

Communication / Preliminary communication

Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels

Sbah Elbariji ^a, Maria Elamine ^a, Habiba Eljazouli ^a, Hassan Kabli ^a
Abdellah Lacherai ^b, Abdallah Albourine ^{a,*}

^a *Équipe de chimie de coordination, laboratoire des matériaux et environnement,
faculté des sciences, université Ibn-Zohr, BP 8106, cité Dakhla, 80000 Agadir, Maroc*

^b *Laboratoire de chimie organique et de bio-organique, faculté des sciences, université Ibn-Zohr, BP 8106, cité Dakhla, 80000 Agadir, Maroc*

Reçu le 22 décembre 2005 ; accepté après révision le 10 mai 2006

Disponible sur internet le 12 juin 2006

Résumé

La mise au point de méthodes simples et efficaces d'élimination de colorants industriels a été réalisée en utilisant des matériaux naturels d'origine végétale tels que la sciure de bois. Deux types de colorants ont été étudiés : l'un cationique, le jaune basique XGL 250% (JB), et l'autre anionique, l'orange de méthyle (OM). La modification chimique de la sciure de bois par le greffage de fonctions carboxyliques a été obtenue avec un excellent rendement. Ces supports ont été ensuite utilisés pour l'extraction de colorants en phase aqueuse. Différentes études concernant, la cinétique, la capacité, le pH des solutions et la masse du support ont été réalisées. Les résultats ont montré des cinétiques rapides et des rendements d'extraction pouvant atteindre 100% pour le JB à pH basique. En revanche, l'OM est extraite uniquement à faible pH avec un rendement de 51%. Cependant, pour un mélange JB-OM (1-1), l'OM a été aussi retenue en milieu basique. *Pour citer cet article : S. Elbariji et al., C.R. Chimie 9 (2006).*

© 2006 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Treatment and valorisation of the wood by-products. Application to the elimination of the industrial stains. Simple methods to elimination of industrial stains have been carried out, using natural materials such as the sawdust of wood. Two types of stains have been studied: the yellow basic XGL 250% (JB) and the methyl orange (OM). The chemical modification of the sawdust of wood by the grafting of carboxylic functions has been obtained with an excellent yield. These supports have been used for the extraction of the stains in liquid phase. Different studies concerning the kinetics, the capacity, the pH of the solutions and the mass of the support have been carried out. The results show that the rapid kinetic and the extraction yields reached 100% for the JB at basic pH. On the other hand, the OM has been extracted solely at acid pH with a 51% yield. However, for a mixture JB-OM (1:1), the OM has also been adsorbed in basic medium. *To cite this article: S. Elbariji et al., C.R. Chimie 9 (2006).*

© 2006 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Mots clés : Bois ; Colorants ; Dépollution ; Extraction ; Greffage ; Spectrophotométrie

Keywords: Depollution; Extraction; Grafting; Spectrophotometry; Stains; Wood

* Corresponding author.

Adresse e-mail : albourine@yahoo.fr (A. Albourine).

1. Introduction

Actuellement, les rejets de l'industrie du textile sont lourdement chargés en colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture ; de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement.

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants des effluents industriels [1,2]. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. Cela limite son utilisation dans les pays en voie de développement. Les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux.

C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés à l'extraction des colorants industriels par des polymères naturels tels que les dérivés du bois (sciure, écorce et farine de bois) utilisés, avec succès, dans notre laboratoire pour l'extraction des métaux lourds [3]. Ces polymères sont modifiés de façon à augmenter leur capacité de fixation et sont par la suite régénérés pour assurer un nombre important de cycles.

Les supports seront exaltés par le greffage de fonctions carboxyliques sur leur surface [4,5]. En effet, ces fonctions à la fois confèrent aux supports des propriétés d'échangeurs d'ions et modifient fortement leurs affinités tinctoriales.

L'objectif de cette étude consiste en l'élimination par extraction de deux colorants utilisés dans l'industrie textile : le jaune basique XGL 250% et l'orange de méthyle. Pour cela, une étude systématique de l'influence de divers paramètres (pH, temps de contact, masse de bois, concentration initiale...) a été réalisée.

2. Matériels et méthodes

2.1. Modification chimique du support

Le matériau utilisé comme support est la sciure de bois de sapin, dont la granulométrie est comprise entre 0,3 et 0,5 mm.

Avant tout usage, la sciure de bois est séchée pendant 24 h à jusqu'à ce que son poids soit constant. Puis, elle est débarrassée par extraction dans un soxhlet par l'alcool éthylique pendant 18 h de toutes les essences pouvant inhiber, par la suite, la réaction de greffage.

Le greffage a lieu en deux étapes [6] :

- la transformation des fonctions alcool primaire de la cellulose et de la lignine en fonction alcoolate (Schéma 1) ;
- le greffage, selon la réaction ci-dessous [7,8], consiste à faire réagir l'alcoolate avec l'anhydride succinique dans la pyridine [9–12]. Le mélange est alors chauffé à reflux pendant des durées bien déterminées. La sciure de bois modifiée est ensuite filtrée sur buchner, rincée à l'eau et à l'acétone puis extraite au soxhlet avec de l'acétone pendant 6 h. La sciure est enfin séchée à l'étuve (Schéma 2).

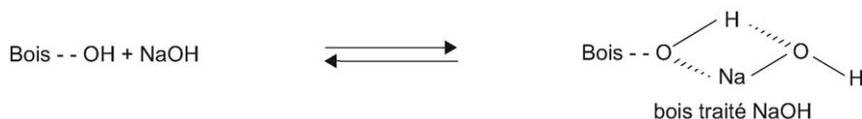


Schéma 1.

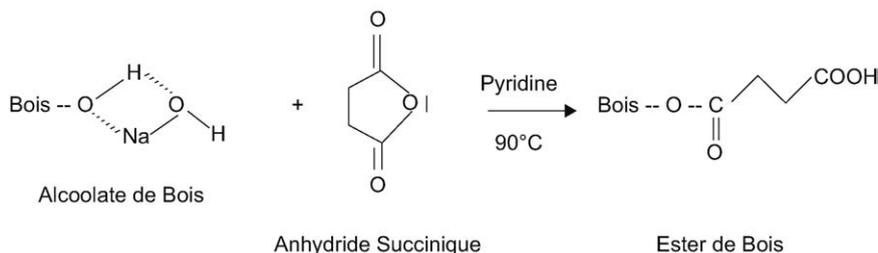


Schéma 2.

L'analyse par spectroscopie infrarouge permet la caractérisation des fibres de bois greffé.

2.2. Extraction des colorants (Tableau 1)

Les colorants utilisés sont des produits commerciaux largement utilisés dans l'industrie du textile. Nous avons réalisé les tests d'extraction pour les colorants suivants :

- le jaune basique XGL 250% (JB), fourni par une entreprise de textile marocaine est un colorant cationique [13]. Les caractéristiques physicochimiques (notamment la pureté et la formule chimique) de ce colorant ne sont pas publiées par les fournisseurs ;
- l'orange de méthyle (OM) est un indicateur coloré utilisé surtout pour l'impression de la coloration des textiles. Ce composé a pour nom chimique : 4-diméthylaminoazobenzène-4-sulfate [14]. Il possède au niveau des atomes d'azote deux sites de protonation [15,16] (Schéma 3).

2.3. Préparation et étalonnage des solutions

Les solutions des colorants utilisés sont préparées en tenant compte de leurs solubilités. Les essais sont éva-

lués en produit commercial non purifié pour obtenir des résultats proches de ceux du milieu industriel.

Pour tous les composés étudiés, nous avons utilisé la même méthode, qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées au même pH. La méthode d'analyse utilisée est la spectrophotométrie UV-visible. Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption du colorant. Cette dernière obéit à la relation de Beer $\ln I/I_0 = K_\lambda l c$ [17], où K_λ est une constante ne dépendant que de la longueur d'onde et de la nature de la solution. L'absorbance de la solution est donnée par la relation : $A_b = \ln I_0/I = \varepsilon_\lambda l c$.

Les concentrations résiduelles des colorants Cr dans les filtrats, après les tests d'extraction, sont déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible (CECIL).

La quantité (Q) de colorant fixé sur le support est donnée par la relation suivante :

$$Q = (C_0 - C_r)V/m$$

avec Q : quantité de colorant par gramme de support (mg/g) ; C_0 : concentration initiale du colorant (mg/l) ; C_r : concentration résiduelle à l'équilibre (mg/l) ; V : volume de la solution (l) ; m : masse du support (g).

Tableau 1
Caractéristiques de l'orange de méthyle

Produit	Symbole	Formule	Masse moléculaire (mol/g)	pH	λ_{\max}	Couleur
Orange de méthyle	OM	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	327,34	2,3	504	Rouge
				9,8	470	Jaune

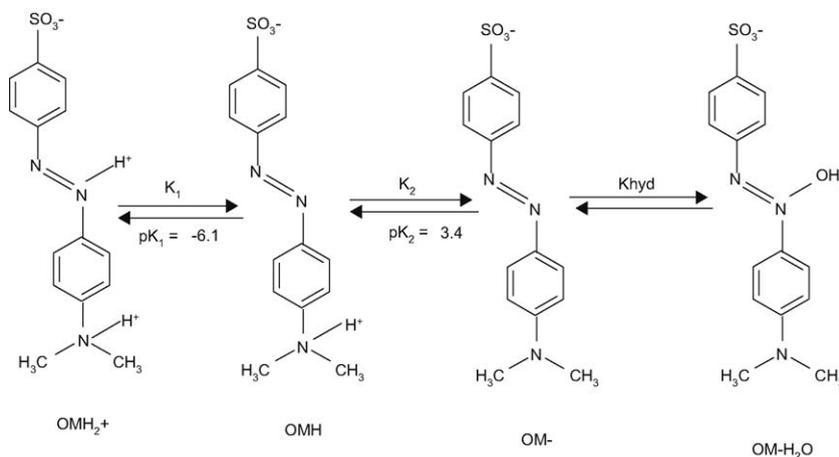


Schéma 3.

3. Résultats et discussion

3.1. Préparation du support

La modification du bois est la formation d'un lien covalent entre une certaine partie réactive d'un de ses composants et d'un réactif chimique [18]. Les travaux de recherche les plus importants relatifs à la modification du bois ont été publiés en 1975 et 1984 par Rowell [18,19].

Un grand nombre de réactifs susceptibles de former des liaisons covalentes stables a été étudié pour substituer les groupes hydroxyles. Les réactifs ont deux fonctions principales : pénétrer la paroi cellulaire, et réagir avec les groupes hydroxyles disponibles sur les polymères naturels [20].

Le greffage du bois par la fonction acide carboxylique est réalisé en utilisant différents types d'anhydrides : succinique, maléique et phtalique [21–23]. Mais seul l'anhydride succinique donne des résultats satisfaisants.

Pour obtenir un haut taux de greffage, plusieurs paramètres sont à optimiser : la quantité de réactif, le temps et la température de la réaction.

3.1.1. La quantité d'anhydride succinique

L'influence de ce paramètre illustrée par la Fig. 1 montre que le taux de greffage augmente, pour se stabiliser à 114 % pour des quantités d'anhydride succinique supérieures ou égales à 50 mmol.

3.1.2. Le temps

La Fig. 2 fait apparaître une augmentation progressive du taux de greffage jusqu'à des temps de réaction de l'ordre de 12 h. Le taux de greffage se stabilise entre 12 et 24 h et décroît au bout de 30 h. Cela permet de

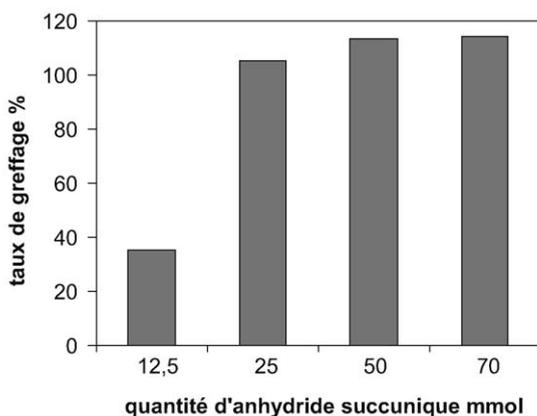


Fig. 1. Effet de la quantité d'anhydride succinique sur le taux de greffage.

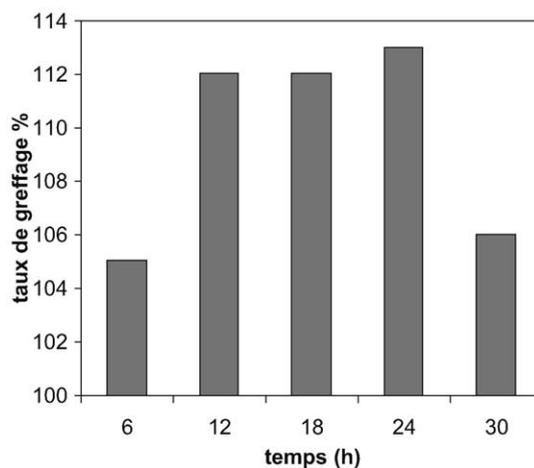


Fig. 2. Effet du temps de réaction sur le taux de greffage.

conclure que des durées de contact supérieures à 24 h provoqueraient une dégradation du bois et donnerait des produits secondaires pouvant inhiber la réaction de greffage.

3.1.3. La température de la réaction

En faisant varier la température de la réaction de 30 à le taux maximum de greffage 115% est obtenu à (Tableau 2).

3.1.4. Caractérisation par spectroscopie (IR) du support obtenu

La Fig. 3 montre les spectres IR du bois modifié et non modifié.

La comparaison du spectre IR des fibres de bois non greffées avec celui des fibres de bois greffées fait apparaître trois modifications :

- la bande située vers 1628 cm^{-1} , caractéristique des molécules H_2O adsorbées [24,25], disparaît ;
- une bande intense, située vers 1740 cm^{-1} , attribuée aux vibrations de l'élongation de la liaison $\text{C}=\text{O}$, apparaît ;
- la bande située vers 3410 cm^{-1} , caractéristique des groupements OH, est suffisamment plus large dans le spectre du bois greffé pour être attribuée aux groupes OH de la fonction acide carboxylique.

Tableau 2
Influence de la température sur le greffage du bois

Température (°C)	Temps (h)	Taux de greffage (%)
30	24	4
60	24	100
90	24	108
120	24	115

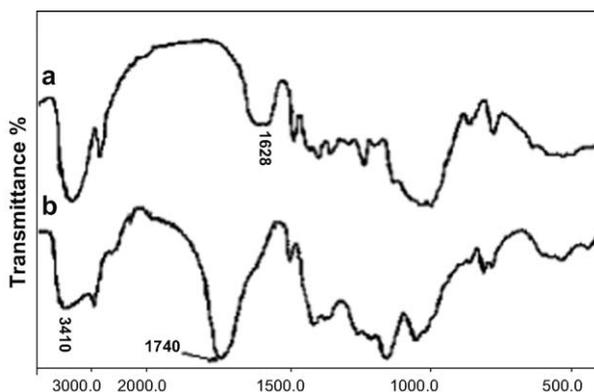


Fig. 3. Spectres IR ; (a) sciure de bois non greffée, (b) sciure de bois greffée.

L'analyse spectroscopique IR confirme, donc, parfaitement le greffage des fonctions carboxyliques.

3.2. Extraction du jaune basique XGL 250%

Les tests d'extraction du jaune basique XGL 250% sur la sciure de bois modifiée sont effectués sur différents échantillons : une masse de 0,1 g de bois greffé est introduite dans 10 ml de colorant JB, de concentration initiale C_0 . Le pH des solutions est déterminé pour chaque essai. Le mélange est ensuite laissé sous agitation à température ambiante pendant 1 h. Après filtration, les filtrats sont analysés par spectrophotométrie UV-visible. Plusieurs tests sont réalisés dans des conditions identiques, pour obtenir une bonne reproductibilité des résultats.

3.2.1. Influence de la durée d'extraction

Les essais d'extraction, en fonction du temps, sont réalisés sur 10 ml de solution de colorant de concentration $C_0 = 100$ mg/l, la masse de bois utilisée étant égale à 0,1 g.

L'évolution du rendement d'extraction (Fig. 4) montre que le processus d'extraction du JB par le support se déroule en deux étapes : une première étape rapide, au cours de laquelle 99% du JB sont adsorbés en moins d'une heure, et une deuxième étape plus lente, où le rendement évolue vers une valeur maximale et stable.

La cinétique de fixation rapide du colorant est probablement liée aux caractéristiques physicochimiques du matériau, et plus précisément à la nature des sites à la surface et à la porosité du matériau [13].

Le temps de contact optimal de 1 h a été choisi pour la suite des essais d'extraction.

3.2.2. Influence du rapport ($R = \text{masse/volume}$) sur l'extraction du JB

Cette étude consiste à déterminer le rapport (m/v) minimal qui conduirait à un taux d'élimination maximum du JB. Elle est réalisée pour une concentration initiale de 100 mg/l, en faisant varier la masse du bois, tout en gardant le volume de la solution constant ($V = 10$ ml), le temps d'agitation étant d'une heure à la température ambiante.

La Fig. 5 fait apparaître la variation du taux d'extraction du JB en fonction du rapport R (g/l). Nous observons un rendement d'extraction maximum pour un rapport $R = 10$ g/l, soit 0,1 g pour 10 ml de colorant.

3.2.3. Influence de la valeur du pH du milieu

Cet examen est suivi pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 10. Pour cela, 100 mg de support sont introduits dans 10 ml de solution de JB à une concentration initiale égale à 100 mg/l. L'ensemble est maintenu sous agitation magnétique pendant 1 h à température ambiante. L'acidification et l'alcalinisation des

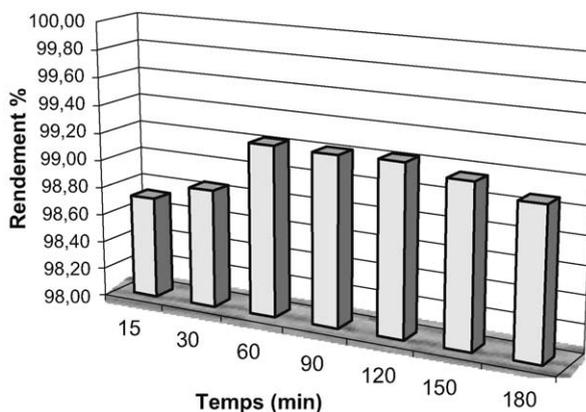


Fig. 4. Effet du temps sur l'adsorption de JB.

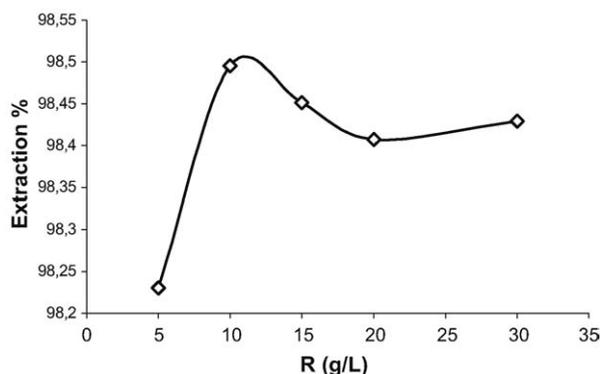
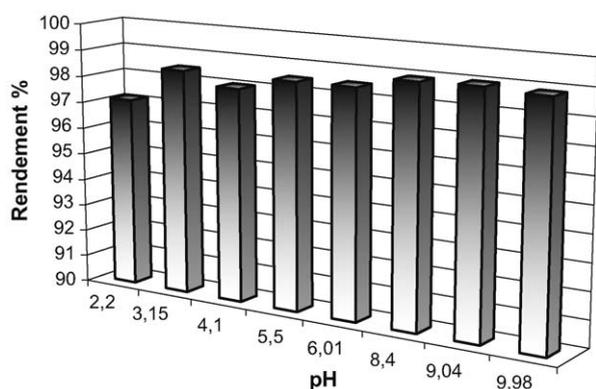
Fig. 5. Effet du rapport (R) sur l'adsorption du JB sur le bois greffé.

Fig. 6. Effet de pH sur l'adsorption de JB.

solutions sont effectuées en additionnant des solutions d'acide fort (acide nitrique) ou de base forte (soude) concentrés.

L'influence de la valeur du pH du milieu sur l'extraction du JB, représentée sur la Fig. 6, indique clairement une grande rétention du colorant sur le bois greffé aussi bien à pH acide que basique. Le rendement d'extraction peut atteindre 99% à pH basique. L'extraction du JB par le support est donc peu sensible à l'influence du pH, les rendements d'extraction dépassant 90% dès les plus faibles valeurs du pH.

3.2.4. Influence de la granulométrie du bois sur la capacité d'extraction

Les essais sont effectués sur le bois greffé de granulométries différentes : brut (fibre) et broyé (poudre). Les

résultats regroupés dans le Tableau 3 montrent que les capacités d'extraction des fibres et de la poudre de bois sont voisines. La surface spécifique du support n'a donc pas d'influence sur le rendement d'extraction [26]. Cela peut s'expliquer par le fait que le bois ne constitue pas un système compact, mais présente plutôt un caractère poreux.

3.3. Extraction de l'orange de méthyle

Pour ce colorant, une étude similaire sur l'influence des différents paramètres (temps de contact, rapport m/v et pH) a été réalisée.

3.3.1. Effet de la durée d'extraction

Un mélange de 10 ml d'OM de concentration 10 mg/l et de 0,1 g de bois greffé à pH = 2,3 est maintenu sous agitation magnétique à température ambiante pendant des intervalles de temps différents.

La Fig. 7 fait apparaître un temps d'agitation optimum de 1 h. Pour des temps supérieures, nous observons une diminution progressive du rendement d'extraction. Cela est probablement dû à un relargage de molécules adsorbées.

3.3.2. Influence du rapport (masse/volume) sur l'extraction de l'OM

Cette étude a été réalisée en gardant le volume de la solution constant (10 ml), et le temps d'équilibre égal à 1 h.

La Fig. 8 montre que le taux d'extraction augmente avec la quantité de bois mis en suspension dans la solution et se stabilise à partir de $R = 10$ g/l. Ce rapport permet d'obtenir un rendement d'extraction de 50% de colorant.

3.3.3. Effet de la valeur du pH du milieu

L'étude de l'effet du pH [2,2–10] sur l'extraction de l'OM est réalisée pour un volume de solution d'OM = 10 ml, une concentration initiale = 100 mg/l, une masse de bois = 0,1 g et un temps d'agitation = 1 h.

Les résultats du Tableau 4 permettent de souligner deux points intéressants. D'une part, pour de faibles valeurs du pH, le rendement d'extraction atteint une valeur voisine de 50%. D'autre part, pour des pH supérieurs ou égaux à 4, nous constatons une augmentation de la concentration résiduelle par rapport aux concen-

Tableau 3

Influence de la granulométrie du bois sur l'extraction du JB (Masse de bois/Volume de la solution = 0,1g/10ml)

Les supports		pH	Concentration initiale (mg/l)	Capacité d'adsorption Q (mg/g)	Rendement d'extraction (%)
Bois	Fibre	5–6	100	9,99	99,6
	Poudre	5–6	100	9,79	97,9

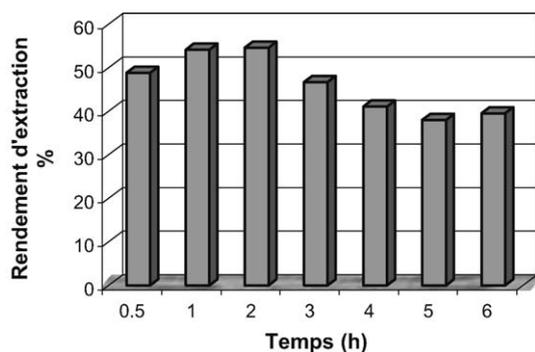


Fig. 7. Effet du temps sur l'extraction de l'OM.

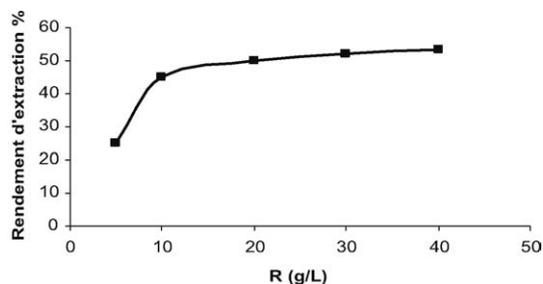


Fig. 8. Effet du rapport (R) sur l'adsorption de l'OM sur le bois greffé.

Tableau 4

Effet du pH sur l'adsorption d'OM sur le bois greffé

pH	Ci (mg/l)	Cr (mg/l)	Rendement (%)
2,2	10	3,09	51,1
4,0	10	12,96	***
9,2	10	13,19	***

trations initiales. Cela est probablement dû à la libération de certains produits responsables de cette augmentation, empêchant ainsi la fixation du colorant sur le bois greffé. Il faut signaler qu'à ce stade, l'extraction est défavorisée à pH basique [27].

3.4. Extraction d'un mélange de jaune basique XGL 250% et d'orange de méthyle

Selon la loi de Lambert-Beer, les adsorbances du mélange aux deux longueurs d'onde caractéristiques λ_1 et λ_2 sont données par les équations suivantes :

* pour λ_1 :

$$A_{b1} = \varepsilon_{\lambda_1}(\text{JB}) C_r(\text{JB}) l + \varepsilon_{\lambda_1}(\text{OM}) C_r(\text{OM}) l$$

* pour λ_2 :

$$A_{b2} = \varepsilon_{\lambda_2}(\text{JB}) C_r(\text{JB}) l + \varepsilon_{\lambda_2}(\text{OM}) C_r(\text{OM}) l$$

où ε_λ est le coefficient d'extinction molaire du colorant à une longueur d'onde λ ($\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), l est le chemin optique en cm, C_r en mol l^{-1} .

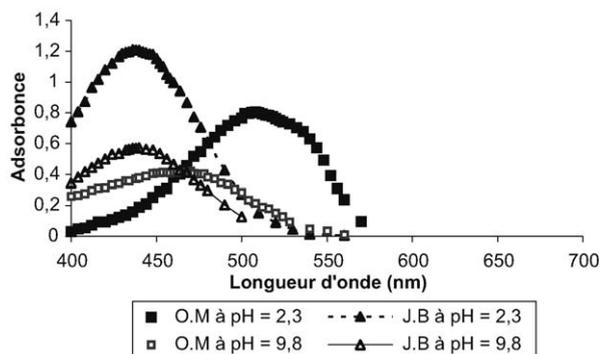


Fig. 9.

Tableau 5

Coefficients d'extinction des deux colorants à pH = 2,3 et 9,8

Colorants	pH	λ_{max} (nm)	ε_λ ($\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
BJ	2,3	436	0,0436
	2,3	508	0,0045
	9,8	436	0,0411
MO	9,8	470	0,0294
	2,3	436	0,0282
	2,3	508	0,1424
	9,8	436	0,0714
	9,8	470	0,0840

Pour réaliser cette étude, nous avons préalablement tracé les spectres d'absorption des deux colorants à deux pH différents, à savoir 2,3 et 9,8 (Fig. 9). Ces spectres nous permettent de calculer les coefficients d'extinction molaire du JB et du OM à leurs longueurs d'onde caractéristiques (Tableau 5).

L'examen de l'extraction aux mêmes pH étudiés d'un mélange 1:1 (50% de JB + 50% de OM) est ensuite réalisé (Tableau 6). On note que les rendements d'extraction en milieu acide sont voisins des rendements obtenus pour les colorants pris séparément. En revanche, en milieu basique, on constate que l'OM est extrait par le support et que le taux d'extraction atteint 58,2%. Dans ces conditions, nous supposons que le JB présente une structure riche en composés insaturés, qui pourraient attirer les molécules de l'OM et, par suite, augmenter la capacité d'extraction en milieu basique.

4. Régénération du support de bois

La régénération du bois greffé est obtenue par un traitement acide à l'aide de 10 ml d'acide nitrique 1,5 M pour une masse de support égale à 0,1 g. Le temps d'agitation est fixé à 1 h à température ambiante. Les résultats obtenus dans le cas du jaune basique (100 mg/l) ont montré une bonne régénération du support, allant au-delà de cinq cycles d'extraction, avec une légère diminution du rendement de 99,60 à

Tableau 6
Rendements d'extraction de chaque colorant du mélange

Colorants	C_i (mg/l)	pH	λ_{\max} (nm)	A_b	C_r (mg/l)	Rendement (%)
50% JB + 50% OM	100/10	2–3	436	0,298	C_r (J,B) = 4,12	95,9
			508	0,604	C_r (O,M) = 4,15	58,8
	9,8	436	0,302	C_r (J,B) = 0,09	99,9	
		470	0,354	C_r (O,M) = 4,18	58,2	
JB	100	2–3	436	0,166	2,87	97,2
	100	9,8	436	0,060	1,14	98,7
OM	10	2–3	508	0,936	4,89	51,1
	10	9,8	470	0,344	***	***

96,00%. Cette diminution serait due à une chute des propriétés mécaniques du support [28].

5. Conclusion

Cette étude permet de montrer qu'un matériau peu coûteux, tel que la sciure de bois, peut être utilisée pour éliminer deux colorants de l'industrie textile, le jaune basique XGL 250 % (JB) et l'orange de méthyle (OM), par extraction liquide–solide d'ions via une légère modification chimique. Cette dernière a été réalisée par greffage de fonctions carboxyliques avec un excellent rendement, à l'aide de l'anhydride succinique.

L'étude spectroscopique par IR confirme la présence de greffons COOH. Le support, ainsi préparé, possède une bonne aptitude à dépolluer les eaux chargées en matière colorante. En effet, l'étude de l'influence des divers paramètres (temps, la masse, pH) a permis de conclure que le (JB) est extrait rapidement par les fibres de bois greffé : 1 h avec un rendement de 99% aussi bien qu'à pH acide que basique. Le rapport (masse du support/volume de la solution de colorant) minimal correspondant au taux d'extraction maximal (98%) est de 0,1 g/ml.

Dans le cas de l'OM la même étude a permis de réaliser l'extraction de ce colorant uniquement à pH très acide (pH = 2,2) avec rendement de 51%. Avec le mélange (1:1) des deux colorants, l'OM a pu être extrait en milieu basique avec un taux d'extraction de 58%.

Cette étude est étendue à de nombreux colorants simples ainsi qu'à leurs différents mélanges. Elle a montré une efficacité très satisfaisante. Le support pouvant être régénéré il peut être utilisé pour plusieurs cycles d'extraction.

Enfin, après des essais pilotes, cette méthode serait envisageable pour l'épuration préalable des effluents des industries de textile, et notamment en utilisant les supports de bois sous forme de membranes échangeuses d'ions.

Références

[1] M. Bagane, S. Guiza, *Ann. Chim. Sci. Mater.* 25 (2000) 615.

- [2] F. Perineau, J. Molinier, A. Gaset, *Water Res.* 17 (1983) 559.
 [3] S. Elbariji, M. Elamine, H. Eljazouli, H. Kabli, A. Lacherai E. Ait AddiA. Albourine, *Chem. Phys. News* 23 (2005) 96.
 [4] P.L. Granja, L. Pouysegue, M. Petraud, B. De Jeso, C. Baquey, M.A. Barbosa, *J. Appl. Polym. Sci.* 82 (2001) 3341.
 [5] T. Groth, W. Wagenknecht, *Biomaterials* 22 (2001) 2719.
 [6] S. Nakamura, M. Amano, Y. Saegusa, T. Sato, *J. Appl. Polym. Sci.* 45 (1992) 265.
 [7] H. Matsuda, *Wood Sci. Technol.* 21 (1987) 75.
 [8] H. Matsuda, M. Ueda, H. Mori, *Wood Sci. Tehnol.* 22 (1988) 335.
 [9] T. Nakagami, H. Amimoto, T. Yokota, *Bull. Kyoto Univ. For.* 46 (1974) 217.
 [10] T. Nakano, S. Hqnama, S. Ehata, A. Matsumoto, *Mokuzai Gakkaishi* 36 (3) (1990) 193.
 [11] N. Shiraishi, H. Kishi, *J. Appl. Polym. Sci.* 32 (3) (1986) 189.
 [12] B. Tosh, C.N. saikia, *Trends Carbohydr. Chem.* 16–17 (1999) 143.
 [13] S. Tahiri, *Traitement et valorisation des déchets solides industriels : mise en valeur des dérayures, des refentes en bleu et des poussières du ponçage du cuir en stain issues des tanneries*, thèse, Casablanca, 2002.
 [14] R.W. Minck, R.W. Terhune, C.C. Wang, *Appl. Opt.* 5 (1966) 1595.
 [15] B.F. Levine, C.G. Bethea, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 2666.
 [16] J.L. Bredas, P. Cadant, Tackx, A. Persons, *Chem. Rev.* 94 (1994) 243.
 [17] P. Grecias, J.-P. Migeon, *Collection de sciences physique Bio-Véto*, 4^e édition. Technique et documentation Lavoisier, 1996, p. 266.
 [18] R.M. Rowell, *Am. Wood Preserv. Assoc. Proc.* 71 (1975) 40.
 [19] R.M. Rowell, *In the Chimstry of Solid Wood*, ACS, Washington, DC, 1984 p. 175.
 [20] M.H.V. Baouab, R. Gauthier, H. Gauthier, B. Chabert M.B. Rammah, *J. Appl. Polym. Sci.* 77 (2000) 171.
 [21] T. Heinze, R. Dicke, A. Koschella, A.H. Kull, E.A. Klorh W. Koch, *Macromol. Chem. Phys.* 201 (2000) 627.
 [22] A.M. Regiani, E. Frollini, G.A. Marson, O.A. El Seoud, in: *Second International Symposium on Natural Polymers and Composites*, Atibaia, Brazil, 1998, p. 235.
 [23] G.A. Marson, O.A. El Seoud, *J. Appl. Polym. Sci.* 74 (2001) 1355.
 [24] A. Turkovic, P. Ddubcek, S. Bernstorff, *Mater. Sci. Eng. B* 58 (1999) 263.
 [25] T. Ivanova, A. Harizanova, *Solid-State Ionics* 138 (2001) 227.
 [26] Palmer, *J. Soc. Dyers Colourists* 67 (1951) 609.
 [27] O. Bouras, M. Houari, H. Khalaf, *Toxicol. Environ. Chem.* 20 (1999) 221.
 [28] R. Saliba, *Sorption des ions métalliques et des colorants sur des biopolymères naturels. Application à la dépollution*, thèse, université Lyon-1, 2000.