractéristique des variations dimensionnelles).

$$R (\%) = ((V_H - V_0) / V_0) * 100 \quad (2)$$

Avec : H taux d'humidité

V_H volume de l'échantillon au taux d'humidité H,

V_0 volume de l'échantillon anhydre.

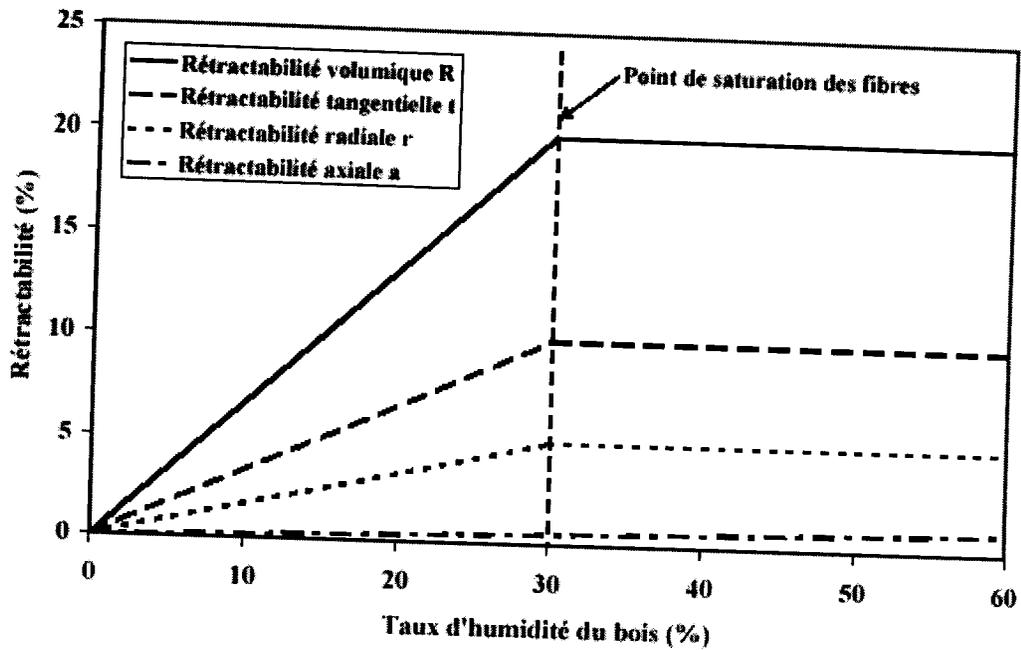


Figure 13 : Rétractabilité du bois en fonction du taux d'humidité

La rétractabilité évolue quasiment linéairement en fonction du taux d'humidité jusqu'à une valeur seuil égale au taux d'humidité du PSF.

On définit aussi le coefficient de rétractabilité du matériau α correspondant à la pente de la rétractabilité dans le domaine hygroscopique. Le matériau étant fortement anisotrope, il est facile d'envisager des variations dimensionnelles, donc des rétractabilités, différentes selon les trois axes du bois. On a en général : $\alpha_{\text{tangential}} > \alpha_{\text{radial}} \gg \alpha_{\text{axial}}$

Les variations des dimensions d'un échantillon sont dues au fait qu'un film d'eau se forme sur les parois cellulaires. Ce phénomène entraîne leur gonflement. On conçoit alors aisément que la variation de dimension longitudinale est négligeable devant les variations transversales (tangentielle et radiale).

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

II. Les polyélectrolytes du bois :

II.1 Généralités :

Les polyélectrolytes sont des polymères naturels ou synthétiques ayant un ou plusieurs groupes ionisables par monomère. En solution, les poly électrolytes sont dissociés pour donner des polyions chargés positivement (polycations), ou négativement (polyanions), et des petites molécules ayant des charges opposées à celles du polyion appelés contre ions et dont la présence est indispensable pour assurer l'électroneutralité de la solution.

Chimiquement les polyélectrolytes peuvent être classés en polyacides, polybases ou polyampholytes.

En principe, toute structure chimique macromoléculaire peut être transformée en polyélectrolyte. Pour cela il faut arracher au squelette du polymère par des liaisons covalentes, un nombre raisonnable de groupes ioniques. Les polymères obtenus sont des composés solubles en solution aqueuse.

Un nombre important de polyélectrolytes est obtenu par la modification chimique de polymères naturels tels que la cellulose ou l'amidon, en vue d'un emploi spécial et final fournissant une énorme variété et une considérable adaptabilité aux polyélectrolytes. Ils peuvent être par exemple utilisés comme :

- Agents de floculation ou de rétention.
- Agents épaississants et gélifiants.
- Couches de revêtements.
- Constituants de membranes.
- Additifs spéciaux et adjuvants en pharmacie.

Un grand nombre de paramètres influent sur les propriétés des polyélectrolytes à savoir : la charge du polyion, la nature du polyion, la nature des groupes ionisables, la nature et la valence du contre-ion, la force ionique et la concentration du polyion.

II.2. Propriétés thermodynamiques :

L'ensemble de propriétés physico-chimiques des polyélectrolytes est affecté par la présence de charges. En particulier la viscosité, la pression osmotique et l'intensité de la lumière diffusée sont très différentes de celles des macromolécules non chargées par suite des possibilités d'allongement accru de la chaîne.

D'autre part, les liaisons entre les charges élémentaires modifient très sensiblement les caractéristiques thermodynamiques et électrochimiques telles que le coefficient d'activité, les constantes de dissociation acide-base et les propriétés de transport.

II.3. Composition chimique et polyélectrolytes à base du bois :

La composition chimique élémentaire du bois varie très peu d'une essence à l'autre. Avec des valeurs moyennes de 50% de carbone, 43% d'oxygène, 6% d'hydrogène, 1% d'azote et moins de 1% de cendres (silice, phosphates, potassium, calcium) [13]. Ces molécules permettent la synthèse des trois principales composantes de type macro-polymère qui forment les parois cellulaires du bois, à savoir : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine [14].

II.3.1. Les polysaccharides :

Les polysaccharides (ou osanes) sont des substances de masse moléculaire très élevée, résultant de la condensation d'un grand nombre de sucres. Les plus communs correspondent à la condensation d'hexoses (particulièrement du glucose), et sont des hexosanes, mais il existe des composés analogues provenant de la condensation de pentoses (xylose par exemple), qui sont des pentosanes.

Les polyholosides les plus importants sont la cellulose, l'amidon et le glycogène. L'enchaînement entre les cycles pyranose y est réalisé par une liaison glycosidique entre le carbone 1 (anomère) de l'un et le carbone 4 ou le carbone 6 du suivant.

II.3.2. La Cellulose :

La cellulose est constituée par un enchaînement de cycles glucopyranose, avec une liaison glycosidique du type C_1-C_4 , de sorte que le motif principal, répété n fois, correspond à la structure du β -cellobiose. La chaîne adopte la conformation linéaire car le lien que l'on appelle disaccharide possède la particularité d'orienter tous les liens hydroxyyles du cycle en

Chapitre II : LES POLYELECTROLYTES DU BOIS

position équatoriale de la forme chaise que prend le cycle. Il en résulte ainsi une grande stabilité structurale.

La valeur de n n'est pas connue avec précision, car les méthodes utilisées pour déterminer la masse moléculaire provoquent souvent une dégradation partielle des chaînes. Toutefois, n est estimé entre 4 000 et 15 000 unités cellobiose par chaîne, ce qui donne un poids moléculaire variant entre 1,4 et 5 M, Ceci est dû au lien glycosidique qui permet aux substituants du cycle pyranose de se retrouver tous en position axiale, permettant ainsi à la cellulose d'adopter une forme linéaire.

La cellulose, qui constitue la paroi des cellules végétales, est un des principaux constituants du bois. Le coton est constitué de cellulose à 98%.

La cellulose est insoluble dans l'eau, mais son hydrolyse acide ou enzymatique donne du cellobiose.

La cellulose identifiée par Anselm Payen en 1838, est le constituant majoritaire avec une proportion de 50 % en masse des substances du bois.

Outre la fabrication du papier, les utilisations de la cellulose sont nombreuses:

- L'estérification des fonctions alcools par HNO_3 donne du nitrate de cellulose (improprement appelé nitrocellulose) utilisé dans la fabrication d'explosifs.
- Le traitement à l'anhydride acétique donne un acétate à partir duquel on obtient le Rhodoïd et la rayonne acétate.
- La dégradation à l'aide du CS_2 puis la régénération de cette cellulose modifiée mène au Cellophane et à la rayonne viscosse.

La cellulose n'est pas assimilable par l'homme, mais les ruminants peuvent l'utiliser, après hydrolyse enzymatique au cours de la digestion, à la synthèse de leurs propres glucides.

Les propriétés des fibres isolées de cellulose ont fait l'objet de nombreux travaux [15-19]. Selon Yamamoto & Kojima (2002), la paroi cellulaire joue un rôle essentiel pour les propriétés hygro-mécaniques des fibres de bois. Le comportement de rupture a été mis en relation avec

l'arrangement moléculaire [22,23]. Shaler *et al.*, 1995 [24], ont entrepris la reconstitution par modélisation informatique tridimensionnelle de la fibre.

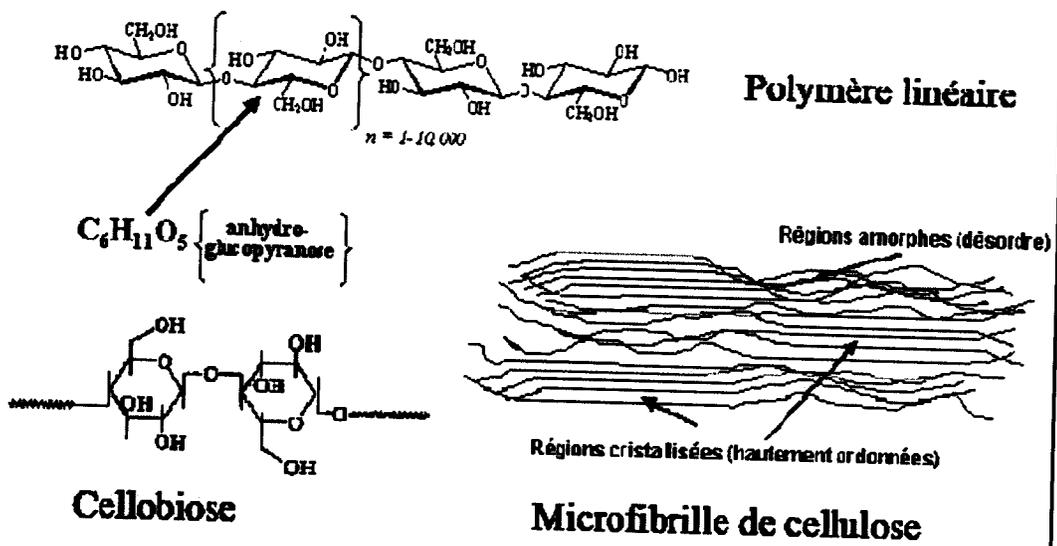


Figure 14 : Structure moléculaire et arrangement spatial de la cellulose

II.3.3. La lignine :

Après les polysaccharides, les lignines sont les principaux constituants des plantes.

Elles sont présentes dans les feuilles et tiges, jusqu'à 10% de la masse, et jusqu'à 30% de la masse dans le bois [20,21]. En moyenne, la lignine représente 23 à 33 % des constituants du bois dans les bois tendres et 16 à 25 % dans les bois durs. Elle est le troisième constituant de la paroi cellulaire et se retrouve essentiellement vers l'extérieur des cellules et entre les cellules.

Elle est également qualifiée de ciment cellulaire en liant les fibres de bois entre elles pour former une substance dur et rigide. La lignine est un polymère tridimensionnel formé d'éléments de phénylpropanes assemblés au hasard par différents types de liaisons comme le montre la Figure 14. Sa structure et sa distribution dans le bois ne sont pas parfaitement connues [10].

La structure de la lignine varie également entre feuillus et résineux. Les radicaux phényles sont plus souvent remplacés par des radicaux méthoxyles dans les lignines de feuillus. Ainsi les bois tendres (gymnospermes) contiennent principalement des unités guaiacyl, les bois durs (angiospermes) contiennent des lignines composées en quantités égales de guaiacyl et de syringyl.

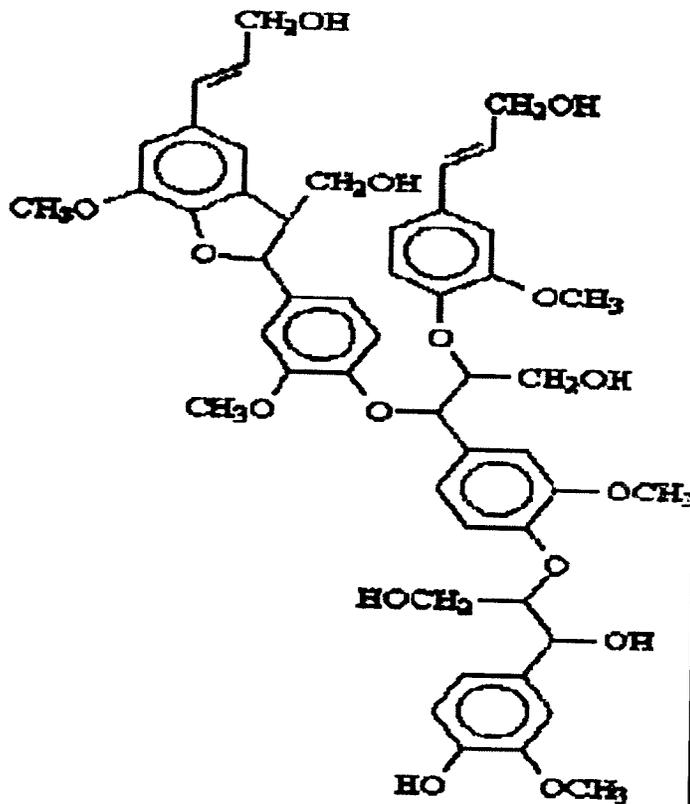


Figure 15 : Structure moléculaire de la lignine

II.3.4. L'hémicellulose :

Les hémicelluloses sont des polymères plus courts ou ramifiés de sucres à 5 atomes de carbone (pentoses), tels que le xylose, ou de sucres à 6 atomes de carbone (hexoses) autres que le glucose (Figure 16).

Elles sont de structure amorphe et forment avec la lignine la gangue dans laquelle sont enrobées les fibrilles de cellulose. Si la structure de la cellulose est la même dans les différentes espèces, par contre les hémicelluloses varient considérablement selon l'essence, et notamment entre feuillus et résineux. Les hémicelluloses de feuillus sont généralement plus riches en pentoses, tandis que les hémicelluloses de résineux contiennent habituellement davantage d'hexoses.

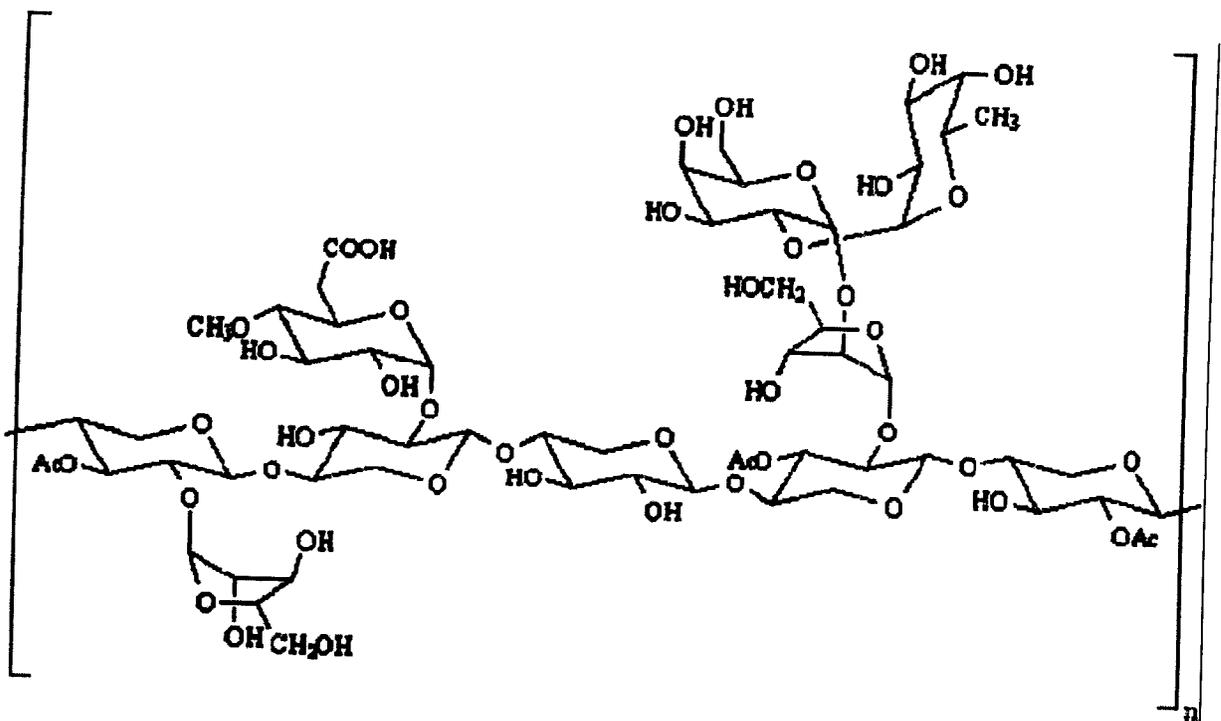


Figure 16 : Structure moléculaire de l'hémicellulose

Les substances extractibles, contrairement aux constituants majeurs du bois, ne sont pas des éléments de structure. On les trouve sous forme organique, contribuant aux propriétés du bois comme la couleur, l'odeur, le goût, la résistance aux attaques extérieures, la densité, l'hydrophobicité et l'inflammabilité.

Les extractibles comprennent les tannins et les polyphénols, les colorants, les huiles essentielles, les graisses, les résines, les cires, la gomme d'amidon ainsi que les intermédiaires métaboliques simples. Le terme extractible vient de leur propriété à s'extraire du bois par des solvants comme l'eau, l'alcool, l'acétone, le benzène... Ces constituants peuvent représenter de 5 à 30 % du bois suivant les espèces, les conditions de croissance ainsi que l'époque de prélèvement du bois dans l'année.

II.4. Modification chimiques d'un matériau lignocellulosique :

Les polysaccharides sont utilisés pour la synthèse de nouveaux polymères par modification, grâce à l'emploi de diverses réactions chimiques.

L'introduction de groupements ioniques sur le polysaccharide peut être réalisée par étherification, ou estérification des groupements hydroxyles qui réagissent en principe comme

ceux des alcools aliphatiques, ou par oxydation avec ou sans clivage des liaisons carbone-carbone du cycle.

II.4.1. Polyélectrolytes à base de cellulose et d'hémicellulose:

Des substituant ioniques peuvent être introduits dans la cellulose par estérification, étherification ou oxydation des groupements hydroxyles des positions 2, 3 ou 6 de l'unité glucose.

Généralement, un degré de substitution situé entre 0.2 et 0.6 du groupement ionique suffit pour avoir des produits hydrosolubles [25] .

Cet intervalle assez large, est du principalement à une distribution de substitution différente le long de la chaîne du polymère, et entre les chaînes à cause de la différence de dispersité du système réactionnel. Des différences de solvation des groupes ioniques peuvent aussi jouer un rôle.

II.4.2. Polyélectrolytes à base de lignine :

La lignine est un polymère de structure très complexe. L'estérification de ce polymère avec l'acide sulfurique donne des lignosulfonates (figure 17). ce sont des polymères tridimensionnels complexes, possédant trois types de groupements fonctionnels: des groupements sulfonate ($-SO_3H$), des groupements alcools ($-OH$) et des groupements acides faibles ($-COOH$). Une représentation schématique des lignosulfonates est donnée à la Figure 18.

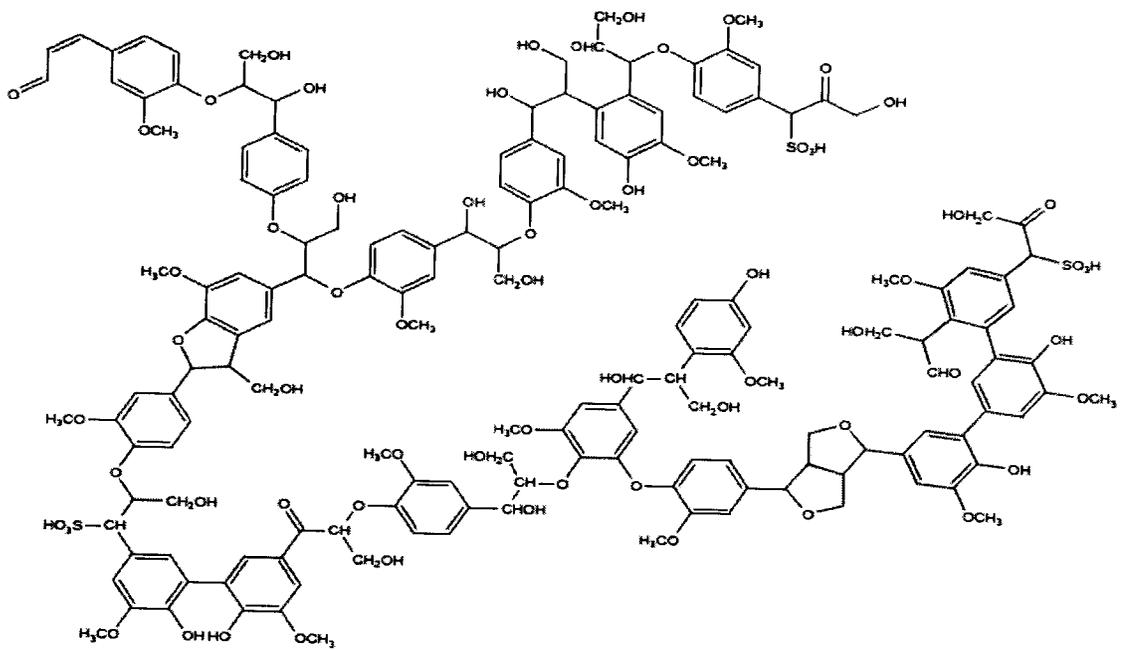


Figure 17: Exemple d'un lignosulfonate.

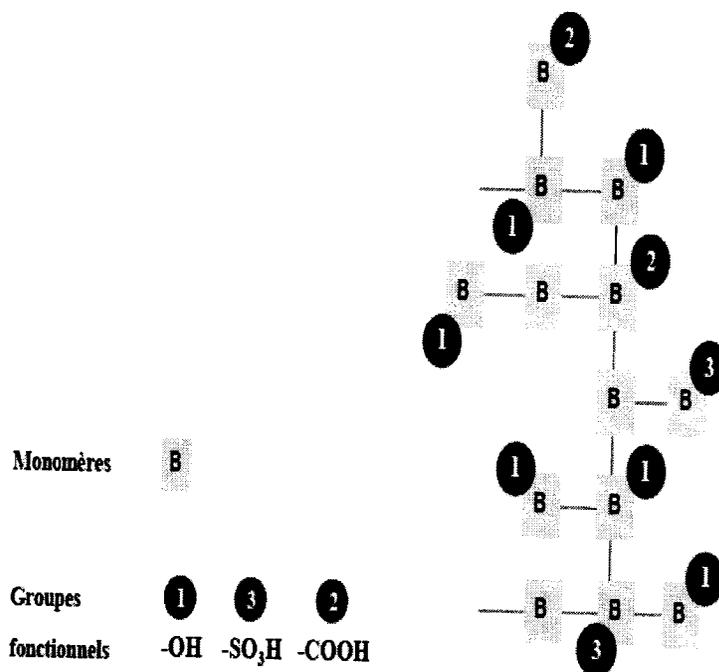
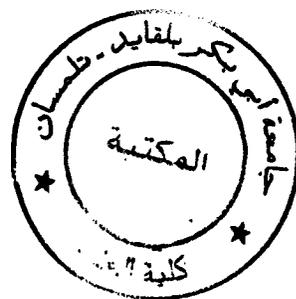


Figure 18: Représentation schématique d'un lignosulfonate (Borregaard Lignotech)

Références :

- [1] Barnaud , les polymères végétaux . Edition Monties , Bordas , (1980)
- [2] Joseleau JP. , les hémicelluloses. Les polymères végétaux. Edition Monties , Bordas , 87-121,(1980)
- [3] Sjostrom E."Wood polysaccharides . Wood chemistry- fundamentals and applications." , Second edition , Academic Press , 51-70, (1993)
- [4] Dommerge HY. , Mangenot F. Ecologie microbienne du sol., Masson & Cie ,796, (1970)
- [5] Kaarik AA. ," Decomposition of wood . biology of plant litter decomposition." C.H. Dickenson & G.J.F. , Edition Pugh, Academic Press ., Volume I , 129-174,(1974)
- [6] Ericsson KE., Blanchette R.A., Anderson P.," microbial and enzymatic degradation of wood and wood components." Springer –Verlag , 407p , (1990)
- [7] Muller RN., Kalicz P.J., Kimmerer T.W.," Intraspecific variation in production of astringent phenolics over a vegetation –ressource availability gradient." , *Oecologia* , 72, 211-215.(1987)
- [8] Panshin AJ. , de Zeeuw C. , "Text book of wood technology" . , forth Edition , Mc Graw – Hill . Publishing company 722p. (1980)
- [9] Scheeffe TC., Cowling EB., "natural resistance of wood to microbial deterioration ." Annual review of phytopathology , 4 , 147-170.(1966)
- [10] Sarkanen KV. , Ludwig CH., " definition and nomenclatures in lignins." , " occurrence , formation, structure and reaction." , Edition Sarkanen K.V.& Ludwig C.H. , Wiley interscience , 11-18, (1971)
- [11] Metche M. , Girardin M., "les tannins des végétaux ." , les polymères des végétaux . , Edition Monties , Bordas , 252-287, (1980)
- [12] Kai Y., chemistry of extractives ., wood and cellulosic chemistry . , Marcel Dekker , 215-255, (1991)
- [13] Krishna-PRASAD K., Sangen E. & Visser P. "Woodburning Cookstoves." *Advances in Heat Transfer* 17: 159-310.(1985).
- [14] Natterer J., Sandoz JL. & Rey M. "Construction en bois. Matériaux, technologie et dimensionnement." *Traité de Génie Civil de l'EPFL* 13: 30 – 89.(2000).
- [15] Page DH. & EL-Hosseiny FE. "The mechanical properties of single wood pulp fibers." *Svensk papperstidning* 14: 471-474.(1976).
- [16] PageA DH., EL-Hosseiny FE., Winkler K. & Lancaster APS. "Elastic modulus of single wood pulp fibers." *TAPPI* 60: 114-117.(1977).

- [17] Kompella MK. & Lambros J. "Micromechanical characterization of cellulose fibers." *Polymer Testing*. **21**(5): 523-530.(2002).
- [18] Wild PM., Provan JW. & Guin R. "The effects of cyclic axial loading of single wood pulp fibres at elevated temperature and humidity." *TAPPI J.* **82**(4): 209-215.(1999).
- [19] Groom LH., Shaler SM. & Mott L.. Characterizing micro- and macromechanical properties of single wood fibers. *Int. Paper Physics Conf., Niagara on the Lake, Canada.* (1995).
- [20] Reid ID. "Biodegradation of lignin." *Can. J. Bot.* **73**(1): 1011-1018.(1995)
- [21] Derenne S. & Largeau C. "A review of some important families of refractory macromolecules: composition, origin, and fate in soils and sediments." *Soil Science* **166**(11): 833-847.(2001).
- [22] Mott L., Shaler SM. & Groom LH. "The tensile testing of individual wood fibers using environmental scanning electron microscopy and video image analysis." *TAPPI J.* **78**(5): 143-148.(1995).
- [23] Mukhersee PS. & Satyanarayana KG. "An empirical evaluation of structure-property relationships in natural fibres and their fracture behaviour." *Journal of Materials and Science* **21**: 4162-4168.(1986).
- [24] Shaler SM., Groom LH. & Mott L. *Microscopic Analysis of wood fibers using ESEM and confocal Microscopy. Proc. of the Wood Fiber-Plastic Composites Symposium, Madison, Wisconsin, USA,.(1995).*
- [25] Sjostrom E. "Cellulose derivatives." , " Wood chemistry . Fundamentals and Applications." Second Edition Academic Press , 204- 224 ; (1993)
- [26] Fungel D. , Wegener G. " Structure and Ultrastructure." , " Wood , Chemistry , Ultrastructure , Reaction." Edition Walter de Gruyter ; (1983)



Signature and Maintenance of Records

INTRODUCTION

Dans cette étude, nous avons déterminé les caractéristiques d'adsorption d'un support obtenu par traitement de la farine de bois avec une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4), en vue d'évaluer son aptitude au traitement des eaux.

Le support préparé présente, en phase liquide, des capacités excellentes d'adsorption du bleu de méthylène. La capacité ultime d'adsorption q_{max} , calculée selon la linéarisation de Langmuir est de 11.59 mg/g. La constante d'équilibre d'adsorption $1,56.10^5 \text{ l. mol}^{-1}$ montre une forte affinité de ce support pour le bleu de méthylène.

Les interactions entre le support et le colorant sont de nature électrostatique, (polyélectrolyte anionique/teinture cationique). Des interactions de type Vander walls sont aussi possible (Xiang et al.).

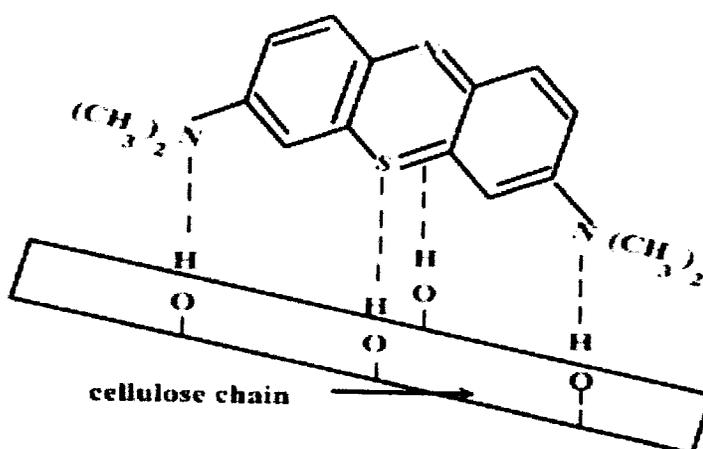


Schéma model d'interaction du BM et une fibre de coton.

L'effet de la température sur la capacité d'adsorption est également étudié afin de déterminer les paramètres thermodynamiques : ΔG (énergie libre), ΔH (enthalpie), ΔS (entropie) qui donnent des informations sur la spontanéité d'adsorption et les échanges de chaleur pendant le processus d'adsorption.

III.MATERIEL ET METHODES

III.1 - Préparation des supports :

Les sciures du bois ont été séchées à l'étuve, à $105^\circ C$, pendant 12 heures. Elles sont ensuite imprégnées pendant 24 heures, dans des solutions d'acide sulfurique de différentes concentrations. Elles sont enfin mises à reflux pendant 12 heures à $T=100^\circ C$, lavées à l'eau distillée et séchées à l'étuve.

concentrations. Elles sont enfin mises à reflux pendant 12 heures à T=100°C, lavées à l'eau distillée et séchées à l'étuve.

III.2 - Préparation par hydrolyse acide :

L'hydrolyse acide est un traitement chimique largement utilisé dans l'industrie pour transformer certains polysaccharides en glucose. Le mécanisme réactionnel de l'hydrolyse acide de la cellulose est schématisé sur la figure I-1. On distingue trois étapes. Dans un premier temps, le proton de l'acide qui est un catalyseur interagit rapidement avec l'oxygène de la liaison β (1 \rightarrow 4)-glycosidique (I), formant un acide conjugué (II). Cette étape est suivie par la scission de la liaison C-O qui entraîne une dépolymérisation donnant lieu à un cation carbonium cyclique intermédiaire (III). La protonation peut aussi se produire sur l'oxygène du cycle (II') entraînant la formation d'un cation carbonium non cyclique (III'). Cependant, la protonation se fait préférentiellement sur l'oxygène de la liaison glycosidique qui est plus accessible que celui du cycle (moins d'encombrement stérique). Le cation carbonium, ion instable, libère ensuite un proton par hydratation et il se crée ainsi une nouvelle extrémité réductrice [1].

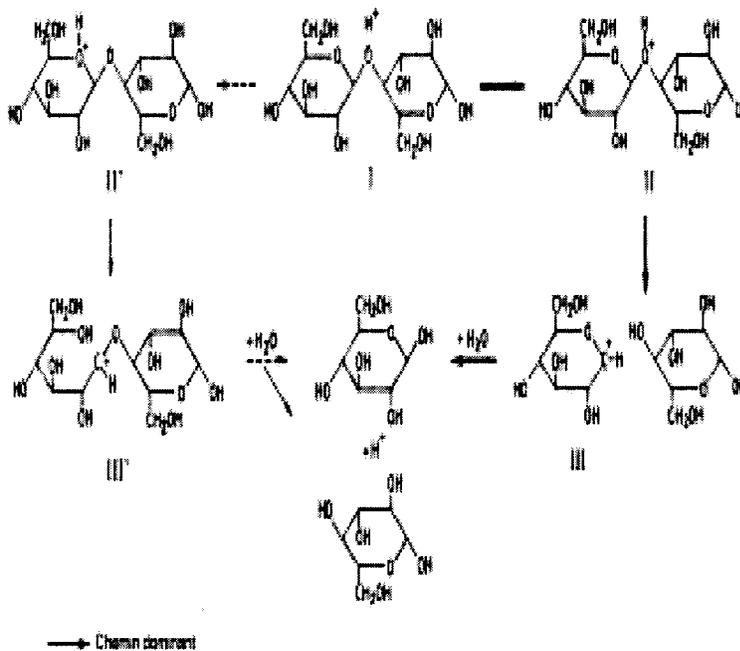


Figure I-1 : Mécanisme d'hydrolyse acide de la cellulose. [18]

En évitant la dégradation de la cellulose, l'hydrolyse acide ménagée des microfibrilles permet d'obtenir des microcristaux individuels allongés appelés "whiskers". L'attaque acide se fait préférentiellement au niveau des zones désorganisées des microfibrilles (Figure I-2). Les ions hydronium diffusent plus facilement dans ces régions moins ordonnées entraînant la coupure hydrolytique des liaisons β -glycosidiques et conduisant à l'individualisation des parties cristallines sous forme de whiskers.

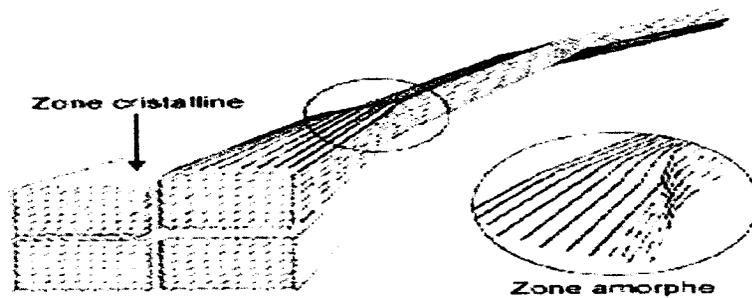


Figure I-2 : Représentation schématique de l'alternance des zones cristallines et des zones désorganisées le long d'une microfibrille, d'après Rowland et Roberts (1972).

Obtention de suspensions aqueuses stables : (influence du type d'acide)

L'acide le plus couramment utilisé pour hydrolyser les microfibrilles est l'acide sulfurique (H_2SO_4). Sous des conditions contrôlées, il permet de préparer des microcristaux de cellulose qui forment des suspensions dans l'eau particulièrement stables [2-4,6-8,18]. Avec l'acide chlorhydrique (HCl), les suspensions ne sont généralement pas stables et flocculent. La stabilité des suspensions est liée à la densité de charge à la surface des microcristaux, qui peut être déterminée quantitativement par analyse élémentaire ou par dosage conductimétrique. En adaptant les conditions d'hydrolyse, Araki *et al.*[20] ont montré que des whiskers de cellulose obtenus par H_2SO_4 ou HCl, ont en moyenne les mêmes dimensions, mais pas la même densité de charge. L'analyse conductimétrique révèle que l'hydrolyse à HCl ne donne que des whiskers chargés par des groupements carboxyles (acides faibles) en quantité très faible, alors qu'avec H_2SO_4 il y a en plus des groupements sulfates (acides forts) en quantité beaucoup plus importante (Tableau I-1) [5].

Tableau I-1 : Quantité de groupements acides forts et faibles sur des whiskers de cellulose de pâte de bois obtenus par hydrolyse à H₂SO₄ ou HCl [5]

Pâte de bois hydrolysée par :	Taille des particules	Quantité de groupements acides (mmol /kg)	
		Groupements acide fort	Groupements acide faible
H ₂ SO ₄	3.5×180nm ²	84	26
HCl	3.5×180nm ²	0	<18

La stabilité pour les suspensions obtenues par H₂SO₄ est due à la présence de ces groupements sulfates chargés négativement. Grâce à la répulsion électrostatique qui en résulte, les microcristaux ne flocculent pas et ont un comportement de suspension colloïdale stable. La quantité de groupements carboxyles est trop faible pour éviter la floculation des microcristaux obtenus par HCl.

III.3 - Paramètres d'adsorption :

Les paramètres d'adsorption des supports ont été déterminés en suivant la rétention du bleu de méthylène BM sur ces supports, en fonction du temps ou en fonction de la concentration initiale. Le bleu de méthylène est souvent utilisé pour évaluer la capacité d'un support à traiter l'eau [6], [9] et [11].

L'adsorption du bleu de méthylène sur le support FB en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant – adsorbant nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption.

Les masses de support utilisées à cet effet étaient de 50 mg. Les pesées étaient prises à l'aide d'une balance analytique (COBOS) de précision 0.1 mg.

Les essais d'adsorption ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre (Jenway 6300), la concentration de BM à 32×10⁻⁶ M. La suspension obtenue est agitée pendant 1 à 120 min.

L'adsorption en fonction de la concentration initiale a été effectuée également avec des solutions de BM de concentration allant de 10⁻⁶ à 32×10⁻⁶ M.

La capacité d'adsorption du support est calculée à l'aide de la relation ci-après :

$$q = \frac{(C_i - C_r)}{m} \times M_{BM} \times V \quad (1)$$

Où :

q = capacité d'adsorption (mg/g) du support vis-à-vis de l'adsorbat.

C_i = concentration initiale (mol/l) de la solution de bleu de méthylène (BM).

C_r = concentration résiduelle (mol/l) de la solution de BM.

M_{BM} = masse molaire de BM (= 319,89 g).

V = volume de la solution de BM (= 50 ml).

m = masse (g) du support utilisée.

La surface spécifique (S), déterminée à l'aide de BM, de notre support a été déduite à partir de l'équation de Langmuir suivante : [1]

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{K \times q_{\max}} \times \left(\frac{1}{C_r} \right) \quad (2)$$

où q , est la capacité d'adsorption du support ; q_{\max} , la capacité ultime d'adsorption ; K , la constante d'adsorption et C_r la concentration à l'équilibre.

La valeur de q_{\max} , obtenue à partir de l'ordonnée à l'origine des courbes $1/q = f(1/C_r)$, permet de calculer la surface spécifique S_{BM} par la relation suivante : [1]

$$S = q_{\max} \times s \times N_A \quad (3)$$

Avec :

S = surface spécifique (m^2/g)

q_{\max} = capacité ultime d'adsorption (mol/g)

s = l'aire occupée par une molécule de BM (175 \AA^2)

N_A = nombre d'Avogadro

III.4 Technique utilisée :

Étapes de l'analyse quantitative :

Qu'il soit direct ou indirect, le dosage d'un composé par spectrophotométrie d'absorption moléculaire ultraviolet ou visible doit s'effectuer dans une zone de concentration où la loi de Beer-Lambert est appliquée.

$$A = \varepsilon \times l \times C$$

Où :

A = absorbance de la solution

ϵ = coefficient d'extinction moléculaire

l = largeur de la cuve

C = concentration du composé

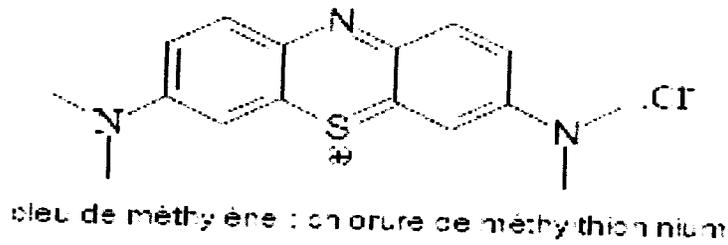
Comme le coefficient d'extinction moléculaire d'un composé est une constante à une longueur d'onde donnée et que la largeur de la cuve est également constante, si l'on travaille avec des cuve de diamètre identique, l'absorbance d'une solution devient donc uniquement proportionnelle à la concentration du composé absorbant dans une zone de concentration à déterminer.

Le dosage d'un composé s'effectue en suivant les étapes suivantes :

- Afin d'obtenir un maximum de sensibilité pour l'analyse, on choisit la longueur d'onde d'absorption maximum du composé pour faire le dosage.
- On prépare une série de solutions standards du composé pour faire une courbe d'étalonnage (absorbance versus concentration), dans le but de déterminer une zone de concentration où la loi de Beer-Lambert est valable (N.B. On peut utiliser un seul standard lorsqu'on connaît une zone de concentration où la loi de Beer-Lambert est valable.) Un blanc servira à annuler l'absorbance de la cellule et du solvant.
- La matrice contenant le composé à doser est traitée de façon à ce que le composé soit en solution.

On mesure l'absorbance de la solution du composé de concentration inconnue et on détermine sa concentration sur la partie droite de la courbe d'étalonnage. Si la concentration de la solution inconnue est trop élevée pour être évaluée sur la courbe d'étalonnage, on prépare une solution plus diluée et on mesure l'absorbance de cette solution. La concentration de la solution diluée devra être multipliée par le facteur de dilution pour obtenir la concentration réelle de la solution avant dilution. On utilise la solution aqueuse de bleu de méthylène de concentration $32 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

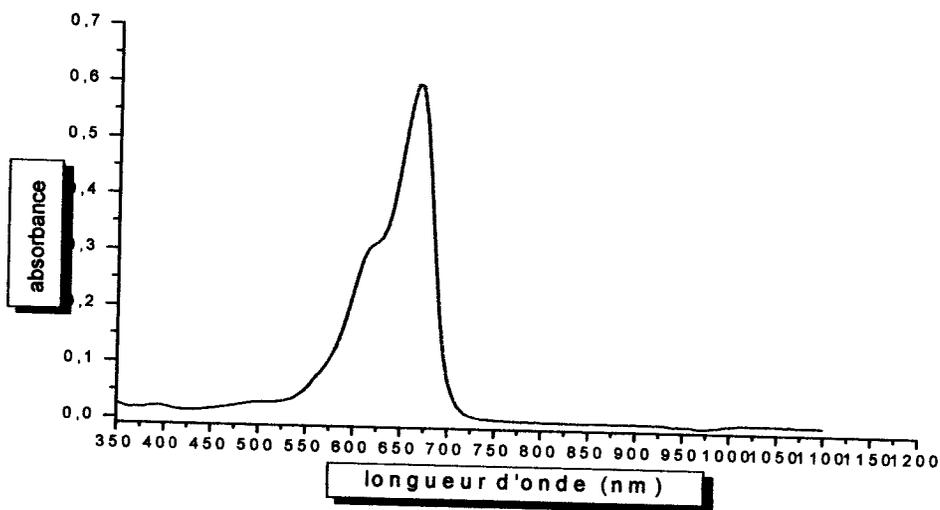
A partir du spectre d'absorption de cette solution mère, on justifie la valeur de la longueur d'onde choisie pour réaliser les mesures.



Structure du BM [21].

Le bleu de méthylène, une teinture cationique, n'est pas considéré comme intensément toxique, mais il a des effets nuisibles divers. Sur l'inhalation, il peut provoquer les périodes courtes de respiration rapide ou difficile, tandis que l'ingestion par la bouche produit une sensation brûlante et peut causer la nausée, des vomissements, la diarrhée et la gastrite.

Remarque : ce spectre a été obtenu directement à l'ordinateur (logiciel fourni avec le Spectrophotomètre).



Spectre d'adsorption du BM ($C=16 \cdot 10^{-6} M$)

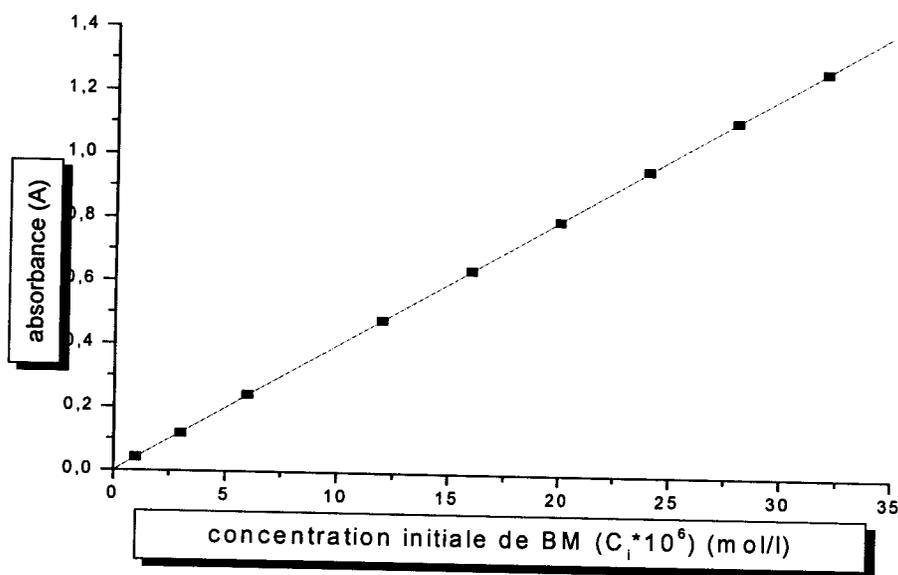
La concentration de la solution de BM $C_i = 16 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ($\text{pH}=5.65$ à $T=25^\circ\text{C}$)
Le pic d'absorption du bleu de méthylène se situe à 665 nm, l'étude sera donc réalisée à cette longueur d'onde.

Chapitre III : MATERIELS ET METHODES

Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène :

A partir de la solution mère de bleu de méthylène de concentration $32 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$, on prépare par dilution des solutions de concentration $1 \cdot 10^{-6}$, $3 \cdot 10^{-6}$, $6 \cdot 10^{-6}$, $12 \cdot 10^{-6}$, $16 \cdot 10^{-6}$, $20 \cdot 10^{-6}$, $24 \cdot 10^{-6}$, $28 \cdot 10^{-6}$ et $32 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$. On mesure l'absorbance A de chaque solution. On trace la courbe $A=f(c)$ (courbe d'étalonnage).

$C_i \cdot 10^6 \text{ (mol/l)}$	1	3	6	12	16	20	24	28	32
A	0.042	0.118	0.243	0.481	0.643	0.802	0.965	1.123	1.283



Courbe d'étalonnage du BM (pH= 5.65)

Cette courbe a pour équation : $A = 0.04011 \cdot (C_i \cdot 10^6)$, le coefficient de corrélation $R^2 = 0.9998$

La loi de Beer-Lambert est bien vérifiée pour les solutions de bleu de méthylène utilisées, le rapport de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration est satisfait pour les concentrations utilisées.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO LIBRARY
1207 EAST 58TH STREET
CHICAGO, ILLINOIS 60637
TEL: 773-936-3000



RESULTATS ET DISCUSSION :

IV.1. Optimisation (choix du support) :

La sciure de bois est traitée par l'acide sulfurique à différentes concentrations : 5, 10, 15, 20, 25, 30, 72 et 95%. Les supports qui ont présenté une affinité au BM sont ceux correspondant aux concentrations 10, 15, 20 et 25%.

Les mesures de l'absorbance ont été prises à l'aide d'un spectrophotomètre (jenway 6300). à une masse m=50mg de chaque support, on a ajouté 50ml de BM (32×10^{-6} M). Les résultats sont regroupés dans le tableau 2.

Tableau 2 : comparaison des absorbances de différents supports pH=5.28

t (min)	A (FB10)	A (FB15)	A (FB20)	A (FB25)
1	0.619	0.465	0.223	0.980
5	0.613	0.434	0.142	0.962
10	0.606	0.420	0.138	0.953
15	0.603	0.417	0.132	0.951
20	0.601	0.416	0.132	0.947
25	0.598	0.412	0.132	0.943
30	0.594	0.407	0.132	0.941
60	0.591	0.402	-	0.937
120	0.586	0.397	-	0.932

Les résultats montrent que le support qui a plus d'affinité au BM est celui obtenu par le traitement acide de concentration 20%.

La concentration résiduelle (C_r) est calculée à l'aide de la courbe d'étalonnage. Le rendement d'élimination du colorant BM ($R\%$) est déduit de la relation suivante :

$$R\% = \frac{(C_i - C_r)}{C_i} \times 100$$



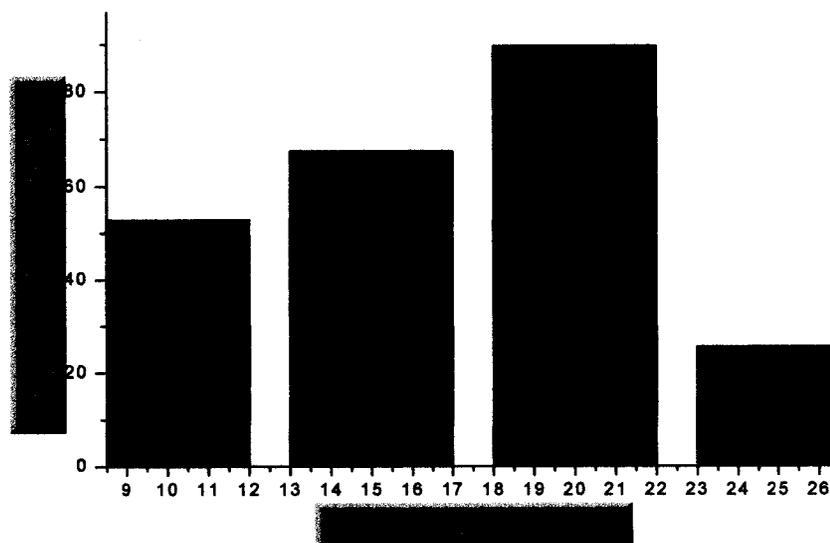


Diagramme d'optimisation pour le choix du support à 25°C .

FB10	FB15	FB20	FB25
pH=5.61	pH=5.49	pH=5.28	pH=5.03

✓ les résultats d'adsorption du support FB20 sont regroupés dans le tableau 3 :

Tableau 3 : calcul des rendements de rétention et de la capacité d'adsorption en fonction du temps du support FB20

t (min)	Cr 10 ⁶ (mol/l)	R%	q (mg/g)	A
1	5.575	82.58	8.46	0.223
5	3.550	88.91	9.1	0.142
10	3.450	89.22	9.14	0.138
15	3.300	89.69	9.18	0.132
20	3.300	89.69	9.18	0.132
25	-	-	-	-
30	-	-	-	-

IV.2. Cinétique d'adsorption :

Le tableau 3 donne les concentrations résiduelles en BM obtenues après une adsorption de 1 à 30 minutes. Chaque valeur expérimentale représente la moyenne de trois essais.

La figure1 donne la variation de l'absorbance en fonction du temps ($A=f(t)$) en utilisant le support FB20.

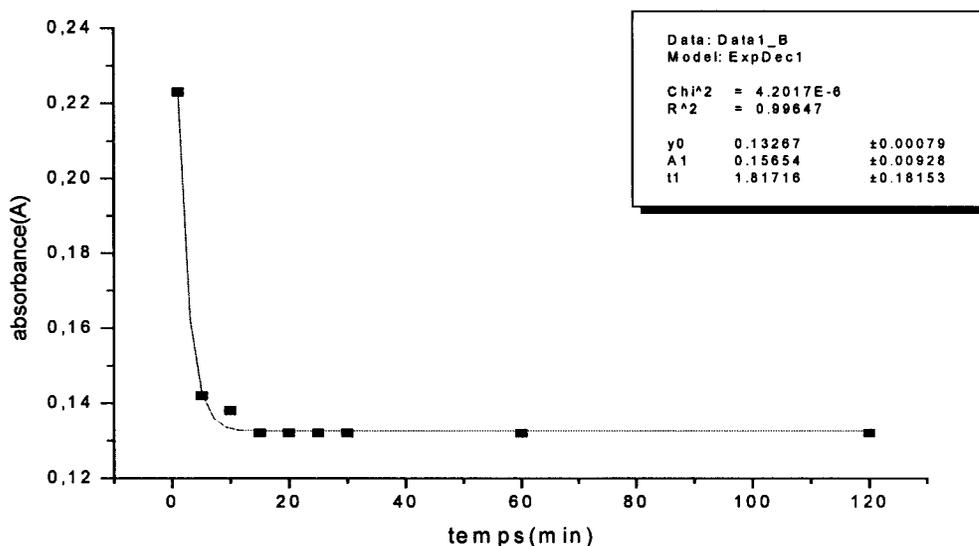


Figure 1: variation de l'absorbance en fonction du temps (FB20) à pH=5.28 .

La figure 2 , donne l'évolution de la concentration résiduelle en BM en fonction du temps d'adsorption pour une masse de support (FB20) de 50 mg.

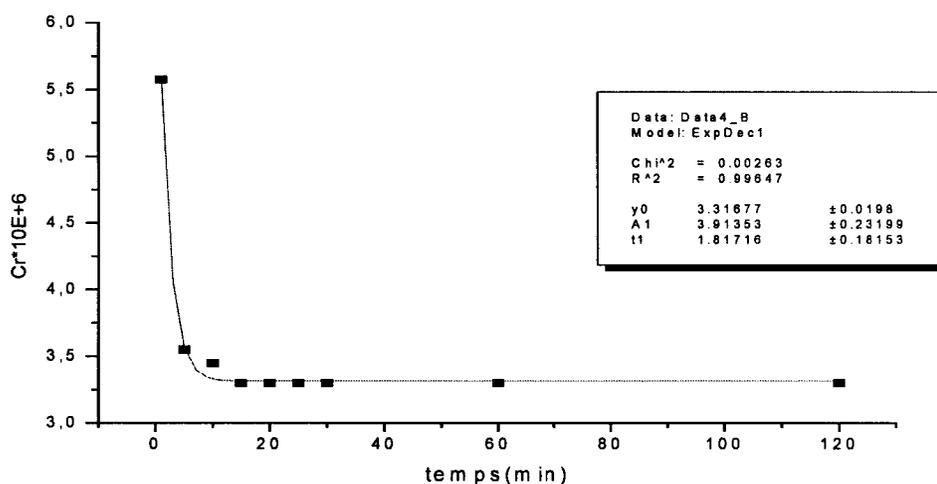


Figure 2: variation de la concentration résiduelle en fonction du temps (FB20) à pH=5.28 .

La capacité d'adsorption du support déterminée en fonction du temps est reprise dans la figure 3.

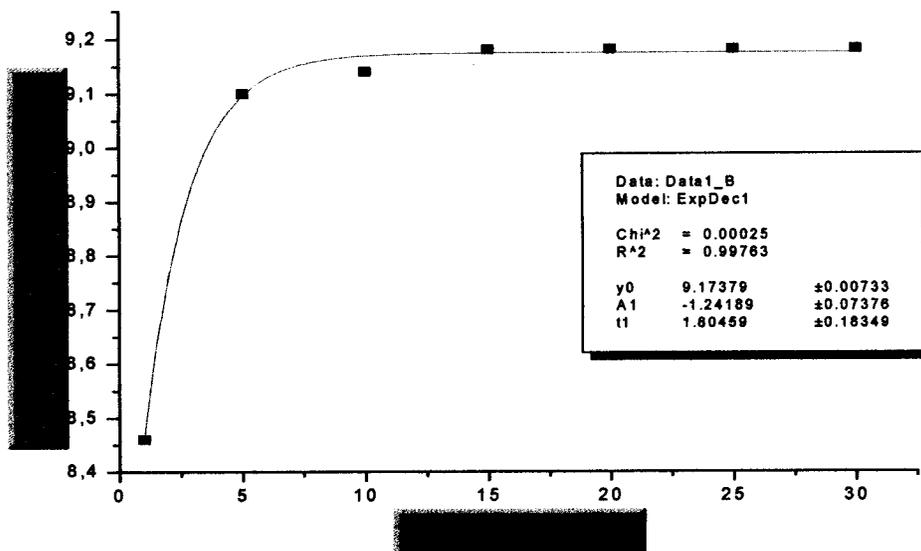


Figure 3: capacité d'adsorption en fonction du temps

Les résultats de la capacité d'adsorption du support en fonction de la concentration initiale ont été traités à l'aide d'isothermes de LANGMUIR modifiés par Stumm et Morgan [32] :

$$q = q_{\max} \times \frac{C_r}{(K^{-1} + C_r)} \quad (5)$$

Avec :

q = capacité apparente d'adsorption du support vis-à-vis de l'adsorbat (mg/g)

q_{\max} = capacité ultime d'adsorption du support vis-à-vis de l'adsorbat (mg/g)

K = constante de l'équilibre d'adsorption (coefficient d'adsorption) ($l \cdot mol^{-1}$)

C_r = concentration résiduelle (à l'équilibre) du soluté dans la phase liquide ($mol \cdot l^{-1}$).

Cette équation a été traitée sous sa forme linéarisée :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{K \times q_{\max}} \times \left(\frac{1}{C_r} \right) \quad (2)$$

En portant $1/q$ En fonction de $1/C_r$, on obtient une droite permettant de déterminer deux importants paramètres d'adsorption : K et q_{\max} .

Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

La cinétique d'adsorption de BM sur le support FB20 montre qu'au bout de 15 minutes d'adsorption une grande quantité de BM est adsorbée (89.69 %). L'équilibre d'adsorption rapide est ainsi atteint après 15 minutes de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant. Pour les essais ultérieurs de l'adsorption de BM sur le support FB20 en fonction de la concentration initiale de l'adsorbat, le temps de contact a été fixé à 30 minutes, donc bien au-delà du temps d'équilibre et dans le domaine de saturation du support.

Pour le volume utilisé dans cette étude, l'adsorption de BM sur FB20 est très grande ($\geq 89.69\%$) lorsqu'on utilise 50 mg de la matrice absorbante (tableau 3). La quasi-totalité du soluté étant adsorbée sur l'adsorbant il n'existe pas en ce moment d'équilibre d'adsorption. Nous avons alors utilisé 50 mg de FB20 pour un volume de 100ml de BM de concentration $32 \cdot 10^{-5} \text{M}$ pour avoir des pourcentages d'adsorption relativement faibles.

La capacité d'adsorption de FB20 augmente avec le temps d'adsorption et atteint un maximum au-delà de 15 minutes. Cette valeur maximale de la capacité d'adsorption correspond à la capacité ultime d'adsorption expérimentale, q_{max} .

La capacité ultime d'adsorption ou capacité d'adsorption à la saturation, q_{max} , traduit un recouvrement presque total de la surface du support.

IV.3 - Effet du pH :

La solution contenant 50mg de FB20 et 50ml de BM ($32 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$) a un $\text{pH}=5.28$ à 25°C . On varie le pH de cette solution par ajout de HCl (1N) et de NaOH (1N) suivant les cas, le temps d'agitation est fixé à 30min. La mesure de l'absorbance nous a permis le remplissage du tableau 15.

Chaque valeur de l'absorbance est la moyenne de trois essais.

Tableau 15: les valeurs de la capacité d'adsorption en fonction du pH.

pH	1.52	2.03	3.05	3.48	4.02	4.96	5.28	6.12	8.19
A	0.988	0.987	0.979	0.972	0.963	0.131	0.133	0.134	0.132
Cr*10⁶ (mol/l)	24.73	24.63	24.48	24.28	24.05	3.28	3.30	3.35	3.34
q (mg/g)	2.33	2.36	2.41	2.47	2.54	9.19	9.18	9.16	9.18
R(%)	22.7	23	23.5	24.1	24.8	89.8	89.7	89.5	89.6

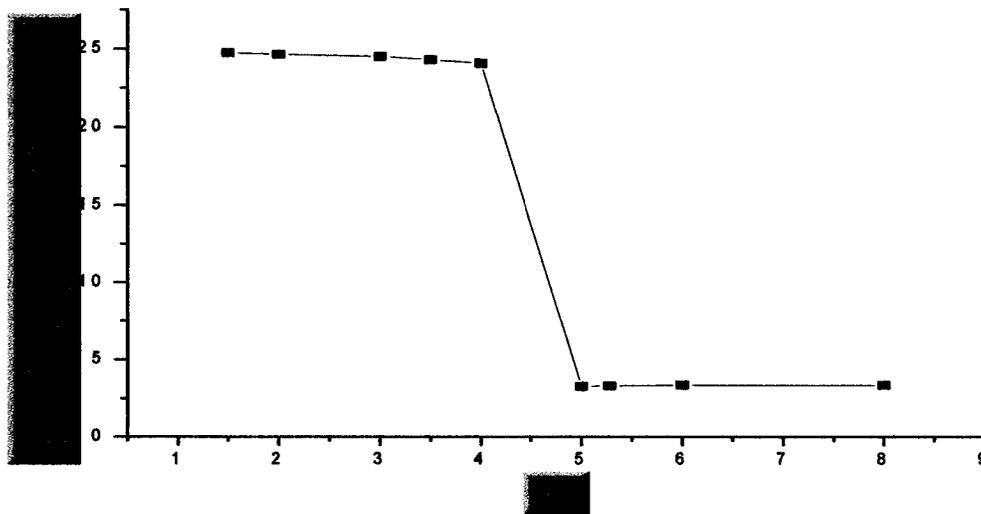


Figure 10 : Variation de la concentration résiduelle en fonction du pH à 25°C (m=50mg , V=50ml , Ci = 32*10⁻⁶ mol/l)

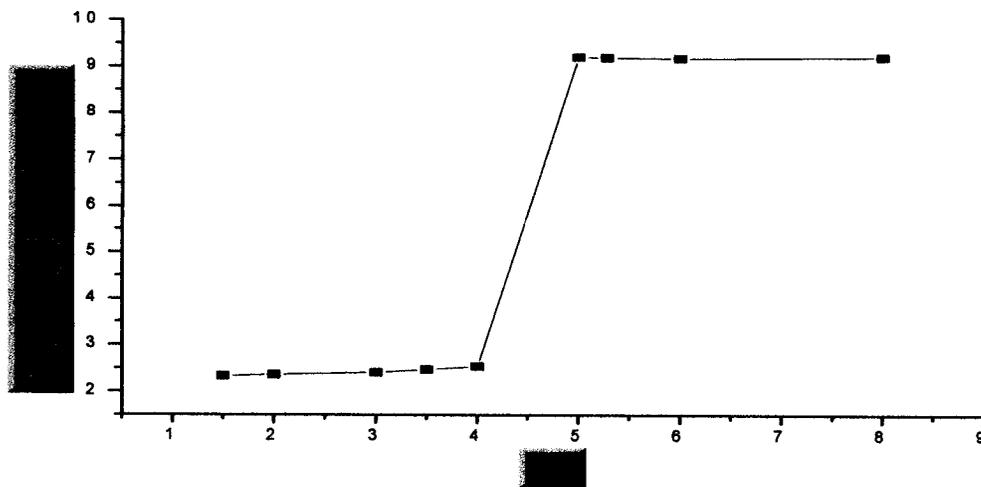


Figure 11: Variation de la capacité d'adsorption en fonction du pH à 25°C .

Le pH est l'un des facteurs environnementaux les plus importants. Les résultats montrent que :

La capacité d'adsorption augmente avec le pH de 1.5 à 5. À des basses valeurs de pH, la surface d'adsorbant (support) est entourée par les ions hydronium qui vont, par l'effet des forces électrostatiques de répulsions diminuées la capacité d'adsorption du support. Quand le pH augmente la surface du support devienne de plus en plus négative et par conséquent, l'adsorption augmente.

Pour pH=5, on observe un pic (maximum) d'adsorption, au-delà de cette valeur, la capacité d'adsorption reste pratiquement constante ; donc au-delà de pH=5, ce dernier ne modifie pas le processus d'adsorption.

IV.4. Isothermes d'adsorption :

Dans le tableau 4 sont repris les résultats de la capacité d'adsorption de support en fonction de la concentration initiale en adsorbat. Ces résultats ont été traités à l'aide de la relation de Langmuir linéarisée tel que modifiée par Stumm et Morgan [1]. (Figure 5)

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{K \times q_{\max}} \times \left(\frac{1}{C_r} \right)$$

La courbe $1/q = f(1/C_r)$, permet de calculer la constante thermodynamique d'adsorption, K, et la capacité ultime d'adsorption q_{\max} .

Les capacités d'adsorption déterminées en fonction de la concentration initiale en BM sont reprises dans le tableau 4.

Tableau 4 : La capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale en BM (m=50mg, V=100ml, T=25°C)

Ci*10⁶ (mol/l)	12	16	20	24	28	32
A	0.178	0.263	0.358	0.470	0.603	0.719
Cr*10⁶ (mol/l)	4.44	6.56	8.95	11.76	15.08	17.98
q (mg/g)	4.84	6.04	7.06	7.84	8.26	8.96
1/q (g/mg)	0.207	0.166	0.142	0.128	0.121	0.112
1/Cr (l/mol)	0.225	0.152	0.112	0.085	0.066	0.056

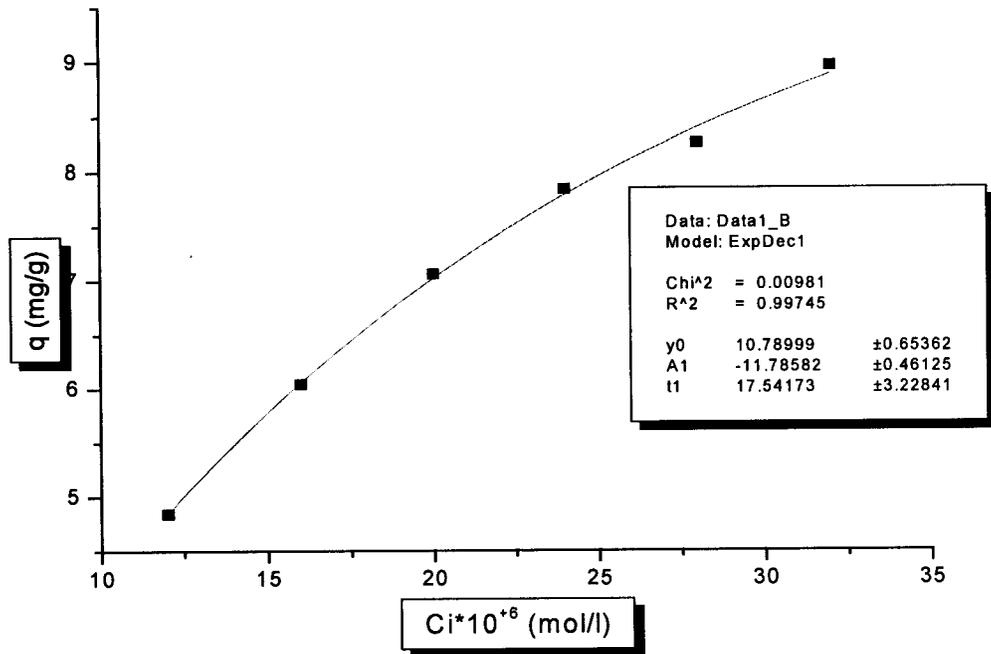


Figure 4 : variation de la quantité adsorbé en fonction de la concentration initiale en BM

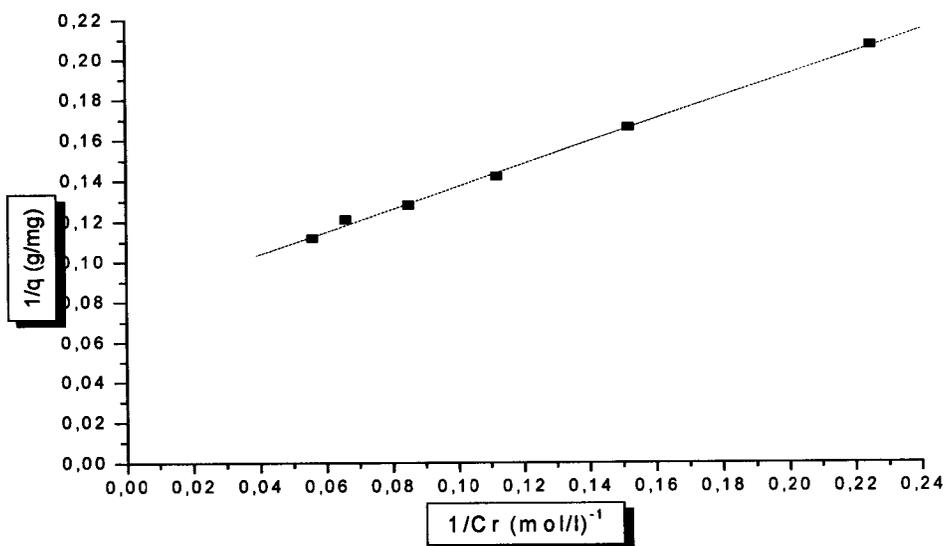


Figure 5: variation de 1/q en fonction de 1/Cr à T=25°C

Ces résultats montrent que la capacité d'adsorption, q , du FB20 augmente avec la concentration initiale en BM et tend à nouveau, comme pour l'adsorption en fonction du temps, vers une valeur maximale correspondant à la capacité ultime d'adsorption, q_{max} .

Les valeurs calculées de q_{\max} , K et R^2 (coefficient de corrélation) à partir de la figure 5, sont rassemblées dans le tableau 5. ($1/q_{\max}$: ordonné à l'origine et $1/(K \cdot q_{\max})$: pente de la droite).

Tableau 5 : Les valeurs de q_{\max} et K .

support	q_{\max} (mg/g)	K (l/mol)	R^2
FB20	11.56	$1.56 \cdot 10^5$	0.997

La forte adsorption de BM sur FB20 est due probablement à la présence d'un grand nombre de moyens micropores. Ces pores sont caractérisés par leur pouvoir décolorant vis-à-vis des pigments colorés tels que le bleu de méthylène.

L'accroissement de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale est du au fait qu'en présence d'une concentration élevée en adsorbat (masse en adsorbat élevée), les forces de diffusion du soluté vers l'adsorbant deviennent nettement plus élevées comme l'affirment aussi **Martin et al.** [14]. Il y a donc un effet de masse. Plus la masse de soluté en solution est élevée plus grande est l'adsorption du soluté sur le support. **Chitour** [13] et **Dudar L.** [22] montrent qu'à la saturation du support, le taux de recouvrement (θ) de la surface du support est égal à 1. En effet, pour les solutions liquides

$$\theta = \frac{q}{q_{\max}} \quad (6)$$

Avec :

θ = taux de recouvrement

q = capacité apparente d'adsorption ;

q_{\max} = capacité ultime d'adsorption.

Remarque : Si $q = q_{\max}$, alors $\theta = 1$.

La capacité ultime d'adsorption traduit donc un recouvrement total de la surface du support en monocouche d'adsorbat.

La constante thermodynamique, K , de l'équilibre d'adsorption de BM sur le support FB20 calculée à partir de la linéarisation de Langmuir est de : $1,56 \cdot 10^5 \text{ l.mol}^{-1}$ pour le FB20.

La valeur très élevée obtenue pour le support traduit une forte affinité de ce support pour le BM. L'adsorption de BM sur le support est donc suffisamment favorisée.

Le coefficient de corrélation obtenu (tableau 5) pour ce support montre que les adsorptions étudiées ici peuvent être analysées en utilisant l'isotherme de Langmuir, comme l'indiquent aussi **Kankou [15], Bouras [16] et Lenoble [17]** qui ont étudié l'adsorption de certains adsorbats sur matrices solides.(voir **Figure 4 et 5**).

IV.5. Effet de la température sur l'adsorption :

La capacité d'adsorption du support FB20 en fonction de la température est étudiée de la même manière que précédemment. (T=25, 30, 35, 40°C) la concentration initiale en BM, $C_i=32 \times 10^{-6}$ mol/l et $m=50$ mg . les résultats sont regroupés dans les tableaux (3, 6, 7 et 8)

- T=25°C $C_i=32 \times 10^{-6}$ mol/l V=50ml m=50mg

Tableau 3 : la capacité d'adsorption en fonction du temps (T=25°C)

t (min)	1	5	10	15	25	30
A	0.223	0.142	0.138	0.132	0.132	0.132
Cr*10 ⁶ mol/l)	5.575	3.550	3.450	3.300	3.300	3.300
q (mg/g)	8.46	9.10	9.14	9.18	9.18	9.18
R (%)	82.58	88.91	89.22	89.69	89.69	89.69

- T=30°C

Tableau 6 : la capacité d'adsorption en fonction du temps (T=30°C)

t (min)	1	5	10	15	25	30
A	0.201	0.139	0.131	0.127	0.127	0.127
Cr*10 ⁶ (mol/l)	5.025	3.475	3.275	3.175	3.175	3.175
q (mg/g)	8.63	9.12	9.18	9.22	9.22	9.22
R (%)	84.30	89.14	89.77	90.08	90.08	90.08

Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

- T=35°C

Tableau 7 : la capacité d'adsorption en fonction du temps (T=35°C)

t (min)	1	5	10	15	25	30
A	0.192	0.133	0.128	0.121	0.121	0.121
Cr*10 ⁶ (mol/l)	4.800	3.325	3.200	3.025	3.025	3.025
q (mg/g)	8.70	9.17	9.21	9.27	9.27	9.27
R (%)	85	89.61	90	90.55	90.55	90.55

- T=40°C

Tableau 8 : la capacité d'adsorption en fonction du temps (T=40°C)

t (min)	1	5	10	15	25	30
A	0.184	0.126	0.120	0.115	0.115	0.115
Cr*10 ⁶ (mol/l)	4.600	3.150	3.0	2.875	2.875	2.875
q (mg/g)	8.76	9.23	9.28	9.32	9.32	9.32
R (%)	85.63	90.16	90.63	91.02	91.02	91.02

Les courbes $q=f(t)$ montrent qu'une augmentation de la température entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption (voir **Figure 3,6,7 et 8**)

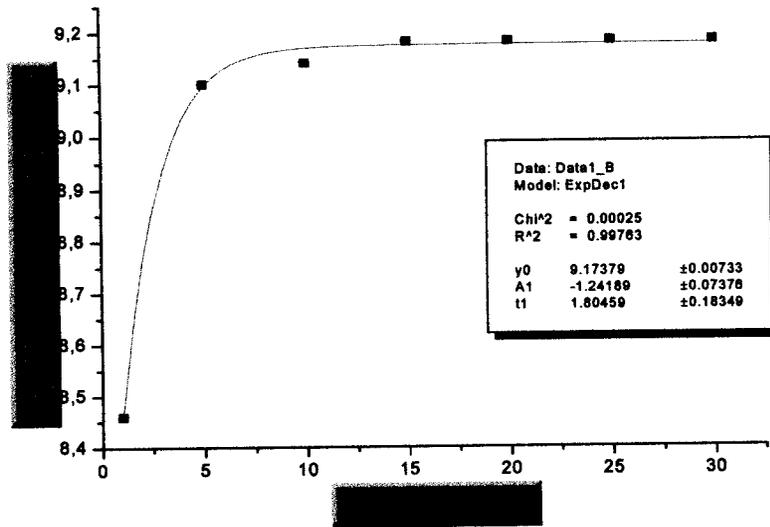


Figure 3: capacité d'adsorption en fonction du temps (T=25°C)

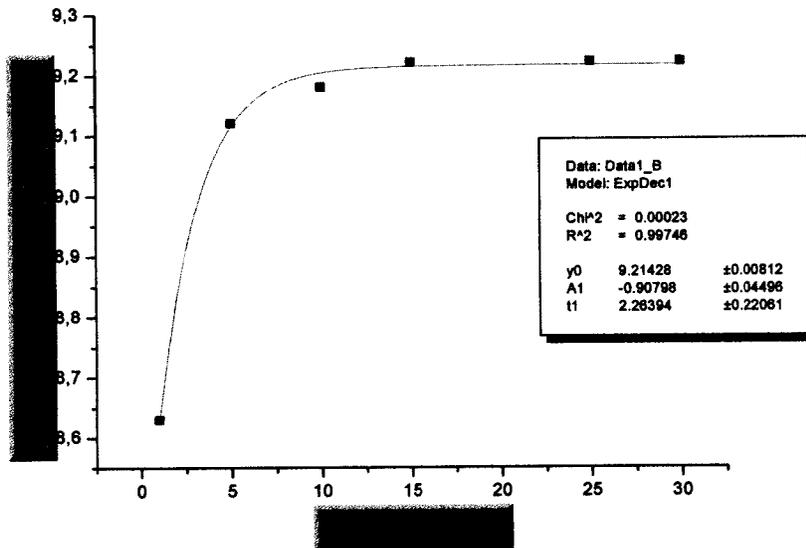


Figure 6: capacité d'adsorption en fonction du temps (T=30°C)

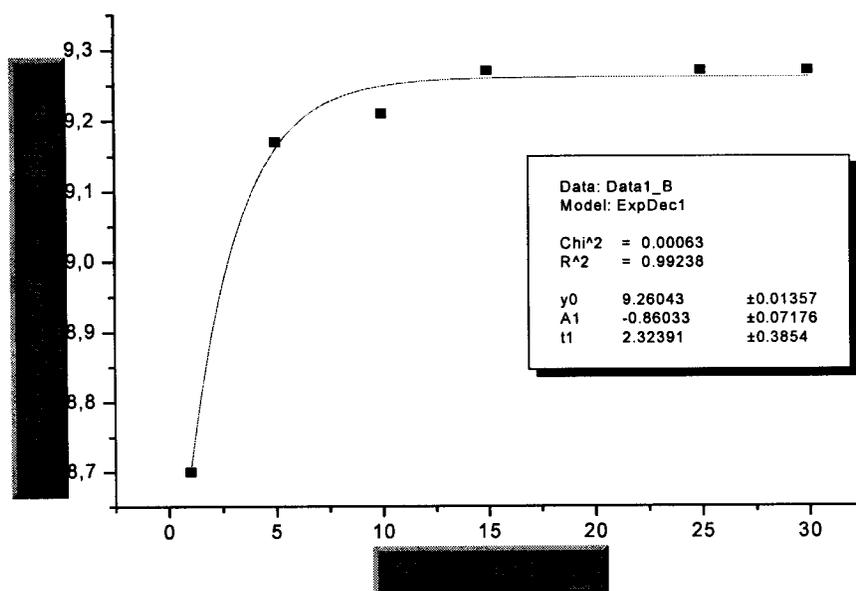


Figure 7: capacité d'adsorption en fonction du temps (T=35°C)

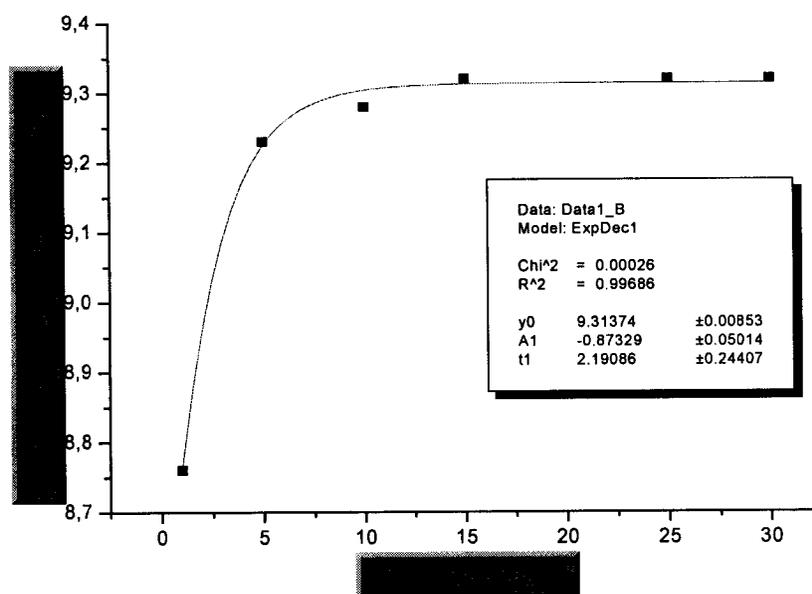


Figure 8: capacité d'adsorption en fonction du temps (T=40°C)

Pour la détermination des paramètres thermodynamiques ΔH (enthalpie), ΔS (entropie) et ΔG (l'énergie libre de Gibbs), [17], on étudie la variation de la capacité d'adsorption en

Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

fonction de la concentration initiale en BM aux températures (25, 30, 35 et 40°C). les résultats sont regroupés dans les tableaux (4, 9, 10 et 11).

- $T=25^{\circ}\text{C}$, $m=50\text{mg}$, $V=100\text{ml}$

Tableau 4 : variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration en BM ($T=25^{\circ}\text{C}$).

$C_i \cdot 10^{+6}$ (mol/l)	12	16	20	24	28	32
A	0.178	0.263	0.358	0.470	0.603	0.719
$C_r \cdot 10^{+6}$ (mol/l)	4.44	6.56	8.95	11.76	15.08	17.98
q (mg/g)	4.84	6.04	7.06	7.84	8.26	8.96
1/q (g/mg)	0.207	0.166	0.142	0.128	0.121	0.112
1/Cr (l/mol)	0.225	0.152	0.112	0.085	0.066	0.056

- $T=30^{\circ}\text{C}$

Tableau 9 : variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration en BM ($T=30^{\circ}\text{C}$).

$C_i \cdot 10^{+6}$ (mol/l)	12	16	20	24	28	32
A	0.161	0.242	0.338	0.453	0.582	0.697
$C_r \cdot 10^{+6}$ (mol/l)	4.03	6.05	8.45	11.33	14.55	17.43
q (mg/g)	5.10	6.37	7.39	8.11	8.61	9.32
1/q (g/mg)	0.196	0.157	0.153	0.123	0.116	0.107
1/Cr (l/mol)	0.248	0.165	0.118	0.088	0.069	0.057

- T=35°C

Tableau 10 : variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration en BM (T=35°C).

Ci*10⁺⁶ (mol/l)	12	16	20	24	28	32
A	0.139	0.219	0.317	0.420	0.559	0.673
Cr*10⁺⁶ (mol/l)	3.45	5.48	7.93	10.50	13.98	16.83
q (mg/g)	5.47	6.73	7.72	8.64	8.97	9.71
1/q (g/mg)	0.183	0.149	0.130	0.116	0.111	0.103
1/Cr (l/mol)	0.290	0.182	0.126	0.095	0.072	0.059

- T=40°C

Tableau 11 : variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration en BM (T=40°C).

Ci*10⁺⁶ (mol/l)	12	16	20	24	28	32
A	0.116	0.198	0.291	0.391	0.537	0.650
Cr*10⁺⁶ (mol/l)	2.90	4.95	7.28	9.78	13.43	16.25
q (mg/g)	5.82	7.07	8.14	9.10	9.32	10.08
1/q (g/mg)	0.172	0.141	0.123	0.110	0.107	0.099
1/Cr (l/mol)	0.345	0.202	0.137	0.102	0.074	0.062

Le traitement des formes linéarisés de l'équation de Langmuir $1/q = f(1/Cr)$, donne les capacités ultimes d'adsorption et les constantes d'adsorption pour chaque température. (voir les **Figure 5,6,7 et 8**)

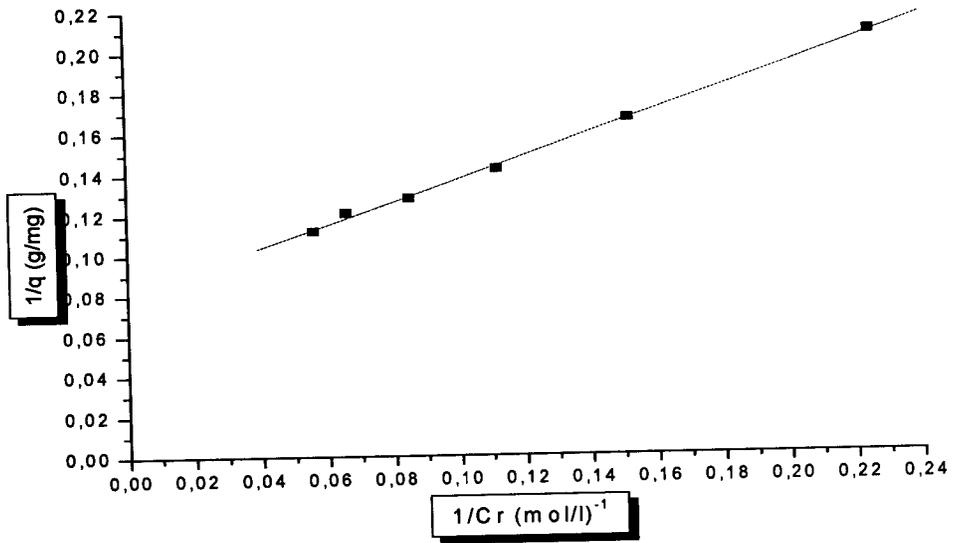


Figure 5: variation de $1/q$ en fonction de $1/C_r$ à $T=25^\circ\text{C}$

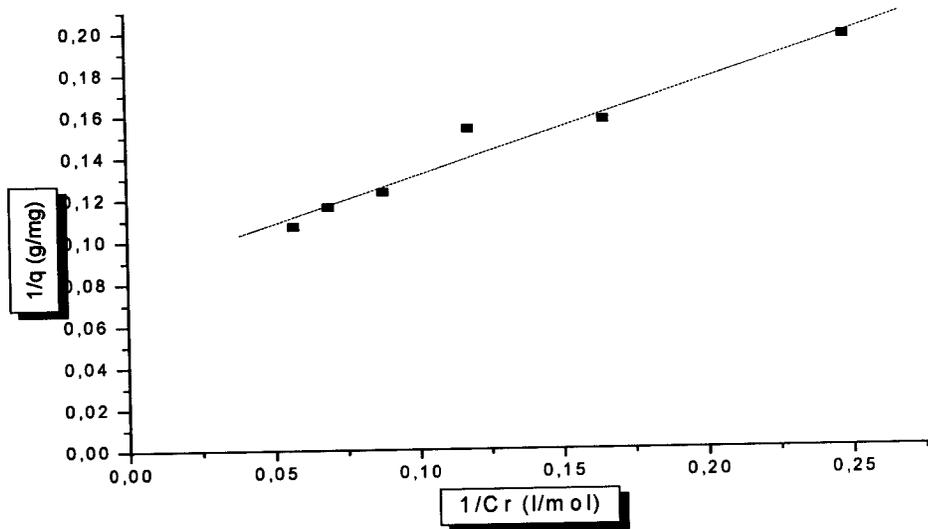


Figure 6 : variation de $1/q$ en fonction de $1/C_r$ à $T=30^\circ\text{C}$

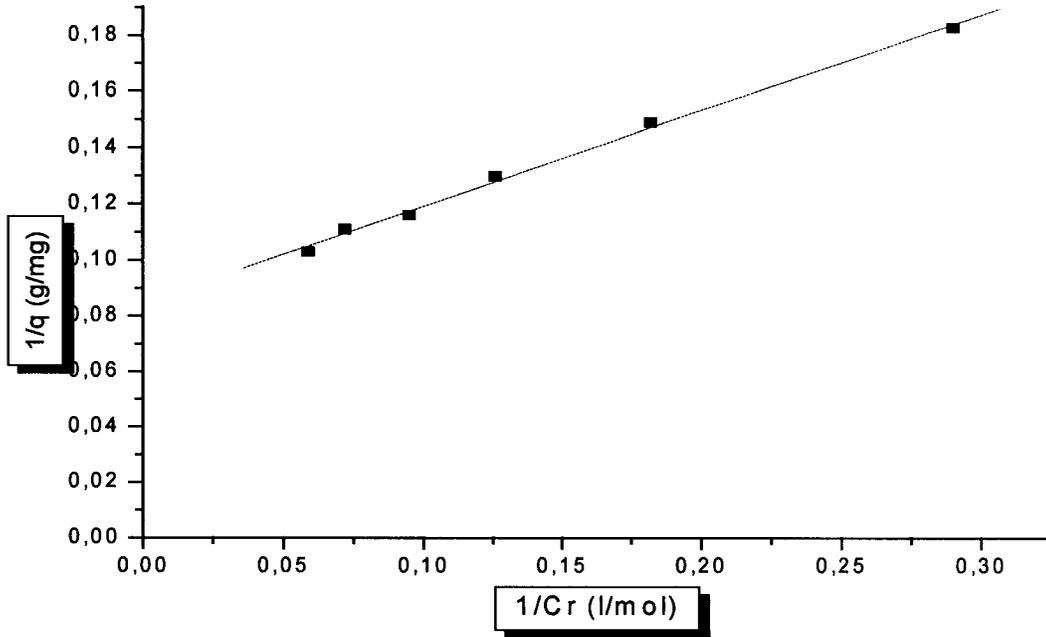


Figure 7: variation de $1/q$ en fonction de $1/C_r$ à $T=35^{\circ}\text{C}$

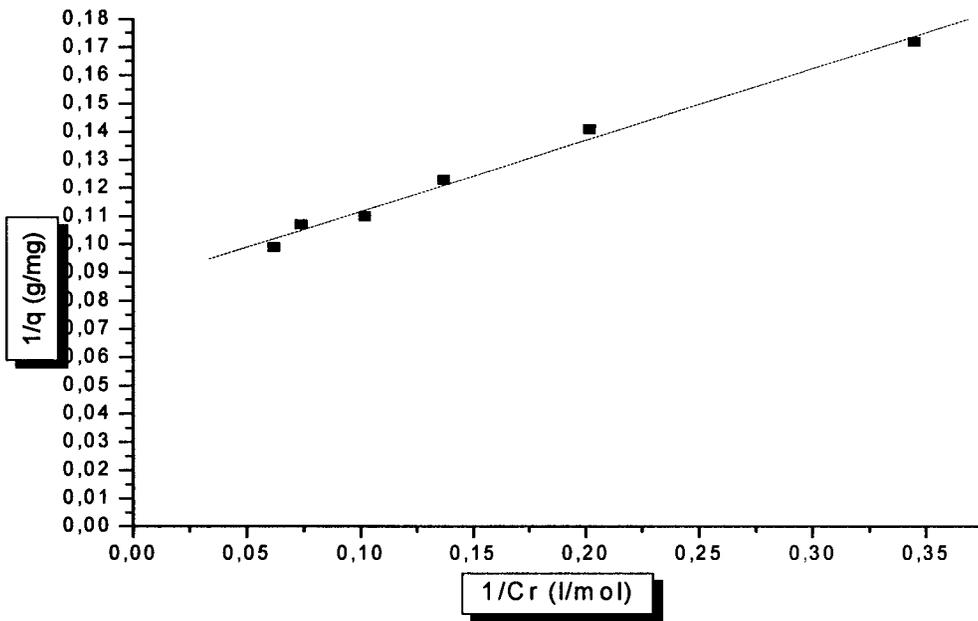


Figure 8: variation de $1/q$ en fonction de $1/C_r$ à $T=40^{\circ}\text{C}$

Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les résultats des q_{\max} et K sont regroupés dans le tableau 12.

Tableau 12: les valeurs de q_{\max} et K à différentes températures.

T (°C)	K (l/mol)*10 ⁻⁵	q _{max}	R ²
25	1.56	11.59	0.997
30	1.90	11.64	0.996
35	2.48	11.77	0.992
40	3.22	12.24	0.997

Pour le calcul des paramètres thermodynamiques on utilise l'équation de **Van't Hoff** :

$$\frac{d \ln(K)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (7)$$

dont l'intégration donne : $-\ln(K) = \left(\frac{\Delta H}{R}\right) \times \left(\frac{1}{T}\right) + C$ ou $C = \frac{\Delta S}{R}$, on obtient donc :

$$\ln(K) = \left(\frac{\Delta S}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H}{R}\right) \times \left(\frac{1}{T}\right) \quad (R=1.98 \text{ cal K}^{-1}\text{mol}^{-1})$$

La courbe $\ln(K)=f(1/T)$ tableau 13 et Figure 9

Tableau 13 : $\ln(K)$ en fonction de $1/T$.

lnK	11.96	12.15	12.42	12.68
1/T(K⁻¹)	0.0034	0.00325	0.0032	0.0033

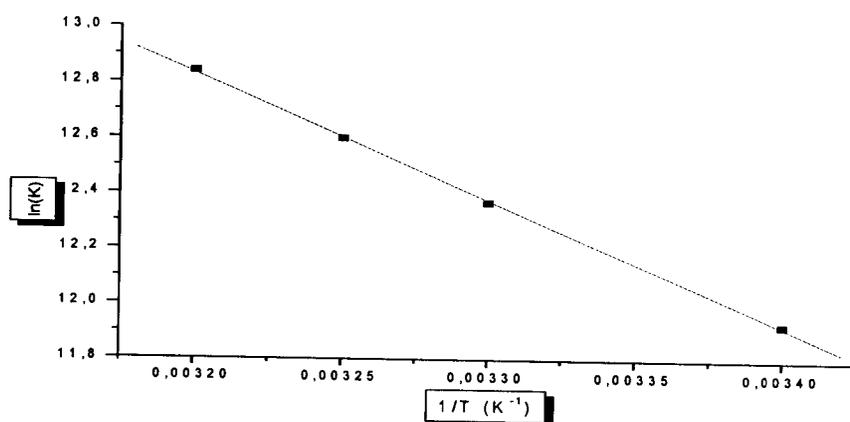


Figure 9: la courbe $\ln(K)$ en fonction de $1/T$.

Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

De cette courbe on déduit :

$$\Delta S = 198.92 \text{ Jk}^{-1}\text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta H = 29.50 \text{ KJ mol}^{-1}$$

l'énergie libre de Gibbs G est calculée par la relation :

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

les valeurs de cette énergie sont regroupées dans le tableau 14 .

Tableau 14 : L'énergie libre de Gibbs à différentes températures.

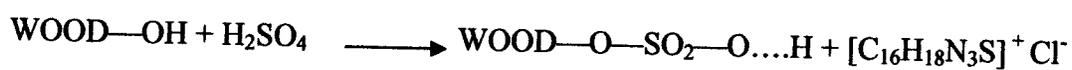
T (°C)	25	30	35	40
$\Delta G(\text{Kj/mol})$	-29.78	-30.77	-31.77	-32.76

Discussion :

Le bois est riche en protéines, carbohydrates, des minéraux et des graisses [10],[18] et [19]. Le bleu de méthylène est une teinture cationique; on peut expliquer ses mécanismes d'adsorption par FB20 sur la base des groupes anioniques formés pendant la déshydratation du bois par l'acide sulfurique [12] et [21].

La présence de groupes fonctionnels dépend de la procédure de traitement de l'échantillon. Les spectres IR de matière première et de l'échantillon traité avec l'acide sulfurique (20%) ont été obtenus et montré dans les spectres (figures 12 et 13). Il peut être déduit que la large bande d'adsorption de vibration des hydroxyles à 3400 cm^{-1} , a été réduite considérablement avec le traitement acide, ces spectres montrent aussi que l'estérification a apporté la réduction de la bande l'adsorption des groupes carboxyles à 1700 cm^{-1} .

Il est probable que l'acide sulfurique réagit avec des groupes hydroxyles dans les carbohydrates pour former des esters sulfuriques ayant un cation-échangeur comme cité ci-dessous.



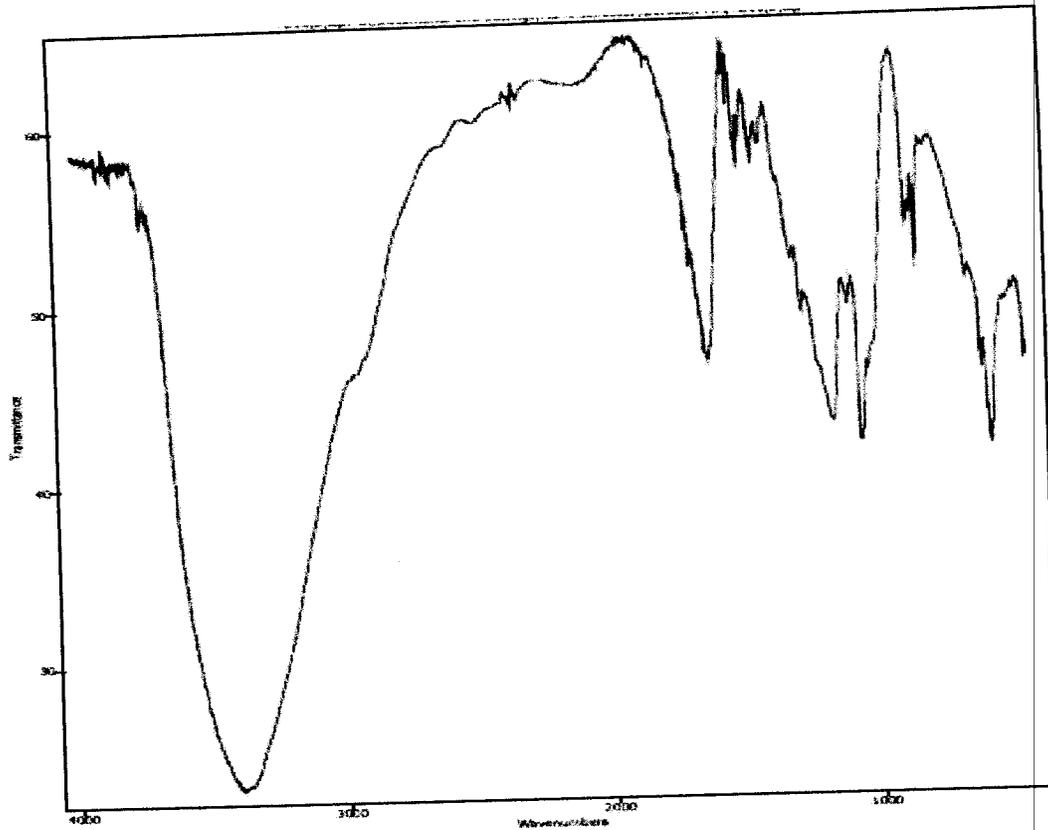


Figure 12 : Spectre de l'échantillon brut (farine de bois).

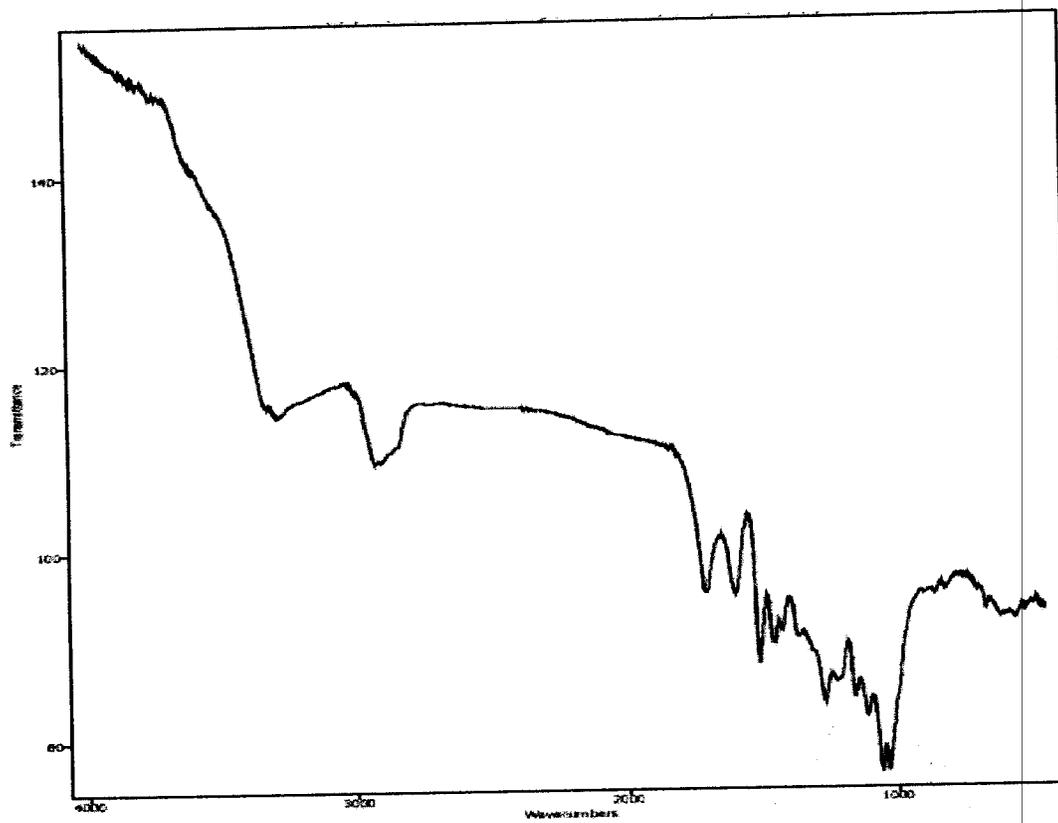


Figure 13 : Spectre de l'échantillon modifié FB20.

I/ ETUDE POTENTIOMETRIQUE :

Afin de déterminer le nombre de mole des ions H^+ libres dans les solutions des supports **FB5**, **FB20** et **FB72**, nous les avons dosé de la façon suivante :

- 1- Introduire 60mg du support **FB5** dans 15ml d'eau distillée. Laisser la solution sous agitation à la température ambiante, pendant 12h. Doser la solution de **FB5** (le surnageant) avec une solution de soude de concentration $C=10^{-4}M$. Les résultats sont regroupés dans le tableau (1-a).

Le point d'équivalence est calculé à partir de la courbe de dosage représentée sur la figure 1-a. Ceci permet de calculer le nombre de moles de protons H^+ libres dans la solution. Au point d'équivalence, le nombre de mole de $NaOH$ (N_1) est $N_1=0.05532 \times 10^{-3}$ mole, correspondant à 60mg de **FB5**. Pour 1g de support, on aura un nombre de mole de soude $N'_1=9.22 \times 10^{-4}$ mole.

La courbe de la figure 1-a correspond au cas d'un dosage d'un mono-acide faible par une base forte [29]. La détermination graphique du point d'équivalence indique un $pH=8.43$, correspondant à des entités majoritaires basiques faibles qui ne peuvent être que les bases conjuguées du mono-acide faible.

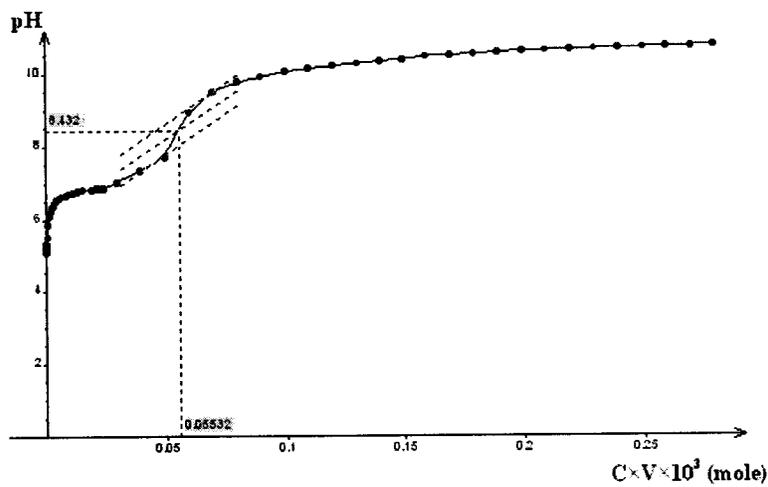


Figure 1-a : courbe de dosage de **FB5** par la soude à 25°C



Tableau 1-a : variation du pH du support FB5 en fonction du nombre de moles de NaOH.

pH	V (ml)	C×V×10 ³ (mole)
5.06	0	0
5.11	0.5	5E-5
5.17	1	1E-4
5.27	2	2E-4
5.37	3	3E-4
5.53	5	5E-4
5.88	10	1E-3
6.09	15	0,0015
6.22	20	0,002
6.34	25	0,0025
6.39	30	0,003
6.45	35	0,0035
6.54	45	0,0045
6.60	55	0,0055
6.62	65	0,0065
6.66	85	0,0085
6.70	95	0,0095
6.76	115	0,0115
6.80	135	0,0135
6.82	155	0,0155
6.84	195	0,0195
6.85	215	0,0215
6.86	225	0,0225
6.87	245	0,0245
7.04	295	0,0295
7.35	395	0,0395
7.72	495	0,0495
8.95	595	0,0595
9.51	695	0,0695
9.77	795	0,0795
9.92	895	0,0895
10.05	995	0,0995
10.14	1095	0,1095
10.22	1195	0,1195
10.28	1295	0,1295
10.34	1395	0,1395
10.39	1495	0,1495
10.48	1595	0,1595
10.51	1695	0,1695
10.54	1795	0,1795
10.58	1895	0,1895
10.62	1995	0,1995
10.64	2095	0,2095
10.66	2195	0,2195
10.68	2295	0,2295
10.70	2395	0,2395
10.72	2495	0,2495
10.74	2595	0,2595
10.75	2695	0,2695
10.79	2795	0,2795

Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

2- De la même façon, introduire 60mg du support **FB20** dans 15ml d'eau distillée. Laisser la solution sous agitation à la température ambiante, pendant 12h. Doser la solution de **FB20** (le surnageant) avec une solution de soude de concentration $C=10^{-3}M$. Les résultats sont regroupés dans le tableau (1-b).

Le point d'équivalence est calculé à partir de la courbe de dosage représentée sur la figure 1-b. Ceci permet de calculer le nombre de moles de protons H^+ libres dans la solution.

Au point d'équivalence, le nombre de mole de $NaOH$ (N_2) est $N_2=0.0348 \times 10^{-2}$ mole, correspondant à 60mg de **FB20**. Pour 1g de support, on aura un nombre de mole de soude $N'_2=5.80 \times 10^{-3}$ mole.

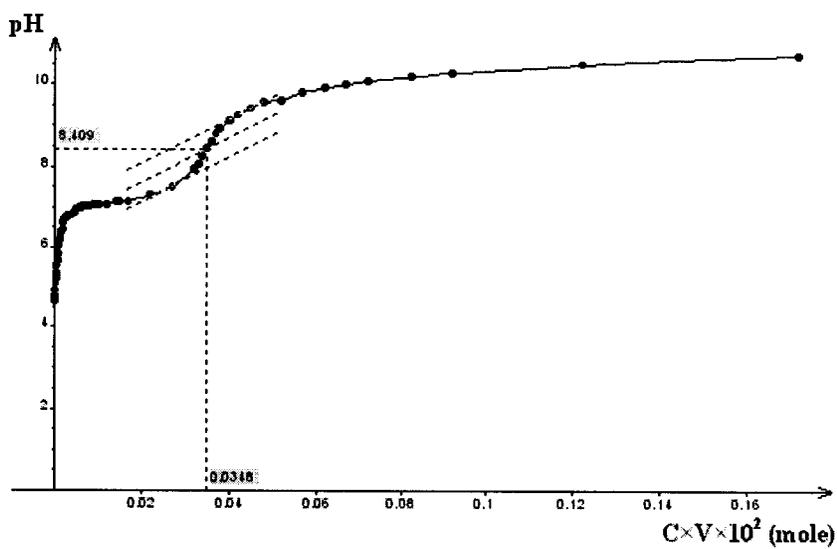


Figure 1-b : courbe de dosage de **FB20** par la soude à 25°C

La courbe de la figure 1-b correspond au cas d'un dosage d'un mono-acide faible par une base forte [29]. La détermination graphique du point d'équivalence indique un $pH=8.41$, correspondant à des entités majoritaires basiques faibles qui ne peuvent être que les bases conjuguées du mono-acide faible. Dans ce cas, la quantité de soude versée montre une proportionnalité manifestée par l'augmentation du nombre de mole de $NaOH$ au point d'équivalence pour le support **FB20** qui est plus importante que celle du **FB5** respectivement à la concentration d'acide sulfurique utilisé.

Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau 1-b : variation du pH du support **FB20** en fonction du nombre de moles de NaOH.

pH	V (ml)	C×V ×10 ² (mole)
4.66	0	0
4.68	0.1	1E-5
4.73	0.6	6E-5
4.78	1.0	1E-4
4.92	2.0	2E-4
5.11	3.0	3E-4
5.25	4.0	4E-4
5.37	5.0	5E-4
5.56	6.0	6E-4
5.67	7.0	7E-4
5.82	8.0	8E-4
6.05	10	1E-3
6.19	12	0,0012
6.32	14	0,0014
6.38	16	0,0016
6.45	18	0,0018
6.64	21	0,0021
6.70	24	0,0024
6.73	27	0,0027
6.78	32	0,0032
6.81	37	0,0037
6.84	40	0,004
6.88	45	0,0045
6.95	50	0,005
6.97	55	0,0055
7.00	60	0,006
7.01	65	0,0065
7.02	70	0,007
7.04	80	0,008
7.06	90	0,009
7.07	100	0,01
7.08	120	0,012
7.13	140	0,014
7.14	150	0,015
7.15	170	0,017
7.29	220	0,022
7.49	270	0,027
7.93	320	0,032
8.07	330	0,033
8.25	340	0,034
8.45	350	0,035
8.62	360	0,036
8.80	370	0,037
8.92	380	0,038
9.13	400	0,04
9.27	420	0,042
9.43	450	0,045
9.57	480	0,048
9.62	520	0,052
9.82	570	0,057
9.92	620	0,062
10.00	670	0,067
10.08	720	0,072
10.19	820	0,082
10.28	920	0,092
10.50	1220	0,122
10.73	1720	0,172

3- De la même façon, introduire 60mg du support **FB72** dans 15ml d'eau distillée. Laisser la solution sous agitation à la température ambiante, pendant 12h. Doser la solution de **FB72** (le surnageant) avec une solution de soude de concentration $C=10^{-2}M$. Les résultats sont regroupés dans le tableau (1-c).

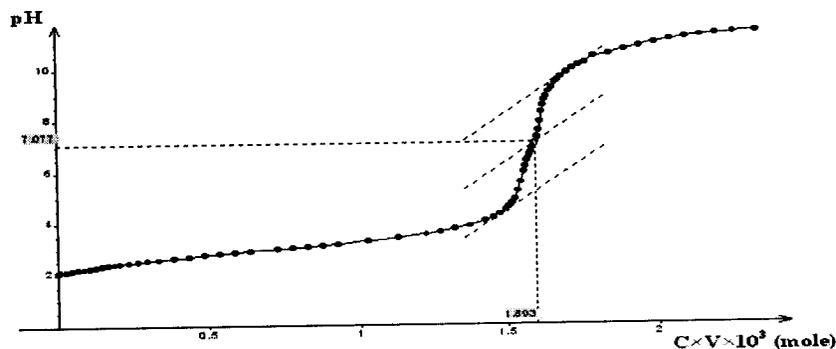


Figure 1-c : courbe de dosage de **FB72** par la soude à 25°C

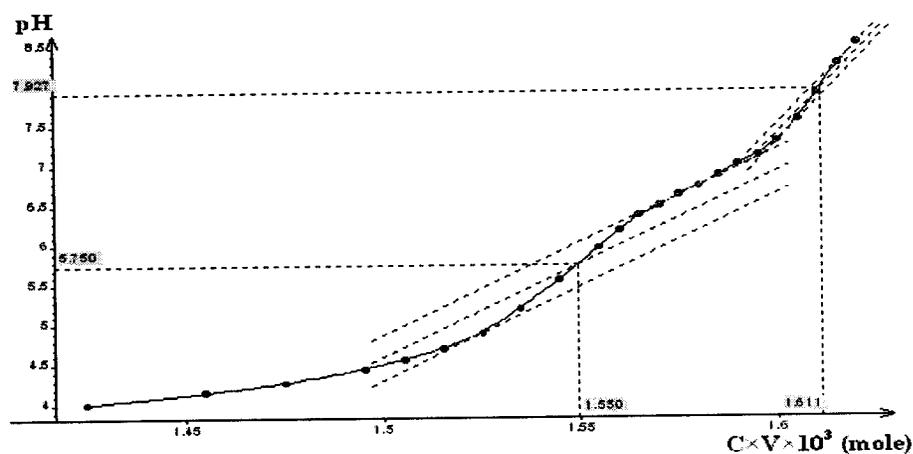


Figure 1-d : courbe fig1-c au point de changement de pente

Le point d'équivalence est calculé à partir de la courbe de dosage représentée sur la figure 1-c. Ceci permet de calculer le nombre de moles de protons H^+ libres dans la solution.

Au point d'équivalence, le nombre de mole de $NaOH$ (N_3) est $N_3=1.593 \times 10^{-3}$ mole, correspondant à 60mg de **FB72**. Pour 1g de support, on aura un nombre de mole de soude $N'_3=2.66 \times 10^{-2}$ mole.

La courbe de la figure 1-c (**FB72**) est différente de celles du **FB5** et du **FB20**. cette différence est peut être due à la dégradation de la cellulose par l'acide sulfurique 72%.

Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau 1-c : variation du pH du support FB72 en fonction du nombre de moles de NaOH.

pH	V(ml)	$C \times V \times 10^3$ (mole)
2.11	0	0
2.13	0.5	0,005
2.14	2.5	0,025
2.17	4.5	0,045
2.21	6.5	0,065
2.24	8.5	0,085
2.28	10.5	0,105
2.32	12.5	0,125
2.36	14.5	0,145
2.38	16.5	0,165
2.41	18.5	0,185
2.44	20.5	0,205
2.47	23.5	0,235
2.50	26.5	0,265
2.54	29.5	0,295
2.58	33.5	0,335
2.63	38.5	0,385
2.69	43.5	0,435
2.76	48.5	0,485
2.81	53.5	0,535
2.85	58.5	0,585
2.91	63.5	0,635
2.96	72.5	0,725
3.01	77.5	0,775
3.06	82.5	0,825
3.10	87.5	0,875
3.16	92.5	0,925
3.26	102.5	1,025
3.38	112.5	1,125
3.52	122.5	1,225
3.61	127.5	1,275
3.72	132.5	1,325
3.84	137.5	1,375
4.01	142.5	1,425
4.15	145.5	1,455
4.27	147.5	1,475
4.44	149.5	1,495
4.56	150.5	1,505
4.69	151.5	1,515
4.88	152.5	1,525
5.20	153.5	1,535
5.56	154.5	1,545
5.96	155.5	1,555
6.18	156	1,56
6.36	156.5	1,565
6.48	157	1,57
6.62	157.5	1,575
6.73	158	1,58
6.86	158.5	1,585
7.01	159	1,59

Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

7.11	159.5	1,595
7.29	160	1,6
7.55	160.5	1,605
7.88	161	1,61
8.25	161.5	1,615
8.50	162	1,62
8.71	162.5	1,625
8.84	163	1,63
9.04	164	1,64
9.20	165	1,65
9.39	166	1,66
9.50	167	1,67
9.61	168	1,68
9.79	170	1,7
9.94	172	1,72
10.06	174	1,74
10.16	176	1,76
10.39	179	1,79
10.50	184	1,84
10.66	189	1,89
10.80	194	1,94
10.92	199	1,99
11.03	204	2,04
11.11	209	2,09
11.18	214	2,14
11.23	219	2,19
11.29	225	2,25
11.34	233	2,33

D'après la littérature [30], l'acide sulfurique à des concentrations supérieures ou égale à 65%, est un solvant de la cellulose.

support	FB5	FB20	FB72
N : nombre de mole de H ⁺ libre dans 1g de support	9.22×10^{-4} mole	5.80×10^{-3} mole	2.66×10^{-2} mole

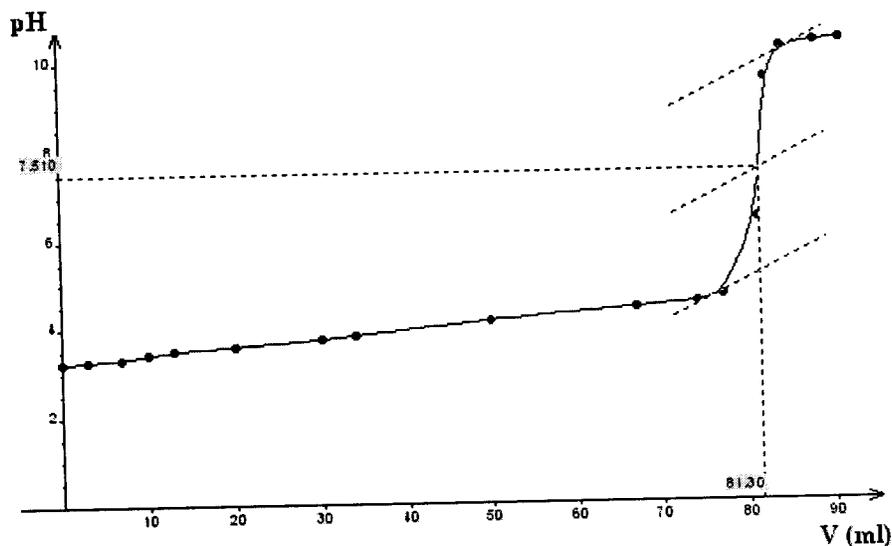


Figure 1-e : pH équivalent du dosage de l'acide sulfurique par l'hydroxide de sodium.

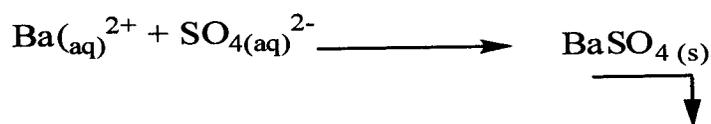
En comparant l'allure de la courbe Fig.1-e, aux celles des courbes (Fig.1-a et Fig.1-b), on déduit clairement que les acides dosés sont différents. D'autre part, il apparaît que les acides des Fig.1-a et Fig.1-b sont des mono-acides faibles.

II/ ETUDE CONDUCTIMETRIQUE :

Pour déterminer le nombre de mole des sulfates SO_4^{2-} , dans les solutions des supports **FB5**, **FB20** et **FB72**, nous effectuons un dosage en présence de chlorure de barium.

1- Introduire 40mg du support **FB5** dans 10ml d'eau distillée. Laisser la solution sous agitation à la température ambiante, pendant 12h. Doser la solution de **FB5** (le surnageant) avec une solution de chlorure de barium de concentration $C=10^{-6}M$. Les résultats sont regroupés dans le tableau (2-a).

L'obtention d'un précipité blanc indiquant la présence des sulfates dans le support **FB5** qui ont été précipités sous forme de sulfates de barium suivant l'équation :



Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau 2-a : Résultats du dosage des sulfates du support **FB5** (m=40 mg) par le chlorure de barium $C=10^{-6}M$.

P (k Ω .cm)	1/ ρ (mS.cm ⁻¹)	V (ml)	C×V×10 ⁵ (mole)
49.7	0,02012	0	0
50.1	0,01996	0.1	1E-5
50.5	0,0198	0.2	2E-5
51.1	0,01957	0.3	3E-5
51.5	0,01942	0.4	4E-5
53.4	0,01873	0.7	7E-5
54.2	0,01845	0.9	9E-5
55.1	0,01815	1.1	1,1E-4
55.7	0,01795	1.3	1,3E-4
56.7	0,01764	1.55	1,55E-4
57.5	0,01739	1.75	1,75E-4
59.4	0,01684	2.25	2,25E-4
61.3	0,01631	2.75	2,75E-4
64.9	0,01541	3.25	3,25E-4
66.4	0,01506	3.75	3,75E-4
70.0	0,01429	4.25	4,25E-4
73.5	0,01361	5.25	5,25E-4
76.8	0,01302	6.25	6,25E-4
80.1	0,01248	7.25	7,25E-4
83.4	0,01199	8.25	8,25E-4
86.7	0,01153	9.25	9,25E-4
89.9	0,01112	10.25	0,00103
93.3	0,01072	11.25	0,00113
96.1	0,01041	12.25	0,00123
99.0	0,0101	13.25	0,00133
104.7	0,00955	14.25	0,00143
108.6	0,00921	15.25	0,00153
106.3	0,00941	17.25	0,00173
105.3	0,0095	18.25	0,00183
103.8	0,00963	19.25	0,00193
102.7	0,00974	21.25	0,00213
100.4	0,00996	23.25	0,00233
98.6	0,01014	28.25	0,00283
95.9	0,01043	33.25	0,00333

Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

90.3	0,01107	38.25	0,00383
86.1	0,01161	43.25	0,00432
75.7	0,01321	48.25	0,00483
68.9	0,01451	58.25	0,00583
62.3	0,01605	68.25	0,00683
55.4	0,01805	78.25	0,00783
46.2	0,02165	98.25	0,00983

Le point d'équivalence est calculé à partir de la courbe de dosage représentée sur la figure 2-a. Ceci permet de calculer le nombre de moles des sulfates dans la solution.

Au point d'équivalence, le nombre de mole de sulfates (N_4) est $N_4=1.520 \times 10^{-5}$ mole, correspondant à 40mg de **FB5**. Pour 1g de support, on aura un nombre de mole de sulfates $N'_4=3.8 \times 10^{-4}$ mole.

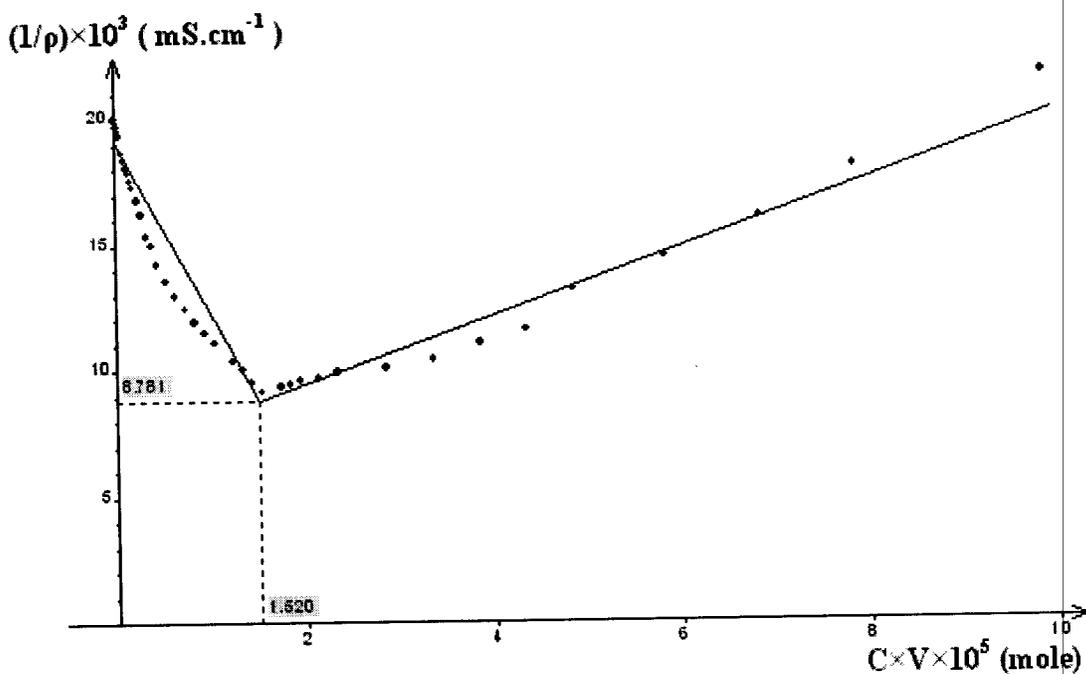


Figure 2-a : dosage des sulfates du support FB5 (m=40 mg) par le chlorure de barium

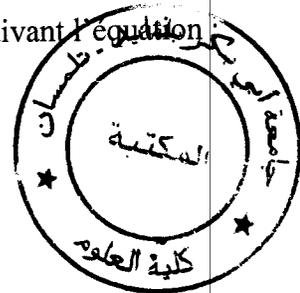
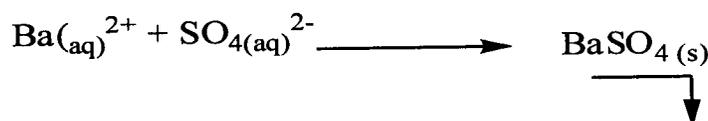
- 2- De la même manière, introduire 40mg du support **FB20** dans 10ml d'eau distillée. Laisser la solution sous agitation à la température ambiante, pendant 12h. Doser la solution de **FB20** (le surnageant) avec une solution de chlorure de barium de concentration $C=10^{-4}$ M. Les résultats sont regroupés dans le tableau (2-a).

Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau 2-b : Résultats du dosage des sulfates du support FB20 (m=40 mg) par le chlorure de barium C=10⁻⁴M.

ρ (k Ω .cm)	$1/\rho$ (mS \times cm ⁻¹)	V(ml)	C \times V \times 10 ⁵ (mole)
8.38	0,11933	0	0
8.40	0,11905	0.1	1E-3
8.53	0,11723	0.6	0,006
8.85	0,11299	1.6	0,016
8.88	0,11261	2.6	0,026
8.93	0,11198	3.6	0,036
9.03	0,11074	4.6	0,046
9.15	0,10929	5.6	0,056
10.21	0,09794	10.6	0,106
11.34	0,08818	15.6	0,156
11.68	0,08562	16.6	0,166
11.92	0,08389	17.6	0,176
12.11	0,08258	18.6	0,186
12.40	0,08065	19.6	0,196
12.79	0,07819	20.6	2,06
13.10	0,07634	21.6	2,16
13.38	0,07474	22.6	2,26
13.66	0,07321	23.6	2,36
14.21	0,07037	25.6	2,56
14.43	0,0693	26.6	2,66
14.75	0,0678	27.6	2,76
15.00	0,06667	28.6	2,86
15.21	0,06575	29.6	2,96
15.50	0,06452	30.6	3,06
16.37	0,06109	35.6	3,56
17.39	0,0575	40.6	4,06
18.34	0,05453	45.6	4,56
17.21	0,05811	55.6	5,56
16.14	0,06196	65.6	6,56
15.20	0,06579	75.6	7,56
14.36	0,06964	85.6	8,56
12.50	0,08	115.6	11,56
11.9	0,08403	145.6	14,56
9.30	0,10753	195.6	19,56
8.06	0,12407	245.6	24,56
6.41	0,15601	345.6	34,56
5.38	0,18587	445.6	44,56
4.67	0,21413	545.6	54,56

L'obtention d'un précipité blanc indiquant la présence des sulfates dans le support FB20 qui ont été précipités sous forme de sulfates de barium suivant l'équation



Le point d'équivalence est calculé à partir de la courbe de dosage représentée sur la figure 2-b. Ceci permet de calculer le nombre de moles des sulfates dans la solution.

Au point d'équivalence, le nombre de mole de sulfates (N_5) est $N_5=4.580 \times 10^{-5}$ mole, correspondant à 40mg de **FB20**. Pour 1g de support, on aura un nombre de mole de sulfates $N'_5=11.45 \times 10^{-4}$ mole.

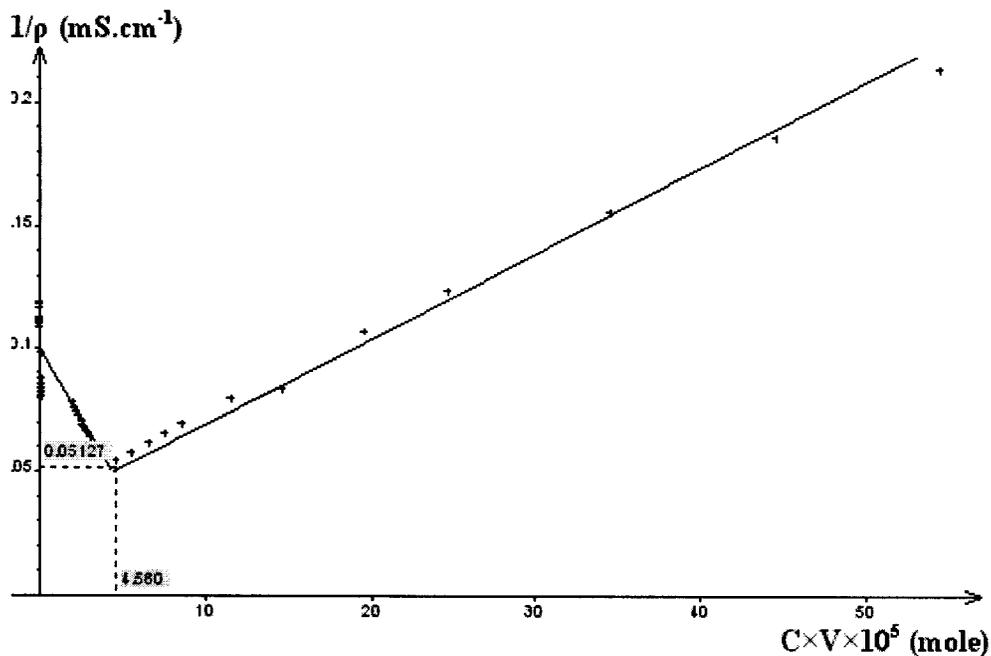


Figure 2-b : dosage des sulfates du support **FB20** ($m=40$ mg) par le chlorure de barium

- De la même manière, introduire 40mg du support **FB72** dans 10ml d'eau distillée. Laisser la solution sous agitation à la température ambiante, pendant 12h. Doser la solution de **FB72** (le surnageant) avec une solution de chlorure de barium de concentration $C=10^{-3}$ M. Les résultats sont regroupés dans le tableau (2-c).

L'obtention d'un précipité blanc indiquant la présence des sulfates dans le support **FB72** qui ont été précipités sous forme de sulfates de barium suivant l'équation :

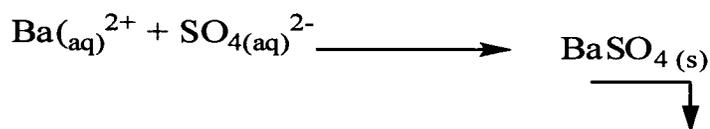


Tableau 2-c : résultats du dosage des sulfates du support FB72 (m=40 mg) par le chlorure de barium C=10⁻³M

$\rho(\Omega.cm)$	V(ml)	$\sigma=1/\rho(S.cm^{-1})$	$C \times V \times 10^4 (mole)$
229.3	0	0,00436	0
231.2	0.5	0,00433	0,005
231.8	2.5	0,00431	0,025
232.7	3.5	0,0043	0,035
234.2	6.5	0,00427	0,065
235.9	7.5	0,00424	0,075
244.8	25	0,00408	0,25
252.3	35	0,00396	0,35
256.8	40	0,00389	0,4
258.4	45	0,00387	0,45
259.9	50	0,00385	0,5
264.4	55	0,00378	0,55
267.4	60	0,00374	0,6
268.9	65	0,00372	0,65
271.9	70	0,00368	0,7
274.8	75	0,00364	0,75
278.1	80	0,0036	0,8
282.4	90	0,00354	0,9
290.0	100	0,00345	1
296.1	110	0,00338	1,1
302.1	120	0,00331	1,2
306.6	130	0,00326	1,3
314.2	140	0,00318	1,4
318.7	150	0,00314	1,5
321.7	155	0,00311	1,55
326.2	160	0,00307	1,6
330.7	170	0,00302	1,7
336.8	180	0,00297	1,8
344.3	190	0,0029	1,9
348.8	200	0,00287	2
354.9	210	0,00282	2,1
357.8	215	0,00279	2,15
359.4	217	0,00278	2,17
360.9	218	0,00277	2,18
362.4	219	0,00276	2,19
363.9	221	0,00275	2,21
365.4	222	0,00274	2,22
366.8	223	0,00273	2,23
368.4	225	0,00271	2,25
366.8	228	0,00273	2,28
348.8	238	0,00287	2,38
340.4	248	0,00294	2,48
333.1	258	0,003	2,58
324.3	268	0,00308	2,68
317.0	278	0,00315	2,78
303.8	288	0,00329	2,88
291.6	308	0,00343	3,08
280.5	328	0,00357	3,28
269.3	348	0,00371	3,48
250.4	368	0,00399	3,68

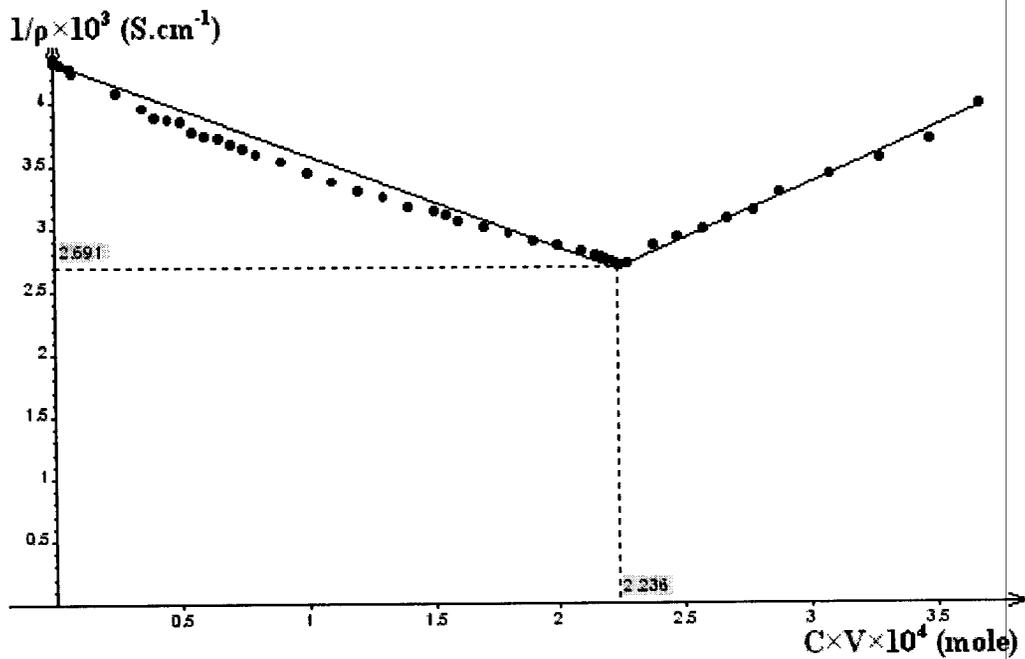
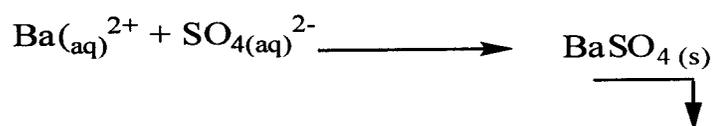


Figure 2-c : dosage des sulfates du support FB72 (m=40 mg) par le chlorure de barium

Le point d'équivalence est calculé à partir de la courbe de dosage représentée sur la figure 2-c. Ceci permet de calculer le nombre de moles des sulfates dans la solution.

Au point d'équivalence, le nombre de mole de sulfates (N_6) est $N_6 = 2.236 \times 10^{-4}$ mole, correspondant à 40mg de **FB20**. Pour 1g de support, on aura un nombre de mole de sulfates $N'_6 = 55.9 \times 10^{-4}$ mole.

Les courbes Fig.2-a, Fig.2-b et Fig.2-c, montrent une diminution de la conductivité indiquant la disparition d'une entité anionique majoritaire qui a été précipitée directement ou indirectement par les ions barium. Après le point d'équivalence, la conductivité augmente proportionnellement à la quantité du barium ajouté. L'équation de la réaction de dosage est :



Après le point d'équivalence l'augmentation de la conductivité est proportionnelle à l'augmentation des ions Ba^{2+} ajoutés.

support	FB5	FB20	FB72
N : nombre de mole de SO_4^{2-} libre dans 1g de support	3.8×10^{-4} mole	11.45×10^{-4} mole	55.9×10^{-4} mole

III/ ETUDE THERMIQUE :

L'étude du comportement thermique des supports **FB5**, **FB20** et **FB72** est suivi par la mesure de la perte de masse à une température constante dans une étuve et en fonction du temps. A l'aide d'une balance analytique de précision 0,1mg, on pèse la masse de chaque support à des intervalles de temps constants.

1- Variation de la masse à T=100°C :

Les résultats sont regroupés dans les tableaux : 1, 2, 3 et 4 :

A : % en masse restante de support

B : % de la perte en masse du support

Tableau 1 : variation de la masse de **FB5** en fonction du temps à T=100°C. Masse initiale $m_0=2g$.

t(h)	$m_t(g)$	$m=(m_0-m_t)(g)$	$A= [(m_0-m)/m_0]*100$	$B=[(m_0-m_t)/m_0]*100$
1	1.99	0.01	99,5	0,5
2	1.98	0.02	99	1
3	1.97	0.03	98,5	1,5
4	1.96	0.04	98	2
5	1.95	0.05	97,5	2,5
6	1.95	0.05	97,5	2,5

Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau 2 : variation de la masse de **FB20** en fonction du temps à T=100°C. Masse initiale $m_0=4g$.

t(h)	$m_t(g)$	$m=(m_0-m_t)(g)$	$A=[(m_0-m)/m_0]*100$	$B=[(m_0-m_t)/m_0]*100$
1	3.88	0.12	97	3
2	3.85	0.15	96.25	3,75
3	3.84	0.16	96	4
4	3.82	0.18	95.5	4,5
5	3.78	0.22	94.5	5,5
6	3.77	0.23	94.25	5,75

Tableau 3 : variation de la masse de **FB72** en fonction du temps à T=100°C. Masse initiale $m_0=4g$.

t(h)	$m_t(g)$	$m=(m_0-m_t)(g)$	$A=[(m_0-m)/m_0]*100$	$B=[(m_0-m_t)/m_0]*100$
1	3.28	0.72	82	18
2	3.19	0.81	79.75	20,25
3	3.16	0.84	79	21
4	3.05	0.95	76.25	23,75
5	3.04	0.96	76	24
6	3.04	0.96	76	24

Tableau 4 : variation de la masse de **FB95** en fonction du temps à T=100°C. Masse initiale $m_0=6g$.

t(h)	$m_t(g)$	$m=(m_0-m_t)(g)$	$A=[(m_0-m)/m_0]*100$	$B=[(m_0-m_t)/m_0]*100$
1	5.25	0,75	87.5	12,5
2	5	1	83.33	16,66
3	4.86	1,14	81	17
4	4.83	1,17	80.5	19,5
5	4.77	1,23	79.5	20,5
6	4.73	1,27	78.83	21,17

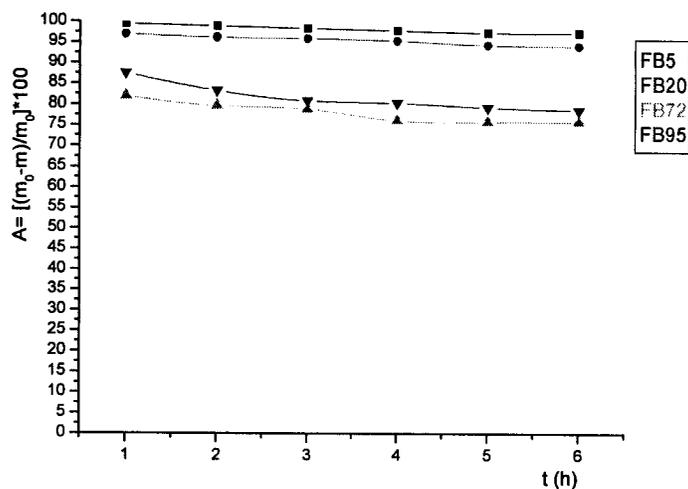


Figure 1 : Evolution de la masse en fonction du temps à T=100°C

La courbe de la figure 1 montrent qu'au bout de trois heures, les taux d'humidités sont de l'ordre de 1.5% pour le support FB5 et 4% pour le FB20, alors que les supports FB72 et FB95 montrent des taux d'humidités de 26% et de 23%, respectivement .

Le taux d'humidité (**H**) d'un échantillon de bois s'exprime en pourcentage. Il est égal à la masse d'eau contenue dans l'échantillon (M_o) par rapport à la masse anhydre (M).

$$H \% = \frac{M_o - M}{M} \times 100$$

M_o : masse de l'échantillon à l'air ambiant

M : masse de l'échantillon anhydre à T=100°C.

	t(h)	FB5	FB20	FB72	FB95
H %	1	0.5	3.09	21.95	14.28
	2	1	3.9	25.39	20
	3	1.5	4.17	26.58	23.46

2- Evolution de la masse à T=150°C :

Les résultats sont regroupés dans les tableaux : 5,6,7 et 8:

A : % en masse restante de support

B : % de la perte en masse du support

Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau 5 : variation de la masse de FB5 en fonction du temps à T=150°C

FB5 $m_0=2g$ (masse initiale) A : % en masse restant

t(h)	$m_t(g)$	$m=(m_0-m_t)$ (g)	$A= [(m_0-m)/m_0]*100$	$B=[(m_0-m_t)/m_0]*100$
1	1.87	0.13	93.5	6,5
2	1.84	0.16	92	8
3	1.82	0.18	91	9
4	1.8	0.2	90	10
5	1.8	0.2	90	10
6	1.8	0.2	90	10

Tableau 6 : variation de la masse de FB20 en fonction du temps à T=150°C

FB20 $m_0=4g$ (masse initiale)

t(h)	$m_t(g)$	$m=(m_0-m_t)$ (g)	$A= [(m_0-m)/m_0]*100$	$B=[(m_0-m_t)/m_0]*100$
1	3.37	0.63	84.25	15,75
2	3.2	0.8	80	20
3	3.16	0.84	79	21
4	3.12	0.88	78	22
5	3.12	0.88	78	22
6	3.12	0.88	78	22

Tableau 7 : variation de la masse de FB72 en fonction du temps à T=150°C

FB72 $m_0=4g$ (masse initiale)

t(h)	$m_t(g)$	$m=(m_0-m_t)$ (g)	$A= [(m_0-m)/m_0]*100$	$B=[(m_0-m_t)/m_0]*100$
1	3.22	0,78	80.5	19,5
2	2.86	1,14	71.5	28,5
3	2.67	1,33	66.75	33,25
4	2.66	1,34	66.5	33,5
5	2.65	1,35	66.25	33,75
6	2.65	1,35	66.25	33,75

Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau 8 : variation de la masse de FB95 en fonction du temps à T=150°C

FB95 $m_0=6g$ (masse initiale)

t(h)	$m_t(g)$	$m=(m_0-m_t)$ (g)	$A= [(m_0-m)/m_0]*100$	$B=[(m_0-m_t)/m_0]*100$
1	5.13	0,87	85.5	14,5
2	5.01	0,99	83.5	16,5
3	4.98	1,02	83	17
4	4.96	1,04	82.67	17,33
5	4.95	1,05	82.5	17,5
6	4.95	1,05	82.5	17,5

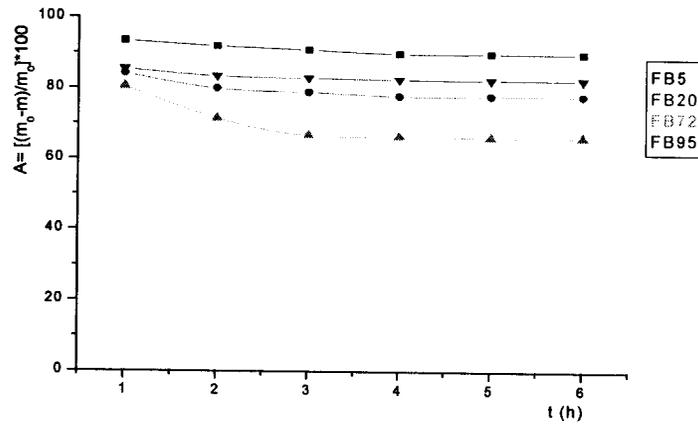


figure 2 : évolution de la masse en fonction du temps à T=150°C

3/ évolution de la masse à T=200°C :

les résultats sont regroupés dans les tableaux (9,10,11 et 12) :

A : % en masse restante de support

B : % de la perte en masse du support

Tableau 9 : variation de la masse de FB5 en fonction du temps à T=200°C

FB5 $m_0=2g$ (masse initiale)

t(h)	$m_t(g)$	$m=(m_0-m_t)$ (g)	$A= [(m_0-m)/m_0]*100$	$B=[(m_0-m_t)/m_0]*100$
1	1.64	0,36	82	18
2	1.62	0,38	81	19
3	1.57	0,43	78.5	21,5
4	1.53	0,47	76.5	23,5
5	1.53	0,47	76.5	23,5
6	1.53	0,47	76.5	23,5

Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau 10 : variation de la masse de FB20 en fonction du temps à T=200°C

FB20 $m_0=4g$ (masse initiale)

t(h)	$m_t(g)$	$m=(m_0-m_t)$ (g)	$A=[(m_0-m)/m_0]*100$	$B=[(m_0-m_t)/m_0]*100$
1	3.3	0,7	82.25	17,75
2	2.94	1.06	73.5	26,5
3	2.89	1.11	72.25	27,75
4	2.89	1.11	72.25	27,75
5	2.89	1.11	72.25	27,75
6	2.89	1.11	72.25	27,75

Tableau 11 : variation de la masse de FB72 en fonction du temps à T=200°C

FB72 $m_0=5.5g$ (masse initiale)

t(h)	$m_t(g)$	$m=(m_0-m_t)$ (g)	$A=[(m_0-m)/m_0]*100$	$B=[(m_0-m_t)/m_0]*100$
1	4.3	1,2	78.18	21,82
2	3.08	2,42	56	44
3	2.93	2,57	53.27	46,73
4	2.64	2,86	48	52
5	2.64	2,86	48	52
6	2.64	2,86	48	52

Tableau 12 : variation de la masse de FB95 en fonction du temps à T=200°C

FB95 $m_0=6g$ (masse initiale)

t(h)	$m_t(g)$	$m=(m_0-m_t)$ (g)	$A=[(m_0-m)/m_0]*100$	$B=[(m_0-m_t)/m_0]*100$
1	2.05	3,95	34.17	65,83
2	1.43	4,57	23.83	76,17
3	1.41	4,59	23.5	76,5
4	1.39	4,61	23.17	76,83
5	1.39	4,61	23.17	76,83
6	1.39	4,61	23.17	76,83

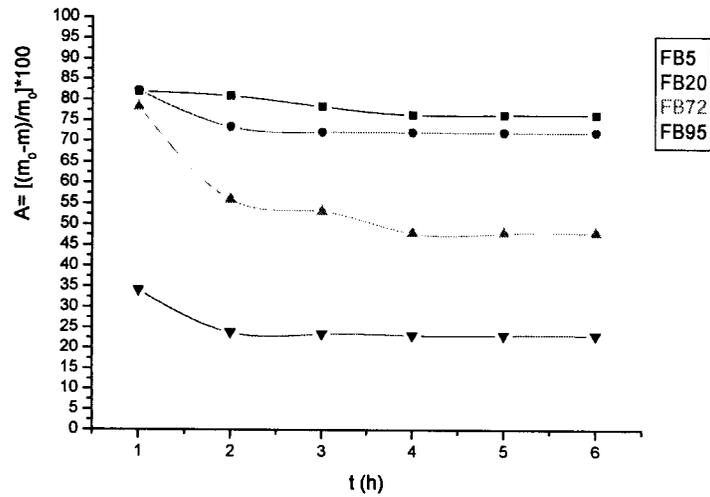


figure 3 : évolution de la masse en fonction du temps à T=200°C

4/ évolution de la masse à T=250°C :

les résultats sont regroupés dans les tableaux (13,14,15 et 16) :

A : % en masse restante de support

B : % de la perte en masse du support

Tableau 13 : variation de la masse de FB5 en fonction du temps à T=250°C

FB5 $m_0=2g$ (masse initiale)

t(h)	$m_f(g)$	$m=(m_0-m_f)$ (g)	$A= [(m_0-m)/m_0]*100$	$B=[(m_0-m_f)/m_0]*100$
1	1.52	0,48	70	30
2	1.41	0,59	57.5	42,5
3	1.36	0,64	50	50
4	1.28	0,72	45	55
5	1.28	0,72	45	55
6	1.28	0,72	45	55

tableau 14 : variation de la masse de FB20 en fonction du temps à T=250°C

FB20 $m_0=4g$ (masse initiale)

t(h)	$m_f(g)$	$m=(m_0-m_f)$ (g)	$A= [(m_0-m)/m_0]*100$	$B=[(m_0-m_f)/m_0]*100$
1	2.78	1.22	69.5	30,5
2	2.29	1.71	57.25	42,75
3	2.01	1.99	50.25	49,75
4	1.79	2.21	44.75	65,25

Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

5	1.79	2.21	44.75	65,25
6	1.79	2.21	44.75	65,25

tableau 15 : variation de la masse de F72 en fonction du temps à T=250°C

FB72 $m_0=5.5g$ (masse initiale)

t(h)	$m_t(g)$	$m=(m_0-m_t)$ (g)	$A= [(m_0-m)/m_0]*100$	$B=[(m_0-m_t)/m_0]*100$
1	2.86	2.64	52.08	47,92
2	2.7	2.8	49.18	50,82
3	2.38	3.12	43.25	56,75
4	2.31	3.19	42	58
5	2.31	3.19	42	58
6	2.31	3.19	42	58

tableau 16 : variation de la masse de FB95 en fonction du temps à T=250°C

FB95 $m_0=6g$ (masse initiale)

t(h)	$m_t(g)$	$m=(m_0-m_t)$ (g)	$A= [(m_0-m)/m_0]*100$	$B=[(m_0-m_t)/m_0]*100$
1	1.78	4.22	29.67	70,33
2	1.65	4.35	27.5	72,5
3	1.38	4.62	23	77
4	1.32	4.68	22	78
5	0.8	5.2	13.33	86,67
6	0.8	5.2	13.33	86,67

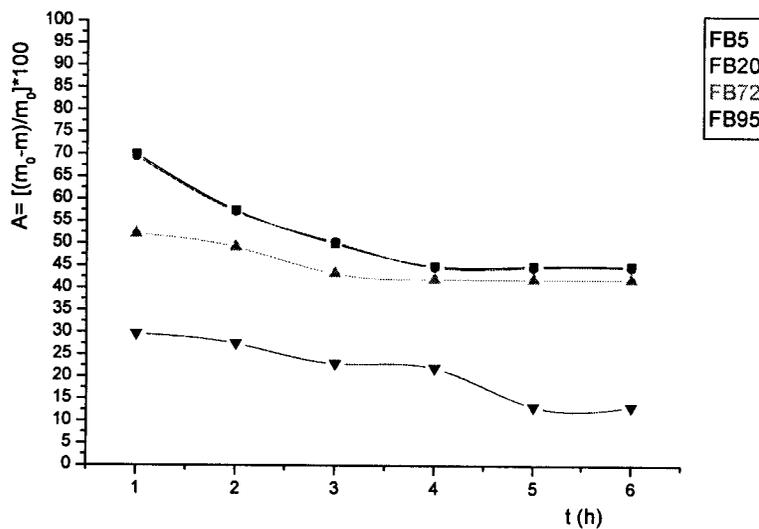


figure 4 : évolution de la masse en fonction du temps à T=250°C

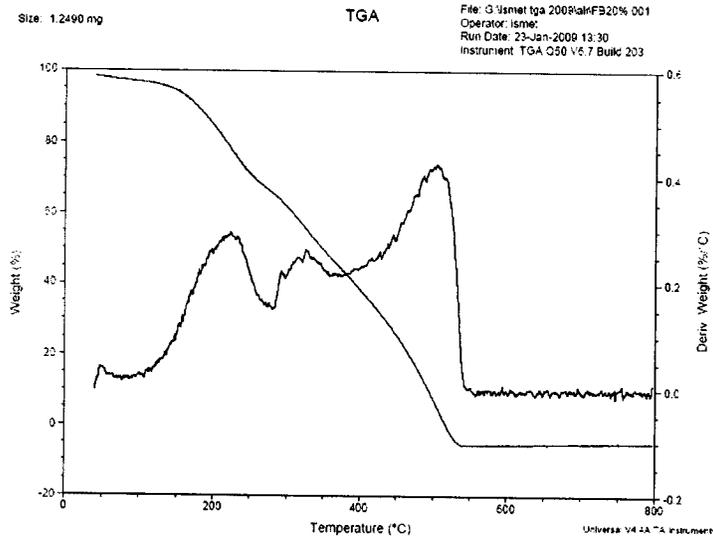


figure 5 : Dégradation thermique du support FB20 en fonction de la température.

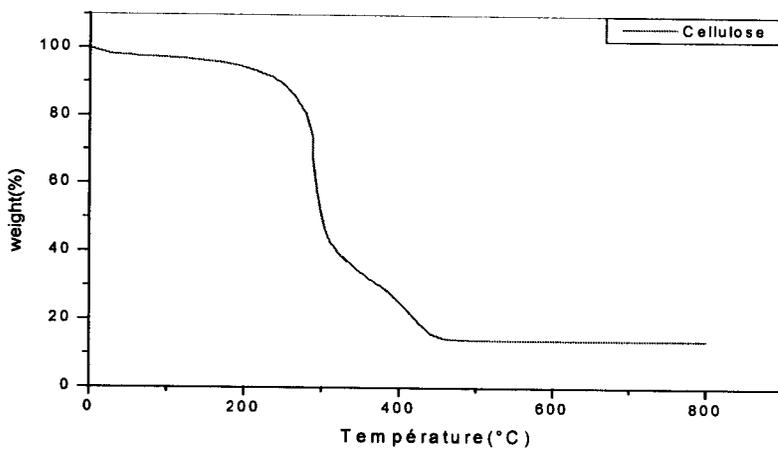


Figure 6 : dégradation thermique de la cellulose en fonction de la température.

Les figures 2,3 et 4 montrent que les supports riches en cellulose FB5 et FB20 résistent à la dégradation thermique beaucoup mieux que ceux de FB72 et FB95 traités par les solutions d'acide sulfurique de concentration élevée. Il est connu que l'acide sulfurique à des concentrations de 65% et plus devient un solvant de la cellulose [30].

La perte en masse des supports FB5 et FB20 augmente avec l'augmentation de la température .pour le support FB5 la perte en masse passe de 2,5% (évacuation de l'humidité à 100°C) à 55% (dégradation des hémicelluloses à 250°C) , alors que pour le support FB20 cette perte en masse passe de 5,75% (évacuation de l'humidité à 100°C) à 65% (dégradation des hémicelluloses à 250°C).

Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

La perte en masse des supports **FB72** et **FB95** augmente avec l'augmentation de la température mais d'une manière beaucoup plus importante que les supports **FB5** et **FB20**, cette différence est due à la dégradation des hémicelluloses et des celluloses lors de la modification aux concentrations 72% et 95% d'acide sulfurique.

Le chauffage à une température modérée et sous une atmosphère inerte d'un solide carboné (comme les supports utilisés) provoque différents phénomènes qui apparaissent pendant la montée en température. L'évolution typique de la masse d'un échantillon permet de visualiser et de découpler ces différents phénomènes. Nous pouvons distinguer plusieurs phases en fonction du niveau de la température dans le réacteur [31].

- $T < 200^{\circ}\text{C}$: c'est la phase de séchage du support, au cours de laquelle l'humidité résiduelle est évacuée,
- $200 < T < 400^{\circ}\text{C}$: c'est la phase de dégradation des hémicelluloses (composés les plus instables thermiquement). Le changement de la pente de la courbe traduit un changement de la cinétique chimique de cette transformation,
- $400 < T < 450^{\circ}\text{C}$: c'est la phase de dégradation des celluloses,
- $T > 450^{\circ}\text{C}$: c'est la phase de dégradation de la lignine. Sa cinétique de dégradation est plus lente que celle des autres composés,
- $T \sim 600^{\circ}\text{C}$: c'est la phase de la fin de dégradation.

CONCLUSION

Nous avons effectué une étude d'adsorption du bleu de méthylène BM en milieu aqueux sur la farine de bois traitée à l'acide sulfurique 20% FB20 afin de déterminer les capacités d'adsorption de ce matériau et la constante d'équilibre en variant soit le temps d'adsorption, soit la concentration en BM, soit aussi le pH.

Les résultats obtenus au cours de cette étude appellent les conclusions générales suivantes :

Pour le système adsorbant – adsorbé, il y a un temps d'établissement de l'équilibre d'adsorption. Ce temps est d'environ 15 minutes pour le système BM –FB20.

Lorsque la concentration initiale (C_i) en BM augmente, la capacité d'adsorption (q) du support FB20 ainsi que la concentration résiduelle (C_r) en solution augmente également. Les isothermes d'adsorption obtenues suivent le modèle de Langmuir.

La capacité d'adsorption du support FB20 en fonction du temps augmente jusqu'à atteindre une valeur limite correspondant à la capacité ultime d'adsorption, q_{max} , cette capacité est de 11.59mg/g.

Les constantes de Langmuir calculées se présentent de la manière suivante: $1.56 \cdot 10^5 (1.mol)^{-1}$ ($T=25^\circ C$), $1.90 \cdot 10^5 (1.mol)^{-1}$ ($T=30^\circ C$), $2.48 \cdot 10^5 (1.mol)^{-1}$ ($T=35^\circ C$) et $3.22 \cdot 10^5 (1.mol)^{-1}$ ($T=40^\circ C$). Ces résultats indiquent une augmentation de la constante d'équilibre avec l'augmentation de la température qui est expliquée par une augmentation de l'entropie ΔS , l'augmentation de la température renforce l'affinité entre le support FB20 et le BM.

La cinétique d'adsorption du BM sur le support FB20 montre que l'équilibre d'adsorption est atteint entre 5 et 15 minutes quel que soit le pH. La capacité d'adsorption augmente rapidement avec le temps jusqu'à atteindre une valeur maximale constante au-delà de 5 minutes. Cette valeur maximale représente la capacité ultime d'adsorption (q_{max}) et traduit un recouvrement total de la surface du support FB20.

Le support FB20 présente une réactivité élevée vis-à-vis du BM ; ainsi à une minute d'adsorption, ce support a déjà adsorbé plus de 80% du BM, dans les domaines de pH étudiés. A l'équilibre, la capacité d'adsorption du support FB20 vis-à-vis du BM est nettement meilleure à pH= 5.

La capacité d'adsorption du support FB20 augmente avec la concentration initiale en BM et tend vers un palier. Ce qui confirme une adsorption en monocouche décrite par Langmuir. La valeur du coefficient de corrélation calculée à partir de l'équation de Langmuir linéarisée est

$R^2 = 0.997$. Cette valeur confirme le fait que l'adsorption du BM sur support FB20 se fait selon le modèle de Langmuir comme le montre ALVAREZ – MERINO M. et al. qui étudient l'adsorption des ions Zn (II) dans l'eau sur des matériaux carbonés [27].

L'augmentation de q en passant de la concentration de $12 \cdot 10^{-6}$ à $32 \cdot 10^{-6}$ mol/l en BM, s'explique par le fait qu'en présence d'une masse élevée de soluté les forces de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant deviennent plus grandes, d'où l'accroissement de l'adsorption observée par effet de masse de l'adsorbat comme le signalent également Kifuani et al. [28] qui étudient l'adsorption de B.M. ou de β -carotène sur charbon actif.

References:

- [1] Martin RJ. and Shackleton RC., Comparison of two partially activated carbon fabric for the removal of chlorine and other impurities from water, *Water. Res.*, 1990, 14, 4, 477 – 484.
- [2] Mukana WM. et Kifuani KM., Préparation des charbons actifs à partir des sciures de Bagasse de canne à sucre, des bois Ntola et Lifaki imprégnées dans des solutions de soude caustique, *Rev. Cong. Sci. Nucl.*, 2000, 16, 1, 84 – 92.
- [3] Haguenoer JM. et Furon D., *Toxicologie et hygiène industrielles*, tome X, Paris, 1983.
- [4] Mukana WM. et Kifuani KM., et Mvondo MG., Préparation des charbons actifs pour l'industrie alimentaire : charbons actifs à base de la Bagasse de canne à sucre, du Ntola et du Lifaki imprégnés à l'acide sulfurique ou phosphorique, *Rev. Zaïr. Sci. Nucl.*, 1988, 9, ½, 74 – 86.
- [5] Mukana WM. et Kifuani KM., Préparation des charbons actifs des sciures de Bagasse de canne à sucre, du bois Ntola et du Lifaki imprégnés dans des solutions d'acide phosphorique ou de soude caustique, *Rev. Cong. Sci. Nucl.*, 2000, 16, 1, 93 – 102.
- [6] Kifuani KM., Mukana WM., Ndelo DP., Nsuadi F. et Mubo S., Caractérisation des charbons de Bagasse, Ntola et Lifaki obtenus après imprégnation des sciures végétales dans l'acide phosphorique et activation thermique, *Rev. Cong. Sci. Nucl.*, 2002, 18, ½, 135 – 144.
- [7] Stavropoulos GG, Precursor materials suitability for super activated carbons production, *Fuel processing technology*, 2005, 86, 1165 – 1173.
- [8] Alvarez – Merino M., Lopez Ramon V. et Moreno – Castilla C., A study of static and dynamic adsorption of Zn (II) ions on carbon materials from aqueous solutions, *Journal of colloid and Interface Science*, 2005, 288, 335 – 341.
- [9] Allali-Hassani M., Dusart O et Mazet M., Elimination des micropolluants par adsorption sur charbon actif non ionique, influence de co-adsorbats, *Wat. Res.*, 1990, 24, 6, 699-708
- [10] Budinova TK., Gergova KM., Petro N V. and Minkova, Removal of metal ions from aqueous solution by activated carbons obtained from different raw materials, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1994, 60, 2, 177 – 182.
- [11] Avom J., Mbadcam J. Ketcha, Matip MRL et Gertmain P., Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale, *African Journal of Science and Technology*, 2001, 2, 2, 1 – 7.

- [12] USP XXI, US Pharmacopeial national formulary, prepared by the committee of revision and published by the board or a trustees, sixteenth edition, United States, 1985.
- [13] Chitour SE., Chimie des surfaces: Introduction à la catalyse, Offices des publications universitaires, 2^{ème} édition, Alger, 1981.
- [14] Martin RJ. and Iwugo KO., Selection criteria for commercial activated carbons in wastewater treatment, Publ. Hlth Engr, 982, 16, 73 – 82.
- [15] Kankou M., Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie - Etude en Laboratoire du comportement de deux pesticides, Thèse de doctorat, Université de Limoges, Nov. 2004.
- [16] Bouras O., Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, Thèse de doctorat, Université de Limoges, Janv. 2003.
- [17] Lenoble V., Elimination de l'arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants, Thèse de doctorat, Université de Limoges, Sept. 2003.
- [18] Philipp B., Jacopian V., Loth F., Hirte w. et Schulz G. (1979). Influence of Cellulose Physical of Structure on Thermohydrolytic, Hydrolytic and Enzymatic Degradation of Cellulose. In : Hydrolysis of Cellulose : Mechanisms of Enzymatic and Acid Catalysis, Washington, D.C.
- [19] Marchessault RH. et Sundararajan PR. (1983). Cellulose, dans The Polysaccharide, New York, Academic Press.
- [20] Araki J., Wada M., Kuga S. et Okano T. (2000b). Birefringent glassy phase of a cellulose microcrystal suspension. Langmuir, 16, 2413-2415.
- [21] V.K. Garg M. Amita R. Kumar R. Gupta Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste, Dyes Pigments 63 (2004) 243–250.
- [22] Dudar L., La chimie des surfaces, Presses universitaires de France, 1ère édition, Paris, 1993.
- [27] Alvarez – Merino M., Lopez Ramon V. et Moreno – Castilla C., A study of static and dynamic adsorption of Zn (II) ions on carbon materials from aqueous solutions, Journal of colloid and Interface Science, 2005, 288, 335 – 341.
- [28] Kifuani K.M., Mukana W.M., Mvunzu Z. D. et Ndelo D.P., Décoloration de l'huile de palme par thermoadsorption de la de β -carotène sur charbon qctif Lifaki, Rev. Cong., Sci. Nucl., 2002, 18, ½,129-134.
- [29] D.Harvey , modern analytical chemistry , depauw university 2000.

[30] R.Rowell , Handbook of wood chemistry and wood composites CRC 2005.

[31] Kifani-Sahban, F., Belkbir, L., Zoulalian, A., *Etude de la pyrolyse lente de l'Eucalyptus marocain par analyse thermique: Study of the slow pyrolysis of Moroccan eucalyptus by thermal analysis*, Thermochemica Acta, 1996, vol. 284 (2), p. 341-349.

[32] Badies Girgis et al , J, Techn. Biotechnol , 1994 , 61, 87-92.

