



Caractérisation de la microstructure de sciure de bois de pin sylvestre "*Pinus sylvestris*" [Microstructure characterization of scots pine "*Pinus sylvestris*" sawdust]

S. Benyoucef, Dj. Harrache *

Laboratoire de Matière Condensée et Développement Durable, faculté des sciences exactes, Université Djilali Liabes, Sidi Bel Abbès, Algérie

Received 24 July 2014; Revised 23 October 2014; Accepted 24 October 2014.

*Auteur correspondant : Pr. Dj. Harrache E-mail : djharrache@yahoo.fr

Abstract:

The lignocellulosic residues can be valorized in the wastewater treatment, as clean, natural and low-cost adsorbents. In this study, our approach consists of developing the preparation and characterization by physicochemical methods, of an adsorbent material from scots pine "*Pinus sylvestris*" sawdust. The preparation of the adsorbent material involves sieving sawdust, the extraction of extractable parts, a pretreatment with sulfuric acid H_2SO_4 (1% and 40%) as activation agent, followed by a chemical treatment using urea by grafting reaction. The chemical modification, serving to improve the adsorption capacity of the material is checked with using means of analysis: Scanning Electron Microscopy (SEM), Infra Red Fourier Transform (FTIR) and X-ray diffraction (XRD) (crystallinity index) method and measurements of specific surfaces (BET). The chemical modification of lignocellulosic material has induced the elimination of hemicelluloses, which resulted a new microstructure, particularly in the case of the acid pre-hydrolysis to 40%, in favor of increasing its potential adsorption capacity.

Keywords: Lignocellulosic material, wood sawdust, *Pinus sylvestris*, adsorption capacity, chemical activation, characterization

Résumé :

Les résidus lignocellulosiques peuvent être valorisés dans le traitement des eaux usées comme adsorbants propres, naturels et à faible coût. Dans la présente étude, notre démarche consiste à développer la préparation et la caractérisation par des méthodes physicochimiques, d'un matériau adsorbant, à partir de sciures de bois de pin "*Pinus sylvestris*". La préparation du matériau adsorbant comporte le tamisage de la sciure de bois, l'extraction des extractibles, un prétraitement à l'acide sulfurique H_2SO_4 (à 1% et à 40%) comme agent d'activation, suivi d'un traitement chimique à l'urée par réaction de greffage. La modification chimique, qui sert à améliorer la capacité d'adsorption du matériau, est vérifiée à l'aide de moyens d'analyse : la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), l'Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR), la Diffraction des Rayons X (DRX) (Indice de cristallinité) et la méthode BET (surfaces spécifiques). La modification chimique du matériau lignocellulosique a induit une élimination des hémicelluloses, qui s'est traduite par l'apparition d'une nouvelle microstructure, particulièrement dans le cas de la pré-hydrolyse acide à 40%, en faveur d'accroître sa capacité potentielle d'adsorption.

Mots clés : Matériau lignocellulosique, sciure de bois, *Pinus sylvestris*, capacité d'adsorption, activation chimique, caractérisation.

1. Introduction

Le bois est un matériau composite naturel composé de fibres de structure complexe. Ces fibres sont constituées de micro-fibrilles de cellulose de structure cristalline et fibreuse, enrobées de deux types de polymères amorphes : la lignine et les hémicelluloses [1]. Le bois contient également une petite quantité (de 2 à 5% en masse, dans le cas particulier des résineux) de composés organiques de plus faible masse moléculaire et de structures très variées. Ces composés, principalement des sels minéraux et les résines, sont désignés en tant qu'extractibles du bois.

Généralement, le bois est un matériau de construction dont la transformation industrielle génèrent des sous-produits et des sciures qui peuvent être valorisés pour d'autres usages, tel que la valorisation énergétique comme combustible et comme adsorbant propre, naturel et à faible coût. Les propriétés structurales du bois et

la présence de cavité longitudinale sont d'un intérêt dans le traitement des eaux usées, par fixation de divers éléments indésirables sur les parois du matériau. Les sciures de bois, naturelles ou traitées chimiquement, provenant de différentes espèces d'arbres ont fait l'objet de plusieurs travaux portant sur leur capacité de fixation de divers polluants présents dans les eaux usées. Dans ce contexte, nous citons quelques espèces de bois dont la sciure ou copeaux ont fait l'objet de telles recherches [2-13]: *Fagas crenata* [2], *Teca* [3], *Bassia latifolia* [4], *Abies magnifica*[5], *Tilia americana* et *Picea engelmannii* [6], *Mangifera indica* [7-8], *Pinus roxburghii* et *Cedrus deodara* [9], *Juglans* [10], *Pinus sylvestris* [11-12], *Eucalyptus* sp [13], (*Juniperus phoenicea* L, *Cedrus atlantica* et *Arundo donax* L)[14].

Cependant, la valorisation de la sciure de bois comme support filtrant ou adsorbant dans l'épuration des eaux usées, nécessite une connaissance de structure et de texture du matériau [15]. La capacité de la sciure de bois à fixer des adsorbats tels que des polluants, peut être grandement améliorée en lui faisant subir un traitement chimique. La modification du bois peut être faite à l'aide des produits chimiques comme les acides H_2SO_4 ou H_3PO_4 ou encore par des enzymes [16]. Ce traitement a pour objectif d'activer les sites fonctionnels d'adsorption ainsi, que l'accroissement de la capacité de fixation du matériau vis à vis des adsorbats à éliminer. Cet objectif peut être atteint de plusieurs manières: en abaissant la teneur en lignine et hémicelluloses du substrat solide à traiter, en augmentant la porosité de la matrice [17], ou en augmentant sa surface spécifique [16, 17]. En fonction du type de traitement, ces actions peuvent être conjuguées. Toutefois, les principales contraintes du traitement chimique sont d'éviter la perte ou la dégradation des sucres et de limiter la formation de produits inhibiteurs. Les techniques de modification du bois varient d'une étude à une autre, de même que le comportement du bois varie d'une espèce à une autre. La maîtrise des modifications subies par le matériau au cours du traitement chimique nécessite une bonne compréhension de l'évolution de sa microstructure en fonction de différentes étapes de l'activation chimique. Dans ce contexte, et en raison de l'importance économique et environnementale de la valorisation des sciures de bois dans le traitement des eaux usées, nous nous sommes intéressés, en premier lieu, à la question de l'effet de la modification chimique sur la microstructure du bois de pin "*Pinus sylvestris*", dans le cadre de la formulation des matériaux lignocellulosiques adsorbants.

2. Méthodologie

2.1. Préparation physique de la sciure de bois de *Pinus sylvestris*

L'étude est effectuée sur des échantillons de sciure de bois de l'espèce pin sylvestre (*Pinus sylvestris*) en provenance de Finlande et disponible chez un distributeur de bois de construction, au niveau de la zone industrielle dans la ville de Sidi Bel Abbes (ouest d'Algérie). Une analyse granulométrique préalable a été effectuée sur la sciure de bois, afin de séparer les particules fines caractérisées par un diamètre de 1 à 2 mm. En effet, il apparaît qu'une diminution de la taille des particules augmente la surface spécifique et permet une meilleure capacité d'adsorption [18]. Toutefois, les caractéristiques de porosité du matériau, peuvent expliquer les différences obtenues dans l'adsorption.

La caractérisation physique préalable, a permis de déterminer les paramètres physiques suivants : Le pH (sciure en solution aqueuse), la densité apparente, l'humidité, % O, % C et S_{BET} . D'autre part, une quantification des différentes proportions des composés du bois *Pinus sylvestris* a été effectuée, selon des protocoles élaborés par les normes TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry).

2.2. Traitement du matériau pour l'adsorption

La capacité de la sciure de bois à fixer des adsorbats peut être grandement améliorée en lui faisant subir un traitement chimique afin d'activer les sites fonctionnels d'adsorption. Pour ce faire, la sciure de bois brute (SB_B ou non traitée) a été lavée, plusieurs fois, à l'eau chaude à 60 °C et séchée à l'étuve à 80°C pendant 24 heures, afin d'éliminer les particules hydrosolubles qui adhèrent à la surface [19].

2.2.1. L'extraction des extractibles au Soxhlet

Les extractibles forment la seule fraction qui peut être isolée sans dégrader ni modifier les autres principaux constituants du bois. Ces extractibles qui risquent d'inhiber la préhydrolyse de la sciure de bois, sont éliminés par extraction au Soxhlet, par un procédé de reflux en continu. Les solvants solubilisent les extractibles contenus dans la matière végétale, qui sont finalement concentrés dans le ballon de récupération [20].

L'extraction a été réalisée à l'aide d'un mélange solvant organique : éthanol/toluène 1:2 v/v d'un volume v de 100 ml pendant 1 heure, selon les protocoles présentés dans des travaux antérieurs [20-24]. Le choix des solvants se fait de façon à extraire la plus grande quantité d'extractibles. Le temps pré-extraction était de 2 à 3 heures. Enfin, la sciure de bois a été séchée dans une étuve à 80°C pendant 4 à 5 heures. Une masse de 11g de sciure de bois pesée dans une cartouche en cellulose et placée dans l'appareil Soxhlet, a été trempée dans 300 ml de solvants organiques. L'extraction a été effectuée à raison de 1 à 4 cycles (trempage/lessivage) par heure.

2.2.2. Prétraitement chimique à l'acide sulfurique

La sciure de bois a subi un prétraitement à l'acide sulfurique H_2SO_4 . Nous avons opté pour deux types de pré-hydrolyse à l'acide : le premier à 1% réalisé d'un ratio liquide /solide égal à 10:1, à température de 100°C pendant 4 heures [25] ; le deuxième à 40% d'un ratio liquide/solide égal à 6,25/1, à 60°C et pendant 4 heures [26]. Soit deux groupes d'essais, le but étant de comparer l'effet de l'acidité sur l'hydrolyse. Après filtration, un lavage à l'eau distillée jusqu'à un pH d'eau de lavage égale à 7 a été réalisé, afin d'éliminer toutes traces d'acide et sucres hydrolysés. Les sciures ainsi modifiées ont été séchées dans une étuve à 100°C, pendant 24 heures.

2.2.3. Traitement chimique à l'urée

Des travaux antérieurs [27,28] ont démontré la création de nouveaux centres de sorption (tels que des groupes aminés) sur la surface du matériau lignocellulosique par une réaction de polycondensation entre les groupes de C=O de lignine. L'urée paraît intéressante afin d'améliorer les propriétés de sorption, par greffage des fonctions amines ($-NH_2$) sur le squelette cellulosique et de la lignine de la sciure de bois. La réaction de greffage consiste donc à créer une liaison covalente entre le carbone de la fonction aldéhyde de la cellulose oxydée (cellulose dialdéhyde) et l'azote de la fonction amine de la molécule greffée, et à créer également une liaison covalente entre l'oxygène du groupement hydroxyde des phénols et le carbone de la molécule greffée [29].

Le greffage de la sciure a été réalisé selon le protocole de Pokhrel et Viraraghavan (2006) [30].

A un mélange de 10 g de sciure de bois hydrolysée précédemment (séparément à 1% et à 40%), a été ajoutée 50g d'urée, puis mis sous agitation (140 tours.min⁻¹) pendant 24 heures à température ambiante. Après filtration, les sciures de bois greffées (SBT1 : pré-hydrolysée à 1%) et SBT2 : pré-hydrolysée à 40%) ont été lavées à l'eau, puis séchées pendant 24 heures à 80 °C.

2.3. Caractérisation physico-chimique des échantillons des sciures de bois « Pinus sylvestris » brutes et traitées :

2.3.1. Analyse par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) :

Les différents échantillons de sciure de bois (non traitée et traitée) ont été analysés par infrarouge (IRTF), à l'aide d'un spectromètre « Bruker Alpha FT-IR Spectrometer », équipé de ALPHA platine d'ATR d'une simple réflexion et du module de diamant d'ATR. Les échantillons ont été analysés sans préparation préalable.

2.3.2. Estimation de l'Indice de cristallinité par Diffraction aux Rayons X (DRX) :

La cellulose est linéaire et forme des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires disposées dans un système régulier et ordonné avec des propriétés semblables à des cristaux [31]. La cellulose est formée d'unités fibrillaires individuels se composant de longues périodes de cristallites interrompues par des zones complètement désordonnées, désignées comme amorphes. Il est reconnu que le traitement chimique affecte le taux de cristallinité des fibres de cellulose. Les zones cristallines résistent à l'attaque de l'acide dilué, mais les parties amorphes sont détruites [32].

Afin de déterminer l'effet du traitement chimique sur la cristallinité de la cellulose, nous avons opté pour la détermination de l'indice de cristallinité, par la méthode empirique de la hauteur du pic de DRX, développée par Segal L et al (1959) [33] et Safou-Tchiana S(2005) [34] qui consiste à examiner les changements dans les spectres DRX, après le traitement chimique. L'indice de cristallinité CrI a été calculé à partir du rapport de la hauteur du pic de 002 (I_{002}) et la hauteur de la valeur minimale (I_{AM}) entre la 002 et les pointes 101, en utilisant l'équation (1) [33]. Cette méthode est utile pour comparer les différences relatives entre les échantillons avant et après traitement chimique.

$$CrI = ((I_{002} - I_{AM}) / I_{002}) \times 100 \quad (1)$$

La technique d'échantillonnage utilisée est celle d'une réflectivité diffuse. Les échantillons de poudre ont été balayés pour le nombre d'onde 0-4000 cm⁻¹ et degré 2θ (0-50°). Le diffractomètre de rayons X utilisé est du type D8 Advance BRUKER, utilisant la radiation monochromatique $K\alpha$ du cuivre ($CuK\alpha$ -radiation) ($\lambda = 0,154$ nm) à 45 kV et à 40 modes de mA et de balayage continu.

2.3.3. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage de type environnemental (TM-1000 HITACHI) équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie des RX (EDX), et qui permet d'analyser des échantillons non conducteurs tel que le bois. Dans un premier temps, l'échantillon à analyser est collé sur un porte échantillon en métal et de forme circulaire, adaptable au porte-objet du microscope. Le dispositif contenant l'échantillon est placé dans la chambre intérieure du microscope et peut être déplacé à l'aide de verniers permettant de réaliser le balayage. L'échantillon ne passe pas par une métallisation préalable car le microscope possède une caractéristique de pression contrôlée ainsi un détecteur d'électrons rétrodiffusées produit des électrons primaires à partir d'un filament de tungstène chauffé à 2700 k. Les micrographies obtenues permettent d'observer la microstructure de la surface des sciures de bois non traitées et traitées. Cette observation permet de déterminer l'effet du traitement chimique utilisé sur la microstructure de la sciure de bois.

3. Résultats et discussion :

3.1. Caractérisation du matériau adsorbant :

3.1.1. Analyse physique et chimique du matériau

Les macromorphologies de la sciure de bois "*Pinus sylvestris*" non traitée et traitée chimiquement, sont illustrées dans la figure 1(a) et figure 1(b), respectivement.



Figure 1 : Morphologie superficielle de la sciure de bois « *Pinus sylvestris* » non traitée (a) et traitée chimiquement (b)

Les résultats de l'analyse physique montrent que la sciure de bois utilisée renferme 2,1 % d'humidité, 1,5 % de matière minérale alors que son pH et sa densité apparente sont respectivement de 5,2 et $0,1041\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. L'analyse par EDX donne 59,4% en C et 40,6% en O. La surface spécifique du matériau avant modification chimique a été estimée à $2,786\text{ m}^2/\text{g}$, à l'aide de la méthode BET (Brunauer, Emmet and Teller).

La composition chimique de la sciure de bois « *Pinus sylvestris* » non traitée, déterminée selon les normes TAPPI, révèle qu'elle est essentiellement composée de 39,7% ($\pm 0,01$) de cellulose (norme TAPPI T 203 om-88 [35]), suivie par l'hémicellulose avec un taux de 26,9% ($\pm 0,03$), déterminé par la différence entre le taux des holocelluloses et le taux de cellulose puis la lignine ($25,4\% \pm 0,01$) (norme TAPPI T 222 om-06 [36]). L'holocellulose, mélange des constituants cellulosiques et hémicellulosiques, est présent à $66,59\% (\pm 0,04)$ et dont le taux est déterminé par dosage par le chlorite de sodium NaClO_2 catalysé par l'acide acétique. Avec $4,32\% (\pm 0,01)$ en matière extractible (norme TAPPI T 204 cm-97 [37]), le pinus sylvestris en renferme une quantité qui reste dans la normale (environ 5% en masse), dans le cas des bois résineux. Enfin, le taux de cendres a été estimé à $4,92\% (\pm 0,01)$ (norme TAPPI T 211 cm-86 [38]).

3.1.2. Analyse par Infra rouge (IRTF)

Les spectres obtenus par analyse infrarouge (IRTF) des échantillons de sciure de bois non traitée et traitée (avec prétraitement acide à 1% et prétraitement acide à 40%), sont illustrés dans la figure 2. Les bandes de vibration caractéristiques ont été attribuées, principalement en accord avec les données de la littérature [39-48], et en prenant en considération les principales différences entre les spectres IR du matériau avant et après traitement. A première vue, les spectres IR des sciures non traitées et traitées ont la même allure mais avec une diminution de l'intensité de l'absorption, en particulier dans le cas de la sciure modifiée à 40% d'acide. La diminution de l'intensité des pics dans les spectres des sciures traitées peut être due au rôle catalytique de la réaction de déshydratation exercée par l'acide sulfurique.

Cette réaction peut se faire par le départ d'un groupement OH et un hydrogène adjacent qui crée une insaturation et donne naissance aux groupements $\text{C}=\text{C}$ [44], d'où l'augmentation de l'intensité de la bande vers 1660 cm^{-1} attribuée à la vibration de valence de double liaison $\text{C}=\text{C}$ (particulièrement dans le spectre de SBT2). Tous les spectres infrarouges révèlent la présence d'une large bande vers 3330 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'élongation de la liaison O-H des structures aromatiques et aliphatiques de phénol, groupe de la lignine et cellulose. La bande qui apparaît entre $2975\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison C-H de la cellulose.

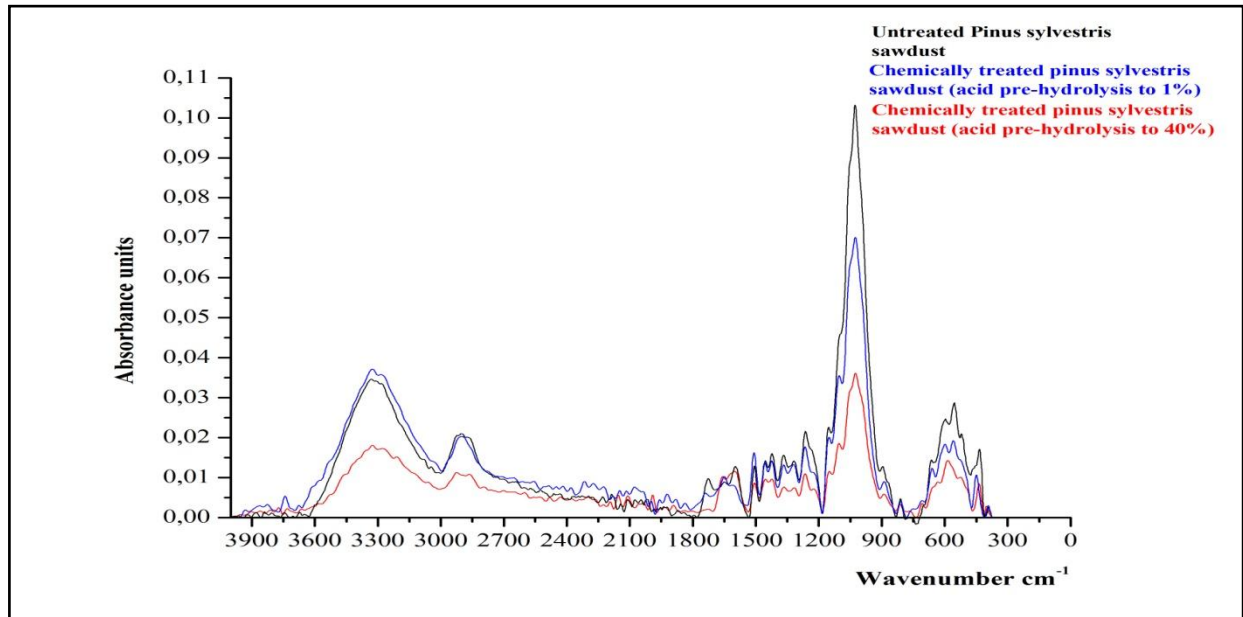


Figure 2 : Spectres infrarouge de la sciure de bois non traitée et traitée SBT2 (Pré-hydrolysée à l'acide à 1% et à 40%)

Le pic vers 1725 cm^{-1} est caractéristique de la vibration de valence du (C=O) des acides carboxyliques et/ou des esters des xylanes, présents dans les lignines et hémicelluloses [45-47]. Ce pic a complètement disparu dans le spectre de sciure de bois traitée chimiquement (SBT2 prétraitement à l'acide 40%) en raison de la suppression de la plupart des hémicelluloses. En outre, son intensité a diminué dans le spectre de la sciure de bois traité (SBT1 prétraitement à l'acide à 1%), en raison d'une élimination partielle des hémicelluloses. De plus, la vibration à 1508 cm^{-1} , attribuée à la déformation (C=C) des cycles aromatiques, de la lignine et les bandes observées à 1317 cm^{-1} et à 1262 cm^{-1} attribuées à la vibration $\nu(\text{C-O})$ des groupements méthoxy de la lignine, ne semblent pas varier dans les spectres des sciures traitées, relativement à l'intensité du massif correspondant à la vibration O-H des structures aromatiques (cellulose et lignine). On peut donc admettre que la lignine n'a pas été dégradée et que la diminution, voire disparition, des composés carbonylés correspond à l'élimination des hémicelluloses, partielle dans les sciures SBT1 et totale dans les sciures SBT2. Cette différence est significative et laisse suggérer que la pré-hydrolyse serait efficace en présence d'acide concentré.

Le pic à 1025 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence des liaisons C-O et C-O-C, de la cellulose [42]. Le pic à 894 cm^{-1} et les bandes qui apparaissent à la fréquence entre $720 - 400\text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques du groupement C-H dans la cellulose [48,49]. Ils sont observés aussi bien dans le spectre de la sciure non traitée que dans ceux des sciures traitées.

De même que la nette diminution d'intensité de la bande d'absorption à 889 cm^{-1} dans le spectre de la sciure de bois traitée chimiquement (SBT2) montre que le pin sylvestre modifié, est moins riche en groupe acétyles ou en acides carboxyliques, et ne contiennent plus d'hémicelluloses. Du fait de la disparition des signaux relatifs aux hémicelluloses, l'intensité des pics relatifs aux autres composés (*lignine et cellulose*) se voit augmentée à 1600 cm^{-1} , dans le spectre de la sciure de bois traitée chimiquement (SBT2).

Par ailleurs, l'analyse par spectrométrie Infra-Rouge a permis de confirmer le greffage du groupement amine sur la cellulose puisqu'un épaulement à environ 3520 cm^{-1} , attribué à la vibration de valence symétrique de la liaison (N-H), a été observé et un autre pic a été observée à 739 cm^{-1} , attribuée à la vibration de déformation hors plan de la liaison (N-H). Ces vibrations n'ont pas été observées sur le spectre IR de la sciure non traitée.

3.1.3. Indice de Cristallinité (CrI) de la sciure de "Pin Sylvestre" non traitée et traitée chimiquement ;

Les courbes de diffraction des rayons X des échantillons de sciure de bois "Pin Sylvestre" brute et modifiée sont représentées dans la figure 3.

Il apparaît que tous les échantillons présentent le modèle en DRX de la cellulose forme caractéristique de la cellulose native des matériaux lignocellulosiques, avec une nette domination de l'allomorphe I beta [33,50]. L'intensité de diffraction a augmenté après modification de la sciure de bois. Les indices de cristallinité des sciures de bois non traitées et traitées (SBT1 : après pré-hydrolyse à 1% et SBT2 : après pré-hydrolyse à 40%), déterminés selon l'équation (1) citée précédemment, sont de 52,59%, 59,04% et 60,6%, respectivement.

Ces résultats révèlent une augmentation de l'indice de cristallinité suite au traitement chimique appliqué à la sciure de bois qui se traduit par une amélioration de l'ordre de cristallites. Le degré de cristallinité de la cellulose est plus élevé dans les échantillons traités que dans la sciure brute, en raison de la réduction des hémicelluloses au cours du traitement. Ces observations sont conformes à ceux d'Alemdar A et Sain M (2005) [49], dont les travaux ont montré que l'indice de cristallinité augmente après les traitements chimiques.

Cependant, l'hydrolyse à 40% a un effet sur l'augmentation de la cristallinité du matériau, plus élevé que celui de l'hydrolyse à 1%.

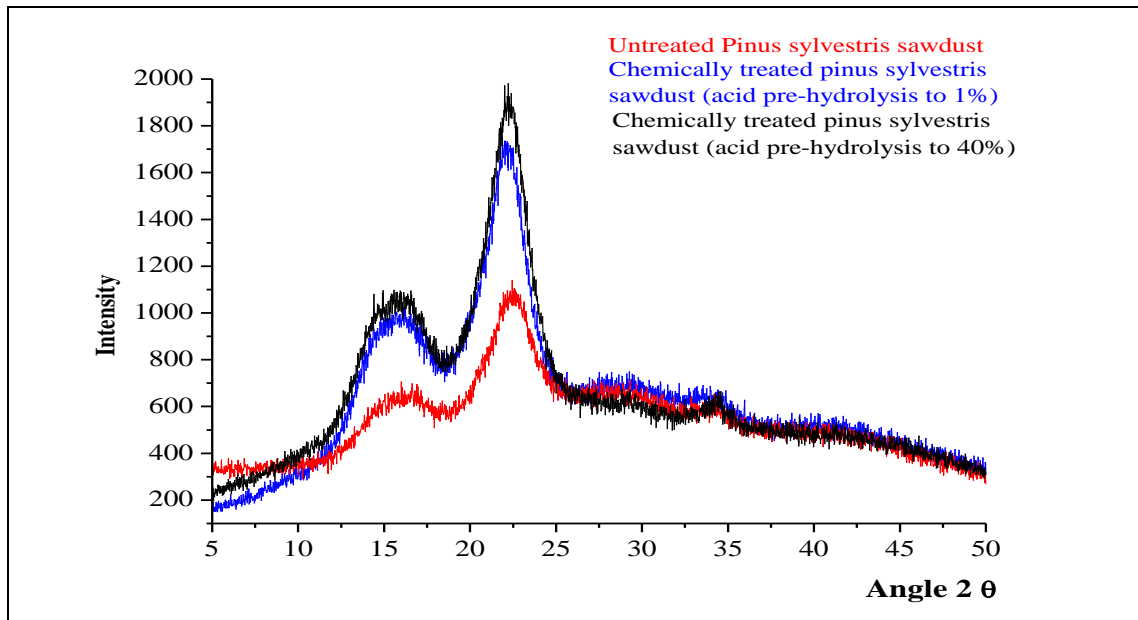


Figure 3 : Diagrammes de diffraction des Rayons X de la sciure de bois non traitée et traitée (SBT1 et SBT2)

3.1.4. Morphologie par Microscope électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour décrire la microstructure de la surface des échantillons de sciure de bois, avant et après traitement chimique. L'examen morphologique donne les différentes microphotographies MEB de l'échantillon de sciure de bois non traité et traité chimiquement (SBT2), puisque les moyens d'analyse IRTF et DRX ont montré l'efficacité du prétraitement acide à 40% (voir figure 4). L'image agrandie à 250x, illustrée dans la figure 4 (a) révèle une surface extérieure plus ou moins irrégulière et de structure hétérogène, observée dans l'échantillon de sciure de bois non traitée.

Les figures 4(b) et 4(c) montrent la présence du vide intercellulaire sous forme de cavités longitudinales partiellement exposées, dans l'échantillon de sciure de bois, avant traitement chimique.

Une section horizontale de la sciure de Pin sylvestre illustrée dans l'image 4(c), fait apparaître des tubes horizontaux connus sous le nom de trachéides. Ce sont des cellules allongées dans la direction longitudinale et qui jouent le rôle de soutien et de conduction de la sève. Les murs épaissis des trachéides sont marqués par des lignes des trous mineurs et majeurs, connues sous le nom de ponctuations, observées dans l'image agrandie à 1000x (voir figure 4(c)). Ces ponctuations permettent l'échange des substances avec les cellules adjacentes et rendent ainsi possible le mécanisme d'adsorption.

La micrographie globale (agrandie à 250x) de l'échantillon de sciure de bois traitée, illustrée dans la figure 4(d), montre un réarrangement des trachéides longitudinales en structure uniforme et de disposition étagée, qui n'est que l'effet de l'hydrolyse acide subi par le matériau. La structure poreuse est apparente sur la surface et témoigne de la dégradation des hémicelluloses et l'élimination des matières extractibles, suite à la modification chimique du matériau cellulosique. Des micropores cachés ont été également exposés dans les parois de cavités longitudinales, comme le montrent les figure 4(e) et 4(f). L'élimination des hémicelluloses est connue pour avoir un effet d'accroissement du volume des pores [34].

U 3.1.5. Mesure de la surface spécifique

Les surfaces spécifiques de la sciure de bois ont été déterminées par adsorption de gaz N₂ à l'aide de la méthode BET (Brunauer, Emmet and Teller). Les résultats montrent que la surface spécifique de la sciure de

bois non traitée est de l'ordre de $2,79 \text{ m}^2/\text{g}$, alors que celle de la sciure de bois traitée est de $13.4 \text{ m}^2/\text{g}$ (dans le cas du prétraitement à 1%) (SBT_1) et $32.6 \text{ m}^2/\text{g}$ (dans le cas du prétraitement à 40%) (SBT_2). Cette augmentation des surfaces spécifiques procure au matériau une plus grande capacité d'adsorption. Toutefois, nous notons que l'augmentation de la surface spécifique du matériau ayant subi une hydrolyse à l'acide concentrée (40%) est plus significative que celle du matériau hydrolysé à l'acide dilué (1%).

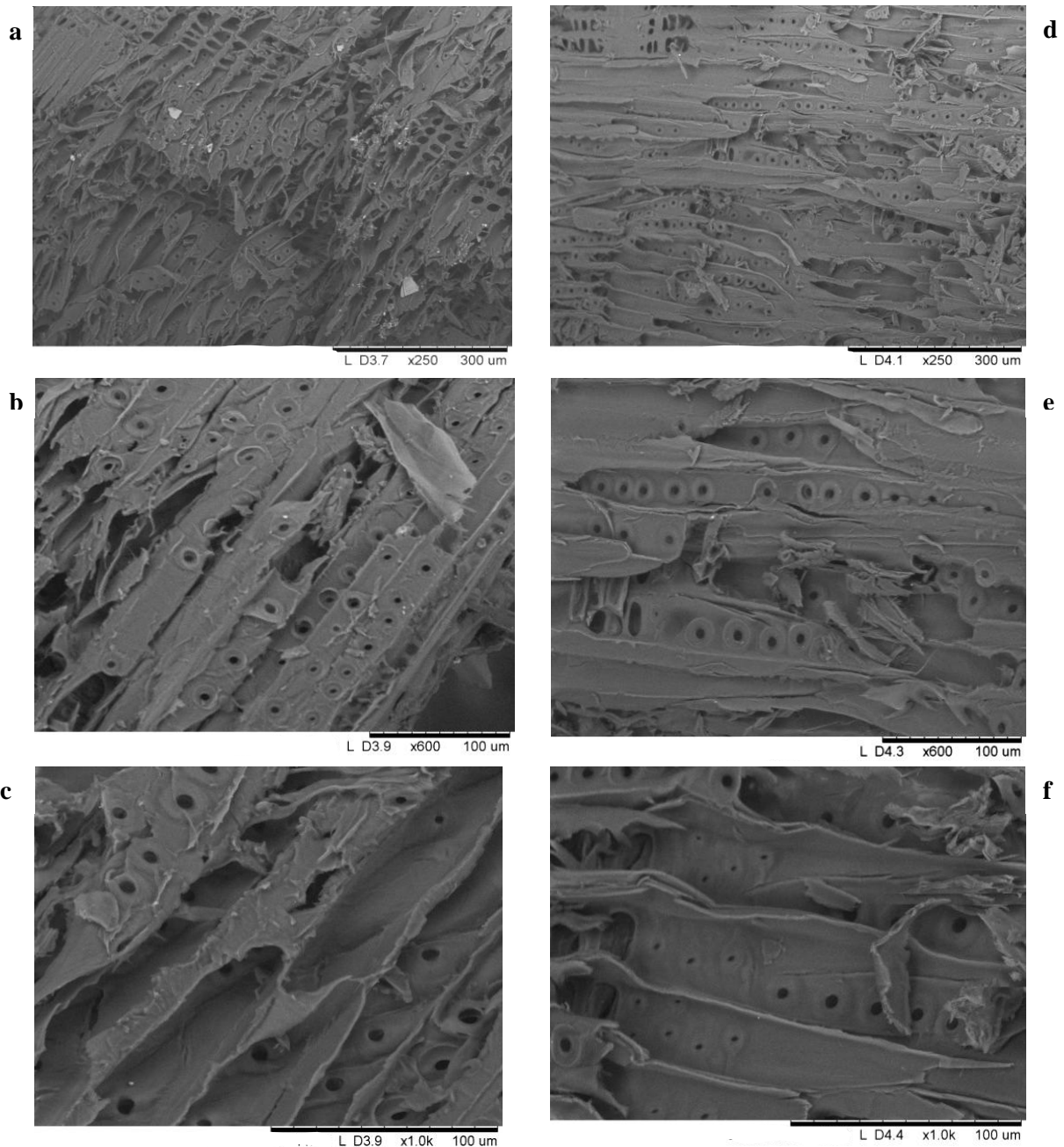


Figure 4 : Micrographies MEB, sciure de bois non traitée (a-c) et sciure de bois traitée SBT2 (d-f)

Conclusion

La modification chimique du matériau cellulosique à base de sciure de bois de pin sylvestre, a permis d'éliminer les hémicelluloses et d'améliorer l'ordre des cristallites dans la microstructure du matériau, qui se traduit par un réarrangement des trachéides longitudinales en structure uniforme poreuse et de disposition étagée, ce qui a favorisé une augmentation de la cristallinité et de la surface spécifique du matériau. Cet effet sur la microstructure du matériau modifié est d'autant plus élevé que la concentration, de l'acide utilisé dans la pré-hydrolyse, est plus forte. Nous pouvons conclure que la sciure de bois "Pinus Sylvestris" ainsi modifiée, peut être valorisée et trouver une application potentielle d'adsorption dans le domaine de la dépollution des eaux usées.

Références

1. Panshin A. J., De Zeeuw C., 4th ed. McGraw-Hill. New York. (1980).
2. Morita M., Higuchi M., et Sakata I., *J. Appl. Polymer. Sci.* 34 (1987) 1013-1023.
3. Shuku S. R., Sakhardande V. D., *J. Appl. Polymer Sci.* 41 (1990) 2655-2663.
4. Vaishya R. C., Prasad S. C., *Journal of Environmental Protection.* 11, No.4 (1991) 284-289.
5. Bryant P. S., Petersen J. N., Lee J. M., Brouns T. M., *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 34/35 (1992) 777-788.
6. Holan Z. R., Volesky B., *Applied Biochemistry and Biotechnology.* 53 (1995) 133-146.
7. Ajmal M., Rao R. A. K., Siddiqui B. A., *Water Research.* 30 (1996) 1478-1482.
8. Ajmal M., Khan A. H., Ahmad S., *Water Research.* 32(10) (1998) 3085-3091.
9. Chatterjee S., Asthana R. K., Tripathi A. K., Singh S.P., *Proc. Biochem.* 31 (5) (1996) 457- 462.
10. Bulut Y., Tez Z., *Journal of Environmental Sciences.* 19 (2007) 160-166.
11. Sidiras D. K., Politi D. V., *Proc. 19th Europ. Biomass Conf. Berlin. Germany.* (2011) 1802-1809.
12. Sidiras D., Batzias F., Schroeder E., Ranjan R., Tsapatsis M., *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 883- 896.
13. Martucci Couto G., De Abreu Dessimoni A. L., Bianchi M. L., Perigolo D. M., Trugilho P. F., *Ciênc. Agrotec. Lavras.* 36(1) (2012) 69-77.
14. Zalaghi A., Lamchouri F., Toufik H., Merzouki M., *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (5) (2014) 1643-1652.
15. Cases J. M., Villiéras F., Michot L., *Académie des Sciences. Paris. Sciences de la Terre et des Planètes/Earth and Planetary Sciences.* 331 (2000) 763 - 773.
16. Ballerini D., Alazard-toux N., *Technip. Paris* (2006).
17. Mahmoudi K., Hamdi N., Srasra E., *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (6) (2014) 1758-1769
18. Crini G., Badot P. M., Guibal E., *Presse Univ. Franche-Comté.* (2009) 303.
19. Anirudhan T. S., Divya L., Suchithra P. S., *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 549-560.
20. Mellouk H., *Thèse de doctorat. Université de la Rochelle. France.* (2007).
21. Thiebaud S., *Thèse de doctorat. Institut national Polytechniques de Toulouse. France.* (1995) 194.
22. Schultz T. P., Nicholas D. D., *Phytochemistry.* 54(1) (2000) 47-52.
23. Pohjamo S.P., Hemming J.E., Willfor S.M., Reunanen, M.H.T., Holmbom, B.R., *Phytochemistry*, 63 (2003) 165-169.
24. Benyoucef S., Amrani M., *Desalination and Water Treatment.* 44(1-3) (2012) 306-313.
25. Benyoucef S., Amrani M., *Desalination.* 275 (2011) 231-236.
26. Hameed B. H., Ahmad A. A., Aziz N., *Chemical Engineering Journal.* 1333 (2007) 195-203.
27. Saipov Z. K., *Khimii drevesiny. (In Russian).* Issue 2(288) (1976) 78-80.
28. Abduazimov Kh. A., *Khimii prirodnyh soedinenij.* Issue 4 (1973) 20-21.
29. Martin J., *Thèse de Doctorat. Université de Limoges. France.* 214 (2001) 44-2001.
30. Pokhrel D., Viraraghavan T., *Water Res.* 40 (3) (2006) 549-552.
31. Michaud F., *Thèse de doctorat. Université Laval. France.*(2003)
32. Fengel D., Wegener G., *Walter de Gruyter. Berlin. New-York.* (1984) 613.
33. Segal L., Creely J. J., Martin A. E., Conrad C. M., *Textile Research Journal.* 29 (1959) 786-794.
34. Safou-Tchiana R., *Thèse de doctorat de l'Université Bordeaux I. France.* (2005) 8.
35. TAPPI T-204 om-88. *Vol. 1. TAPPI Test Methods. Atlanta. GA: Tappi Press.* (1992).
36. TAPPI T 222 om-06. Acid-insoluble Lignin in *Wood and Pulp.* (2006) 5.
37. TAPPI T 204 cm-97. Solvent extractives of wood and pulp. T 204 cm-97, (2007).
38. TAPPI T 211 cm-86. Ash in wood and pulp (2003).
39. Tolvaj L., Faix O., *Holzforschung.* 49(5) (1995) 397-404.
40. Zhang J., Kamdem D. P., *Holzforsch.* 54 (2000) 119-122.
41. Pandey K. K., Pitman A. J., *International Biodeterioration & Biodegradation.* 52 (2003) 151-160.
42. Elabed A., *Thèse de doctorat de l'Université Mohammed V- Agdal, Rabat, Maroc* (2007).
43. Brum S. S., De Oliveira L. C. A., Bianchi M. L., Guerreiro M. C., De Oliveira L. K., Carvalho Kele T. G., *Polímeros,* 22(5) (2012) 447-452.
44. Guo, J.; Lua, A. C., *Transaction IChemE: Chemical Engineering Research & Design.* 81, Part A, UK, (2003) 585-590.
45. Meyer K. H., *Chem. Ber.* 70 (1937) 266.
46. O'Sullivan A. C., *Cellulose.* 4(3) (1997) 173-207.
47. Sain M., Panthapulakkal S., *Bioprocess* 23(1) (2006) 1-8.
48. Rana A. K., Basak R. K., Mitra B. C., Lawther M., Banerjee A. N., *J. Appl Polym Sci.* 64(8) (1997) 1517-1523.
49. Alemdar A., Sain M., *Bioresour Technol.* 99 (2008) 1664-71.
50. Marcovich N. E., Reboredo M. M., Aranguren M. I., *J. Appl. Polym. Sci.* 61(1) (1996) 119-124.