

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

ÉLABORATION D'UN NOUVEAU PROCÉDÉ DE TRAITEMENT DES EAUX USÉES À
BASE DE FIBRES LIGNOCELLULOSIQUES PHOSPHORYLÉES ET DE
MICROPARTICULES INORGANIQUES

THÈSE

PRÉSENTÉE

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DOCTORAT EN CHIMIE

PAR

SABRINE SAYADI

DÉCEMBRE 2025

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.12-2023). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du laboratoire de modification et analyse de surface à l'Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies (I2E3) de l'Université du Québec à Trois-Rivières. Il a été réalisé sous la direction du Professeur François Brouillette de l'Université du Québec à Trois-Rivières et du Professeur Sylvain Canesi, de l'Université du Québec à Montréal.

Je voudrais tout d'abord exprimer ma profonde gratitude à mon codirecteur de recherche Professeur François Brouillette de m'avoir accueilli au sein de son équipe, pour la qualité de son encadrement scientifique et son soutien inestimable. Son expertise et ses commentaires éclairés ont joué un rôle essentiel dans l'élaboration de ce travail. Je suis sincèrement reconnaissant pour sa confiance et son dévouement, qui ont été une source d'inspiration tout au long de mon parcours doctoral.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance au Professeur Sylvain Canesi, qui a assuré la direction administrative de cette thèse. Je le remercie pour son soutien et son implication dans la gestion des aspects organisationnels de mon parcours doctoral, qui ont rendu possible la concrétisation de ce travail.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude aux membres du jury : Professeur Mohamed Siaj, de l'Université du Québec à Montréal pour l'honneur que vous nous avez fait en acceptant de présider notre jury, Professeure Mihaela Cibian de l'Université du Québec à Trois-Rivières et Professeur Pierre-Henri Elchinger de l'Université Grenoble Alpes, France, pour l'honneur qu'ils m'ont fait de juger mon travail. Je vous remercie pour le temps que vous avez consacré à lire et analyser cette thèse, ainsi que pour vos remarques constructives et vos précieuses suggestions.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à tout le personnel de l'Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse pour leur soutien précieux tout au long de mes travaux de recherche. Je remercie particulièrement Isabelle Boulan, Céline Leduc, Kéziah Milette, Agnes Lejeune et Daniel Bégin pour leur aide technique, leur patience et leur implication dans les différentes étapes expérimentales.

Je souhaite exprimer ma gratitude à mes collègues de laboratoire, Oulame, Harmid, Lahbib et Quentin, pour les moments agréables que nous avons partagés.

DÉDICACE

Avec amour, tendresse et respect, je dédie ce travail,

À mes chers parents,

qui m'ont comblée avec leur amour, leur tendresse et leur générosité. Qui se sont dépensés sans compter pour moi. C'est grâce à vous que j'ai pu surmonter les épreuves de ce parcours. Vous avez éclairé mon chemin et vous m'avez encouragé et soutenu tout au long de ma vie. Vous êtes ma plus grande source de force et d'inspiration.

À ma fille, Dina, née pendant cette aventure doctorale,

Tu es la plus belle réalisation de ma vie. Ta présence m'a donné le courage et la motivation nécessaires pour aller jusqu'au combat. Ce travail est dédié à toi, avec l'espoir qu'il inspire ta propre quête de rêves et de découvertes. Que tu grandisses en sachant que tout est possible et que tu sois fière de la maman que tu as.

À Housseem, l'amour de ma vie

pour ton amour, ta patience et ton soutien inestimable tout au long de cette aventure. Merci d'avoir cru en moi et d'avoir été à mes côtés dans les moments de doute comme dans les moments de joie.

À ma sœur Yasmine, à mon frère Yassine et son épouse Aycha

qui m'ont aimée, qui ont toujours cru en moi et m'ont réconforté pour pouvoir réaliser mes ambitions.

À mes beaux-parents : Hsan et Wassila,

je ne pourrais jamais exprimer le respect que j'ai pour vous. Vos prières, vos encouragements et votre soutien m'ont toujours été d'un grand secours. Merci pour votre présence, votre amour et tout ce que vous apportez à notre famille.

À Hassen et Rahma,

Votre soutien et votre bienveillance m'ont profondément marqué. Merci pour vos encouragements constants.

À toute ma famille, proche soit-elle ou lointaine

AVANT-PROPOS

Ce travail de thèse s'inscrit dans un parcours à la fois humain et académique, guidé par la passion, les convictions et les défis. Dès mes débuts en chimie, mes intérêts de chercheuse se sont orientés vers l'exploitation de l'innovation chimique au service d'objectifs à la fois environnementaux et économiques. Plus particulièrement, je me suis investie dans la chimie verte, convaincue qu'elle constitue une réponse concrète aux enjeux technologiques contemporains. La mise en œuvre de procédés propres, le développement de voies de synthèse durables et la valorisation de matières premières renouvelables m'apparaissent aujourd'hui comme des piliers incontournables pour relever les grands défis de demain.

C'est dans ce contexte que j'ai entrepris ce projet de doctorat, motivée par l'urgence croissante de la pollution des milieux aquatiques et terrestres. Mon choix de sujet n'est donc pas le fruit du hasard. J'ai découvert, lors d'un stage de recherche en 2018, le potentiel de la biomasse comme ressource locale, renouvelable et peu transformée. Ce fut une révélation. Depuis ce moment, j'ai su que je voulais approfondir mes recherches sur la valorisation de ces matériaux pour des applications environnementales, notamment dans le domaine du traitement des eaux.

L'originalité de cette thèse réside dans l'association de plusieurs stratégies de modification chimique : la phosphorylation, la greffe d'aminosilanes et l'intégration de particules magnétiques. Ces approches ont permis de concevoir des adsorbants multifonctionnels aux performances élevées, tout en veillant à préserver l'intégrité structurale de la cellulose. Une attention particulière a également été portée à la valorisation des matériaux en fin de vie, dans une logique d'économie circulaire.

Ce travail doctoral a également représenté, sur le plan personnel, une épreuve d'endurance et de résilience. J'ai mené cette recherche en parallèle d'un bouleversement majeur de ma vie : devenir mère. Concilier rigueur scientifique, échéances académiques et nuits écourtées a souvent semblé insurmontable. Et pourtant, chaque étape franchie, chaque résultat obtenu, chaque chapitre rédigé a été une victoire. Ma fille Dina, née au cours de cette aventure, a donné un sens nouveau à mon engagement. Elle m'a appris à redéfinir mes priorités, à persévérer avec courage, et à puiser une force insoupçonnée dans les moments les plus exigeants.

« Ils ne savaient pas que c'était impossible, alors ils l'ont fait. »

— Mark Twain

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	ii
DÉDICACE.....	iv
AVANT-PROPOS	v
TABLE DES MATIÈRES	vii
LISTE DES FIGURES.....	xii
LISTE DES TABLEAUX.....	xv
LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES	xvii
LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS	xix
RÉSUMÉ.....	xxi
ABSTRACT	xxiii
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE	11
1.1 Fibre cellulosique : source durable d'adsorbants	11
1.1.1 Composition et structure des fibres cellulosiques.....	11
1.1.2 Réactivité chimique de la cellulose.....	13
1.1.3 Stratégies de modification de la cellulose pour améliorer sa capacité d'adsorption	15
1.1.3.1 Greffage direct des groupements fonctionnels.....	16
1.1.3.2 Formation des composites et matériaux hybride.....	18
1.1.3.3 Changement de morphologie et la taille.....	19
1.1.3.4 Multi-fonctionnalisation des adsorbants cellulosiques	21
1.2 Phosphorylation des fibres cellulosiques.....	22
1.2.1 Méthodes de phosphorylation des fibres cellulosiques et leurs propriétés	22
1.2.2 Phosphorylation des fibres cellulosiques avec les esters de phosphate et l'urée	25
1.2.3 Applications des fibres cellulosiques phosphorylées dans le traitement des eaux usées	28
1.2.3.1 Potentiel des fibres cellulosiques phosphorylées comme bioadsorbants polyvalents..	28
1.2.3.2 Capacité d'adsorption des fibres phosphorylées issues du procédé esters de phosphate/urée.....	29
1.3 Silylation de fibres cellulosiques et leurs dérivés.....	32
1.3.1 Principe et méthodes	32
1.3.2 Avantages et performance des adsorbants cellulosiques silylés	34
1.3.3 Fonctionnalisation des adsorbants cellulosiques avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES)	35

1.4	Adsorbants hybrides à base de fibres cellulosiques et de particules de magnétite Fe ₃ O ₄	37
1.4.1	Magnétite (Fe ₃ O ₄) : propriétés, structure cristalline et méthodes de synthèse	37
1.4.2	Méthodes de préparation des composites cellulosiques magnétiques à base de Fe ₃ O ₄ ...	39
1.4.2.1	Préparation de la solution de cellulose	40
1.4.2.2	Intégration des particules de magnétite dans la cellulose	41
1.4.2.3	Cas de la cellulose phosphorylée	42
1.4.3	Performance et avantages des composites à base de cellulose et des particules de magnétite Fe ₃ O ₄ dans le traitement des eaux.....	42
1.5	Processus d'adsorption pour le traitement des eaux usées	43
1.5.1	Principes de base et de l'adsorption	43
1.5.2	Modélisation de l'adsorption.....	44
1.5.2.1	Cinétique d'adsorption	44
1.5.2.1.1	Modèle de pseudo-premier ordre.....	45
1.5.2.1.2	Modèle de pseudo-second ordre	46
1.5.2.1.3	Modèle d'Elovich.....	46
1.5.2.1.4	Modèle de diffusion intra-particulaire.....	46
1.5.2.2	Isothermes d'adsorption	47
1.5.2.2.1	Modèle de Langmuir	50
1.5.2.2.2	Modèle de Freundlich.....	51
1.5.2.2.3	Modèle de Dubinin-Astakhov	51
1.5.2.2.4	Modèle de Langmuir à deux étapes.....	52
1.5.2.3	Validation des modèles et les fonctions d'erreur	52
1.5.3	Mécanismes d'adsorption des adsorbants à base de cellulose phosphorylées	54
1.6	Défis actuels des matériaux adsorbants dans le domaine de traitement des eaux usées.....	55
CHAPITRE 2 MÉTHODOLOGIE ET PARTIE EXPÉRIMENTALE.....		58
2.1	Méthodologie générale	58
2.2	Partie expérimentale	60
2.2.1	Matériaux de base	60
2.2.1.1	Pâte kraft - Source de fibres cellulosiques	60
2.2.1.2	Produits chimiques et réactifs	61
2.2.2	Réactions chimiques principales	62
2.2.2.1	Synthèse des esters de phosphates et réaction de phosphorylation des fibres kraft.....	62
2.2.2.2	Prétraitement des fibres kraft phosphorylées	62
2.2.2.3	Fonctionnalisation des fibres kraft phosphorylées par greffage des aminosilanes APTES	62
2.2.2.4	Fonctionnalisation des fibres kraft phosphorylées par greffage de particules de magnétites Fe ₃ O ₄	63
2.2.3	Méthodes de caractérisation des adsorbants synthétisés	63
2.2.4	Tests d'adsorption	66
2.2.4.1	Étude du processus d'adsorption.....	66
2.2.4.2	Les types de contaminants étudiés	67
2.2.4.3	Les méthodes de détermination des concentrations résiduelles des métaux dans le milieu aqueux	67

2.2.5	Stratégies de réutilisation et valorisation des adsorbants saturés en métaux lourds	67
CHAPITRE 3 ARTICLE SCIENTIFIQUE 1 : SILYLATION OF PHOSPHORYLATED CELLULOSIC FIBERS WITH AN AMINOSILANE.....		
3.1	Résumé	70
3.2	Abstract.....	70
3.3	Résumé graphique	71
3.4	Introduction.....	72
3.5	Materials and methods.....	73
3.5.1	Reagents	73
3.5.2	Chemical functionalization of cellulosic fibers.....	74
3.5.2.1	Phosphorylation of kraft pulp fibers.....	74
3.5.2.2	Silylation of FP with APTES	74
3.5.3	Characterization of functionalized fibers.....	74
3.5.3.1	Chemical structure and morphology	74
3.5.3.2	Chemical properties of modified fibers.....	75
3.6	Results and discussion.....	76
3.6.1	Characterization of modified fibers	76
3.6.1.1	FTIR-ATR characterization	76
3.6.1.2	XPS characterization.....	78
3.6.2	Proposed model for the grafting of APTES at FP surface	85
3.6.3	Morphological properties and hydrophobicity.....	87
3.6.4	Cristal structure by X-ray diffractometry (XRD).....	89
3.6.5	Thermal stability	90
3.6.6	Point of zero charge (PZC)	93
3.7	Conclusions.....	94
CHAPITRE 4 ARTICLE SCIENTIFIQUE 2 : MAGNETIC PHOSPHORYLATED LIGNOCELLULOSIC FIBERS : A HYBRID MATERIAL FOR WATER PURIFICATION- PART I SYNTHESIS OF THE MATERIAL		
4.1	Résumé	97
4.2	Abstract.....	98
4.3	Résumé graphique	99
4.4	Introduction.....	99
4.5	Experimental.....	103
4.5.1	Materials.....	103
4.5.2	Magnetite synthesis.....	103
4.5.3	Phosphorylation of kraft pulp fibers	103
4.5.4	Synthesis of magnetic phosphorylated paper.....	103
4.5.5	Characterization of final paper samples.....	104
4.6	Results and discussion.....	105

4.6.1	Structural, chemical and morphological characterization.....	105
4.6.2	Affinity between Fe ₃ O ₄ and PKF and formation mechanism of PKF@Fe ₃ O ₄ hybrid material.....	112
4.6.3	Stability studies of PKF@Fe ₃ O ₄ composite material.....	114
4.6.4	Mechanical properties	115
4.6.5	Thermal stability (TGA)	117
4.7	Conclusions.....	119

CHAPITRE 5 ARTICLE SCIENTIFIQUE 3: MAGNETIC PHOSPHORYLATED LIGNOCELLULOSIC FIBERS: A HYBRID MATERIAL FOR WATER PURIFICATION- PART II ADSORPTION CAPACITY FOR METALLIC ANIONS AND CATIONS..... 120

5.1	Résumé	121
5.2	Abstract.....	122
5.3	Résumé graphique	123
5.4	Introduction.....	123
5.5	Experimental.....	125
5.5.1	Materials.....	125
5.5.2	Synthesis of magnetic phosphorylated paper (PKF@Fe ₃ O ₄).....	125
5.5.3	Adsorption experiments	125
5.5.4	Kinetic experiments	126
5.5.5	Isotherm modeling	127
5.5.6	Model validation and error functions	128
5.6	Results and discussion	128
5.6.1	Study of the adsorption of Cu ²⁺ and CrO ₄ ²⁻ by PKF@Fe ₃ O ₄	128
5.6.1.1	Effect of pH and contact time	128
5.6.1.2	Kinetics studies	130
5.6.1.3	Study of adsorption isotherm	132
5.6.1.4	Adsorption thermodynamic.....	136
5.6.2	Comparison of the adsorption performance of PKF@Fe ₃ O ₄ with other adsorbents.....	139
5.7	Conclusions.....	141

CHAPITRE 6 ARTICLE SCIENTIFIQUE 4 : MUTLIFUNCTIONAL CELLULOSE FIBERS FOR THE SIMULTANEOUS REMOVAL OF METAL CATIONS AND ANIONS: ADSORPTION STUDY WITH UPCYCLING REUSE STRATEGY IN THE PREPARATION OF SiCO-TYPE CERAMICS DECORATED WITH Cu AND Cu₃P PARTICLES..... 143

6.1	Résumé	144
6.2	Abstract.....	145
6.3	Résumé graphique	146
6.4	Introduction.....	146
6.5	Experimental.....	149

6.5.1	Chemicals.....	149
6.5.2	Preparation of phosphorylated-silylated kraft pulp fibers (FPS)	149
6.5.3	Adsorption of metallic cations and anions with PFS	150
6.5.4	Preparation of a SiCO/Cu ceramic from FPS/Cu (II)	151
6.5.5	Characterization of modified fibers and ceramics	151
6.6	Results and discussion	151
6.6.1	Kinetic and adsorption isotherms.....	151
6.6.2	Adsorption mechanism.....	159
6.6.3	Adsorption capacity evaluation and comparison with other adsorbents	164
6.6.4	Simultaneous adsorption of metallic anions and cations	166
6.6.5	Reusing FPS loaded with heavy metals to prepare ceramics: SiCO/Cu ceramic materials from FPS/Cu (II).....	168
6.7	Conclusions.....	171
CHAPITRE 7 DISCUSSION GÉNÉRALE.....		172
7.1	Résultats et discussion	172
7.2	Comparaison avec la littérature	174
7.3	Limites de l'étude	176
7.4	Perspectives de recherche	178
CONCLUSIONS GÉNÉRALES.....		179
RÉFÉRENCES.....		181
ANNEXE A: ARTICLE SCIENTIFIQUE 5 : SiO ₂ /C FIBROUS CERAMICS DECORATED WITH Cu ₃ P/Cu GENERATED IN SITU FROM FUNCTIONALISED PHOSPHORYLATED LIGNOCELLULOSE FIBRES		240
ANNEXE B : SUPPORTING INFORMATION FOR MAGNETIC PHOSPHORYLATED LIGNOCELLULOSIC FIBERS: A HYBRID MATERIAL FOR WATER PURIFICATION – PART I MATERIAL SYNTHESIS		270

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Structure chimique de la cellulose (Gadhavé <i>et al.</i> , 2021).....	12
Figure 1-2 : Illustration schématique de la configuration hiérarchique des fibrilles cellulosiques (Taib <i>et al.</i> , 2022).....	12
Figure 1-3 : Microstructure des fibres cellulosique (Seddiqi <i>et al.</i> , 2021).....	13
Figure 1-4 : Stratégies de modification de la cellulose pour améliorer sa capacité d'adsorption ..	16
Figure 1-5 : Principales fonctionnalisations chimiques de la surface de la cellulose pour des applications en traitement des eaux (Wang, D., 2019a).....	17
Figure 1-6 : Les différents modes de greffage des groupements phosphate à la surface de la cellulose (Kokol <i>et al.</i> , 2015).....	25
Figure 1-7 : Mécanisme de la réaction de phosphorylation de la cellulose par des monoesters de phosphate et l'urée (Nourry <i>et al.</i> , 2016)	27
Figure 1-8 : Mécanisme de réaction de silylation de la cellulose (Ludovici <i>et al.</i> , 2023)	33
Figure 1-9 : Mécanisme de greffage de l'aminosilane APTES à la surface de cellulose (Robles <i>et al.</i> , 2018)	36
Figure 1-10 : Structure cristalline de la magnétite Fe ₃ O ₄ (Mitra, A. <i>et al.</i> , 2024)	38
Figure 1-11 : Étapes de processus d'adsorption (Mohamed Nasser <i>et al.</i> , 2024).....	45
Figure 1-12 : Classification des isothermes d'adsorption par l'union internationale de chimie pure et appliquée (Rahman, M. M. <i>et al.</i> , 2019)	48
Figure 2-1 : Méthodologie générale	59
Figure 3-1 : ATR-FTIR spectra of FP and FPS with the APTES molecule diagram and a simplified unit of FP chain	78
Figure 3-2 : Full XPS spectra of FP and FPS.....	79
Figure 3-3 : XPS spectra of C 1s, O 1s, N 1s, P 2p and Si 2p of FP and FPS	81
Figure 3-4 : Proposed model of the FPS surface structure.....	85
Figure 3-5 : SEM images of FP and FPS	88
Figure 3-6 : EDX mapping of FPS.....	89
Figure 3-7 : XRD patterns of FP and FPS.....	90

Figure 3-8 : TG and DTG curves of FP and FPS	91
Figure 3-9 : PZC curves for FP and FPS.....	93
Figure 4-1 : Evolution of adsorbents for water purification: from activated carbon to magnetite-modified phosphorylated cellulose fibers	101
Figure 4-2 : XRD patterns of PKF NT, PKF T, PKF@Fe ₃ O ₄ composite, and pure Fe ₃ O ₄	106
Figure 4-3 : ATR-FTIR spectra of untreated PKF (PKF NT), pretreated PKF (PKF T), PKF@Fe ₃ O ₄ composite and pure Fe ₃ O ₄	108
Figure 4-4 : a) The length, b) fines, c) width, and d) shape factor of PFK at different mixer rotation speed in water or in 1 M sodium hydroxide.....	109
Figure 4-5 : Actual size and SEM images (at 200 μm and 20 μm) of paper made from PKF or PFK@Fe ₃ O ₄	111
Figure 4-6 : a) Iron leaching concentration as a function of pH for Fe ₃ O ₄ particles and PKF@Fe ₃ O ₄ composite paper, b) real photo of paper fragments at different pH	115
Figure 4-7 : Stress-strain curves of papers made from PKF NT, PKF T and PKF@Fe ₃ O ₄	117
Figure 4-8 : a) TGA and b) DTG curves of paper samples.....	118
Figure 5-1 : Effect of (a) pH* and (b) contact time** on the adsorption of Cu ²⁺ and CrO ₄ ²⁻ onto PKF@Fe ₃ O ₄	129
Figure 5-2 : Experimental data of adsorption isotherm at different temperatures with the non-linear fitting for the adsorption of (a) CrO ₄ ²⁻ and (b) Cu ²⁺ by PKF@Fe ₃ O ₄	133
Figure 6-1 : Effect of contact time on the adsorption of Cu ²⁺ and CrO ₄ ²⁻ onto FPS (Amount of adsorbent 3.0 g/L, Initial concentration of Cu ²⁺ and CrO ₄ ²⁻ 50 mg/L).....	152
Figure 6-2 : Experimental data of adsorption isotherm for FPS at 25°C with the non-linear fitting of Dubinin-Astakov and tow-step Langmuir isotherms for the adsorption of (a) CrO ₄ ²⁻ and (b) Cu ²⁺	153
Figure 6-3 : EDX mapping (a,b) and SEM images (c) of FPS/Cu (II) and FPS/Cr (VI).....	160
Figure 6-4 : XPS spectra of O 1s, N 1s, P 2p and Si 2p of FPS before and after adsorption of Cu ²⁺	161
Figure 6-5 : ATR-FTIR spectra of FPS before and after adsorption of Cu ²⁺ and CrO ₄ ²⁻	164

Figure 6-6 : Adsorption efficiency of metal ions in binary (Cu^{2+} and CrO_4^{2-}) and quaternary (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} and CrO_4^{2-}) systems by FPS at pH 2	166
Figure 6-7 : Actual images of FPS loaded with heavy metals recovered after the adsorption process	167
Figure 6-8 : XRD pattern of SiCNO/Cu ceramic	169
Figure 6-9 : High-resolution SEM image of SiCNO/Cu material and the corresponding elemental maps via EDX analysis	170
Figure 7-1 : Distribution des références bibliographiques selon l'année de publication	174
Figure A-1 : SEM figures and EDX maps of P and Si of PF/TEOS and SPF/TEOS after pyrolysis	247
Figure A-2 : XRD patterns of PF/TEOS and SPF/TEOS.....	248
Figure A-3 : SEM figures and EDX maps of Cu, P and Si of PF/Cu and SPF/Cu	250
Figure A-4 : SEM figures and EDX maps of Cu, P, Si and O of a) PF/TEOS/Cu 10 and PF/TEOS/Cu 30 and b) S PF/TEOS/Cu 10 and SPF/TEOS/Cu 30 before pyrolysis.....	251
Figure A-5 : SEM figures and EDX maps of Cu, P, Si and O of a) PF/TEOS/Cu 10 and PF/TEOS/Cu 30 and b) S PF/TEOS/Cu 10 and SPF/TEOS/Cu 30 after pyrolysis.....	253
Figure A-6 : XRD patterns of PF/TEOS/Cu 10, PF/TEOS/Cu 30, SPF/TEOS, SPF/TEOS/Cu 10 and SPF/TEOS/Cu 30 after pyrolysis.....	257
Figure A-7 : TGA and DTA curves of PF, SPF, PF/TEOS/Cu 30 and SPF/TEOS/Cu 30 samples	259
Figure B-1 : SEM images of PKF at 0, 1500 and 3500 rpm in water or in 1M sodium hydroxide at (a) 200 μm and (b) 50 μm	272

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Capacités et énergies d’adsorption des différentes formes de fibres cellulosiques phosphorylées avec les esters de phosphates et l’urée (Ratier, 2017a).....	30
Tableau 1-2 : Rendements d’adsorption des ions métalliques présents dans d'un effluent liquide provenant d'une mine par les fibres cellulosiques phosphorylées avec les esters de phosphate et l’urée (Ratier, 2017a)	31
Tableau 2-1 : Méthodes de caractérisation des différents matériaux synthétisés	64
Table 3-1 : Relative contribution of bonds identified from HR-XPS spectra for FP and FPS	80
Table 3-2 : Elemental composition of FP and FPS by XPS.....	84
Table 3-3 : Evolution of the N/Si ratio in FPS as a function of adsorbed copper ions, determined by XPS.....	84
Table 3-4 : O/C, N/Si, Si/P and O/Si atomic ratios at the surface of the initial kraft pulp fibers and FPS determined by XPS or the proposed theoretical structure	87
Table 3-5 : Morphological properties and contact angle of FP and FPS	87
Table 3-6 : TGA thermal parameters of FP and FPS	92
Table 4-1 : Surface free energy and components for PKF and magnetite Fe ₃ O ₄	113
Table 4-2 : Mechanical properties of papers made from PKF NT, PKF T and PKF@Fe ₃ O ₄	116
Table 5-1 : Kinetic parameters for CrO ₄ ²⁻ and Cu ²⁺ adsorption by PKF@Fe ₃ O ₄ , at room temperature, obtained from linear and nonlinear regressions of the PFO, PSO, Elovich and intraparticle diffusion models.....	131
Table 5-2 : Isotherm parameters for CrO ₄ ²⁻ adsorption by PKF@Fe ₃ O ₄	134
Table 5-3 : Isotherm parameters for Cu ²⁺ adsorption by PKF@Fe ₃ O ₄	135
Table 5-4 : Thermodynamic parameters for the adsorption of CrO ₄ ²⁻ and Cu ²⁺ ions by PKF@Fe ₃ O ₄	137
Table 5-5 : Comparison between different adsorbents for the removal of CrO ₄ ²⁻ and Cu ²⁺ from an aqueous medium.....	140
Table 6-1 : Parameters of the two-step Langmuir and Dubinin-Astakov isotherms for CrO ₄ ²⁻ adsorption on FPS at 25°C	155

Table 6-2 : Parameters of the two-step Langmuir and Dubinin-Astakov isotherms for Cu^{2+} adsorption on FPS at 25°C	157
Table 6-3 : EDX elemental composition of FPS/Cu (II) and FPS/Cr (VI)	159
Table 6-4 : Relative contribution of bonds identified in FPS high-resolution XPS spectra before and after Cu^{2+} and CrO_4^{2-} adsorption	162
Table 6-5 : Comparison of Cu^{2+} and CrO_4^{2-} adsorption with sorbents reported in the literature.	165
Table A-1 : Some properties of the functionalised cellulose fibres used in the study (Sayadi et Brouillette, 2024)	245
Table A-2 : Elemental composition of PF/TEOS and SPF/TEOS determined by EDX.....	247
Table A-3 : Elemental composition of PF/TEOS/Cu 10, FP/TEOS/Cu 30, SPF/TEOS/Cu 10 and SPF/TEOS/Cu 30 before and after pyrolysis determined by EDX	255
Table B-1 : Characterization of ATR-FTIR spectra of untreated PKF (PKF NT), pretreated PKF (PKF T), PKF@ Fe_3O_4 composite and pure Fe_3O_4	270

LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

APTES	3-aminopropyltriéthoxysilane
ATR	Réflectance totale atténuée (Attenuated Total Reflectance)
COD ID	Identifiant dans la base Crystallography Open Database
DTG	Dérivée thermogravimétrique
DRX	Diffraction des rayons X
EDTA	Acide éthylènediaminetétraacétique
EDX	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
FQA	Fiber Quality Analyzer (Analyseur de qualité des fibres)
FPS	Fibres phosphorylées silylées
FPS/Cu(II)	FPS chargées de cuivre après adsorption
FPS/Cr(VI)	FPS chargées de chrome hexavalent après adsorption
FTIR	FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier)
HR-XPS	High-Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy (Spectroscopie photoélectronique X à haute résolution)
ICP	Inductively Coupled Plasma Spectrometry (Spectrométrie à plasma à couplage inductif)
LDH	Hydroxyde double lamellaire (Layered Double Hydroxide)
MEB	Microscopie électronique à balayage
NSERC	Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada)
PDF	Base de données Powder Diffraction File
PKF	Phosphorylated Kraft fibers (Fibres de cellulose phosphorylées)
PKF NT	Fibres PKF non traitées
PKF T	Fibres PKF traitées avec NaOH et mélangeur haute cisaillement
PKF@Fe ₃ O ₄	Composite magnétique à base de PKF et de magnétite
PZC	Point de charge nulle (Point of Zero Charge)

SiCO/M	Céramiques de type SiCO avec M = métal
SSE	Sum of Squared Errors (Somme des erreurs quadratiques)
TGA	Thermogravimetric Analysis (Analyse thermogravimétrique)
TG	Thermal Mass Loss (Perte de masse thermique)
TEOS	Tetraéthyl orthosilicate
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Spectroscopie photoélectronique X)
XRD	X-ray Diffraction (Diffraction des rayons X)

LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS

ΔG^0	Variation d'énergie libre de Gibbs standard
ΔH^0	Variation d'enthalpie standard
Δq	Différence dans les capacités d'adsorption expérimentales et théorique
ΔS^0	Variation d'entropie standard
ε	Allongement
γ_l^d / γ_l^p	Composantes dispersive et polaire de la tension de surface du liquide
γ_s^d / γ_s^p	Composantes dispersive et polaire de la tension de surface du solide
σ_{max}	Résistance à la traction
Θ	Angle de contact
A, B	Constantes liées à l'adsorption
C	Constante du modèle de diffusion interne
C_c	Concentration critique
C_e	Concentration à l'équilibre
C_i	Concentration initiale
E	Module de Young ou énergie d'adsorption selon le contexte
k_1	Constante de vitesse d'ordre 1
k_2	Constante de vitesse d'ordre 2
k_i	Constante de vitesse du modèle de diffusion interne
m	Masse
n, n_F	Paramètres d'hétérogénéité (Freundlich, Dubinin–Astakhov)
Q_t	Capacité d'adsorption à l'instant t
Q_e	Capacité d'adsorption à l'équilibre
Q_m, Q_L	Capacité d'adsorption maximale
R_{gaz}	Constante des gaz parfaits
R^2	Coefficient de détermination
R	Efficacité d'adsorption
$R_{900^\circ C}$	Résidu à 900°C
t	Temps
T	Température

T_{\max}	Température maximale de dégradation
T_i	Température initiale de dégradation
V	Volume de solution

RÉSUMÉ

La pollution des eaux par les métaux lourds représente un problème environnemental majeur. L'adsorption s'impose comme une méthode de traitement simple, efficace et économique. Le développement d'un adsorbant polyvalent et performant constitue ainsi une solution clé pour répondre à cet enjeu. Dans ce contexte, cette thèse vise à développer des matériaux biosourcés multifonctionnels à base de fibres cellulosiques phosphorylées, capables d'éliminer simultanément les cations et les anions métalliques présents dans les eaux usées.

La phosphorylation des fibres de cellulose a été réalisée par un procédé utilisant des esters de phosphate en présence d'urée, permettant de greffer efficacement un grand nombre de groupes phosphate à la surface des fibres sans altérer l'intégrité des chaînes cellulosiques. Les fibres phosphorylées obtenues présentent une forte densité de charges anioniques et une excellente capacité d'adsorption des cations métalliques, mais une affinité limitée pour les anions. Pour pallier cette limitation, deux stratégies de fonctionnalisation ont été explorées afin de conférer aux matériaux une capacité d'adsorption simultanée pour les polluants anioniques et cationiques : (i) la greffe d'un aminosilane ((3-aminopropyl)triéthoxysilane, APTES), ou (ii) l'intégration de nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4).

Dans la première approche, les fibres phosphorylées ont été modifiées avec de l'APTES selon une méthode douce, respectueuse de la structure des fibres (matériau FPS). Les analyses ont révélé que la greffe se faisait principalement par des liaisons covalentes de type Si–O–C et Si–O–P, sans altérer la cristallinité ni la morphologie des fibres. Le matériau résultant présente des propriétés hydrophobes, une stabilité thermique améliorée, et une surface zwitterionique propice à l'adsorption conjointe de cations et d'anions.

La seconde approche consiste en la fabrication de composites hybrides organiques/inorganiques par incorporation de nanoparticules de Fe_3O_4 dans la matrice cellulosique phosphorylée (PKF@ Fe_3O_4). La méthode de synthèse a permis l'obtention d'une dispersion homogène des particules de magnétite à la surface des fibres phosphorylées avec une forte interaction fibre–

magnétite. Ces composites conservent la morphologie initiale des fibres tout en montrant une bonne stabilité chimique, thermique et mécanique.

Les performances d'adsorption de ces matériaux ont été évaluées à l'aide des cations Cu^{2+} et des anions CrO_4^{2-} . Le composite PKF@ Fe_3O_4 a montré une forte affinité pour ces ions, avec des capacités maximales atteignant 140,0 mg/g pour Cu^{2+} et 16,0 mg/g pour CrO_4^{2-} . Les études cinétiques et isothermes ont mis en évidence des mécanismes distincts selon la nature de l'ion adsorbé, révélant l'hétérogénéité des sites d'adsorption. L'adsorption s'est avérée spontanée et endothermique.

Le matériau FPS a également démontré une excellente capacité d'élimination des ions Cu^{2+} et CrO_4^{2-} , avec des capacités respectives de 117,0 mg/g et 97,6 mg/g. L'adsorption repose sur des interactions électrostatiques, des phénomènes de complexation et des échanges ioniques. Ce matériau a également été valorisé en fin de vie comme précurseur pour la synthèse de céramiques composites de type SiCO/Cu/Cu₃P.

Dans l'ensemble, ces travaux soulignent le potentiel des fibres cellulosiques phosphorylées fonctionnalisées comme adsorbant durable pour la décontamination des eaux et leur valorisation post-utilisation, s'inscrivant pleinement dans une logique d'économie circulaire.

Mots-clés : Fibres cellulosiques, Fonctionnalisation, Phosphorylation, Silylation, Matériaux composites, Nanoparticules de magnétite, Adsorption, Métaux lourds, Eaux usées.

ABSTRACT

Water pollution by heavy metals represents a major environmental issue. Adsorption stands out as a simple, effective, and economical treatment method. The development of a versatile and efficient adsorbent thus constitutes a key solution to address this challenge. In this context, this thesis aims to develop multifunctional bio-based materials from phosphorylated cellulosic fibers, capable of simultaneously removing metal cations and anions from wastewater.

Phosphorylation of cellulose fibers was carried out using a process involving phosphate esters in the presence of urea, allowing effective grafting of a large number of phosphate groups onto the fiber surface without altering the integrity of the cellulose chains. The resulting phosphorylated fibers exhibit a high density of anionic charges and excellent adsorption capacity for metal cations, but limited affinity for anions. To overcome this limitation, two functionalization strategies were explored to provide the materials with simultaneous adsorption capacity for both anionic and cationic pollutants: (i) grafting of an aminosilane ((3-aminopropyl)triethoxysilane, APTES), or (ii) incorporation of magnetite nanoparticles (Fe_3O_4).

In the first approach, phosphorylated fibers were modified with APTES using a gentle method that preserved the fiber structure (FPS material). Analyses revealed that the grafting occurred mainly through covalent bonds of the Si–O–C and Si–O–P types, without altering the crystallinity or morphology of the fibers. The resulting material exhibits hydrophobic properties, improved thermal stability, and a zwitterionic surface suitable for the simultaneous adsorption of cations and anions.

The second approach involves the fabrication of organic/inorganic hybrid composites by incorporating Fe_3O_4 nanoparticles into the phosphorylated cellulosic matrix (PKF@ Fe_3O_4). The synthesis method allowed for a homogeneous dispersion of magnetite particles on the surface of the phosphorylated fibers, with strong fiber–magnetite interactions. These composites retain the original morphology of the fibers while exhibiting good chemical, thermal, and mechanical stability.

The adsorption performance of these materials was evaluated using Cu^{2+} cations and CrO_4^{2-} anions. The PKF@ Fe_3O_4 composite showed high affinity for these ions, with maximum capacities reaching $140.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for Cu^{2+} and $16.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for CrO_4^{2-} . Kinetic and isotherm studies highlighted distinct mechanisms depending on the nature of the adsorbed ion, revealing the heterogeneity of the adsorption sites. Adsorption was found to be spontaneous and endothermic.

The FPS material also demonstrated excellent removal capacity for Cu^{2+} and CrO_4^{2-} ions, with respective capacities of 117.0 mg/g and 97.6 mg/g . Adsorption is based on electrostatic interactions, complexation phenomena, and ion exchange. This material was also valorized at the end of its life as a precursor for the synthesis of SiCO/Cu/Cu₃P-type composite ceramics.

Overall, this work highlights the potential of functionalized phosphorylated cellulosic fibers as sustainable adsorbents for water decontamination and their post-use valorization, fully aligned with the principles of a circular economy.

Keywords: Cellulosic fibers, Functionalization, Phosphorylation, Silylation, Composite materials, Magnetite nanoparticles, Adsorption, Heavy metals, Wastewater.

INTRODUCTION

Contexte général

La qualité et la disponibilité des ressources en eau sont essentielles à la vie sur Terre, mais leur dégradation croissante soulève de profondes inquiétudes. Selon les récentes évaluations des Nations Unies, 47 % de la population mondiale vit dans des zones où des pénuries d'eau se produisent au moins une fois par an, une proportion qui pourrait atteindre 57 % d'ici 2050 (Eau, 2018). Ce constat est d'autant plus préoccupant que les projections scientifiques suggèrent une aggravation continue de cette crise (Boretti et Rosa, 2019). À cette raréfaction s'ajoute la contamination progressive des ressources hydriques, intensifiée par l'urbanisation, l'industrialisation et la croissance démographique (Mannan *et al.*, 2018). En effet, de grandes quantités d'eaux usées, chargées de divers contaminants comme les pesticides, les produits pharmaceutiques, les métaux lourds, les huiles, les détergents, les produits chimiques industriels et les colorants continueront d'être rejetées dans l'environnement (Morin-Crini *et al.*, 2022; Rápó et Tonk, 2021). Dans ce contexte, l'innovation dans le domaine de la purification de l'eau s'impose comme une priorité urgente (Crini et Lichtfouse, 2019). Ceci permet de répondre à la demande croissante en eau potable tout en préservant l'environnement et la santé des hommes vis-à-vis des substances toxiques qu'elle contient (Gobi *et al.*, 2024; Jagadeesh et Sundaram, 2023).

Le traitement de l'eau vise à éliminer ou réduire la toxicité des polluants présents dans les milieux aquatiques (Benjelloun *et al.*, 2021; Norfarhana *et al.*, 2024). Au fil des décennies, diverses technologies de traitement des eaux usées ont été développées notamment l'échange d'ions, les procédés de filtration sur membrane, le traitement électrochimique, la précipitation chimique et l'adsorption (Jadoun *et al.*, 2023). Parmi ces méthodes, l'adsorption s'impose comme l'une des approches les plus prometteuses en raison de sa simplicité, de sa flexibilité opérationnelle et de son efficacité. En outre, les autres techniques souffrent de plusieurs limitations, comme des coûts élevés, une consommation énergétique importante, nécessitent souvent de grandes quantités de solvants organiques, dont beaucoup sont nocifs pour la santé et peuvent causer de graves problèmes environnementaux, ainsi que la production de boues et de déchets secondaires qui nécessitent des traitements supplémentaires (Behbahani, A. *et al.*, 2016; Leite *et al.*, 2017; Varghese *et al.*, 2019).

Au contraire, le procédé d'adsorption limite la formation de sous-produits toxiques ainsi qu'un coût opérationnel faible (Avila *et al.*, 2021; Chai *et al.*, 2021; Nasrollahzadeh *et al.*, 2021; Radoor *et al.*, 2024). L'adsorption est également connue pour sa grande polyvalence en terme d'élimination d'une large gamme de contaminants (Abdelhamid et Mathew, 2021).

La performance du matériau adsorbant est un facteur déterminant pour une purification réussie de l'eau par le biais du processus d'adsorption (Qin *et al.*, 2024). La majorité des adsorbants conventionnels, en particulier le charbon actif, présente des limitations notables, comme une faible capacité de régénération, ainsi que des coûts d'utilisation et de réutilisation relativement élevés (Dehghani *et al.*, 2023; Satyam et Patra, 2024). En réponse à ces enjeux, les efforts de recherche se concentrent sur le développement de matériaux adsorbants à la fois plus performants, plus abordables et écologiquement durables (Satyam et Patra, 2024). La biosorption émerge comme une alternative prometteuse, en valorisant l'utilisation de biomatériaux naturels, biodégradables, non toxiques et largement disponibles, offrant ainsi une solution plus économique pour le traitement des eaux usées (Aslam *et al.*, 2023; Kundu, D. *et al.*, 2019; Rahman, N. S. A. *et al.*, 2018; Sayyed *et al.*, 2021).

La cellulose et ses dérivés attirent une attention croissante pour leur utilisation comme bioadsorbant en raison de leurs caractéristiques intrinsèques : ils sont biocompatibles, renouvelables, écologiques, peu coûteux et disponibles en grande quantité (Azimi *et al.*, 2024; Keshipour et Maleki, 2019; Qi *et al.*, 2021; Tapia-Orozco *et al.*, 2016; Varghese *et al.*, 2018). Cependant, la cellulose native présente une capacité d'adsorption relativement limitée, en raison de la faible densité de sites fonctionnels à sa surface (Jamshaid *et al.*, 2017; Silva, F. C. *et al.*, 2015; Tapia-Orozco *et al.*, 2016). Pour surmonter cette limitation, des fonctionnalisations ciblées peuvent être introduites dans sa structure, permettant ainsi d'améliorer sa capacité d'adsorption (Abdelhamid et Mathew, 2021; Wang, D., 2019b). Grâce à ces modifications, les substrats cellulosiques fonctionnalisés ont démontré leur efficacité pour l'élimination de divers types de polluants présents dans les milieux aqueux, notamment les métaux lourds, les contaminants organiques, les composés inorganiques et même certains micro-organismes (Chakhtouna *et al.*, 2024; Chau *et al.*, 2021).

La fonctionnalisation de la cellulose par phosphorylation produit l'un des adsorbants biosourcés les plus prometteurs identifiés à ce jour (HadidNoukratiBen Youcef, *et al.*, 2021). La cellulose phosphorylée a démontré une grande efficacité dans l'élimination d'un large éventail de polluants des eaux usées, notamment les métaux lourds (Brandes *et al.*, 2021; HadidNoukratiBen Youcef, *et al.*, 2021; Xiao, Ye *et al.*, 2024), les substances radioactives (Lehtonen *et al.*, 2020a), les terres rares (Zhang, Y. *et al.*, 2020), le lithium (Recepoğlu et Yüksel, 2021b), les colorants (de Castro Silva *et al.*, 2018; HadidNoukratiBarroug, *et al.*, 2021; Silva, M. S. *et al.*, 2020), les pesticides (Rana, A. K. *et al.*, 2021) et les produits pharmaceutiques (Bezerra *et al.*, 2014; Silva, M. S. *et al.*, 2020). Malgré tous ces avantages en termes de décontamination des eaux usées, les méthodes classiques de phosphorylation présentent plusieurs inconvénients. Les groupes phosphate sont généralement introduits dans les fibres de cellulose à l'aide de solvants organiques, de sels de phosphate ou d'acide phosphorique en présence d'urée. Ces procédés s'accompagnent de l'utilisation de composés toxiques et de protocoles complexes, limitant ainsi leur application à grande échelle (Boukind *et al.*, 2024). En outre, ces méthodes traditionnelles de phosphorylation peuvent entraîner une dégradation du squelette cellulosique, ce qui compromet la résistance mécanique des fibres phosphorylées (Ranjan *et al.*, 2024). Pour surmonter les inconvénients des méthodes de phosphorylation traditionnelles, une approche alternative a été développée, impliquant l'utilisation d'urée et d'esters de phosphate. Cette méthode innovante s'est avérée capable de dépasser les limites des procédés classiques tout en préservant la morphologie initiale des chaînes de cellulose (Shi, Y. *et al.*, 2014).

Dans cette optique, nous nous sommes orientés vers le développement d'un adsorbant performant basé sur des fibres cellulosiques phosphorylées avec l'urée et les esters de phosphates. Fort de ce cadre général, il est essentiel de comprendre les défis spécifiques rencontrés en utilisant les fibres cellulosiques phosphorylées comme matériau adsorbant.

Problématique

La préparation d'adsorbants destinés au traitement des eaux usées repose généralement sur trois grandes étapes : (1) la synthèse et la caractérisation physicochimique du matériau adsorbant, (2) les tests d'adsorption et leur modélisation, puis (3) les études de régénération.

Dans cette thèse nous tentons de résoudre un ensemble de problèmes majeurs rencontrés dans certaines étapes importantes de ce processus.

- Problèmes liés à la synthèse et à la caractérisation physicochimique

Le point de départ du processus d'adsorption est le choix des contaminants cibles à traiter, qui conditionne directement le choix du matériau adsorbant à développer. Or, la complexité des eaux usées, composées d'un mélange hétérogène de polluants organiques, inorganiques chargés et non chargés (Suleiman *et al.*, 2024; Zaman, 2025; Zhao, Fei *et al.*, 2020), rend cette étape particulièrement délicate. Dans ce contexte, le développement d'un adsorbant polyvalent à base des fibres cellulosiques phosphorylées présente une avancée importante.

La cellulose phosphorylée présente une bonne affinité pour les contaminants cationiques en raison de ses groupements phosphate, fortement chargés négativement. Toutefois, cette même charge entraîne un effet répulsif envers les anions. Cela freine son potentiel en tant qu'adsorbant universel, capable d'éliminer simultanément plusieurs types de contaminants notamment les contaminants anioniques et cationiques.

La fonctionnalisation de la surface des fibres cellulosiques phosphorylées est une solution prometteuse pour résoudre ce problème. Cependant, les fibres phosphorylées présentent une faible solubilité en raison de phénomènes de réticulation, ce qui complique leur modification ou fonctionnalisation (Patoary *et al.*, 2023; Wang, Y. *et al.*, 2018). Cette difficulté explique en partie le nombre limité de travaux portant sur leur modification. À cette difficulté s'ajoute celle du choix des protocoles de synthèse des adsorbants qui doivent être à la fois efficaces, respectueux de l'environnement, économiquement viables sans dégrader les fibres cellulosiques. En effet, parmi les défis majeurs identifiés dans la littérature figurent le défi de fonctionnalisation de la surface de la cellulose sans altérer sa morphologie et sa structure interne complexe (Emenike *et al.*, 2023; Thomas *et al.*, 2018) ainsi que l'évitement de l'utilisation d'agents de réticulation toxiques, le recours à des méthodes de préparation douces et simples, et l'obtention d'un compromis entre la capacité d'adsorption élevée et la sélectivité (Ablouh *et al.*, 2021). Le procédé de phosphorylation utilisé dans ce travail, reposant sur l'emploi d'esters de phosphate et d'urée, suit une démarche

verte en préservant la morphologie initiale des fibres. Par conséquent, les prochaines étapes de modification et de fonctionnalisation doivent suivre la même démarche.

De plus, une caractérisation physicochimique approfondie est indispensable à chaque étape du développement. Lorsqu'un nouvel adsorbant est proposé, une caractérisation rigoureuse permet de comprendre ses propriétés, de justifier son application et d'expliquer ses performances dans le procédé ciblé (Pellenz *et al.*, 2023).

- Problèmes liés à la régénération et à la fin de vie des adsorbants

Un défi souvent négligé dans le développement des matériaux adsorbants est celui de leur gestion en fin de vie. Les performances d'un matériau déclinent au fil des cycles d'adsorption/désorption, et la régénération engendre des pertes d'efficacité, des coûts élevés et des impacts environnementaux non négligeables (Bayuo *et al.*, 2024; Patel, 2021). Plutôt que de miser uniquement sur la régénération, cette thèse propose d'explorer des stratégies de recyclage des adsorbants usés, en les transformant en matériaux à plus haute valeur ajoutée. Cette approche s'inscrit dans une logique d'économie circulaire, où les matériaux ne sont pas simplement jetés ou restaurés partiellement, mais valorisés de manière durable.

En bref, la problématique abordée dans cette thèse consiste à surmonter la faible affinité des fibres cellulosiques phosphorylées pour les espèces anioniques, tout en évitant les méthodes de synthèse qui compromettent les aspects écologiques et économiques. Par ailleurs, le problème de la régénération des adsorbants en fin de cycle de vie est aussi exploré, afin de contribuer à l'avancement des connaissances dans ce domaine souvent négligé, mais essentiel pour une gestion durable des matériaux adsorbants.

Stratégies et alternatives proposées

La modification de surface des fibres cellulosiques phosphorylées constitue l'axe central de cette thèse. Cette approche vise à pallier les limitations observées en matière de capacité d'adsorption des anions par ces matériaux. Deux voies différentes ont été explorées : la silylation des fibres cellulosiques phosphorylées par des aminosilanes et le développement de composites hybrides organique/inorganique à base de fibres phosphorylées et des particules de magnétite.

➤ Silylation des fibres cellulosiques phosphorylées par des aminosilanes

L'approche de silylation des substrats cellulosiques est polyvalente et efficace permet de transformer une ressource naturelle abondante en matériaux fonctionnels adaptés à de nombreuses applications, notamment environnementales (Raquez *et al.*, 2012). La silylation offre une méthode durable, caractérisée par un faible coût énergétique, des conditions de solvant bénignes et une préservation des propriétés initiales de la cellulose (Cabrera *et al.*, 2020).

La phosphorylation de la cellulose apporte des groupements phosphates fortement anioniques. La silylation de la cellulose phosphorylée par des aminosilanes permet d'introduire des fonctions cationiques (amines). Cette stratégie rend possible la conception des adsorbants bifonctionnels capables d'interagir de manière sélective avec différents types de contaminants, notamment les anions et les cations.

➤ Développement de composites hybrides organique/inorganique à base de fibres cellulosiques phosphorylées et des particules de magnétite

Le développement de composites hybrides associant des matrices organiques à des charges inorganiques suscite un intérêt croissant dans le domaine du traitement des eaux usées. Il s'agit de la classe des adsorbants hybrides qui connaissent le développement le plus rapide (Yu, J. *et al.*, 2021a). Parmi les nanoparticules inorganiques, la magnétite (Fe_3O_4) se distingue par ses excellentes propriétés d'adsorption, catalytiques et antibactériennes (Moghaddam-Manesh *et al.*, 2025). Elle présente également la particularité d'être magnétique, ce qui permet de simplifier la séparation en fin de traitement, par une simple application d'un champ magnétique (Anushree et Philip, 2019).

L'utilisation directe de particules inorganiques en milieu aqueux est souvent limitée par plusieurs obstacles à savoir l'agglomération, la faible stabilité colloïdale, la dispersion non homogène et la difficulté de récupération (Yadav *et al.*, 2021; Yu, J. *et al.*, 2021a). La cellulose offre un excellent support pour ces particules, permettant de produire des matériaux hybrides ou composites stables en milieu aqueux (Islam *et al.*, 2018). En outre, la cellulose permet de conserver et même d'améliorer leur activité opérationnelle (Ren *et al.*, 2023; Sun, L. *et al.*, 2022).

Ainsi, le développement de matériaux hybrides associant cellulose phosphorylée et particules de magnétite constitue une stratégie prometteuse. Les matériaux multifonctionnels résultants présentent des avantages significatifs grâce à la combinaison des propriétés complémentaires des composants organiques et inorganiques (Janićijević *et al.*, 2022).

➤ Valorisation des matériaux adsorbants en fin de vie

Une stratégie de valorisation a été envisagée pour réutiliser certains adsorbants en fin de cycle de vie comme précurseur pour la préparation de nouveaux matériaux avancés. Plus précisément, les adsorbants chargés ont été utilisés pour la synthèse de céramiques de type SiCO (carbures de silicium oxygénés), ouvrant ainsi la voie à une approche circulaire innovante dans le domaine du traitement des eaux.

Objectifs de la recherche

L'objectif global de cette thèse est de développer **un adsorbant polyvalent, écologique et économique, capable d'éliminer une large gamme de polluants présents dans les eaux usées notamment des cations et des anions métalliques.**

Pour atteindre notre objectif général, quatre sous-objectifs ont été fixés :

- **Conception des adsorbants** : Mettre au point des méthodes de modification de surface des fibres cellulosiques phosphorylées, reposant sur des procédés simples, durables et écologiques
- **Caractérisation des adsorbants** : Évaluer la structure, la morphologie et la fonctionnalisation des matériaux par différentes techniques physicochimiques (FTIR, DRX, MEB, etc.).
- **Étude des performances d'adsorption** : Mesurer l'efficacité des adsorbants vis-à-vis des polluants cibles et modéliser les paramètres d'adsorption (cinétique, isothermes, thermodynamique).

- **Valorisation des adsorbants usés** : Proposer des voies de recyclage innovantes des adsorbants saturés, notamment leur conversion en matériaux avancés, afin d'optimiser leur cycle de vie et de minimiser leur impact environnemental.

Structure de la thèse

Afin d'atteindre les objectifs fixés, cette thèse s'organise en sept chapitres, chacun abordant une facette particulière du projet de recherche. Voici un aperçu du contenu de chaque chapitre :

➤ Chapitre 1 : Revue de la littérature

Ce chapitre dresse un état de l'art sur les fibres lignocellulosiques phosphorylées, les différentes méthodes de modification chimique de surface appliquées aux adsorbants celluloseux, ainsi que sur les principes fondamentaux de l'adsorption des contaminants en solution aqueuse.

➤ Chapitre 2 : Méthodologie et partie expérimentale

Ce chapitre présente l'approche méthodologique globale adoptée dans cette thèse. Il détaille les procédures expérimentales mises en œuvre, notamment la liste des réactifs, les réactions principales, les protocoles de préparation des adsorbants, les techniques de caractérisation (FTIR, DRX, MEB, etc.), les tests d'adsorption ainsi que la stratégie de valorisation des matériaux en fin de cycle.

➤ Chapitres 3 à 6 : Résultats expérimentaux sous forme d'articles scientifiques

Les résultats expérimentaux de cette recherche sont présentés sous forme de quatre articles scientifiques, chacun correspondant à un chapitre :

- Chapitre 3 – 1er article : *Silylation of phosphorylated cellulosic fibers with an aminosilane*

Ce chapitre porte sur la fonctionnalisation des fibres phosphorylées par greffage d'un aminosilane et leur caractérisation.

- Chapitre 4 – 2e article : *Magnetic phosphorylated lignocellulosic fibers: a hybrid material for water purification. Part I – Synthesis of the material*

Ce chapitre décrit la synthèse d'un matériau hybride à base de magnétite et de fibres phosphorylées.

- Chapitre 5 – 3e article : *Magnetic phosphorylated lignocellulosic fibers: a hybrid material for water purification. Part II – Adsorption capacity for metallic anions and cations*

Ce chapitre présente les performances d'adsorption du matériau hybride vis-à-vis des cations métalliques et des anions tels que les anions chromate et les cations cuivre.

- Chapitre 6 – 4e article : *Multifunctional cellulose fibers for the simultaneous removal of metal cations and anions: adsorption study with upcycling reuse strategy in the preparation of SiCO-type ceramics decorated with Cu and Cu₃P particles*

Ce dernier article explore les capacités d'adsorption anionique/cationique des fibres cellulosiques phosphorylées fonctionnalisées avec un aminosilane et la valorisation du matériau saturé en contaminant en tant que précurseur pour des céramiques composites.

➤ Chapitre 7 : Discussion générale

Ce chapitre propose une synthèse critique des résultats obtenus dans l'ensemble des articles. Il met en perspective les principales avancées de la recherche, les compare aux travaux antérieurs et discute des implications scientifiques, environnementales et industrielles.

➤ Conclusions générales

Cette section récapitule les principales conclusions de la thèse, souligne les contributions originales du travail et propose des pistes pour des recherches futures dans le domaine des adsorbants cellulosiques multifonctionnels.

➤ Annexes

En annexe, un cinquième article scientifique est présenté (*SiO₂/C fibrous ceramics decorated with Cu₃P/Cu generated in situ from functionalised phosphorylated lignocellulose fibres*). Il traite de la valorisation des fibres cellulosiques fonctionnalisées, saturées en contaminants, en tant que précurseurs pour la préparation de céramiques composites de type SiCO/Cu/Cu₃P.

CHAPITRE 1

REVUE DE LA LITTÉRATURE

Ce chapitre présente une synthèse des connaissances essentielles à la compréhension du projet de recherche. Il examine les propriétés des fibres cellulosiques, à savoir leur structure, leur réactivité chimique et les différentes stratégies de modification visant à améliorer leur capacité d'adsorption. Une attention particulière est portée à la phosphorylation, à la silylation des fibres cellulosiques, ainsi qu'à leur hybridation avec des particules de magnétite (Fe_3O_4). Par ailleurs, les principes fondamentaux de l'adsorption, les modèles théoriques associés et les défis actuels liés à l'utilisation des adsorbants cellulosiques dans le traitement des eaux usées sont également explorés. Cette revue bibliographique établit ainsi le cadre scientifique permettant de contextualiser et de justifier les travaux menés dans cette thèse.

1.1 Fibre cellulosique : source durable d'adsorbants

1.1.1 Composition et structure des fibres cellulosiques

Les fibres cellulosiques sont principalement composées de cellulose, un polysaccharide linéaire hautement structuré et robuste, qui constitue la principale substance structurale des parois cellulaires des plantes. Les fibres cellulosiques proviennent principalement de sources végétales telles que le bois, le coton, le chanvre et le lin. Il s'agit d'un homopolymère formé d'unités d'anhydroglucose (monomère glucidique de formule $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) reliées par des liaisons β -(1→4), comme illustré à la Figure 1-1.

Les chaînes de cellulose présentent la particularité d'avoir deux extrémités chimiquement différentes (Figure 1-1) : le C_1 qui se trouve à l'une des extrémités est un groupe aldéhyde qui a des propriétés réductrices, tandis que le C_4 qui se trouve à l'autre extrémité de la chaîne est un groupement hydroxyle alcool, non réducteur.

La structure des fibres cellulosiques est caractérisée par la présence de plusieurs liaisons hydrogène inter et intra moléculaire (Figure 1-1). En effet, l'atome d'oxygène dans les cycles D-glucose est responsable de la création de liaisons hydrogène intermoléculaires. Une autre liaison hydrogène intramoléculaire se forme entre l'hydrogène de l'hydroxyle du carbone C_5 et l'oxygène de

l'hydroxyle du carbone C₂. D'autres liaisons hydrogène intermoléculaire se forment également entre l'hydrogène de l'hydroxyle et l'oxygène de l'hydroxyle de deux molécules différentes (Moon *et al.*, 2011; Zhao, D. *et al.*, 2019).

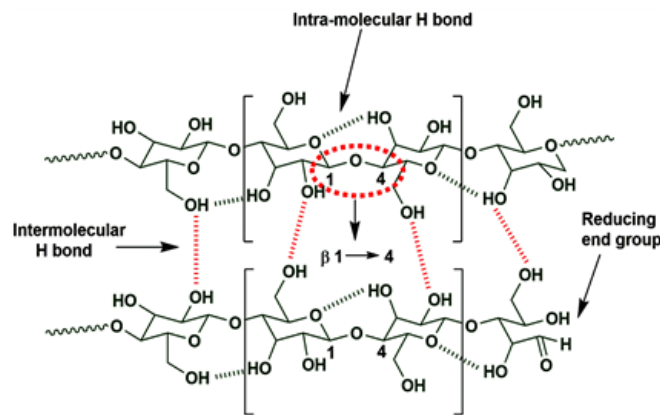


Figure 1-1 : Structure chimique de la cellulose (Gadhavé *et al.*, 2021)

Les chaînes cellulosiques polymériques sont alignées parallèlement les unes aux autres et forment des microfibrilles de cellulose, qui sont à leur tour organisées en fibres plus grandes. La formation de cette structure fibrillaire est stabilisée par les différentes liaisons hydrogène inter et intra moléculaire. La structure fibreuse des chaînes cellulosiques est présentée à la Figure 1-2.

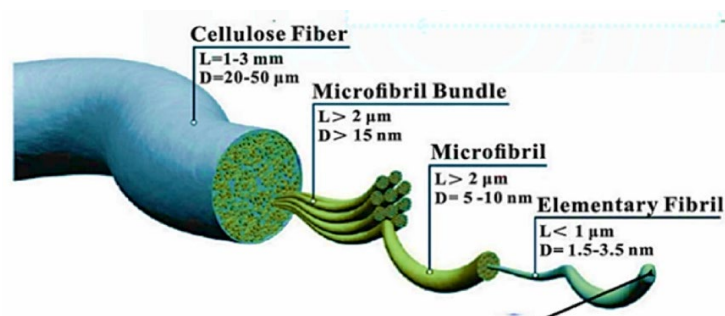


Figure 1-2 : Illustration schématique de la configuration hiérarchique des fibrilles cellulosiques (Taib *et al.*, 2022)

Les fibres cellulosiques possèdent une structure semi-cristalline (Figure 1-3), caractérisée par la coexistence de zones cristallines et amorphes. Les zones cristallines confèrent à la cellulose une grande résistance mécanique, tandis que les zones amorphes facilitent le gonflement de la cellulose lorsqu'elle est exposée à un solvant approprié (Etale *et al.*, 2023).

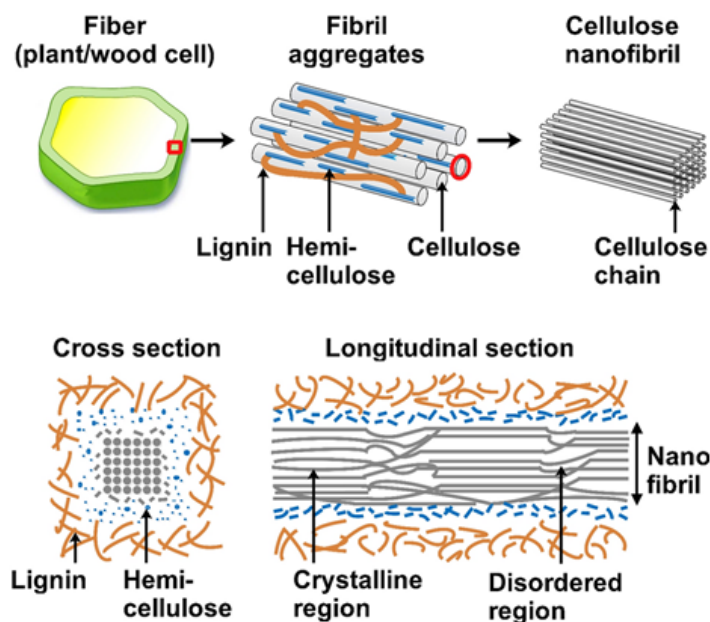


Figure 1-3 : Microstructure des fibres cellulosique (Seddiqi *et al.*, 2021)

Les fibres cellulosiques peuvent contenir d'autres constituants, comme l'hémicellulose, la lignine (Figure 1-3). La proportion de ces constituants varie en fonction de la source végétale et des procédés de transformation employés. Ces composants influencent directement les propriétés physiques et chimiques des fibres (Nagarajan *et al.*, 2021).

Les substrats cellulosiques se distinguent par des caractéristiques attractives, telles que sa biodégradabilité, son faible coût, son abondance, sa durabilité et son rapport hauteur/largeur élevé, ses excellentes propriétés mécaniques, et son anisotropie morphologique (Kalia *et al.*, 2014; Motloun *et al.*, 2023). En outre, la cellulose peut être employée sous diverses formes, notamment en poudre, en fibres, en membranes, en films ou gels (Abd Rahman et Saari, 2023). Ces qualités ont conduit à une utilisation croissante de la cellulose dans le traitement des eaux usées.

1.1.2 Réactivité chimique de la cellulose

Le squelette de la cellulose possède une densité élevée de groupes hydroxyle réactifs : trois groupes hydroxyle par unité anhydroglucose en positions C₂, C₃ et C₆. Ces groupements sont principalement responsables de la réactivité chimique de la cellulose (Chakrabarty et Teramoto, 2018). En effet, ces groupes hydroxyles offrent des sites réactifs qui peuvent interagir avec divers

réactifs chimiques, permettant ainsi une large gamme de modifications fonctionnelles (Peng *et al.*, 2020).

Théoriquement, il est possible d'effectuer sur la cellulose toutes les modifications applicables aux alcools primaires (C₆) et secondaires (C₂, C₃), aux liaisons acétals (C₂, C₃), aux liaisons éthers (liaisons β-(1-4)) et, à un moindre niveau, aux fonctions aldéhydes (Faugeras, 2013). Cependant, les réactions de modification des substrats cellulose sont observées majoritairement sur le groupe hydroxyle en position C₆ qui a montré une réactivité dix fois supérieure à celle des autres groupes hydroxyles, puis sur un groupe hydroxyle en C₂ qui a une réactivité deux fois supérieure au groupe hydroxyle en C₃ (Oberlintner *et al.*, 2021). Malgré cette richesse de groupement fonctionnels dans la structure cellulose, la réactivité de la cellulose est déterminée par l'accessibilité à ces sites. Celle-ci est déterminée par plusieurs facteurs notamment la structure supramoléculaire de la cellulose, sa porosité, sa cristallinité ainsi que son degré de polymérisation (Boiron, 2012; Lai, 2017; Spinu, 2010; Wu, Q. *et al.*, 2020). Par exemple, un matériau cellulose avec un degré de polymérisation élevé aura des chaînes plus longues et par conséquent plus de liaisons intramoléculaires, rendant les groupes hydroxyles moins accessibles. À l'inverse, un degré de polymérisation faible augmente la réactivité en exposant davantage de groupes hydroxyles (Eriksson, 2014). En outre, la cellulose est un polymère qui se dissout difficilement. L'emplacement alterné des groupes hydroxyles provoque la disparition du gradient de charge des deux côtés de la chaîne. Par conséquent, même les petites molécules comme l'eau ne sont pas capables de pénétrer les espaces interfibrillaires. Par conséquent, la cellulose a une solubilité restreinte dans les solvants protiques, aprotiques et non polaires. Toutefois, elle peut être dissoute en présence de certains solvants amphiphiles comme les liquides ioniques ou les solutions salines aqueuses (Grzybek *et al.*, 2024).

L'utilisation de la cellulose à son plein potentiel nécessite des traitements spécifiques et complexes. Ainsi, la recherche sur la dissolution de la cellulose, les interactions solvant-cellulose, ainsi que l'optimisation des conditions de dissolution et la préparation de divers matériaux à base de cellulose revêt un grand défi (Acharya *et al.*, 2021).

1.1.3 Stratégies de modification de la cellulose pour améliorer sa capacité d'adsorption

Malgré ses propriétés remarquables, la cellulose présente certains inconvénients lorsqu'elle est utilisée pour le traitement des eaux usées en raison de sa faible stabilité physicochimique, de son hydrophilie et de sa capacité d'adsorption relativement faible (Zhou *et al.*, 2014). Ces limitations la rendent moins efficace pour certaines applications dans le traitement de l'eau (Ait Said *et al.*, 2024). Pour surmonter ces difficultés, il est possible d'y apporter des modifications structurales pour améliorer sa capacité d'adsorption envers des contaminants aqueux (Hokkanen *et al.*, 2016; Zhang, J. *et al.*, 2022). Étant donné que l'adsorption est un phénomène de surface, une modification chimique ciblée de la surface de la cellulose suffit souvent pour obtenir un excellent adsorbant (Abegunde *et al.*, 2020).

Dans la littérature, deux grandes catégories de méthodes de modification de la cellulose sont fréquemment mentionnées. La première implique une modification directe des groupes hydroxyles de la cellulose, par leur substitution ou leur transformation chimique. La deuxième consiste à greffer des monomères sur le squelette de la cellulose (Etale *et al.*, 2023; Hokkanen *et al.*, 2016). D'autres auteurs classent les méthodes de fonctionnalisation de la cellulose en fonction de la nature des méthodes utilisées, les regroupant en méthodes mécaniques, physiques, physicochimiques, chimiques et biologiques (Fatema *et al.*, 2022; Haque *et al.*, 2022; Sharma *et al.*, 2023).

Dans cette thèse, une approche différente de classification des méthodes de modifications et de fonctionnalisations des substrats cellulosiques est proposée. Elle consiste à les regrouper en trois grandes catégories : (i) le greffage direct de groupements fonctionnels, (ii) la formation de composites ou de matériaux hybrides, et (iii) les modifications de la morphologie et la taille des fibres cellulosiques. Cette classification permet d'établir une corrélation directe entre les techniques de modification employées et leurs impacts sur les caractéristiques des matériaux cellulosiques. Il est également possible de combiner plusieurs stratégies de modification appartenant à différentes catégories afin de concevoir des matériaux cellulosiques multifonctionnels, capables de répondre à des exigences spécifiques en matière d'adsorption.

La Figure 1-4 résume ces différentes stratégies de modification et de fonctionnalisation utilisées pour améliorer les capacités d'adsorption des matériaux celluloses, en mentionnant des exemples pour chaque catégorie.

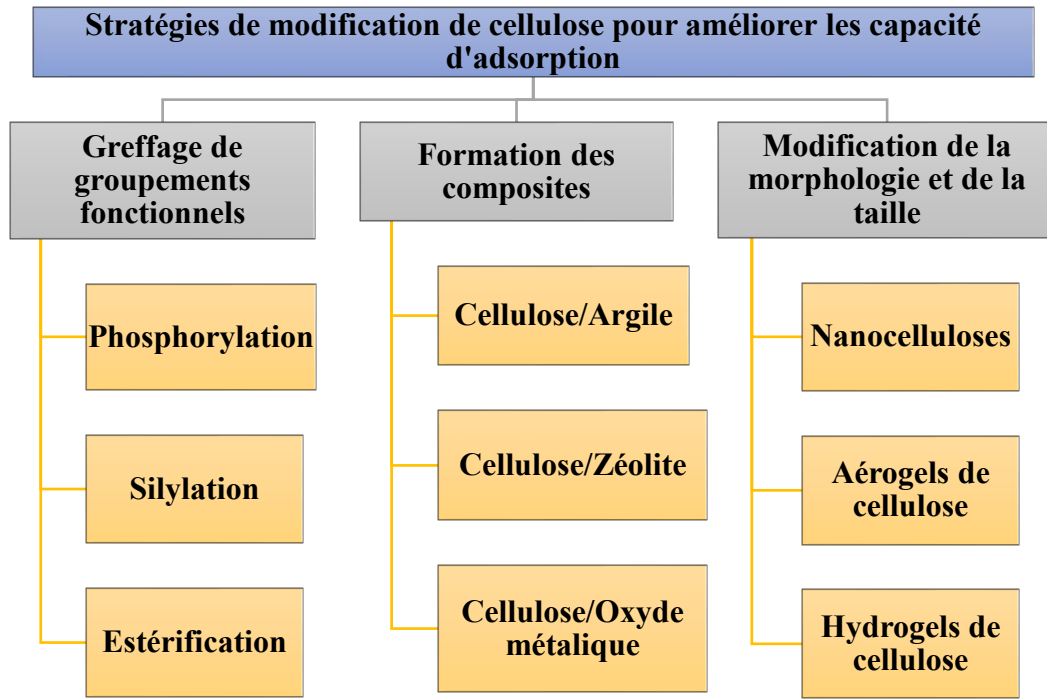


Figure 1-4 : Stratégies de modification de la cellulose pour améliorer sa capacité d'adsorption

La sélection de la méthode de modification des fibres celluloses dépend étroitement des caractéristiques des contaminants ciblés, en particulier de leurs propriétés de surface. Par exemple la charges de surface des adsorbats est largement exploitée pour orienter le choix de la modification apportée à la surface de la cellulose. Par ailleurs, la théorie de l'acide-base dur et mou (HSAB) représente également un modèle théorique essentiel pour guider ces choix (Etale *et al.*, 2023).

1.1.3.1 Greffage direct des groupements fonctionnels

La modification chimique directe de la cellulose par greffage de groupements fonctionnels consiste à introduire des groupes chimiques spécifiques. Les adsorbants celluloses sont rendus fonctionnels par différentes réactions chimiques à savoir des réactions d'estérification, d'éthérisation, de sulfonation ou d'oxydation (Sharma *et al.*, 2023). La Figure1-5 résume les fonctionnalisations directes de cellulose les plus utilisées pour améliorer la capacité d'adsorption de la cellulose native.

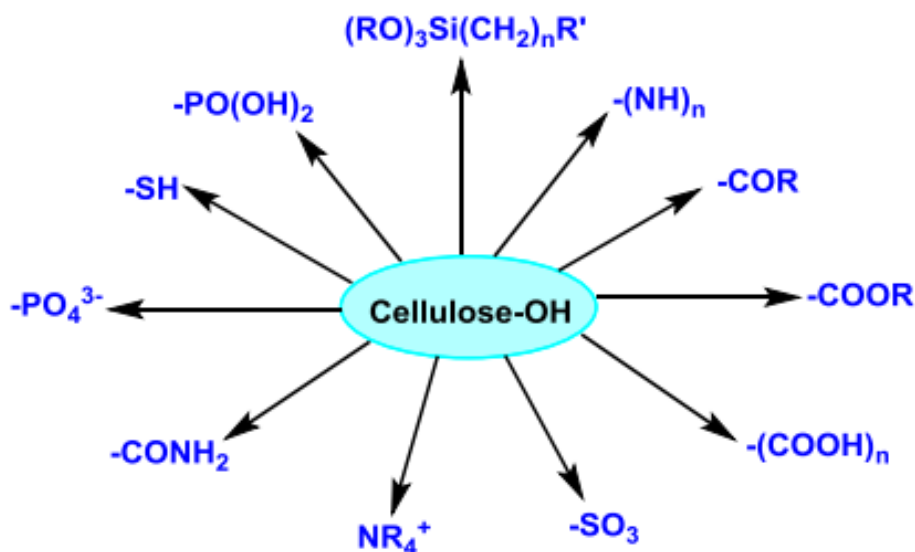


Figure 1-5 : Principales fonctionnalisations chimiques de la surface de la cellulose pour des applications en traitement des eaux (Wang, D., 2019a)

Les réactions d'estérification et d'éthérification de la cellulose figurent parmi les modifications les plus courantes (El Mahdaoui *et al.*, 2024; Kayvani Fard *et al.*, 2018). L'estérification consiste à remplacer les groupes hydroxyles de la cellulose par des fonctions ester ($-O-C=O-R$), généralement introduites par réaction avec des anhydrides ou des acides carboxyliques. Cette approche permet l'incorporation de fonctions acides, polaires ou hydrophobes selon la nature de l'agent estérifiant. L'incorporation des groupements carboxylates, en particulier, s'avère être une stratégie efficace pour accroître significativement les performances d'adsorption de cellulose (Tang *et al.*, 2020). À titre d'exemple, l'anhydride maléique a été utilisé pour fonctionnaliser les nanocristaux de cellulose par une réaction d'estérification par ouverture de cycle cellulosique, conférant à l'adsorbant une affinité élevée pour divers colorants cationiques comme le violet de cristal, le bleu de méthylène, le vert malachite et la fuchsine basique (Qiao, H. *et al.*, 2015). De même, un nouvel adsorbant régénérable a été préparé avec succès en modifiant la paille de maïs avec de l'anhydride succinique dans le xylène (Guo *et al.*, 2015). Par ailleurs, l'introduction de groupes palmitate sur la cellulose a conduit à la formation d'un ester de cellulose hydrophobe, capable d'être utilisée comme adsorbant durable pour des processus simples et efficaces de purification de l'eau contaminée par des huiles grasses (Lavagna *et al.*, 2019).

Quant à l'éthérisation, elle consiste dans la substitution des groupes hydroxyles de la cellulose par des fonctions éther ($-O-R$) via des réactions avec des halogénures d'alkyle, des époxydes ou des alcools activés dans des conditions homogène ou hétérogènes (Liesiene et Kazlauske, 2013). Ces réactions permettent de produire quatre classe de cellulose modifiés différents : non ionique, cationique, anionique et amphotère (Aziz, T. *et al.*, 2019). Parmi ces différents dérivés cellulosiques, plusieurs sont d'excellents adsorbants pour le traitement des eaux usées. Par exemple, un adsorbant à base de farine de bois modifiée par éthérisation s'est révélé efficace pour l'élimination des micro- et nanoplastiques des eaux usées (Jiang, Z. *et al.*, 2025). Par ailleurs, un bioadsorbant échangeur de cations, obtenu par un procédé industriel d'éthérisation de la cellulose, a démontré une capacité remarquable à éliminer rapidement le bleu de méthylène des eaux usées (Shao *et al.*, 2021).

1.1.3.2 Formation des composites et matériaux hybride

Des adsorbants cellulosiques à haute performance peuvent être obtenus grâce à la synergie entre la cellulose et d'autres matériaux. Ces matériaux permettent ainsi de combiner les avantages et les propriétés spécifiques des substrats cellulosiques avec celles des différents constituants. Le domaine de recherche sur les composite et les matériaux hybrides à base de cellulose est en plein essor, soutenu par les résultats prometteurs obtenus au cours des dernières années (Rocky *et al.*, 2023). Cette catégorie de fonctionnalisation des substrats cellulosiques comporte les composites, les nanocomposites et les matériaux hybrides (Rocky *et al.*, 2023).

La fabrication de ces matériaux repose sur la combinaison de la cellulose avec une large variété de composés, notamment des biopolymères comme le chitosane, les dendrimères et les nanomatériaux comme les nanoparticules métalliques nobles, les nanotubes de carbone, l'oxyde de graphène, les oxydes métalliques, les zéolites et les complexes organométalliques (Sharma *et al.*, 2023). De nombreuses études et articles de revue ont mis en évidence l'intérêt croissant pour ces matériaux. Par exemple, Moon *et al.* (Moon *et al.*, 2011) fournissent un examen complet des avancées récentes dans composite à base de nanoparticules et de cellulose. Dans le même ordre d'idées, Yu-Dan Dong *et al.* (Dong, Y.-D. *et al.*, 2021) ont présenté une revue complète sur les composites cellulose/carbone et leurs applications dans le domaine de l'adsorption. Tshikovhi *et al.* (Tshikovhi *et al.*, 2020) ont souligné le potentiel des composites à base de cellulose en tant qu'adsorbants

rentables et renouvelables pour l'assainissement des eaux usées. Cependant, les auteurs n'ont pris en considération que les nanocelluloses dans leur revue.

D'autres travaux de synthèse ont également été réalisés dans cette catégorie de matériaux cellulose modifiés citant par exemple la cellulose modifiée avec le chitosane, qui présente un excellent adsorbant pour l'acide anionique bleu 25 (Haque *et al.*, 2020). He *et al.* (He, Z. *et al.*, 2014) ont utilisé le polyéthylèneimine, bien connu pour son potentiel de chélation des métaux, en combinaison avec la cellulose pour l'adsorption du Cr^{3+} et du Fe^{3+} à partir de solutions aqueuses. Un autre exemple innovant concerne les structures dites "sphère sur sphère" : des nanoparticules de cuivre synthétisées sur des microsphères de cellulose selon une stratégie de réduction confinée. Ces structures présentent une surface spécifique remarquable ($230,68 \text{ m}^2/\text{g}$) par rapport à la surface spécifique de la cellulose native qui ne dépasse pas $2,00 \text{ m}^2/\text{g}$ (Sayadi et Brouillette, 2025a) et se révèlent particulièrement efficaces pour l'élimination rapide (en 240 secondes) de colorants comme le méthyl orange, le bleu de méthylène et le rouge Congo. Elles se distinguent également par leur bonne résistance mécanique et leur excellente réutilisabilité (Wang, Q. *et al.*, 2024).

Par ailleurs, la combinaison d'oxyde de titane TiO_2 et de cellulose pour l'élimination du phosphate a également été étudiée. L'ajout des particule de TiO_2 à la cellulose améliore non seulement la capacité d'adsorption du phosphate, mais confère aussi à l'adsorbant cellulose des performances antibactériennes qui peuvent réduire la fixation du micro-organisme à la surface de l'adsorbant (Zong, E. *et al.*, 2021).

D'autres exemples incluent l'intégration de zéolite naturelle (de type phillipsite) dans un biocomposite avec des fibres de cellulose, permettant l'obtention d'un adsorbant efficace pour l'élimination de la sélénite (Se (IV)) et le sélénate (Se (VI)) (Abukhadra *et al.*, 2024). De même, la bentonite – une argile reconnue pour sa grande surface spécifique et sa bonne capacité d'adsorption et sa disponibilité naturelle – a été utilisée avec succès dans la conception des adsorbants composites cellulose (Dong, Y. *et al.*, 2024).

1.1.3.3 Changement de morphologie et la taille

La morphologie et la taille des particules des substrats cellulose sont des facteurs essentiels qui influencent considérablement leurs propriétés physiques et chimiques. En réduisant la taille des

fibres cellulosiques à l'échelle micro- ou nanométrique ou en augmentant considérablement la surface spécifique et la disponibilité des sites actifs, on favorise les interactions entre l'adsorbant et les contaminants, ce qui améliore l'efficacité d'adsorption (Du, M. *et al.*, 2022).

La transformation de la cellulose en microfibrilles ou en nanocellulose, sous forme de cellulose nanocristalline ou nanofibrillée, permet d'obtenir des matériaux dotés de propriétés mécaniques renforcées, d'une grande stabilité en solution et d'une capacité de fonctionnalisation élevée (Fan, X.-M. *et al.*, 2019). Ce type de transformation et de modification a permis d'obtenir une des classes d'adsorbants cellulosiques les plus populaires. Il s'agit d'un matériau renouvelable, avec une grande surface spécifique, une résistance élevée, une inertie chimique et une chimie de surface polyvalente. Ces caractéristiques la rendent particulièrement prometteuse pour l'adsorption de divers polluants de l'eau, notamment les métaux lourds, les colorants, les microbes et les molécules organiques (Voisin *et al.*, 2017).

Différentes autres stratégies visent à modifier la morphologie et les dimensions de la cellulose ont été développées pour améliorer ses performances d'adsorption. Parmi celles-ci, les hydrogels à base de cellulose se distinguent comme des candidats idéaux pour répondre aux exigences de performance et environnementales. Ils présentent plusieurs avantages notamment leur grande biodégradabilité, leur non-toxicité, leur rentabilité et leur excellente capacité d'adsorption (Akter *et al.*, 2021). En outre, ils se caractérisent par une structure tridimensionnelle avec une grande capacité à se gonfler et à piéger des polluants organiques et inorganiques notamment des métaux lourds et des colorants (Li, Yuchen *et al.*, 2020; Liu, Sen *et al.*, 2024).

Par ailleurs, la conception de matériaux à porosité hiérarchique suscite un intérêt croissant. La hiérarchie de la porosité, de la structure, de la morphologie et des composants des matériaux est cruciale pour assurer une haute performance dans diverses applications notamment l'adsorption (Yang, X.-Y. *et al.*, 2017). À titre d'exemple, des microsphères de cellulose poreuses tridimensionnelles ont été utilisées pour l'adsorption sélective du colorant Orange acide 7 (Wan *et al.*, 2019). Un carbone poreux hiérarchique fabriqué à partir de balles de riz modifiées a montré une surface ultra-élevée, accompagnée d'une amélioration significative de l'adsorption du toluène (Cheng *et al.*, 2020). D'autres travaux ont rapporté la fabrication de membranes cellulosiques multi-échelles à structure bidimensionnelle, issues de pailles de biomasse, conférant au matériau

des propriétés mécaniques remarquables, une activité antibactérienne satisfaisante, ainsi qu'une polyvalence d'adsorption envers le bleu de méthylène et les ions Cd^{2+} (Dai *et al.*, 2024).

1.1.3.4 Multi-fonctionnalisation des adsorbants cellulosiques

La multi-fonctionnalisation des adsorbants cellulosiques repose sur la combinaison de deux ou plusieurs approches de modification de la cellulose. Cette stratégie vise à associer les propriétés des différentes fonctionnalités pour améliorer l'efficacité d'adsorption et élargir le spectre des polluants ciblés. Elle peut notamment se traduire par une double fonctionnalisation chimique, comme l'association de la phosphorylation et de la silylation. La formation de composites peut également être considérée comme une forme de multi-fonctionnalisation, dans la mesure où l'intégration de matériaux inorganiques ou organiques dans la matrice cellulosique modifie ses propriétés physico-chimiques, mécaniques ou magnétiques. La multi-fonctionnalisation peut donc résulter du greffage successif de groupements fonctionnels suivi de l'incorporation d'autres composants ou de la modification de la morphologie des fibres. Ces stratégies confèrent aux matériaux cellulosiques une plus grande polyvalence. L'un des exemples les plus pertinents de multi-fonctionnalisation concerne la modification et la fonctionnalisation de la nanocellulose. La transformation de la cellulose en nanocellulose constitue une première modification importante, permettant d'obtenir un matériau aux propriétés remarquables : grande surface spécifique, résistance mécanique élevée et excellente stabilité thermique. Ces caractéristiques en font un biosorbant prometteur pour l'élimination des polluants dans les eaux usées (Mondal, 2017). Cependant, les nanomatériaux cellulosiques natifs présentent une efficacité d'adsorption limitée, ce qui rend nécessaire une fonctionnalisation secondaire. Des modifications chimiques comme l'estérification, l'amination ou l'oxydation permettent d'améliorer significativement les capacités d'adsorption des nanocelluloses (Marimuthu *et al.*, 2023). En outre, elles peuvent être combinées à d'autres matériaux, notamment des biopolymères, pour former des composites multifonctionnels (Li, Y.-Y. *et al.*, 2018). Ces matériaux peuvent être structurés d'une manière contrôlée sous forme de membranes, éponges, aérogels, hydrogels ou microsphères (Yang, Y. *et al.*, 2024).

Un autre exemple remarquable d'adsorbants cellulosiques multifonctionnels est représenté par les hydrogels fonctionnalisés chimiquement à leur surface afin d'améliorer leur affinité pour divers polluants environnementaux (Persano *et al.*, 2024). Les hydrogels à base de

carboxyméthylcellulose ont suscité un vif intérêt en raison de leur non-toxicité, leur biodégradabilité et leur biocompatibilité (Zhang, W. *et al.*, 2022). Un autre exemple pertinent est celui d'un hydrogel polymère à base de xanthate de cellulose, obtenu par polymérisation par greffage radicalaire. Dans cette approche, deux monomères, l'acide acrylique et l'acrylonitrile ont été greffés sur le xanthate de cellulose pour former un hydrogel présentant de bonnes capacités d'adsorption, adaptées au traitement des effluents aqueux (Singh, P. *et al.*, 2024).

Un autre exemple de multi-fonctionnalisation des adsorbants cellulosiques repose sur la préparation de composites et la modification de leur morphologie. Par exemple, Zhang *et al.* (Zhang, L. *et al.*, 2019) ont mis au point des matériaux hybrides cellulose/graphène auto-assemblés en structures tridimensionnelles pour l'adsorption des phosphates. Dans leur étude, la cellulose et le graphène ont été combinés pour former un composite dont la morphologie a ensuite été modifiée par autoassemblage en structures tridimensionnelles, dans le but d'augmenter la surface spécifique du matériau et d'optimiser ses performances d'adsorption.

Une autre stratégie de multi-fonctionnalisation consiste en la double fonctionnalisation, notamment par greffage direct de deux types de groupements fonctionnels sur la structure cellulosique. À titre d'exemple, de nouvelles membranes d'acétate de cellulose phosphoné ont été développées pour l'adsorption du colorant cationique bleu de méthylène, illustrant ainsi le potentiel des matériaux doublement fonctionnalisés dans le traitement des polluants organiques (Khalifa *et al.*, 2019). On retrouve notamment l'acétate trimellitate, l'acétate phtalate, le phtalate d'hydroxypropylméthylcellulose, ou encore le succinate d'acétate d'hydroxypropylméthylcellulose. Ces composés multifonctionnels peuvent également être intégrés dans des composites avancés, comme les complexes polyélectrolytes, les réseaux polymères interpénétrants ou encore les mélanges avec d'autres polymères, afin d'améliorer ou de combiner des fonctions spécifiques (Akter *et al.*, 2021; Kabir *et al.*, 2018).

1.2 Phosphorylation des fibres cellulosiques

1.2.1 Méthodes de phosphorylation des fibres cellulosiques et leurs propriétés

La phosphorylation des fibres cellulosiques est une réaction chimique qui consiste à introduire des groupements de phosphate $R-O-P(O)(OH)_2$, de phosphite $R-O-P(OH)_2$ ou d'acide phosphonique

R-P(O)(OH)₂ sur les chaînes cellulosiques par substitution des groupements hydroxyles présents sur les unités anhydroglucopyranosiques (Illy *et al.*, 2015; Patoary *et al.*, 2023). La phosphorylation améliore la réactivité, les propriétés de gonflement, la capacité d'échange d'ions (Lamoudan *et al.*, 2024), l'ignifugation (Khakalo *et al.*, 2021; Zhang, T. *et al.*, 2020) et la flexibilité des fibres cellulosiques (Shim *et al.*, 2024). En outre, elle est utilisée comme un procédé de production des nanocelluloses phosphorylées (Rol *et al.*, 2020; Zhao, M. *et al.*, 2022). Ces nouvelles propriétés rendent la cellulose phosphorylée particulièrement intéressante pour des applications environnementales, biomédicales, ainsi que dans les matériaux avancés (Kröger *et al.*, 2022).

Les premières tentatives de phosphorylation de la cellulose remontent aux années 1930 (Ait Benhamou *et al.*, 2021b). À cette époque, la cellulose était dissoute ou gonflée dans des solvants organiques tels que la pyridine ou le diméthylformamide, facilitant ainsi l'introduction de groupes phosphate à l'aide d'agents phosphorylants comme le trichlorure ou le pentachlorure de phosphore, souvent en présence de catalyseurs acides. Ces procédés, bien qu'efficaces, impliquaient des conditions réactionnelles sévères, notamment des températures élevées, des solvants toxiques qui génèrent des déchets importants, ce qui engendrait des coûts élevés et souvent une dégradation notable de la structure cellulosique (Boukind *et al.*, 2024; Rol *et al.*, 2020).

Pour répondre aux préoccupations liées à la durabilité et à la sécurité des procédés, des alternatives plus écologiques ont été développées. Ces méthodes contemporaines favorisent l'emploi de réactifs moins agressifs tels que l'acide phosphorique ou les phosphates de sodium ou d'ammonium (HadidNoukratiBen Youcef, *et al.*, 2021; Zhang, S. *et al.*, 2021). Elles peuvent être réalisées en milieux homogènes ou hétérogènes, parfois sous activation thermique ou micro-ondes ou encore sous broyage à billes mécano-chimique (Ablouh *et al.*, 2021; Rol *et al.*, 2020). L'une des méthodes les plus répandues est celle utilisant un mélange d'urée et d'acide phosphorique sous traitement thermique modéré. Cependant, avec cette méthode, le problème de la dégradation de cellulose est encore persistant. L'utilisation d'acides est connue pour provoquer la dégradation du squelette cellulosique, ce qui entraîne une faible résistance mécanique du produit final et une forte diminution des rendements (Ablouh *et al.*, 2021).

Pour surmonter cette limitation, certains auteurs ont développé des protocoles permettant une phosphorylation à l'état solide avec de l'acide phosphorique et de l'urée, sans endommager les fibres

de manière significative. Cette méthode de phosphorylation a permis l'obtention de structures polyanioniques réticulées, contenant jusqu'à 20 % en masse de groupes phosphate, avec une densité de charge élevée atteignant 6608 mmol/kg. Les analyses ont confirmé la formation de liaisons P–O–C de type orthophosphate ou pyrophosphate (Ablouh *et al.*, 2021). La phosphorylation enzymatique a également été explorée. Cette méthode implique l'usage d'enzymes associé à un traitement mécanique doux et à un mélange d'urée et de phosphate de diammonium, suivi d'un chauffage. Cette technique a permis la fabrication de films de cellulose phosphorylée présentant une charge de surface de 1540 $\mu\text{mol/g}$ (Khakalo *et al.*, 2021).

La réaction de phosphorylation peut se produire sur différents hydroxyles de la cellulose, généralement aux positions C₂, C₃ ou C₆. Néanmoins, c'est souvent le groupe hydroxyle du C₆, lié à l'alcool primaire, qui est le plus réactif (Patoary *et al.*, 2023; Thomas *et al.*, 2018). Le type de greffage dépend fortement de l'agent phosphorylant et des conditions de réaction, ce qui rend les mécanismes de phosphorylation complexes et encore largement étudiés. Kokol *et al.* (Kokol *et al.*, 2015) ont comparé la phosphorylation en milieu homogène et en milieu hétérogène. Les résultats de l'étude montrent clairement que le mode de phosphorylation influence grandement la charge de surface de la cellulose phosphorylée obtenue. Elle peut varier de 18 à plus de 1170 mmol/kg. En outre, la caractérisation physicochimique montre une introduction préférentielle des groupes phosphate ou phosphite aux positions C₃ et C₆, sans altération significative de la structure cristalline de la cellulose. La Figure 1-6 montre les mécanismes des réactions abordées et les produits possibles obtenus.

Malgré les progrès et la recherche contenue sur la réaction de phosphorylation de cellulose, la dégradation significative de la cellulose pendant la réaction de phosphorylation reste encore le principal défi. En outre, même si le protocole de phosphorylation est doux, il a été observé qu'à mesure que la quantité de phosphate dans la chaîne de cellulose augmente, la fragilité des chaînes de cellulose augmente, ce qui se traduit par la diminution de la résistance à la traction de la cellulose phosphorylée (Madhushree *et al.*, 2024). Par conséquent, une voie alternative de la phosphorylation, respectueuse de l'environnement et ne dégradant pas la chaîne cellulosique est la nécessité du moment (Ranjan *et al.*, 2024).

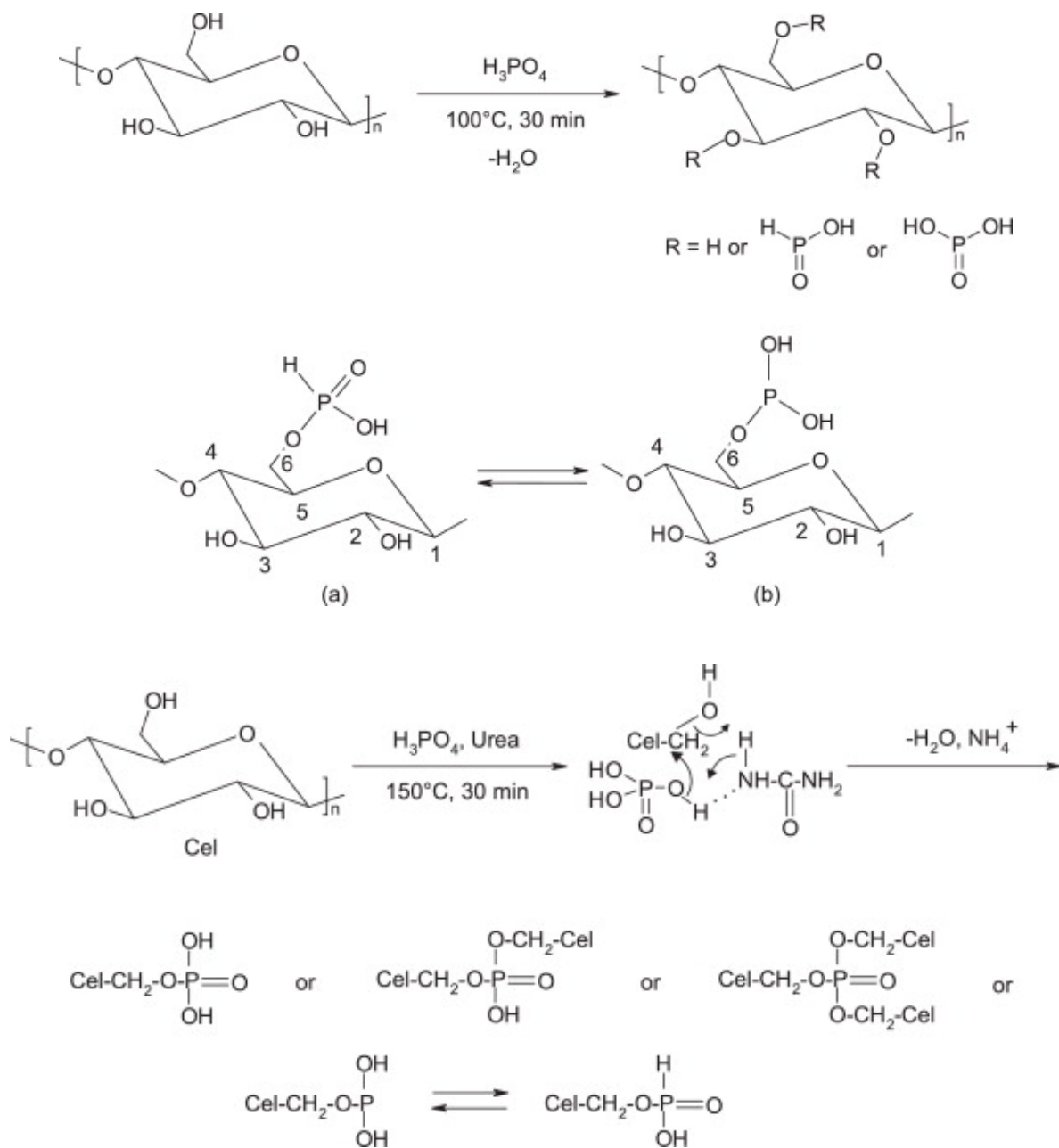


Figure 1-6 : Les différents modes de greffage des groupes phosphate à la surface de la cellulose (Kokol *et al.*, 2015)

1.2.2 Phosphorylation des fibres cellulosiques avec les esters de phosphate et l'urée

Une méthode alternative pour la phosphorylation de la cellulose consiste à utiliser de l'urée fondue et des esters de phosphates. Cette méthode présente des avantages spécifiques en termes de contrôle

de la réaction et des propriétés finales des fibres, permettant de greffer des quantités substantielles de phosphore tout en minimisant la dégradation du substrat cellulosique (Shi, Y. *et al.*, 2014).

Plusieurs types d'ester de phosphates ont été étudiés. Les résultats ont montré que l'efficacité de la phosphorylation est influencée par la longueur de la chaîne alkyle des esters de phosphate, une teneur en phosphore plus élevée étant obtenue dans le cas des fibres cellulosiques traitées avec un réactif à chaîne plus courte. Le mécanisme de la réaction de phosphorylation avec un monoester de phosphates et l'urée est présenté dans la Figure 1-7.

Au cours de la réaction de phosphorylation, de l'urée est utilisée pour empêcher la dégradation des chaînes cellulosiques et pour favoriser le gonflement des fibres riches en cellulose, favorisant ainsi la pénétration des réactifs de phosphorylation (Ait Said *et al.*, 2023).

Plusieurs formes de cellulose phosphorylées peuvent être obtenues en suivant des lavages avec des produits spécifiques. Après phosphorylation avec des esters de phosphate et de l'urée, la cellulose phosphorylée est sous une forme hybride, dans laquelle les contre-ions des groupes phosphate sont répartis également entre les protons et l'ammoniac. En lavant cette forme hybride avec une solution d'acide hydrochlorique à faible concentration, les contre-ions deviennent exclusivement des protons, et l'on obtient ainsi la forme acide des fibres phosphorylées. Un lavage avec une solution basique d'hydroxyde de sodium permet d'obtenir la forme sodium des fibres phosphorylées, dans laquelle les contre-ions des groupes phosphate sont des cations sodium.

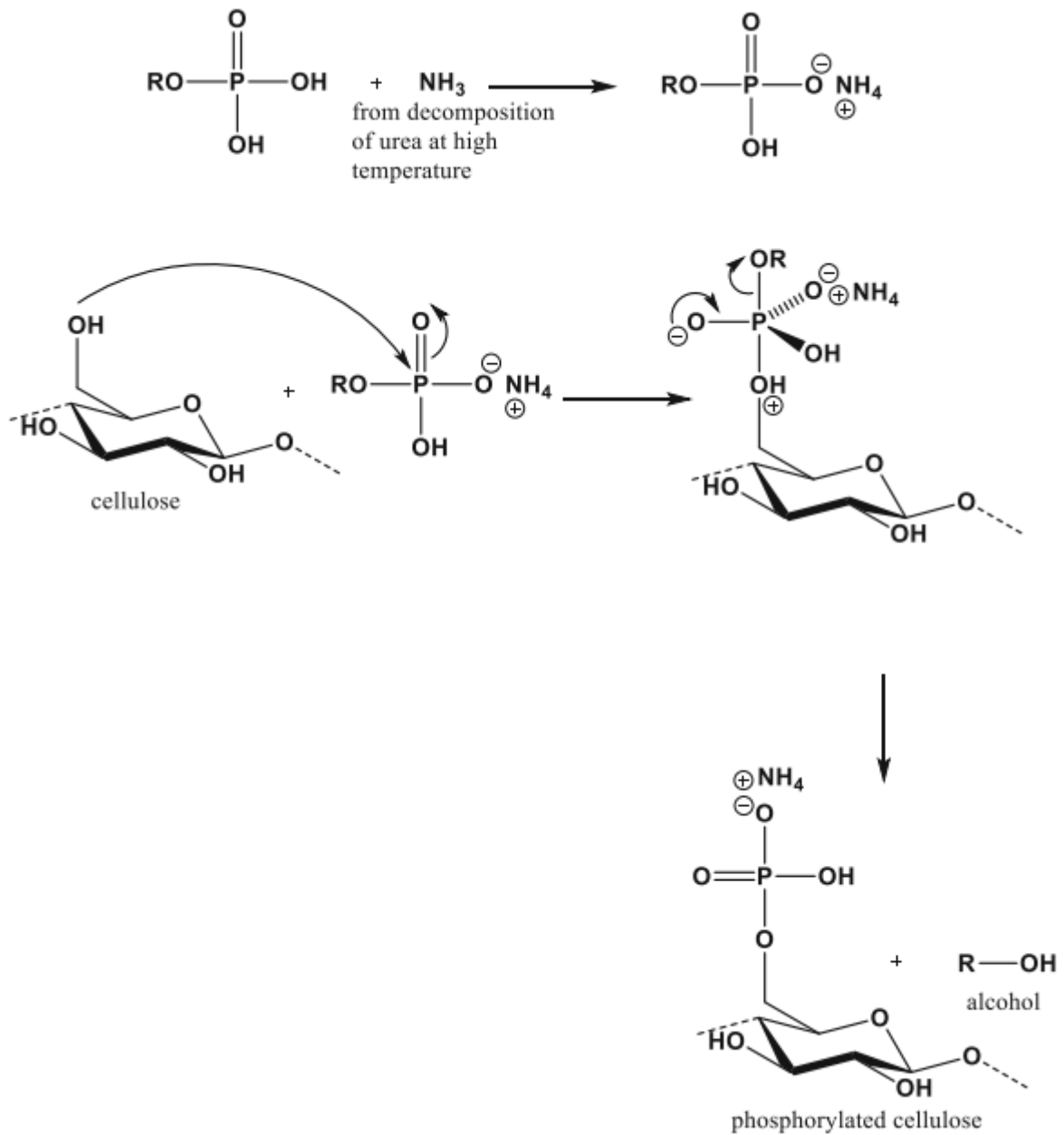


Figure 1-7 : Mécanisme de la réaction de phosphorylation de la cellulose par des monoesters de phosphate et l'urée (Nourry *et al.*, 2016)

1.2.3 Applications des fibres cellulosiques phosphorylées dans le traitement des eaux usées

1.2.3.1 Potentiel des fibres cellulosiques phosphorylées comme bioadsorbants polyvalents

La phosphorylation des fibres kraft représente une modification chimique significative qui influence considérablement leurs propriétés physiques et chimiques. L'introduction de groupes phosphate anioniques à la surface de la cellulose lui confère une capacité d'échange cationique accrue, ainsi que d'excellentes propriétés chélatantes (Patoary *et al.*, 2023).

De nombreuses études ont mis en évidence l'efficacité de la cellulose phosphorylée en tant qu'adsorbant polyvalent, grâce à sa rapidité d'adsorption, sa capacité élevée et sa réutilisabilité. Hadil *et al.* (HadidNoukratiBen Youcef, *et al.*, 2021) ont rapporté que la cellulose phosphorylée est l'un des adsorbants biosourcés les plus prometteurs rapportés à ce jour. Les auteurs ont montré que la phosphorylation de la cellulose augmente les capacités d'adsorption passant de 12–40 mg/g à l'état natif à 446–705 mg. g⁻¹ après phosphorylation. Par ailleurs, la cellulose phosphorylée a été identifiée comme un excellent adsorbant pour les colorants à savoir la rhodamine, ainsi que des métaux lourds (Suflet *et al.*, 2017; Zhang, N. *et al.*, 2023). Lehtonen *et al.* (Lehtonen *et al.*, 2020b) ont montré des capacités d'adsorption de l'uranium hexavalent de l'ordre de 1550 mg/g, soit l'une des valeurs les plus élevées rapportées pour un bioadsorbant à ce jour. D'autres études portant sur des systèmes uni- et multi-composants de métaux lourds ont été menées afin d'évaluer les capacités d'adsorption de la cellulose phosphorylée. Les résultats confirment le fort potentiel de la cellulose phosphorylée comme adsorbant pour les cations métalliques, notamment Fe³⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ et Co²⁺ (Oshima *et al.*, 2008). Lukasheva *et al.* (Lukasheva *et al.*, 2019) ont étudié l'adsorption compétitive des cations mono- et divalents (Na⁺ et Ca²⁺) par la nanocellulose cristalline phosphorylée, mettant en évidence ses propriétés hautement absorbantes. La sélectivité de la cellulose phosphorylées pour des métaux spécifiques a également été rapportée. Des membranes en nano-papier phosphorylées ont été testées pour la séquestration des ions Cu²⁺, montrant une capacité d'élimination sélective et efficace pour ces cations via un mécanisme de filtration par adsorption (Mautner *et al.*, 2016a). En outre, la sélectivité et l'excellente capacité d'adsorption des ions Pb²⁺ par des microsphères de cellulose phosphorylées en solution aqueuse ont été également démontrées (Luo, X. *et al.*, 2017). La phosphorylation enzymatique des nanofibres de cellulose a permis l'obtention d'un adsorbant naturel hautement efficace pour les cations Fe³⁺, tout en présentant d'excellentes propriétés ignifuges (Božič *et al.*, 2014).

Le mécanisme d'adsorptions par la cellulose phosphorylée a été basé principalement sur la chélation et ou l'échange d'ions avec les groupements phosphates greffé sur la surface de substrat celluloses et l'adsorption chimique est le principal processus contrôlé pendant le processus d'adsorption. La sélectivité de cellulose phosphorylée a été basée sur les caractéristiques des groupes d'acide phosphorique.

La cellulose phosphorylée a été également utilisée dans des matériaux composites adsorbants. Brandes *et al.* (Brandes *et al.*, 2021) ont préparé un composite à base de la cellulose phosphorylée et chitosane électrofilé. Les auteurs ont rapporté que le chitosane électrofilé seul n'est pas capable d'éliminer les contaminants de manière sélective et présente une faible perméabilité ainsi d'une faible résistance mécanique. L'ajout de la cellulose phosphorylée au chitosane permet d'obtenir un matériaux composite poreux, avec une bonne perméabilité à l'eau, une résistance mécanique améliorée ainsi que des caractéristiques thermiques et chimiques appropriées. Les tests d'adsorption avec du Cd^{2+} indiquent une capacité d'adsorption maximale de 591 mg/g. D'autres stratégies ont été utilisées pour la cellulose phosphorylée dans des composite, à savoir la phosphorylation totale du composite après l'incorporation du substrat cellulosique. Un adsorbant composite de triacétate de cellulose phosphorylée et de silice pour l'adsorption des ions de métaux lourds a été reporté. Cet adsorbant composite a montré une capacité d'adsorption élevée pour Ni^{2+} (Srivastava, N. *et al.*, 2016). Une synergie des matériaux a été observée au sein du composite : la stabilité mécanique de la cellulose a été améliorée par l'incorporation de silice et la phosphorylation de l'organo-silice a rendu le matériau stable en tant que composé chélatant pour les ions métalliques bivalents.

1.2.3.2 Capacité d'adsorption des fibres phosphorylées issues du procédé esters de phosphate/urée

La méthode de phosphorylation ainsi que le degré de phosphorylation du substrat cellulosique jouent des rôles cruciaux dans les capacités d'adsorption (Ait Said *et al.*, 2023; Ait Said *et al.*, 2024). Des travaux antérieurs réalisé par Ratier Adrien (Ratier, 2017a) ont étudié les capacités d'adsorption des fibres celluloses phosphorylées obtenues par phosphorylation avec l'urée et les esters de phosphates, la méthode utilisée dans le cadre de cette recherche. Ces fibres phosphorylées ont été soumises à des tests d'adsorption pour évaluer leur efficacité à éliminer des cations métalliques tels que Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} et Pb^{2+} . Les données obtenues, notamment la modélisation des

isothermes d'adsorption, l'énergie de liaison, ainsi que la capacité maximale d'adsorption, sont résumées dans cette section. Ces résultats constituent le point de départ des expérimentations menées dans ce travail.

Les résultats de l'étude ont révélé une adsorption très rapide, difficilement mesurable qui suit une adsorption en monocouche bien modelé par l'isotherme de Langmuir. Les capacités d'adsorption des cations métalliques par les fibres phosphorylées sont élevées similaire à celles des échangeuses cationiques. Le mécanisme d'adsorption repose sur un échange ionique avec une adsorption spontanée et endothermique. Les valeurs de ces capacités pour chaque type de contaminants, ainsi que les énergies de liaison correspondantes, sont présentées dans le Tableau 1-1.

Les fibres cellulosiques phosphorylées peuvent être obtenues sous différentes formes, comme discuté précédemment, et cette variation influence leurs performances en termes d'adsorption. Les fibres sous forme de sodium montrent la meilleure capacité d'adsorption, suivies de celles sous forme hybride, puis de celles sous forme acide. En effet, les fibres phosphorylées sous forme sodium ont une capacité de gonflement plus importante que les autres formes. Ceci facilite l'accès aux groupements phosphates, ainsi qu'à la dissociation des contre-ions. En outre, ces fibres phosphorylées ne montrent pas une sélectivité pour métal en particulier, ce qui est un atout important pour l'épuration des effluents multi composants.

Tableau 1-1 : Capacités et énergies d'adsorption des différentes formes de fibres cellulosiques phosphorylées avec les esters de phosphates et l'urée (Ratier, 2017a)

	Type de fibre cellulosique phosphorylée					
	Forme hybride		Forme acide		Forme sodium	
	q_{\max} (mmol/g)	E (kJ/mol)	q_{\max} (mmol/g)	E (kJ/mol)	q_{\max} (mmol/g)	E (kJ/mol)
Ni²⁺	2,4	18,7	1,9	14,1	2,8	29,6
Cu²⁺	2,5	19,2	2,0	15,4	2,8	37,0
Cd²⁺	2,3	21,0	1,7	16,3	2,7	34,3
Pb²⁺	2,7	25,5	2,5	19,7	2,9	37,2

Les fibres phosphorylées sous forme hybride présentent le meilleur compromis, étant donné qu'elles sont obtenues après phosphorylation sans traitement supplémentaire et qu'elle présente une excellente capacité d'adsorption. Ces fibres ont été choisies pour effectuer des essais sur un effluent réel récolté lors de l'extraction minière. L'effluent liquide contient une variété de métaux, dont le cuivre, le fer, le chrome et le nickel, et présente un pH initial acide de 2,7. Un excès de fibres phosphorylées a été mis en contact avec cette solution pour adsorber les différents métaux présents. Les résultats sont résumés dans le Tableau 1-2.

Tableau 1-2 : Rendements d'adsorption des ions métalliques présents dans d'un effluent liquide provenant d'une mine par les fibres cellulosiques phosphorylées avec les esters de phosphate et l'urée (Ratier, 2017a)

Métal	Cu	Fe	Mn	Co	Ni	Cr
Concentration initiale (ppm)	22,0	8300,0	10,5	3,6	226,0	77,0
Concentration finale (ppm)	<0,5	13,0	<0,5	<0,5	16,0	45,0
Adsorption (%)	100,0	98,4	100,0	100,0	92,9	41,6

Après le traitement de l'effluent, la plupart des métaux ont été adsorbés par les fibres phosphorylées. Les taux d'élimination atteignent 100% pour le cuivre, le cobalt et le manganèse. Les ions fer et nickel ont avait les concentrations les plus élevé dans l'échantillon minerais et ils ont été éliminés de la solution par les fibres phosphorylées avec des rendement supérieurs à 90 % tandis que l'efficacité d'adsorption du chrome est plus faible, avec un taux de 43 %. Ce faible taux est dû à la forme anionique du chrome à pH acide (HCrO_4^-), que les fibres phosphorylées ne peuvent pas adsorber efficacement en raison de leur nature anionique. Cette faible affinité pour les anions justifie la nécessité d'une seconde modification de la surface des fibres cellulosiques phosphorylées pour améliorer leurs capacités d'adsorption des anions et obtenir un adsorbant polyvalent.

1.3 Silylation de fibres cellulosiques et leurs dérivés

1.3.1 Principe et méthodes

La silylation de la cellulose est une stratégie chimique simple et respectueuse de l'environnement, visant à introduire des fonctionnalités spécifiques à la surface des fibres cellulosiques (Ludovici *et al.*, 2023). Ce procédé repose sur une réaction entre des organosilanes et les groupes hydroxyles présents sur les chaînes de cellulose.

Le mécanisme de silylation est bien connu et se déroule en trois étapes : (i) l'hydrolyse des groupes alkoxy du silane pour générer des groupes silanols correspondants, (ii) la physisorption des silanols sur les surfaces de cellulose via des liaisons hydrogène, et (iii) la condensation chimique avec les groupes hydroxyles de la cellulose pour former des liaisons covalentes siloxanes (Si-O-C) lors d'un traitement thermique. Parallèlement, une autocondensation des silanols peut se produire, conduisant à la formation de réseaux polysiloxaniques (Si-O-Si) (Oberlintner *et al.*, 2021; Rodríguez-Fabià *et al.*, 2022; Salon, M. C. B. *et al.*, 2007). Cette autocondensation Si-O-Si ne peut être écartée (Cabrera *et al.*, 2020). La Figure 1-8 illustre le mécanisme de silylation d'un substrat cellulosique.

La silylation de la cellulose peut être réalisée avec une variété d'agents silanes, allant des silanes simples comme méthyltriméthoxysilane, hexaméthylidisilazane, triméthoxy(octadécyl)silane, hexadécyltriméthoxysilane jusqu'à des silanes fonctionnalisés comme le (3-aminopropyl)triéthoxysilane et plusieurs autres (Abali et Aydin, 2023; Cabrera *et al.*, 2020; Dhali *et al.*, 2022; Eduok *et al.*, 2021; Pujiasih *et al.*, 2018). Le choix des agents silanes est essentiel pour ajuster les propriétés de la cellulose silylée selon le type d'applications recherché, notamment la charge de surface, l'hydrophilie, la stabilité thermique, la compatibilité interfaciale avec des matrices organiques ou inorganiques, ainsi que les performances d'adsorption et la sélectivité vis-à-vis de polluants ciblés.

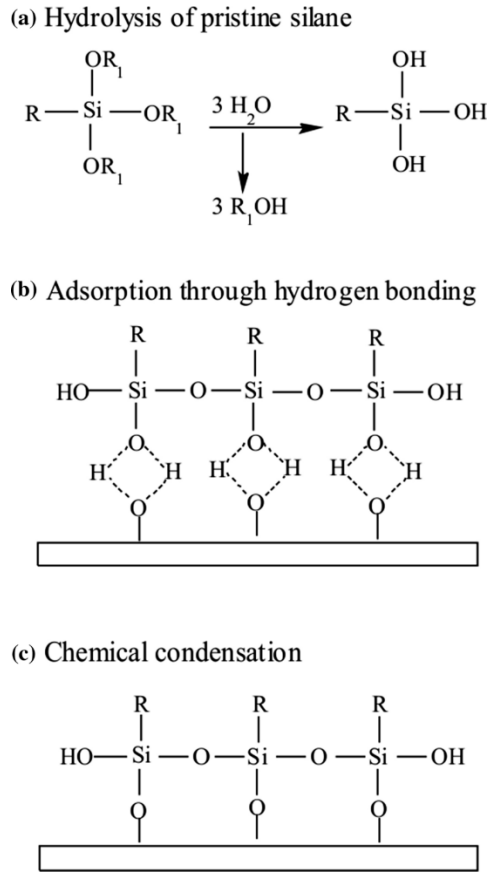


Figure 1-8 : Mécanisme de réaction de silylation de la cellulose (Ludovici *et al.*, 2023)

La réaction de silylation peut se dérouler en milieu aqueux ou dans des solvants organiques tels que l'éthanol, souvent sous des conditions de pH légèrement acide (Oberlintner *et al.*, 2021). Un environnement acide catalyse l'hydrolyse des groupes alcoxy du silane et limite l'autocondensation des silanols en polysiloxanes ramifiés, ce qui favorise la formation de liaisons siloxane covalentes avec la cellulose (Dhali *et al.*, 2022).

La régiosélectivité et la structure finale des groupes silanes greffés peuvent être influencées par les conditions expérimentales, telles que le type de solvant, la concentration de silane, et le rapport silane/cellulose (El Mahdaoui *et al.*, 2024; Liebert, 2010; Rodríguez-Fabià *et al.*, 2022). E. Robleset *al.* (Robles *et al.*, 2018) ont étudié neuf modifications de surface de nanofibrilles de cellulose avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane dans différents systèmes de solvants (eau, éthanol, et mélange eau/éthanol). Ils ont observé que l'efficacité de la modification augmentait proportionnellement au rapport silane/cellulose, mais cela s'accompagnait d'une agrégation accrue des nanofibrilles, ce qui peut limiter leurs utilisations dans certaines applications. En outre,

l'influence du solvant dans la solvolysé du silane s'est reflétée dans la présence ou l'absence de groupes éthoxy dans le silane.

Différentes méthodes de silylation ont été développées pour répondre à des besoins spécifiques. Parmi elles, on distingue la silylation directe, où le silane est directement appliqué sur la cellulose dans un solvant adapté, et la silylation par dépôt chimique en phase vapeur, où des silanes volatils réagissent avec la cellulose dans une chambre sous atmosphère contrôlée, particulièrement adaptée aux matériaux sensibles à l'humidité (Cabrera *et al.*, 2020; Mertaniemi *et al.*, 2012).

Les matériaux cellulosiques silylés présentent des propriétés de surface considérablement améliorées, notamment une hydrophobicité accrue, essentielle pour surmonter les limitations liées à l'hydrophilicité naturelle de la cellulose (Zheng *et al.*, 2017). La silylation est la méthode la plus largement étudiée pour améliorer l'hydrophobicité de la cellulose et la rendre compatible avec des polymères généralement hydrophobes et polaires (Indarti *et al.*, 2019; Motta Neves *et al.*, 2022). En outre, la silylation améliore les propriétés mécaniques, thermiques et les capacités d'adsorption de la cellulose, ce qui la rend particulièrement adaptée à des applications environnementales comme l'adsorption de polluants (Khanjanzadeh *et al.*, 2019; Magalhães *et al.*, 2019). Les organosilanes greffés à la surface de la cellulose sont largement utilisés aussi comme liant dans les composites inorganique/cellulose (Tan *et al.*, 2023).

Bien que la silylation de la cellulose fasse l'objet de nombreuses recherches, peu d'études se concentrent sur son utilisation comme fonctionnalisation secondaire des fibres cellulosiques afin de créer des matériaux multifonctionnels. Selon des études récentes, la silylation du dialdéhyde de cellulose a été rapportée (Lucia *et al.*, 2020), tout comme celle de l'acétate de cellulose (Serbanescu *et al.*, 2020) et de la carboxyméthylcellulose (Aladejana *et al.*, 2022). Cependant, aucune étude sur la silylation de la cellulose phosphorylée n'a pu être trouvée.

1.3.2 Avantages et performance des adsorbants cellulosiques silylés

Les adsorbants cellulosiques silylés, obtenus par greffage des organosilanes représentent une classe prometteuse de matériaux fonctionnalisés pour l'adsorption de divers polluants (Singh, G. *et al.*, 2021). L'utilisation d'une large gamme d'agents silanes permet de moduler les propriétés physicochimiques de l'adsorbant en fonction des polluants ciblés. Cette modification chimique

introduit des groupes fonctionnels spécifiques, tels que des amines primaires (-NH₂) ou d'autres groupes réactifs, à la surface de la cellulose, améliorant ainsi son affinité pour les contaminants organiques et inorganiques. Z. Sun *et al.* (Sun, Z. *et al.*, 2023) ont démontré que la silylation de la cellulose améliore son hydrophobicité, sa capacité de sorption et son taux de rétention d'huiles. Ils ont utilisé le vinyltriéthoxysilane pour modifier du coton, créant ainsi un matériau capable d'adsorber des hydrocarbures et d'autres polluants organiques. Ces propriétés font de la cellulose silylée une option prometteuse pour l'élimination rapide des polluants pétroliers et organiques (Sun, Z. *et al.*, 2023). D'autres travaux ont exploré la silylation pour des applications spécifiques. Par exemple, des adsorbants à base de cellulose microcristalline greffés avec du N¹-(3-triméthoxysilylpropyl)-diéthylènetriamine ont montré une efficacité significative dans l'adsorption de colorants réactifs, notamment le rouge réactif 35 et le vert réactif 19, à partir de solutions aqueuses (Mello *et al.*, 2024). Par ailleurs, des membranes hybrides à base de polyéthersulfone et de nanocristaux de cellulose fonctionnalisées avec APTES ont été développées pour l'élimination des ions cuivre et du colorant Red-16 dans l'eau (Rafieian *et al.*, 2019). Des études sur des fibres cellulosiques issues de déchets de régimes vides de palmiers silylés ont également démontré leur efficacité pour l'élimination des colorants anioniques et cationiques. Par exemple, le matériau a montré une excellente adsorption du bleu de méthylène, avec une capacité d'adsorption de 192,31 mg/g, mais une adsorption plus faible pour le colorant rouge procion qui ne dépasse pas 20,70 mg/g. Après modification par silylation, les capacités d'adsorption ont considérablement augmenté pour ces deux colorants, atteignant respectivement 208,33 mg/g et 149,25 mg/g. Ces résultats montrent que l'ingénierie de surface par silylation améliore considérablement les performances d'adsorption des matériaux vis-à-vis des colorants anioniques et cationiques (Saputra *et al.*, 2021). En outre, la silylation conserve les propriétés avantageuses des fibres de cellulose, telles que leur faible coût, leur biodégradabilité et leur abondance, tout en renforçant leurs capacités d'adsorption. Ainsi, les adsorbants cellulosiques silylés constituent une solution durable, efficace et polyvalente pour le traitement des eaux usées.

1.3.3 Fonctionnalisation des adsorbants cellulosiques avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES)

Le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) est un organosilane fonctionnel largement utilisé pour modifier la surface des matériaux, notamment pour améliorer leurs propriétés d'adsorption (Kheira,

2021). Il se distingue par sa capacité à introduire des groupes amines à la surface des substrats celluloses, tout en offrant une réactivité élevée, une faible toxicité et un coût modéré (Dogar *et al.*, 2020; Sayadi et Brouillette, 2024).

Bien que l'APTES soit couramment utilisé comme modificateur chimique pour des substrats inorganiques tels que la magnétite (Arica *et al.*, 2017) ou la silice (Wamba *et al.*, 2017), il a récemment été rapporté comme efficace pour la fonctionnalisation de matériaux issus de la biomasse, comme la cellulose (Teixeira *et al.*, 2021). Cette fonctionnalisation repose sur la structure moléculaire unique de l'APTES, qui contient un groupe silane réactif capable de former des liaisons covalentes siloxanes (Si-O-C) avec les hydroxyles de la cellulose en milieu aqueux, et un groupe amine primaire (-NH₂) qui reste réactif. Le mécanisme de greffage suit celui déjà discuté pour les autres silanes, comme illustré à la Figure 1-9.

Le greffage de l'APTES sur la cellulose peut adopter plusieurs configurations : une seule liaison siloxane avec deux silanols restants libres ou liés entre eux, deux ou trois liaisons siloxanes avec la cellulose, ou encore une polymérisation du silane à la surface (Robles *et al.*, 2018). Parmi celles-ci, la formation de liaisons covalentes accompagnées de ponts silanols semble la plus courante, laissant le groupe amine accessible pour l'interaction avec les polluants (Voicu et Thakur, 2021).

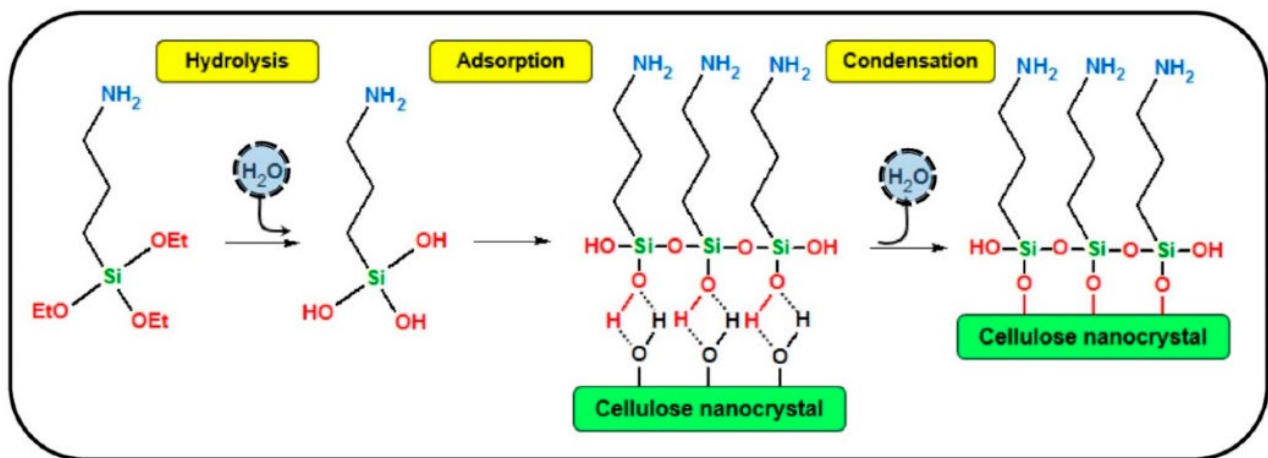


Figure 1-9 : Mécanisme de greffage de l'aminosilane APTES à la surface de cellulose (Robles *et al.*, 2018)

De nombreux travaux rapportent l'utilisation d'adsorbants cellulosiques modifiés par APTES pour éliminer divers contaminants en milieu aqueux. Ces matériaux ont montré une efficacité notable pour l'adsorption de colorants tels que le colorant reactive blue 4 (Teixeira *et al.*, 2021), le colorant rouge acide 1 (Leite *et al.*, 2017), le colorant rhodamine B (Chandrashekar *et al.*, 2022), le colorant rouge 141 (Carijo *et al.*, 2019), le colorant jaune orangé (Lima *et al.*, 2019) et colorant rouge Congo (An *et al.*, 2020). Ils ont également été utilisés pour la séquestration des métaux lourds sous forme anionique (nitrates, chromates) (Fotsing *et al.*, 2021), ou sous forme cationique (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+}) (An *et al.*, 2020; Nematidil *et al.*, 2019). Des travaux récents rapportent également son utilisation pour l'adsorption des composés pharmaceutique tels que la ciprofloxacine (Caicedo *et al.*, 2020).

L'efficacité de l'APTES en tant qu'agent modificateur pour la cellulose est attribuée à la présence des groupes amines primaires, qui offrent une forte affinité pour les contaminants anioniques via des interactions électrostatiques ou hydrogène, et qui servent également de sites de coordination pour les contaminants cationiques. Par ailleurs, la chaîne alkyle de l'APTES confère des propriétés hydrophobes, qui peuvent faciliter l'adsorption des contaminants organiques. Cela rend les matériaux fonctionnalisés adaptés à des applications où l'élimination simultanée de cations, d'anions et de composés organiques est requise

Enfin, un autre avantage de l'APTES par rapport à d'autres organosilanes réside dans sa simplicité d'utilisation. Contrairement à d'autres silanes dont l'hydrolyse est lente en conditions neutres, l'APTES présente une vitesse de réaction rapide même en milieu légèrement acide, éliminant ainsi la nécessité d'ajuster le pH du milieu avant la réaction (Salon, M.-C. B. *et al.*, 2008). Cette caractéristique simplifie considérablement les protocoles expérimentaux, rendant son utilisation plus pratique et économique.

1.4 Adsorbants hybrides à base de fibres cellulosiques et de particules de magnétite Fe_3O_4

1.4.1 Magnétite (Fe_3O_4) : propriétés, structure cristalline et méthodes de synthèse

Les nanoparticules magnétiques constituent le groupe de nanoparticules le plus étudié (Angelakeris, 2017). Dotées d'une chimie de surface adaptable, elles présentent de nombreuses propriétés intéressantes, exploitées dans des domaines variés comme le stockage de données à ultra-haute

densité, la nanomédecine, l'imagerie par résonance magnétique, l'hyperthermie, ainsi que l'administration ciblée de gènes et de médicaments (Mayeen *et al.*, 2021).

La magnétite Fe_3O_4 est un des plus importants composés de cette famille. Elle est composée de cations Fe^{2+} et Fe^{3+} organisés selon une structure cristalline de type spinelle inverse. Dans cette configuration, les ions Fe^{3+} occupent à la fois les sites tétraédriques et octaédriques, tandis que les ions Fe^{2+} sont confinés aux sites octaédriques (Mitra, A. *et al.*, 2024), comme illustré à la Figure 1-10. Cette configuration donne ainsi à la magnétite des propriétés magnétiques uniques, notamment le superparamagnétisme (Bohra *et al.*, 2019).

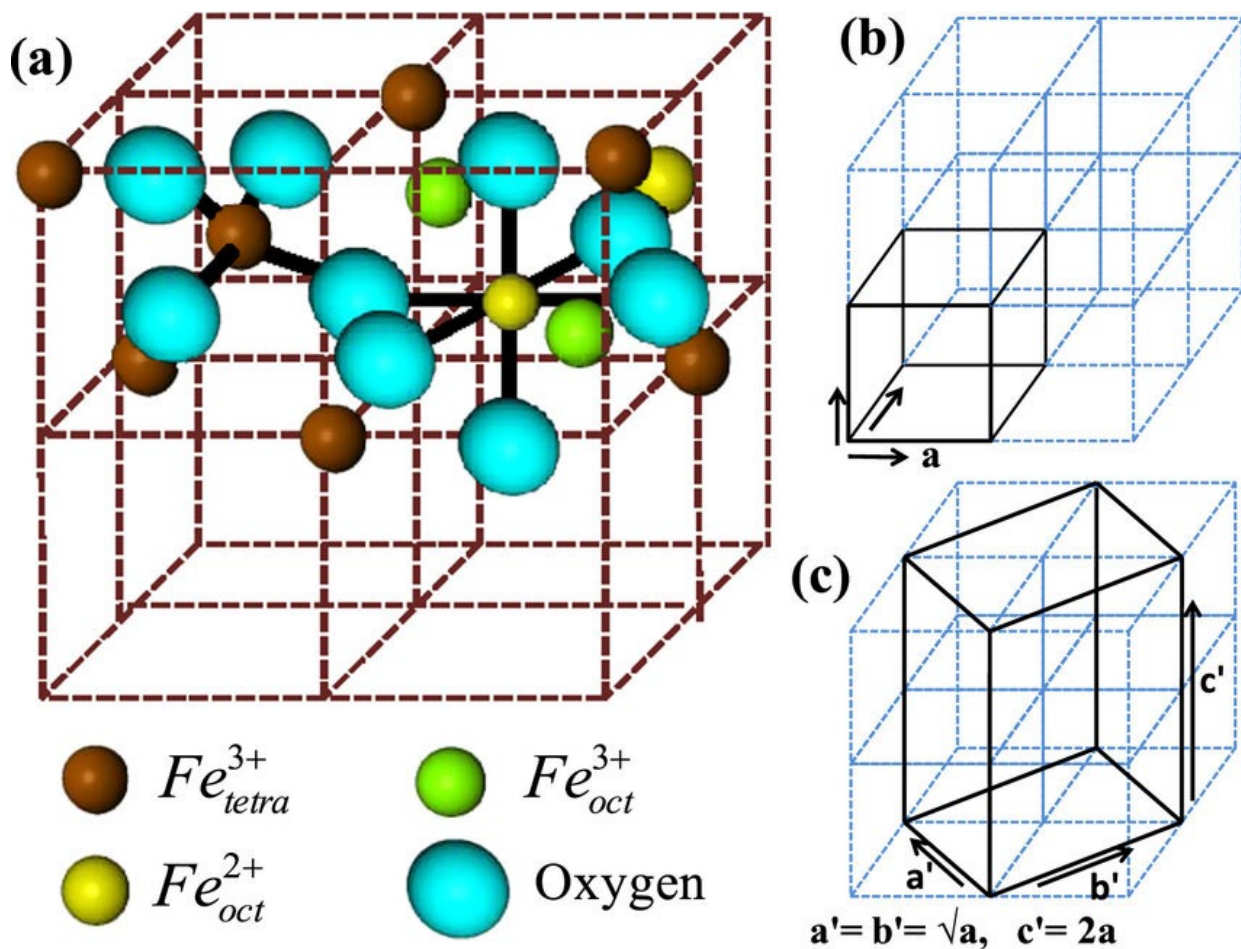


Figure 1-10 : Structure cristalline de la magnétite Fe_3O_4 (Mitra, A. *et al.*, 2024)

En raison de ses propriétés de surfaces spécifiques relativement élevées et de la richesse en groupements hydroxyles ($-\text{Fe}-\text{OH}$) à la surface, les particules de magnétite Fe_3O_4 peuvent interagir efficacement avec divers contaminants présents dans les eaux usées, incluant les cations et les anions métalliques ainsi que des polluants organiques, par des mécanismes d'adsorption, de complexation ou d'interactions électrostatiques. (Mabaso *et al.*, 2024; Shi, X. *et al.*, 2022; Yan *et al.*, 2023).

La méthode de synthèse la plus couramment utilisée est la coprécipitation chimique qui consiste à faire réagir des sels ferreux et ferriques dans un milieu basique, généralement sous atmosphère inerte (Dudchenko *et al.*, 2022). Ce procédé présente l'avantage d'être simple, rapide, peu coûteux, et compatible avec des conditions douces (Ahmaruzzaman *et al.*, 2024; Ayed *et al.*, 2021; Valizadeh *et al.*, 2025). Les paramètres de synthèse (pH, température, durée de réaction et vitesse d'agitation) influencent fortement les caractéristiques des nanoparticules obtenues, notamment leur taille, leur morphologie, leur surface spécifique et leurs propriétés magnétiques (Mascolo *et al.*, 2013). Outre la coprécipitation, d'autres approches comme les méthodes hydrothermales, solvothermales, micro-émulsionnées, ou assistées par ultrasons et micro-ondes permettent la synthèse des particules de magnétite avec un bon contrôle de la taille et de la distribution des particules (Robbes, 2011).

Malgré leurs avantages, les nanoparticules de Fe_3O_4 présentent une forte tendance à l'aggrégation en raison de leur énergie de surface élevée et des interactions de type van der Waals. Cette agglomération affecte leur stabilité colloïdale et peut entraîner une perte de leurs propriétés magnétiques, notamment en cas d'oxydation à l'air (Wu, W. *et al.*, 2008). Pour pallier ces limitations, l'incorporation des particules de magnétite dans des matrices polymériques comme la cellulose ou l'application de revêtements stabilisants permettent d'améliorer leur dispersion ainsi que leur stabilité chimique (Lu, Q. *et al.*, 2021).

1.4.2 Méthodes de préparation des composites cellulosiques magnétiques à base de Fe_3O_4

Les composites et les matériaux hybride cellulose/particules inorganiques suit généralement une approche en deux étapes: (i) la préparation de la solution de cellulose, (ii) l'intégration des particules inorganiques, soit *in situ* soit *ex situ*, dans la solution de cellulose.

1.4.2.1 Préparation de la solution de cellulose

Pour pouvoir intégrer des particules inorganiques dans la structure cellulosique il faut préalablement le dissoudre ou gonfler la structure. Pour le faire, il existe deux stratégies : la première est la solubilisation de cellulose brut dans des solvant spécifiques et la deuxième est la fonctionnalisation de la surface de la cellulose par des groupements fonctionnels pour la rendre soluble.

Les solutions d'hydroxyde alcalin-urée sont très populaires pour dissoudre la cellulose dans le cadre de la préparation de composites (Cai, J. *et al.*, 2009). L'utilisation des liquides ioniques pour dissoudre la cellulose est aussi une piste largement exploitée. Li *et al.* (Li, B. *et al.*, 2020) ont préparé des adsorbants composites cellulosiques magnétiques pour l'adsorption des colorants en dissolvant la cellulose dans des liquides ioniques. En outre, la soude caustique aqueuse est également un solvant de choix pour la cellulose en raison son coût modeste, de sa rapidité de dissolution et de son caractère respectueux de l'environnement. Cependant ce solvant présente certaines limites comme l'obligation de travailler à des basses températures avec des concentrations cellulosiques limitées, et les solutions semi-diluées tendent à gélifier avec le temps (Väisänen *et al.*, 2021).

Concernant les dérivés cellulosiques, les plus couramment utilisés sont l'acétate de cellulose (Pandele *et al.*, 2017; Srivastava, N. *et al.*, 2016) et la carboxyméthylcellulose (Sabarish et Unnikrishnan, 2018; Sugashini *et al.*, 2022). En effet, ces dérivés de cellulose peuvent être solubilisés dans une large gamme de solvants, ce qui facilite l'intégration des particules inorganiques dans la matrice cellulosique. De plus, les groupes fonctionnels introduits peuvent servir de points d'ancrage pour les particules magnétiques ou d'interfaces actives pour l'adsorption de polluants. Par exemple, des composites à base de carboxyméthylcellulose et de Fe_3O_4 ont démontré une efficacité élevée dans la séquestration des ions métalliques (Fan, H. *et al.*, 2019). Anushree *et al.* (Anushree et Philip, 2019) ont élaboré des nanoparticules de magnétite enrobées de cellulose pour l'adsorption efficace de colorants cationiques.

D'autres dérivés cellulosiques solubles ou fonctionnalisés peuvent être utilisés dans la préparation de composites magnétiques. Par exemple, Dacrory *et al.* (Dacrory *et al.*, 2020) ont dissous de la

cyanoéthylcellulose dans du N,N-diméthylformamide à 30 °C sous agitation continue afin d'obtenir une solution homogène, dans laquelle des nanoparticules de Fe₃O₄ ont été synthétisées *in situ*, formant un composite Fe₃O₄@cyanoéthylcellulose utilisé comme film à la fois antimicrobien et semi-conducteur.

Il convient de noter que la préparation de la solution de cellulose ne nécessite pas toujours une dissociation complète des fibres. Dans de nombreux cas, une dissociation partielle ou un bon gonflement des fibres peuvent suffire pour permettre la formation de matériaux hybrides ou de composites à base de cellulose et de particules magnétiques, en particulier dans la formation des matériau hybride ou composite à base de cellulose et de magnétite. En effet, les particules de magnétite Fe₃O₄ ont la particularité d'être facilement retenues sur la cellulose par un simple mélange (Srasri *et al.*, 2018).

1.4.2.2 Intégration des particules de magnétite dans la cellulose

La deuxième partie de la préparation du composite cellulosique magnétique, après la préparation de la solution cellulosiques, est l'intégration des particules de magnétite dans la matrice cellulosique. Ceci peut être réalisée selon deux stratégies : *ex situ*, où les particules sont synthétisées au préalable avant d'être incorporées dans la solution de cellulose ou *in situ*, où la formation des particules a lieu directement dans la matrice cellulosique (Yu, J. *et al.*, 2021a, 2021b). Par ailleurs, le synthèse *in situ* de magnétite 151,8 mg/g n'est pas préférable dans le cas où la cellulose n'est pas soluble puisque la suspension cellulosique n'est pas homogène, ce qui peut influencer les propriétés de matériaux finaux ainsi que diminuer la reproductibilité.

La synthèse *in situ* offre l'avantage de produire des matériaux plus homogènes avec une meilleure dispersion des particules dans la matrice (Mohamed *et al.*, 2022), avec un meilleur contrôle de la structure et des propriétés du matériau composite ou hybride final (Adnan *et al.*, 2018). De l'autre côté, la synthèse *ex situ* permet un contrôle plus précis sur la taille, la forme, et la fonctionnalisation des nanoparticules de magnétite. Cette approche permet également d'effectuer des fonctionnalisations de surface des particule magnétiques, ce qui améliore leur affinité envers la cellulose et ajoute d'autres sites actifs pour l'adsorption des contaminants. Par exemple, Yang *et al.* (Yang, H. *et al.*, 2024) ont modifié la surface des particules de Fe₃O₄ avec des groupements

amines via une réaction avec l'APTES, obtenant ainsi du $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$. Parallèlement, les auteurs ont fonctionnalisé les fibres cellulose avec l'acide éthylènediaminetétraacétique. Ce composite, résultant de fibres et de magnétite modifiées, a été utilisé comme adsorbant innovant pour l'élimination de divers polluants dans les eaux usées.

1.4.2.3 Cas de la cellulose phosphorylée

Les méthodes de synthèse des composites cellulose magnétiques en passant par la dissociation de la cellulose ne sont pas envisageables avec la cellulose phosphorylée puisqu'elle n'est pas soluble dans presque tous les solvants. La présence de chaînes latérales d'oligophosphates dans les phosphates de cellulose conduit souvent à une réticulation, ce qui peut diminuer la solubilité de ces produits (Patoary *et al.*, 2023; Wang, Y. *et al.*, 2018). Ceci explique en grande partie la rareté des travaux sur des composites organique/inorganiques à base de cellulose phosphorylée. À notre connaissance il n'a pas de travaux qui ont traité des composite cellulose phosphorylée/magnétite.

1.4.3 Performance et avantages des composites à base de cellulose et des particules de magnétite Fe_3O_4 dans le traitement des eaux

Les nanocomposites à base de cellulose intégrant des nanoparticules inorganiques, notamment la magnétite (Fe_3O_4), suscitent un intérêt croissant dans le domaine de la purification de l'eau, et figurent parmi les matériaux les plus étudiés à cet effet (Ravelo-Nieto *et al.*, 2023; Yu, J. *et al.*, 2021a). Cette stratégie de fonctionnalisation de cellulose permet non seulement d'améliorer les capacités d'adsorption, mais également de faciliter la récupération du matériau adsorbant grâce aux propriétés magnétiques de Fe_3O_4 (Li, M.-f. *et al.*, 2017). En outre, ils sont le premier choix en raison de leur biocompatibilité, de leur comportement et de leur stabilité chimique (Mahdavi *et al.*, 2013), de leur faible coût et de leur facilité d'utilisation (Srasri *et al.*, 2018). Divers types de composites magnétiques à base de cellulose ont démontré une efficacité remarquable pour l'adsorption de différents polluants. Par exemple, des billes poreuses magnétiques cellulose/ Fe_3O_4 ont montré des capacités d'adsorption élevées, atteignant respectivement 1186,8 mg/g pour le bleu de méthylène et 151,8 mg/g pour la rhodamine B (Li, B. *et al.*, 2020).

D'autres travaux ont porté sur des composites issus de résidus de quenouilles, utilisés pour l'adsorption d'antibiotiques de type tétracycline (chlorhydrate d'oxytétracycline, chlortétracycline

et tétracycline), montrent un bon potentiel dans la rétention de ces molécules pharmaceutiques dans les milieux aqueux (Fu, T. *et al.*, 2024).

Anushree et collaborateurs (Anushree et Philip, 2019) ont mis au point des nanoparticules de magnétite enrobées de cellulose capables d'éliminer efficacement les colorants cationiques. Ces adsorbants présentent une magnétisation à saturation comprise entre 63 et 71,5 emu/g, une valeur proche de la limite supérieure du comportement superparamagnétique, ce qui permet une séparation rapide par champ magnétique. Un tissu de coton cellulosique modifié avec du Fe_3O_4 et d'acide éthylènediaminetétraacétique a été développé pour l'élimination des métaux lourds, en particulier les ions As(III) et Cr(III). Ce composite a affiché des capacités d'adsorption remarquables, atteignant respectivement 714 mg/g pour As(III) et 708 mg/g pour Cr(III) (Yang, H. *et al.*, 2024). Par ailleurs, des nanocomposites dérivés de fibres de pseudo-tige de bananier ont également été testés pour l'élimination des colorants comme le bleu de méthylène et le violet de cristal, avec des performances d'adsorption de 320 et 303 mg/g respectivement (Shruthi et Vishalakshi, 2024). Un nanocomposite synthétisé de manière écologique à base de Fe_3O_4 et de cellulose a montré une efficacité notable pour l'élimination du métronidazole, avec une capacité maximale d'adsorption de 332 mg/g (Azizi, 2020).

1.5 Processus d'adsorption pour le traitement des eaux usées

1.5.1 Principes de base et de l'adsorption

L'adsorption est un processus de surface qui implique la fixation d'une espèce chimique (appelée adsorbat), sous forme gazeuse ou liquide, à la surface d'un matériau solide (appelée adsorbant). L'adhésion est due aux interactions physicochimiques entre les espèces adsorbées et les sites actifs de l'adsorbant. On distingue deux types d'adsorption : l'adsorption physique, qui résulte de l'interaction des molécules par des liaisons faibles comme les forces de Van der Waals ou des interactions électrostatiques faibles, et l'adsorption chimique, qui découle de réactions chimiques spécifiques entre l'adsorbant et l'adsorbat, comme les liaisons ioniques ou covalentes (Ruthven, 1984).

Bien que le succès du processus d'adsorption repose en grande partie sur la capacité d'adsorption du matériau adsorbant, il existe plusieurs autres facteurs qui influencent significativement le

rendement global. Parmi ceux-ci figurent la concentration initiale de l'adsorbat, le pH de la solution, le temps de contact, la force ionique, la vitesse d'agitation et la température (Yang, Q. *et al.*, 2018). Le pH, en particulier, joue un rôle déterminant dans les performances des adsorbants à base de cellulose (Rocky *et al.*, 2023). Par ailleurs, les capacités d'adsorption du matériau adsorbant dépendent aussi de plusieurs facteurs liés au matériau adsorbant, notamment sa surface spécifique, sa porosité, sa chimie de surface et la nature des sites actifs disponibles. Par conséquent, un équilibre et une optimisation de tous ces facteurs garantit un processus réussi (Ahmad, 2023b).

1.5.2 Modélisation de l'adsorption

La modélisation du processus d'adsorption est une étape essentielle de la conception et du fonctionnement du procédé d'adsorption. Elle consiste à décrire mathématiquement le comportement des interactions entre un adsorbat et un adsorbant qui permettent de quantifier la capacité d'adsorption en fonction de divers paramètres comme la concentration initiale, le temps ou la température. Ceci permet afin mieux comprendre l'équilibre, la thermodynamique et de la cinétique d'adsorption (Kanagalakshmi *et al.*, 2024).

1.5.2.1 Cinétique d'adsorption

Le processus d'adsorption se déroulent en quatre étapes comme illustré à la Figure 1-11 : (i) transport des molécules d'adsorbat vers la surface du matériau adsorbant ; (ii) diffusion de molécules à travers le film liquide à la surface de l'adsorbant (diffusion par film) ; (iii) La diffusion des molécules à l'intérieur des pores de l'adsorbant (diffusion dans les pores) ; (iv) la formation de liens physiques ou chimiques entre l'adsorbat et les sites actifs sur la surface de l'adsorbant (Krstić, 2021; Wang, J. et Guo, 2022).

L'étude cinétique consiste à suivre la concentration de l'adsorbat en fonction du temps. Ceci nous permet non seulement de déterminer la vitesse de réaction, mais aussi de déterminer les étapes limitantes du processus d'adsorption et de prédire le type de mécanismes impliqués dans le processus d'adsorption (Hassanzadeh-Afruzi *et al.*, 2022).

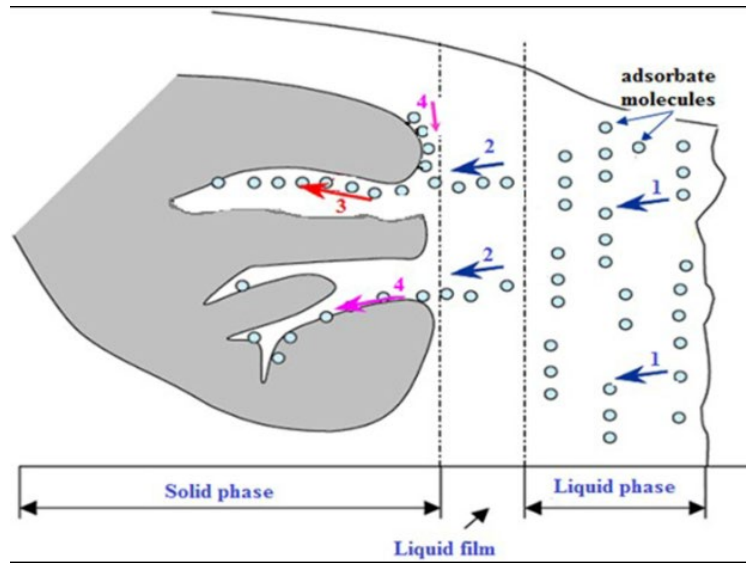


Figure 1-11 : Étapes de processus d’adsorption (Mohamed Nasser *et al.*, 2024)

Les équations utilisées pour modéliser la cinétique de l’adsorption appartiennent généralement à deux grandes catégories. La première regroupe les modèles empiriques, dits modèles de réaction d’adsorption qui démontrent le taux d'absorption de l'adsorbat par les adsorbants. Ces modèles ne dépendent que des conditions expérimentales. La seconde catégorie correspond aux modèles de transfert de masse, également appelés modèles de diffusion d’adsorption. Ces derniers reposent sur les principes de conservation de la masse, ainsi que sur les lois de la cinétique et de l’équilibre.

Ils permettent de modéliser plus finement le processus d’adsorption en intégrant la diffusion externe, la diffusion interne et l'effet de l'action de masse (Ebelegi *et al.*, 2020; Silva, L. M. *et al.*, 2021). Dans cette thèse, trois modèles de cinétique de réaction d'adsorption sont étudiés à savoir : pseudo-premier ordre, pseudo- seconde ordre et modèle d’Elovich. Le modèle de diffusion inter-particules est le seul modèle étudié qui appartient au modèle de diffusion d’adsorption.

1.5.2.1.1 Modèle de pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre, également appelé modèle de Lagergren, est un des modèles les plus couramment employés pour étudier l'adsorption dans des milieux aqueux. Le taux d'adsorption dans ce modèle est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l’équilibre

et la quantité adsorbée à un instant donné (Ebelegi *et al.*, 2020). La forme linéarisée de l'équation mathématique du modèle est représenté par l'équation 1-1 (Ho et McKay, 1999) :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad \text{Équation 1-1}$$

Où Q_t et Q_e sont la quantité de l'adsorbat au temps t et à l'équilibre (mg/g), respectivement. K_1 (min^{-1}) est la constante d'équilibre de la vitesse de réaction du premier ordre.

1.5.2.1.2 Modèle de pseudo-second ordre

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre est largement reconnu comme le plus performant pour l'ajustement des données cinétiques d'adsorption dans le domaine de traitement des eaux (Tseng *et al.*, 2022). Ce modèle suggère que la chimisorption constitue l'étape limitante du processus d'adsorption (Mohamed Nasser *et al.*, 2024). L'expression du taux cinétique de pseudo-second ordre sous forme linéarisée est présentée dans l'équation 1-2 (Ho et McKay, 1999).

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad \text{Équation 1-2}$$

Où K_2 (g mg/ min) est la constante d'équilibre de la réaction du second ordre.

1.5.2.1.3 Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich est utilisé pour décrire les processus d'adsorption qui suivent une cinétique de second ordre en supposant que la surface de l'adsorbant est hétérogène (Kumbhar *et al.*, 2022). Il a été largement appliqué à l'interprétation des processus de chimisorption (Wu, F.-C. *et al.*, 2009a). Le modèle d'Elovich est représenté par l'Équation 1-3 (Elovich et Larinov, 1962) (Chien et Clayton, 1980).

$$Q_e = A + B \ln(t) \quad \text{Équation 1-3}$$

Où A et B sont des constantes liées au processus d'adsorption

1.5.2.1.4 Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire, proposé par Weber et Morris en 1962 (Wu, F.-C. *et al.*, 2009b), constitue l'un des modèles les plus largement utilisés pour analyser les mécanismes de transfert de masse dans les systèmes d'adsorption liquide/solide (Simonin et Bouté, 2016). Elle met

en évidence le rôle de la diffusion à l'intérieur des particules, considérée ici comme l'étape déterminante du transfert de masse [65]. L'expression mathématique du modèle est présentée à l'équation 1-4 (Srivastava, S. *et al.*, 1989).

$$Q_t = k_i t^{1/2} + C \quad \text{Équation 1-4}$$

Où k_i ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{-0.5}$) est la constante de vitesse de diffusion interne et C est la constante du modèle de diffusion interne.

1.5.2.2 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle fondamental dans la caractérisation des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant, ainsi que dans la détermination de la capacité maximale d'adsorption (Musah *et al.*, 2022). Il s'agit d'une représentation graphique ou mathématique de la distribution de la concentration du soluté adsorbé et la concentration du soluté en solution lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint, à une température donnée (Gregg *et al.*, 1967). La Figure 1-12 montre les différents types d'isothermes d'adsorption déterminé par l'Union internationale de chimie pure et appliquée (Sing, 1985).

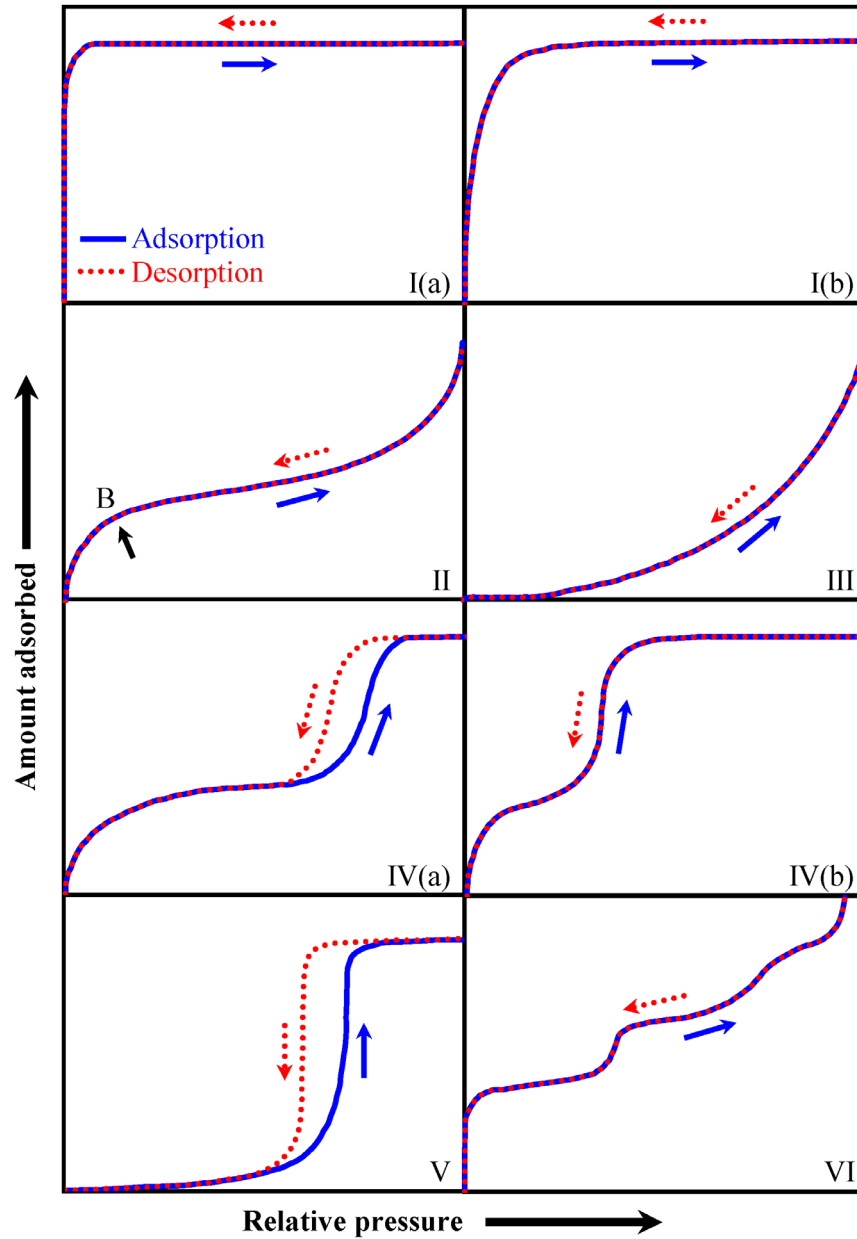


Figure 1-12 : Classification des isothermes d'adsorption par l'union internationale de chimie pure et appliquée (Rahman, M. M. *et al.*, 2019)

❖ Isotherme de type I : Adsorption en monocouche

L'isotherme de type I est typique d'une adsorption monocouche avec un comportement réversible (Clarkson, 1994). Il se caractérise par une adsorption rapide à basse pression, suivie d'un plateau indiquant la saturation de la surface. La variante I(a) est associée à des matériaux adsorbants avec des micropores très étroits (< 1 nm) (Iwuozor *et al.*, 2022).

❖ Isotherme de type II : Adsorption en multicouche avec des interactions adsorbat-adsorbant fortes

L'isotherme de type II présente une adsorption multicouche avec des interactions adsorbat-adsorbant fortes (Donohue et Aranovich, 1998; Sing, 1994). Contrairement au type I, aucun plateau n'est observé. Ce comportement est typiquement observé avec des solides macroporeux. L'inflexion de la courbe correspond à la complétion de la première monocouche, marquant le début de la formation des couches supplémentaires.

❖ Isotherme de type III : Adsorption avec interactions adsorbat-adsorbant faibles

L'isotherme de type III est caractérisé par une courbe convexe sur toute la plage de pression relative (Ng *et al.*, 2017). L'adsorption reste faible à basse pression, mais augmente fortement à haute pression. Ce comportement est généralement observé pour des systèmes dans lesquels les interactions entre les molécules d'adsorbat sont plus fortes que celles avec la surface de l'adsorbant (Donohue et Aranovich, 1998; Sing, 1994).

❖ Isotherme de type IV : Adsorption associée aux matériaux mésoporeux (avec ou sans hystérésis)

Ce type peut être considéré comme une combinaison des isothermes d'adsorption de type I et de type II. Dans la région de basse pression, l'isotherme montre une adsorption initiale similaire au type II (monocouche suivie de multicouche). En se rapprochant de la pression de saturation, la condensation capillaire dans les pores domine (Donohue et Aranovich, 1998), ce qui cause une boucle d'hystérésis dans l'isotherme (Muttakin *et al.*, 2018). Selon la dimension des pores, l'isotherme de type IV se subdivise en deux catégories : Type IV(a), avec une boucle d'hystérésis marquée, observée pour des mésopores larges (> 4 nm) ; Type IV(b), associée à des mésopores plus étroits (< 4 nm), où l'adsorption est entièrement réversible, notamment pour des pores coniques ou cylindriques fermés à leur extrémité (Morishige, 2016).

❖ Isotherme de type V : Adsorption en milieu hydrophile

L'adsorption de type V se distingue par son isotherme caractéristique en forme de S et une boucle d'hystérésis. Cette courbe isotherme se caractérise par une absorption initiale faible liée à l'adsorption sur une surface poreuse non polaire ou légèrement polaire, suivie d'une montée

soudaine de l'adsorption en raison de la nature hydrophile de l'adsorbant qui facilite le comblement des micropores par la condensation de l'eau. Par la suite, l'augmentation de l'absorption décroît une fois qu'un niveau d'adsorption a été atteint (Kim, Y.-D. *et al.*, 2014).

❖ Isotherme de type VI : Adsorption en paliers

L'isotherme de type VI, moins fréquent, illustre un processus d'adsorption par étapes successives (Rahman, M. M. *et al.*, 2019). Elle est caractéristique d'une adsorption multicouche sur des surfaces uniformes et non poreuses. Chaque palier de la courbe représente la formation d'une nouvelle couche, avec une capacité quasiment constante d'une couche à l'autre. La netteté de ces transitions dépend de la température et des propriétés du système, chaque étape correspondant à une énergie d'adsorption spécifique (Kim, Y.-D. *et al.*, 2014).

La modélisation des isothermes d'adsorption est essentielle pour décrire les interactions entre les adsorbats et la surface des adsorbants, ainsi que pour évaluer la capacité d'adsorption à l'équilibre. Plusieurs modèles mathématiques ont été développés à cet effet, allant des modèles empiriques aux modèles fondés sur des principes thermodynamiques ou structuraux (Majd *et al.*, 2022; Srivastava, V. C. *et al.*, 2006). Dans ce travail, quatre types d'isothermes ont été considérés : Langmuir, Freundlich, Dubinin-Astakhov, et Langmuir en deux étapes.

1.5.2.2.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir (Langmuir, 1918) est l'un des plus anciens et des plus utilisés pour décrire l'adsorption monocouche, réversible d'un adsorbat liquide ou gazeux sur des surfaces solides homogènes avec un nombre défini de sites accessibles énergétiquement équivalents (Saleh, 2022a). Ce modèle suppose également qu'il n'y a pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées (Shikuku et Mishra, 2021).

L'isotherme de Langmuir est exprimée par l'équation 1-5.

$$Q_e = \frac{Q_L K_L C_e}{1 + K_L C_e} \text{ Équation 1-5}$$

Où Q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g), Q_L est la capacité maximale d'adsorption en monocouche (mg/g), K_L est la constante de Langmuir (L/mg), C_e est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en solution (mg/L).

1.5.2.2.2 Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est le premier modèle empirique proposé par Herber Freundlich à partir de résultats expérimentaux (Freundlich, 1906). Ce modèle décrit l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Contrairement au modèle de Langmuir, il suppose que la capacité d'adsorption augmente de manière illimitée avec la concentration, ce qui le rend particulièrement adapté aux faibles concentrations (Majd *et al.*, 2022). L'isotherme est présenté par l'équation 1-6.

$$Q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad \text{Équation 1-6}$$

Où K_F est la constante de Freundlich (L/g) et n_F est le facteur d'hétérogénéité (mg^{-1}).

1.5.2.2.3 Modèle de Dubinin-Astakhov

Le modèle de Dubinin–Astakhov est dérivé de la théorie du remplissage du volume microporeux. Il est particulièrement adapté à l'adsorption dans les matériaux poreux et permet de tenir compte de l'hétérogénéité de la surface (Inglezakis, V., 2007). Bien qu'il ait été initialement conçu pour des systèmes gazeux, ce modèle a été adapté aux systèmes en solution aqueuse en introduisant un potentiel d'adsorption normalisé à la solubilité. Ce modèle est largement utilisé pour étudier l'adsorption de gaz sur des charbons actifs microporeux (Majd *et al.*, 2022).

L'isotherme de Dubinin–Astakhov est représenté par l'équation 1-7 (Blázquez *et al.*, 2010; Inglezakis, V., 2007)

$$Q_e = Q_m \exp\left[-\left(\frac{R T \ln\left(1+\frac{1}{C}\right)}{\sqrt{2} E}\right)^n\right] \quad \text{Équation 1-7}$$

Où R_{gaz} est la constante des gaz parfaits ($8.314 \cdot 10^{-3}$ kJ/mol.K), T est la température (K), C est le rapport entre la concentration du soluté à l'équilibre (C_e) et la concentration de saturation (C_s) (mg./L), n est le facteur d'hétérogénéité (adimensionnel) et E est l'énergie d'adsorption (kJ/mol).

Le modèle de Dubinin–Astakhov permet également de représenter des isothermes complexes en plusieurs étapes. L'isotherme globale est alors modélisée comme la somme des isothermes de chaque étape d'adsorption (Gutiérrez-Serpa *et al.*, 2022; Inglezakis, V. J. *et al.*, 2018).

1.5.2.2.4 Modèle de Langmuir à deux étapes

Ce modèle est obtenu à partir de la somme de deux isothermes de Langmuir. Il est utilisé pour décrire l'adsorption multicouche ou compétitive. Pour les systèmes présentant des sites d'adsorption stériquement ou énergétiquement hétérogènes, chaque étape de la courbe représente le type de sites d'adsorption différents (ou identiques) avec des affinités (ou disponibilités) différentes (Limousin *et al.*, 2007). La deuxième étape débute à partir d'une concentration critique, indiquant une transition dans le mécanisme d'adsorption. Le modèle de Langmuir en deux étapes est représenté par les équations 1-8 à 1-10 (Blázquez *et al.*, 2010; Esquerdo *et al.*, 2014).

$$Q_e = \sum_{i=1}^n \frac{Q_{m_i} K_i (C_e - C_c)}{1 + k_i C_e} \quad \text{Équation 1-8}$$

$$\text{Étape 1 : } Q_e = \frac{Q_{m_1} K_1 C_e}{1 + k_1 C_e} \quad \text{Équation 1-9}$$

$$\text{Étape 2: } Q_e = \frac{Q_{m_2} K_2 (C_e - C_c)}{1 + k_2 C_e} \quad \text{Équation 1-10}$$

Où Q_m est la capacité maximale d'adsorption (mg/g), K est la constante de Langmuir (L/mg), and C_c est la concentration critique à partir de laquelle débute la deuxième étape (mg/L). L'indice "i" est utilisé pour désigner l'étape d'adsorption.

1.5.2.3 Validation des modèles et les fonctions d'erreur

La modélisation des données d'adsorption, qu'il s'agisse d'isothermes ou de cinétiques, nécessite une validation rigoureuse afin de déterminer quel modèle représente le mieux le comportement du système étudié. Cette validation repose sur l'utilisation d'indicateurs de performance qui permettent d'évaluer la qualité de l'ajustement entre les données expérimentales et les données théoriques issues des modèles (Saleh, 2022b). Pour le faire, deux étapes sont nécessaires : la première étape consiste à faire la régression des données selon le modèle suivi, ensuite les modèles sont généralement soumis à des tests de précision à l'aide de fonctions d'erreur.

➤ Régression des données : linéaire et non linéaire

Deux approches sont généralement utilisées pour effectuer la régression des données.: la régression linéaire et la régression non linéaire. La régression linéaire, largement utilisée en raison de sa simplicité. Cependant, cette méthode implique une linéarisation préalable des équations, ce qui peut entraîner une altération des structures d'erreur et produire des résultats biaisés, notamment dans l'estimation des paramètres d'adsorption (Mohamed Nasser *et al.*, 2024). En revanche, la régression non linéaire conserve l'intégrité statistique des données, offre une meilleure représentation des systèmes complexes, et s'avère plus précise, en particulier pour les matériaux hétérogènes ou multifonctionnels comme les adsorbants environnementaux et les polymères à empreinte moléculaire (Vitek et Masini, 2023). La moyenne globale des fonctions d'erreur des modèles linéarisés est significativement plus élevée par rapport aux non linéaires, indiquant que la modélisation non linéaire représente bien mieux les résultats expérimentaux que les modèles linéarisés (Subramanyam et Das, 2014). Malgré cela, les chercheurs insistent sur l'utilisation d'approches linéaires pour obtenir les paramètres des isothermes et de la cinétique d'adsorption [150]. Environ 81 % de la littérature étudiée a utilisé la modélisation linéaire, tandis qu'environ 9 % ont opté pour la modélisation non linéaire de la cinétique d'adsorption (Revellame *et al.*, 2020).

➤ Validité des modèles : critères d'évaluation

La seconde étape de la modélisation consiste à évaluer la performance des modèles à l'aide de critères statistiques. Le coefficient de détermination (R^2) est l'un des indicateurs les plus couramment utilisés pour mesurer l'adéquation entre les données expérimentales et les données calculées. Toutefois, son utilisation exclusive est insuffisante. Des valeurs élevées de R^2 ne garantissent pas nécessairement un bon ajustement, en particulier lorsque les paramètres du modèle, comme la capacité d'adsorption à l'équilibre ne correspond pas à des valeurs réalistes (Revellame *et al.*, 2020). Sa simplicité d'utilisation dans des logiciels comme Origin ou Excel explique sa popularité (utilisé dans 81 % des études examinées (Wang, J. et Guo, 2020)). Des critères complémentaires comme la somme des carrés des erreurs, l'erreur quadratique moyenne, le Chi-deux, l'erreur relative moyenne ou la somme des erreurs absolues sont recommandés pour une évaluation plus robuste de la qualité de l'ajustement.

En résumé, une validation rigoureuse des modèles d'adsorption nécessite le recours à la fois aux régressions linéaires et non linéaires, ainsi qu'à des méthodes d'évaluation fiables de la qualité d'ajustement. L'utilisation conjointe de ces approches permet de mieux représenter le comportement réel du système étudié et d'obtenir des paramètres d'adsorption plus précis et plus représentatifs (Vareda, 2023).

Dans ce travail, les paramètres du modèle ont été évalués par régressions linéaires et non linéaires. La somme des erreurs quadratiques SSE, le coefficient de détermination R^2 et la différence dans les capacités d'adsorption expérimentales et déterminées par le modèle Δq ont été utilisées pour mesurer la précision de l'ajustement. Les différentes équations utilisées sont présentées aux équations 1-11 et 1-12.

$$SSE = \sum (Q_{\text{exp}} - Q_{\text{cal}})^2 \quad \text{Équation 1-11}$$

$$\Delta q (\%) = \sqrt{\frac{\sum \left[\frac{Q_{t,\text{exp}} - Q_{t,\text{cal}}}{Q_{t,\text{exp}}} \right]^2}{n-1}} \cdot 100 \quad \text{Équation 1-12}$$

Où $Q_{t,\text{exp}}$ et $Q_{t,\text{cal}}$ présentent respectivement les capacités d'adsorption expérimentale et calculée (en mg/g) des ions métalliques au temps t , et n le nombre de points de données.

1.5.3 Mécanismes d'adsorption des adsorbants à base de cellulose phosphorylées

Le processus d'adsorption implique plusieurs mécanismes qui dépendent principalement de trois facteurs : (i) propriétés de surface de l'adsorbat (fonctions chimiques disponibles à la surface, porosité, forme cristalline...). (ii) propriétés chimiques de l'adsorbant (charge, structure, quantité...) et (iii) propriétés de milieu réactionnel (pH, concentration, présence d'autres espèces chimiques...) (Yang, Q. *et al.*, 2018).

Les interactions électrostatiques, les liaisons hydrogène, la complexation et les interactions de liaison π - π font partie des principaux processus d'adsorption des adsorbant cellulosiques. Généralement, l'adsorption des polluants chargés à savoir les ions métalliques dépend essentiellement de l'interaction électrostatique, tandis que celle des polluants organiques repose principalement sur les interactions de liaisons hydrogène et de liaisons π - π (Aoudi *et al.*, 2022; Xiao, W. *et al.*, 2023).

La phosphorylation enrichie la surface des adsorbants cellulosiques en groupements phosphates, ce qui a augmenté la charge de surface (Carrillo-Varela *et al.*, 2024). Ceci favorise les interactions électrostatiques, spécifiquement, avec des polluants cationiques, puisque les groupements phosphates sont chargés négativement. En effet, la majorité des cations métalliques sont retenues sur des adsorbants cellulosiques phosphorylés grâce à des interactions électrostatiques (Ablouh *et al.*, 2022; Boukind *et al.*, 2022). Des réactions de complexation ou des liaisons hydrogène sont aussi possibles entre des groupements phosphate de cellulose phosphorylée et d'autres types de contaminants en milieu aqueux.

Pour ce qui est des propriétés morphologiques de la surface, la cellulose phosphorylée à l'état pure n'est pas connue comme un matériau poreux. Cependant, l'hybridation de la cellulose phosphorylée ou la modification de sa forme cristalline, ou sa fibrillation, peut lui conférer certaines propriétés intéressantes qui augmentent sa surface spécifique ce qui améliore les capacités d'adsorption. S. Boukind *et al.* (Lehtonen *et al.*, 2020b) ont montré que la cellulose phosphorylée sous forme de nanofibres est un excellent adsorbant pour U(VI) avec une capacité d'adsorption maximale de 1550 mg/g, l'une des valeurs les plus élevées rapportées jusqu'à présent pour un bioadsorbant. Cette capacité à moduler les propriétés structurales de la cellulose phosphorylée ouvre ainsi la voie à la conception d'adsorbants hautement efficaces et polyvalents, adaptés à des applications spécifiques en traitement des eaux usées.

1.6 Défis actuels des matériaux adsorbants dans le domaine de traitement des eaux usées

Le succès du processus d'adsorption repose en grande partie sur la capacité d'un matériau à adsorber efficacement les polluants. Cependant, celle-ci ne constitue pas l'unique critère déterminant pour un usage à l'échelle industrielle ou commerciale. En effet, la majorité des travaux actuels se concentre sur l'excellente efficacité d'adsorption, sans toujours prendre en compte d'autres aspects cruciaux comme les coûts de production, l'impact sur l'environnement, la régénération, la faisabilité technique et les contraintes d'exploitation (Chai *et al.*, 2021; Rocky *et al.*, 2023). Cette section présente les principaux défis associés, lesquels peuvent être regroupés en quatre grandes catégories.

i. Défis liés aux méthodes de synthèse et de caractérisation des adsorbants

- ✓ Des méthodes de synthèse sont souvent inadaptées à une mise en œuvre à l'échelle industrielle, en raison des coûts élevés, de leur complexité ou de contraintes techniques à grande échelle ;
- ✓ Des polluants supplémentaires peuvent être générés pendant l'étape de modification chimique des matériaux cellulosiques. Des méthodes de préparation qui utilisent des substances chimiques organiques toxiques et dangereuses, ainsi qu'une consommation d'énergie incertaine sont encore développées (Xiao, W. *et al.*, 2023);
- ✓ D'autres propriétés, comme les propriétés mécaniques et thermiques, ne sont pas prises en compte lors de la synthèse de ces matériaux. L'absence de ces caractéristiques limite leur utilisation à grande échelle ;
- ✓ La stabilité chimique des adsorbants doit être évaluée (Yadav *et al.*, 2021; Yu, J. *et al.*, 2021a) ;
- ✓ Bien que les adsorbants à base de cellulose aient démontré un fort potentiel, il est essentiel d'optimiser les techniques de modification actuelles, afin d'améliorer leurs performances et de développer des adsorbants polyvalents capables d'éliminer simultanément plusieurs types de contaminants dans les milieux aqueux (Rocky *et al.*, 2023) ;

ii. Défis liés au procédé d'adsorption

- ✓ Les études d'adsorption sont encore confinées au stade du laboratoire. Les actifs et passifs de ce concept sont encore inconnus pour des applications à l'échelle industrielle (Rocky *et al.*, 2023) ;
- ✓ Le procédé en lots est le plus fréquemment utilisé pour l'évaluation des adsorbants cellulosiques. Bien qu'il soit simple et efficace pour des tests initiaux, il existe un manque d'études approfondies sur l'intégration du procédé dans des systèmes continus ou industriels, et l'aspect *génie chimique* est souvent négligé.;
- ✓ Les chercheurs devraient se concentrer sur la complexité des techniques de traitement et l'analyse des coûts dans un avenir proche (Bhatnagar *et al.*, 2015; Mallakpour et Khadem, 2019; Rashid *et al.*, 2021). Les expressions « faible coût » et « respectueux de l'environnement » sont fréquemment employées dans le cadre des matériaux d'adsorption à base de cellulose. Toutefois, ces caractéristiques ne concernent que la matière première. Il est rare de trouver dans la

littérature des analyses sur les coûts et l'impact environnemental associés aux diverses méthodes de modification appliquées (Hokkanen *et al.*, 2016).

iii. Défis liés à la régénération des adsorbants

L'une des principales limites du procédé d'adsorption réside dans la capacité de régénération de l'adsorbant, ainsi que dans le coût et la biodégradabilité de celui-ci en fin de vie (De Gisi *et al.*, 2016). Pour surmonter le problème de la génération de déchets solides, il est essentiel de prêter une attention particulière à l'utilisation finale de ces matériaux après le processus d'adsorption. En effet, les recherches montrent que ces matériaux adsorbants possèdent d'excellentes propriétés, qui ne se dégradent pas nécessairement après usage. De plus, la présence de certains types de contaminants dans ces matériaux peut engendrer des caractéristiques intéressantes. Ainsi, réfléchir à ce sujet est crucial, car cela pourrait potentiellement éliminer l'étape de régénération des adsorbants et ouvrir un nouveau marché pour des matériaux innovants à très faible coût. Des études récentes sur le traitement des eaux par adsorption révèlent que des matériaux post-adsorption (chargés en polluants) présentent une approche prometteuse pour la production de produits à valeur ajoutée, tels que les engrais, les catalyseurs, les nanoparticules, les agents antimicrobiens et les additifs alimentaires (Reddy *et al.*, 2017).

iv. Défis liés à la réglementation et à l'environnement

- ✓ Il faut s'assurer de la sécurité biologique des adsorbants. Les dérivés de cellulose peuvent se décomposer naturellement. Toutefois, une modification chimique de leur surface peut limiter ou empêcher cette dégradation biologique (Rocky *et al.*, 2023) ;
- ✓ Les réglementations et les normes en matière de qualité, de performance et de sécurité des adsorbants sont insuffisantes, tout comme celles en matière de conformité et de suivi de leur utilisation dans le traitement des eaux usées. L'innovation et le développement de nouveaux adsorbants sont entravés par ce manque de réglementation, car le processus d'approbation est souvent long, coûteux et complexe (Satyam et Patra, 2024). Par ailleurs, les doutes économiques et la réticence du public accentuent les problèmes liés à leur mise en pratique (Robbins *et al.*, 2022).

CHAPITRE 2

MÉTHODOLOGIE ET PARTIE EXPÉRIMENTALE

Ce chapitre présente une description détaillée des matériaux, des méthodes et des différentes approches expérimentales et méthodologiques mises en œuvre dans ce travail. Il couvre la préparation, la caractérisation et l'évaluation des performances d'adsorption des matériaux synthétisés. Bien que chaque article scientifique associé à cette thèse expose les protocoles expérimentaux spécifiques à chaque étude, ce chapitre se concentre sur les méthodologies communes et transversales, ainsi que sur les réactions chimiques principales impliquées. L'objectif est d'offrir une vue d'ensemble cohérente et structurée des stratégies expérimentales adoptées, afin de garantir une meilleure compréhension du cadre méthodologique global de cette recherche.

2.1 Méthodologie générale

Une méthodologie complète a été élaborée afin d'atteindre les objectifs du projet de recherche. Elle se divise en plusieurs étapes, présentées à la Figure 2.1.

Tout d'abord, les fibres lignocellulosiques ont été phosphorylées par les esters de phosphate et l'urée afin d'introduire des groupes phosphates, particulièrement à la surface des fibres. La première étape du projet est la modification de la surface des fibres cellulosiques phosphorylées pour obtenir des fibres cellulosiques multifonctionnelles capables d'éliminer simultanément plusieurs types de polluants du milieu aquatique. Pour ce faire, et comme discuté auparavant, deux stratégies ont été adoptées : la première consiste à greffer des molécules d'aminosilane APTES à la surface des fibres phosphorylées. La deuxième approche consiste à synthétiser des adsorbants hybrides à base de fibres phosphorylées et de magnétite. Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par différentes méthodes physicochimique à l'aide des spectroscopies FTIR et XPS pour identifier les groupes fonctionnels présents, de la microscopie électronique (SEM) pour observer la morphologie, et de la diffraction des rayons X (XRD) pour analyser la structure cristalline. Ces premières étapes de projet ont permis de produire deux articles : *Silylation of phosphorylated cellulosic fibers with an aminosilane* et *Magnetic phosphorylated lignocellulosic fibers: a hybrid material for water purification. Part I – Synthesis of the material.*

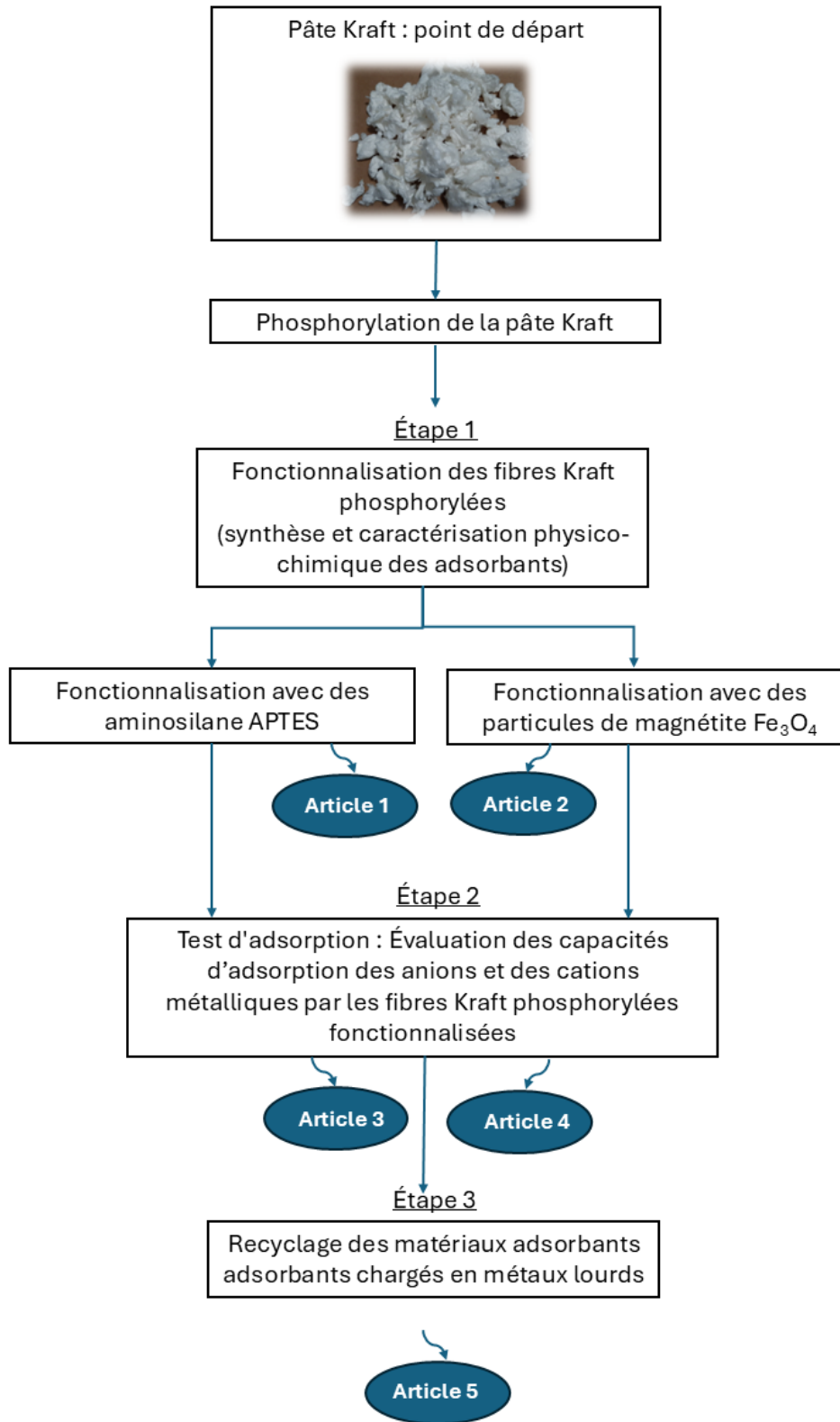


Figure 2-1 : Méthodologie générale

La deuxième partie de travail a été dédiée à la détermination des performances d'adsorption des différents matériaux synthétisés. L'étude a été réalisée par des essais en lots, en mesurant l'adsorption des métaux lourds anioniques et cationiques. Cette partie de travail a permis de rédiger deux autres articles : *Magnetic phosphorylated lignocellulosic fibers: a hybrid material for water purification. Part II – Adsorption capacity for metallic anions and cations* et *Multifunctional cellulose fibers for the simultaneous removal of metal cations and anions: adsorption study with upcycling reuse strategy in the preparation of SiCO-type ceramics decorated with Cu and Cu₃P particles*.

Dans l'optique de repousser les limites actuelles du processus d'adsorption, notamment de remplacer l'étape de régénération des adsorbants à la fin du cycle de vie, qui est connu comme une étape coûteuse et qui ne respecte pas les attentes environnementales, nous proposons une méthode de réutilisation des fibres fonctionnalisées chargées en métaux lourds, spécifiquement les fibres phosphorylées fonctionnalisées avec APTES et chargées en cuivre pour la synthèse de céramiques composites de type SiC décorées par des particules de Cu et Cu₃P. Cette partie a fait l'objet d'une section du troisième article. Les résultats ont été encourageants, ce qui nous a poussés à détailler encore l'étude et à rédiger un cinquième article sur la préparation de ce type de céramique composite. Cet article est présenté à l'Annexe A : *SiO₂/C fibrous ceramics decorated with Cu₃P/Cu generated in situ from functionalised phosphorylated lignocellulose fibres*

2.2 Partie expérimentale

2.2.1 Matériaux de base

2.2.1.1 Pâte kraft - Source de fibres cellulosiques

La pâte kraft est principalement constituée de fibres cellulosiques extraites avec une grande pureté du bois par un procédé de fabrication de pâte à papier, appelé procédé Kraft. Cette méthode de production de pâte chimique a été mise au point en 1879 (Kleppe, 1970). Le processus commence par le traitement du bois par cuisson à haute température à haute pression en présence d'une solution alcaline (hydroxyde de sodium et sulfure de sodium) ce qui permet de délignifier et d'extraire les fibres de cellulose (Dislaire *et al.*, 2021). Les fibres résultantes sont ensuite purifiées, blanchies et transformées en divers produits tels que le papier, le carton et les matériaux composites.

La pâte kraft présente le matériau de base dans ce travail. Ce choix repose sur ses propriétés intrinsèques telles que sa capacité à générer une pâte avec une résistance mécanique élevée, de qualité supérieure et de grande pureté cellulosique (Esteves *et al.*, 2021; Pérez *et al.*, 2023). L'industrie de la pâte à papier et du papier est en tête de la production mondiale de bioénergie et de biomatériaux, utilisant la technologie de fabrication par pâte kraft comme méthode prédominante (Bijok *et al.*, 2022). Par conséquent, la fibre kraft est un excellent modèle de matière cellulosique. La pâte utilisée dans ce travail est une pâte kraft blanchie de résineux provenant d'une usine de pâtes et papiers du nord-est du Canada.

2.2.1.2 Produits chimiques et réactifs

Les esters de phosphate, utilisés pour la phosphorylation de la pâte kraft, ont été synthétisés en laboratoire à partir d'alcool gras, le décanol (98 %, Sigma-Aldrich), et de pentoxyde de phosphore (99 %, Sigma-Aldrich). L'urée (99 %, Alfa Aesar) et l'alcool dénaturé (98 %, Sigma-Aldrich) ont également été employés au cours de cette étape. Le (3-amminopropyl)triéthoxysilane (97 %, Sigma-Aldrich) a été utilisé pour la silylation des fibres kraft phosphorylés. Dans la préparation des composites fibres kraft phosphorylés/magnétite, les sels de fer $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97 %, Sigma-Aldrich) et $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99 %, Sigma-Aldrich) ont servi de précurseurs pour la synthèse de la magnétite. D'autres réactifs ont été utilisés pour la préparation des matériaux, pour les tests d'adsorption et la caractérisation. On peut citer le sulfate de cuivre(II) pentahydraté (99 %, Sigma-Aldrich), le chromate de potassium (99 %, Sigma-Aldrich), l'acide chlorhydrique (37 %, Fisher Scientific), l'hydroxyde de sodium (98 %, Fisher Scientific), le chlorure de sodium (99 %, Fisher Scientific), et l'éthanol (99 %, Fisher Scientific).

Tous les réactifs ont été utilisés tels que reçus, sans purification supplémentaire. Il est à noter que cette liste regroupe les produits les plus couramment employés dans les différentes étapes expérimentales. Des détails supplémentaires concernant les réactifs spécifiques à chaque partie du travail sont fournis dans les articles scientifiques correspondants.

2.2.2 Réactions chimiques principales

2.2.2.1 Synthèse des esters de phosphates et réaction de phosphorylation des fibres kraft

La phosphorylation des fibres de la pâte kraft constitue une étape cruciale dans ce travail, permettant d'introduire des groupements phosphate à la surface des fibres cellulosiques. Cette fonctionnalisation améliore significativement les capacités d'adsorption des fibres, notamment pour les contaminants cationiques.

L'ester phosphorique a été préparé en faisant réagir du décanol avec du pentoxyde de phosphore (P_2O_5) à 60 °C pendant 6 heures. Le produit formé, a été utilisé directement dans la réaction de phosphorylation sans aucune purification préalable.

La phosphorylation des fibres kraft a été réalisée selon la méthode décrite par Y. Shi *et al.* (Shi, Y. *et al.*, 2014). Les fibres cellulosiques ont été mélangées avec l'ester phosphorique synthétisé et de l'urée, en suivant un rapport molaire fibres : urée : ester phosphorique de 1:17:3. La réaction s'est déroulée dans une étuve sous vide, à une température de 150 °C, pendant 3 heures. Après la réaction, les fibres phosphorylées ont été soigneusement lavées avec de l'eau déionisée et de l'alcool dénaturé pour éliminer les résidus chimiques. Enfin, les fibres obtenues ont été séchées à température ambiante.

2.2.2.2 Prétraitement des fibres kraft phosphorylées

Avant les étapes de fonctionnalisation chimique, un prétraitement a été appliqué aux fibres kraft phosphorylées dans le but d'améliorer leur gonflement et leur dispersion. Ce prétraitement, bien que facultatif, joue un rôle important dans l'optimisation des résultats des modifications chimiques ultérieures. Les fibres phosphorylées séchées ont été dispersées soit dans une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à une concentration de 1 mol/L, soit dans de l'eau déionisée puis dispersées à l'aide d'un mélangeur à haut cisaillement fonctionnant à une vitesse de rotation de 3500 tr/min pendant une durée comprise entre 30 et 60 minutes.

2.2.2.3 Fonctionnalisation des fibres kraft phosphorylées par greffage des aminosilanes APTES

Le greffage des aminosilanes, en particulier l'APTES, à la surface des fibres kraft phosphorylées repose sur une réaction de condensation entre les groupes hydroxyles présents sur la cellulose

phosphorylée et les groupes silanols formés par l'hydrolyse de l'APTES. Cette réaction permet de créer des liaisons covalentes de type siloxane. Dans un premier temps, l'APTES a été hydrolysé en ajoutant goutte à goutte 1,2 mL d'APTES (concentration 0,5 % m/m) à une solution aqueuse d'éthanol (50 % v/v). Le mélange a été maintenu sous agitation magnétique pendant 15 minutes afin de favoriser la formation des groupes silanols. Ensuite, 5,0 g de fibres kraft phosphorylées prétraitées dans l'eau ont été introduites dans le mélange d'eau, d'éthanol et d'APTES. Le système a été agité pendant 45 minutes à une température de 50 °C pour garantir une interaction homogène entre les fibres et l'agent de greffage. Le rapport massique fibres/APTES a été maintenu à 5:1. Après la réaction, les fibres phosphorylées fonctionnalisées avec APTES ont été récupérées par filtration et lavées abondamment avec de l'eau et de l'éthanol pour éliminer les molécules d'APTES non réagies. Enfin, les fibres modifiées ont été séchées à 110 °C pendant une nuit, assurant une stabilisation complète des liaisons siloxanes formées.

2.2.2.4 Fonctionnalisation des fibres kraft phosphorylées par greffage de particules de magnétites Fe₃O₄

La modification chimique de la surface des fibres kraft phosphorylées par des particules de magnétite a été réalisée afin d'incorporer une fonctionnalité magnétique et d'augmenter la capacité d'adsorption des matériaux. Les particules de magnétite ont été synthétisées par coprécipitation selon la méthode décrite par Bobik *et al.* (Bobik *et al.*, 2017). Les particules ainsi obtenues ont été ajoutées à la suspension des fibres kraft phosphorylées prétraitées dans la solution d'hydroxyde de sodium. Le rapport fibres/particules magnétiques est de 3:1. Le mélange fibres phosphorylées/magnétite a été agité à l'aide d'un mélangeur à haut cisaillement pendant 30 minutes à une vitesse d'agitation de 3500 tr/min, favorisant une dispersion homogène des particules de magnétite dans la matrice fibreuse. Par la suite, le mélange a été filtré à l'aide d'un entonnoir de Büchner, et les fibres récupérées ont été soigneusement lavées à l'eau désionisée et à l'éthanol pour éliminer les particules de magnétite non fixées. Le matelas de fibres modifiées a ensuite été séché à 50 °C pendant 12 heures.

2.2.3 Méthodes de caractérisation des adsorbants synthétisés

Les adsorbants synthétisés dans ce projet ont été soumis à des caractérisations afin de déterminer leurs propriétés physiques, structurelles, chimiques et morphologiques. Ces analyses visent à

évaluer l'impact des modifications chimiques sur les fibres kraft phosphorylées, la nature des interactions entre les modificateurs et les fibres phosphorylées ainsi que leur performance potentielle en tant qu'adsorbants.

Différentes méthodes ont été utilisées à savoir la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Les détails des différentes techniques utilisées sont présentés au Tableau 2.1, avec une brève description du principe de la méthode et des informations recherchées pour chaque méthode.

Tableau 2-1 : Méthodes de caractérisation des différents matériaux synthésés

Méthode de caractérisation	Principe de la méthode	Informations recherchées
Analyseur de fibres (FQA)	L'analyseur utilise des capteurs optiques et un algorithme d'analyse d'image pour mesurer les dimensions des fibres en suspension, leur flexibilité, et leur teneur en particules fines	Impact des traitements chimiques et physiques sur l'état des fibres kraft phosphorylées
Diffraction des rayons X (DRX)	Cette méthode mesure l'intensité du rayonnement X diffusé en fonction de l'angle, permettant de caractériser la structure cristalline et d'identifier les phases présentes	Identification des phases cristallines et des changements structuraux des fibres après modification.
Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	Cette technique utilise l'absorption de la lumière infrarouge par les liaisons moléculaires pour analyser les vibrations caractéristiques, révélant la composition chimique et les groupements fonctionnels des matériaux	Identification des groupes fonctionnels et évaluation des modifications chimiques
La microscopie électronique à balayage (MEB)	En balayant la surface avec un faisceau d'électrons, cette méthode produit des images à haute résolution, permettant une observation détaillée de la morphologie et des microstructures	Étude des effets des traitements chimiques sur la morphologie de la surface des fibres.
Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)	La méthode détecte les rayons X émis par les éléments constitutifs du matériau sous excitation électronique, permettant une	Analyse de la composition des surfaces.

Méthode de caractérisation	Principe de la méthode	Informations recherchées
	analyse semi-quantitative de la composition élémentaire	
Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP)	Le matériau est atomisé dans un plasma d'argon à haute température, où les atomes excités émettent de la lumière à des longueurs d'onde spécifiques. Cela permet une quantification précise des éléments traces	Détermination de la stabilité des composites à base de fibres kraft phosphorylées et de magnétite dans le milieu aqueux en déterminant la quantité de Fe lixiviée
Spectrométrie photoélectronique X (XPS)	Cette technique mesure les électrons émis par les atomes sous l'effet d'un rayonnement X, fournissant des informations sur les états d'oxydation, la composition chimique et les types de liaisons	Informations sur l'environnement chimique des éléments.
Analyses thermogravimétriques (TGA)	Le matériau est chauffé à une vitesse contrôlée, et la variation de masse est mesurée en fonction de la température. Cela permet de caractériser la dégradation thermique et les étapes de perte de masse	Évaluation de la stabilité thermique et des propriétés thermiques des adsorbants.
Essai de traction	En soumettant un échantillon à une force croissante jusqu'à rupture, cette méthode mesure les propriétés mécaniques telles que la résistance à la traction, le module d'élasticité, et l'allongement	Détermination des propriétés mécaniques
Tensiomètre	Cet appareil mesure la force requise pour déplacer une sonde à l'interface liquide-solide, permettant de déterminer les angles de contact dynamiques et les propriétés de mouillabilité	Angles de contact dynamiques, comportement de mouillabilité, et énergies de surface
Angle de contact	Une goutte de liquide est déposée sur une surface solide, et l'angle entre la goutte et la surface est mesuré pour évaluer la mouillabilité et l'interaction liquide-solide	Détermination des angles de contact statiques

Méthode de caractérisation	Principe de la méthode	Informations recherchées
Potentiel Zêta	Analyse de la charge de surface en fonction du pH	Étude de la charge de surface des matériaux

Une caractérisation des adsorbants après les tests d'adsorption a été réalisée. Cette étape permet d'analyser les interactions entre les adsorbants et les contaminants et d'évaluer certaines propriétés physiques résiduelles.

2.2.4 Tests d'adsorption

2.2.4.1 Étude du processus d'adsorption

Les données du processus d'adsorption sont collectées à partir des expériences d'adsorption en modes discontinu ou continu (Danish *et al.*, 2022). Dans le cadre de cette étude, l'approche discontinue a été adoptée pour effectuer la modélisation d'adsorption. Pour mener une expérience d'adsorption discontinue en milieu liquide, aussi connue sous le nom d'adsorption par lots, il suffit d'ajouter une quantité déterminée du matériau adsorbant à un volume défini de liquide ayant une concentration de départ d'adsorbat. Le mélange du liquide est effectué soit en utilisant un agitateur, soit par agitation de la cellule entière afin d'homogénéiser la phase liquide (Brandani, 2021). Chaque expérience a été menée en triple pour garantir la reproductibilité et la fiabilité des résultats.

L'étude du processus d'adsorption comprend trois volets principaux :

- Optimisation des paramètres expérimentaux : optimisation du pH, de la température, et du temps de contact pour maximiser l'efficacité d'adsorption ;
- Modélisation : Étude cinétique, thermodynamique et isotherme pour décrire le mécanisme d'adsorption ;
- Étude de l'adsorption compétitive : évaluation de la capacité des adsorbants à éliminer plusieurs contaminants simultanément.

2.2.4.2 Les types de contaminants étudiés

Les fibres cellulosiques phosphorylées sont connues comme un excellent adsorbant pour les contaminants cationiques. Cependant, elles présentent une affinité limitée envers les anions. Afin de répondre à l'objectif de développer un adsorbant universel, capable de capter à la fois les anions et les cations, ce projet cible initialement les anions métalliques, avec une attention particulière aux chromates. Pour s'assurer que l'incorporation de particules inorganiques dans les fibres phosphorylées ne compromet pas leur capacité à adsorber les cations, des études complémentaires sur l'adsorption de contaminants cationiques ont été réalisées. Les ions cuivre ont été choisis comme contaminant modèle pour ces tests en raison de leur pertinence environnementale.

2.2.4.3 Les méthodes de détermination des concentrations résiduelles des métaux dans le milieu aqueux

Les concentrations résiduelles de chromates ont été mesurées par spectroscopie UV-Visible après complexation avec le diphénylcarbazine en milieu acide. Pour les concentrations résiduelles de cuivre, des dosages colorimétriques ont été effectués à l'aide de l'acide éthylènediaminetétraacétique en présence de murexide comme indicateur coloré.

Dans le cas des études d'adsorption compétitive, les concentrations résiduelles des cations et des anions métalliques ont été déterminées à l'aide de la spectrométrie d'émission optique avec plasma inductivement couplé (ICP-MS).

2.2.5 Stratégies de réutilisation et valorisation des adsorbants saturés en métaux lourds

La gestion des adsorbants saturés en métaux lourds en fin de cycle de vie est un défi essentiel pour garantir la durabilité des solutions d'épuration des eaux usées. Ces stratégies visent à réduire la génération de déchets solides tout en contribuant à une économie circulaire. La sélection de la méthode appropriée dépend de la nature des adsorbants, du type de contaminants fixés et des exigences économiques et environnementales spécifiques au processus. Dans le cadre de ce projet, plusieurs types de matériaux adsorbants ont été synthétisés et deux types de contaminants ont été ciblés. Cette diversité de matériaux permet une évaluation approfondie des possibilités de réutilisation et de recyclage des adsorbants en fin de vie. Toutefois, en raison de contraintes de temps, un seul matériau a été sélectionné pour l'étape de valorisation : les fibres cellulosiques

phosphorylées fonctionnalisées avec des aminosilanes et chargées en ions cuivre. Ces fibres ont été utilisées comme précurseurs pour la synthèse de céramiques composites de type SiCO.

CHAPITRE 3

ARTICLE SCIENTIFIQUE 1 : SILYLATION OF PHOSPHORYLATED CELLULOSIC FIBERS WITH AN AMINOSILANE

Sabrina Sayadi ^{a b}, François Brouillette ^b

^a Université du Québec à Montréal, Department of Chemistry, 2101 Jeanne-Mance St., Montréal, Québec H2X 2J6, Canada

^b Innovations Institute in Ecomaterials, Ecoproducts, and Ecoenergies (I2E3), Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), 3351 des Forges Blvd., Trois-Rivières, Québec G8Z 4M3, Canada

Corresponding author: François Brouillette

Tel : 819 376-5011, poste 4507

courriel: francois.brouillette@uqtr.ca

Cet article a été publié dans le journal *Carbohydrate Polymers* vol. 343 article 122500 en juillet 2024.

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2024.122500>.

CONTRIBUTION DES AUTEURS

Sabrina Sayadi est l'auteur principale de cet article. Elle a réalisé la recherche bibliographique, la préparation des protocoles, toutes les parties expérimentales, les différentes analyses associées, le traitement des résultats et la rédaction de la première version du manuscrit. Prof. François Brouillette, codirecteur de thèse, a assuré le financement et conceptualisation du projet. Il a participé à la révision et à la correction de l'article avant publication.

3.1 Résumé

Dans ce travail, des fibres cellulosiques phosphorylées ont été fonctionnalisées avec un aminosilane ((3-aminopropyl)triéthoxysilane, APTES) en utilisant une méthode simple et économique. Plusieurs caractérisations ont été réalisées pour déterminer les types de liaisons entre les fibres phosphorylées et l'APTES greffé. Le comportement thermique, l'hydrophobicité et la variation de charge de surface en fonction du pH des fibres cellulosiques multifonctionnelles ont été déterminés.

Les résultats démontrent que l'APTES devrait procéder par des liaisons covalentes Si-O-C, et éventuellement Si-O-P, avec la cellulose bien que la dimérisation du silane par des liaisons Si-O-Si ait également été observée. On s'attend à ce que les groupes amino terminaux soient partiellement impliqués dans les liaisons hydrogène avec les groupes hydroxyles phosphates trouvés à la surface des fibres de cellulose phosphorylées, provoquant une traction dans la configuration de l'APTES greffé. Les deux modifications chimiques proposées dans ce travail ne modifient pas significativement la morphologie des fibres de cellulose. L'analyse XRD montre également que la structure cristalline des fibres phosphorylées n'a pas changé après la fonctionnalisation avec l'APTES. Les fibres phosphorylées silylées présentent des propriétés ignifuges potentielles avec une hydrophobicité améliorée. De plus, la fonctionnalisation des fibres phosphorylées avec l'APTES modifie le pH du point de charge zéro de 3,2 à 9,4 et fournit une structure zwitterionique adaptée à l'adsorption simultanée d'espèces cationiques et anioniques.

Mots-clés : Fibres cellulosiques, Fonctionnalisation, Phosphorylation, Silylation, Structure chimique

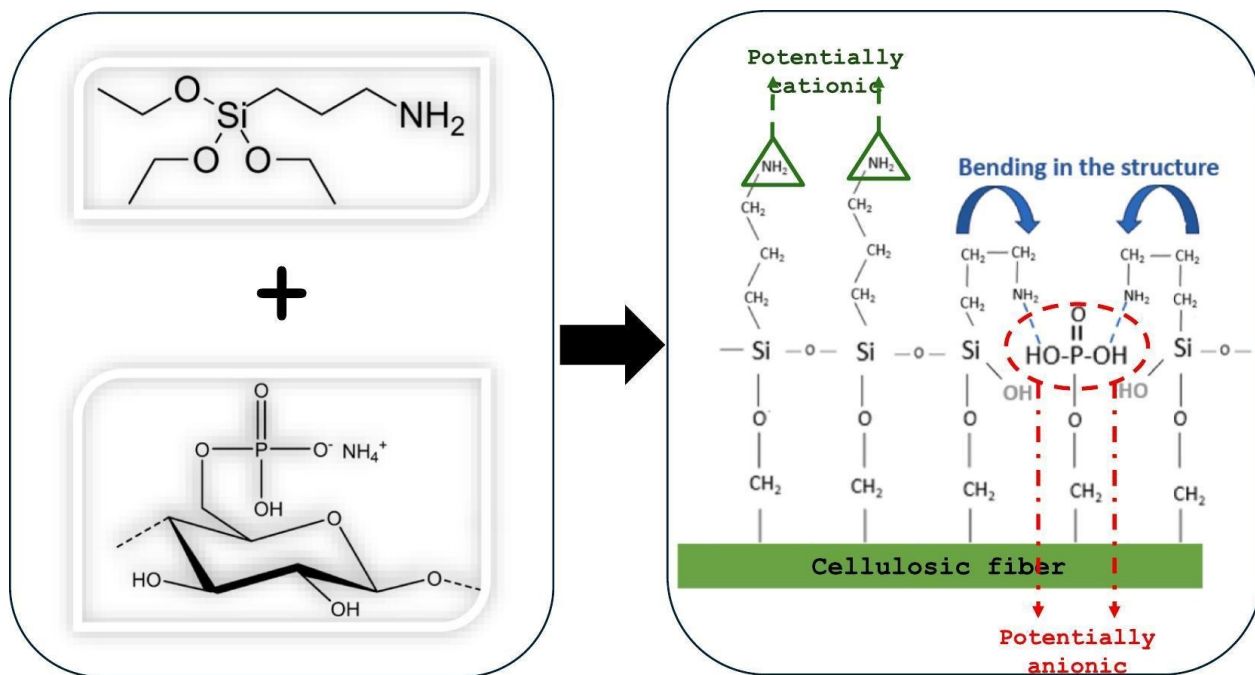
3.2 Abstract

In this work, phosphorylated cellulosic fibers were functionalized with an aminosilane ((3-aminopropyl)triethoxysilane, APTES) using a simple and economical method. Several characterizations were performed to determine the types of bonds between phosphorylated fibers and grafted APTES. The thermal behavior, hydrophobicity and surface charge variation as a function of pH of the multifunctional cellulose fibers were determined.

Results demonstrate that APTES should proceed through Si-O-C, and possibly Si-O-P, covalent bonds with cellulose although the dimerization of silane through Si-O-Si bonds has also been observed. The terminal amino groups are expected to be partially involved in hydrogen bonds with phosphate hydroxyl groups found at phosphorylated cellulose fiber surface, causing a pulling in the configuration of the grafted APTES. The two chemical modifications proposed in this work do not significantly modify the morphology of cellulose fibers. XRD analysis also shows that the crystal structure of the phosphorylated fibers did not change after functionalization with APTES. The silylated phosphorylated fibers show potential flame-retardant properties with improved hydrophobicity. Furthermore, the functionalization of phosphorylated fibers with APTES changes the pH of zero charge point from 3.2 to 9.4 and providing a zwitterionic structure suitable for the simultaneous adsorption of both cationic and anionic species.

Keywords: Cellulosic fibers, Functionalization, Phosphorylation, Silylation, Chemical structure

3.3 Résumé graphique



3.4 Introduction

Biobased renewable materials constitute an effective solution to remove environmental pollutants from water and wastewater (Alonso *et al.*, 2019). Natural polymers such as cellulose and its derivatives can be used as a substrate for many smart green materials without any damage to the environment (Mishra *et al.*, 2020). Native cellulose or cellulosic fibers are not known for their reactivity, and need chemical modification or functionalization to introduce specific surface properties such as adhesion, adsorption, electrical conductivity, and wettability (Bhattarai *et al.*, 2020). These functionalized cellulose fibers find applications in various fields, in particular biomedicine, catalysis, electronics, wastewater treatment and construction materials (Lu, J. *et al.*, 2020; Vincent et Kandasubramanian, 2021). Ideally, the surface modification procedure should be simple, environmentally friendly, and economical.

The phosphorylation of cellulosic fibers is a convenient way to obtain versatile functionalized fibers. Using urea and phosphate esters as phosphorylating agent, the grafting onto lignocellulosic fibers of a high amount of phosphate groups is obtained without significantly modifying fiber morphology (Shi, Y. *et al.*, 2014). The phosphorylation of lignocellulosic fibers allows to improve their adsorption capacity, adhesion to metallic surfaces and even flame retardant character (Ablouh *et al.*, 2021). However, two important drawbacks prevent the use of phosphorylated cellulose in many large-scale applications: a highly hydrophilic character and a high anionic charge. Although a high anionic charge can be beneficial for cation exchange, it prevents the simultaneous removal of anionic and cationic contaminants. A second functionalization of phosphorylated cellulose, like silylation, can resolve this problem. Indeed, the surface modification of cellulose with silanes and their derivatives has proven to be a robust, ecological, and scalable method. For example, it has been successfully used to make cellulose hydrophobic and improves matrix-filler interactions in cellulose-reinforced composites (Khanjanzadeh *et al.*, 2019). In addition, silylation has shown its effectiveness in improving the mechanical (Abdelmouleh *et al.*, 2004; Inukai *et al.*, 2020; Liu, Yucheng *et al.*, 2019), thermal (de Lima *et al.*, 2020; Fu, C. *et al.*, 2021), surface (Sun, L. *et al.*, 2021; Yousefi *et al.*, 2020) and adsorption (Chanka *et al.*, 2021) properties of cellulose.

Although silylation of cellulose has been extensively studied, very few works present a second functionalization of previously modified cellulosic fibers to obtain multifunctional materials. Some

recent work reported the silylation of cellulose dialdehyde (Lucia *et al.*, 2020), cellulose acetate (Serbanescu *et al.*, 2020) and carboxymethylcellulose (Aladejana *et al.*, 2022). However, it was not possible to find studies on the silylation of phosphorylated cellulose. Therefore, we propose for the first time, the silylation of phosphorylated cellulosic fibers. Kraft pulp fibers were selected as the starting material for the phosphorylation reaction, and (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) was chosen to sililate phosphorylated cellulosic fibers (FP) because of its high reactivity, low toxicity, simple structure and low cost (Khanjanzadeh *et al.*, 2018; Vincent et Kandasubramanian, 2021). In addition, using APTES can simplify the experimental protocol by eliminating the need to acidify the reaction medium to catalyze the hydrolysis of the silane group (Ferreira *et al.*, 2019). Silanes are traditionally hydrolyzed in aqueous solutions of acetic acid at pH 4.5 to 5.5 (Robles *et al.*, 2018). Moreover, after phosphorylation, silylated phosphorylated fibers (FPS) contain urea residues, which prevent APTES polymerization. (Voicu et Thakur, 2021).

The objectives of this work are to realize the silylation of phosphorylated cellulosic fibers and to determine how APTES binds to these fibers, more specifically verify the hypothesis that APTES grafting on phosphorylated cellulose occurs through both Si-O-C and Si-O-P bonds. Also, specific thermal and wetting properties of the obtained multifunctional cellulosic material will be determined.

3.5 Materials and methods

3.5.1 Reagents

The cellulosic model used in this study is an unbeaten softwood bleached kraft pulp, obtained from Kruger Wayagamack (Trois-Rivières, Canada). The different chemicals used to modify the kraft fibers are: decanol (98%), phosphorus pentoxide (99%), (3-aminopropyl)triethoxysilane (97%) and copper (II) sulfate pentahydrate (99%) supplied by Sigma-Aldrich, hydrochloric acid (37%), sodium hydroxide, sodium chloride and ethanol (99%) supplied by Fisher Scientific, and urea (99%) from Alfa Aesar. Denatured alcohol (98%, Sigma-Aldrich) was used to wash the fibers after phosphorylation. All chemicals were used as received.

3.5.2 Chemical functionalization of cellulosic fibers

3.5.2.1 Phosphorylation of kraft pulp fibers

The phosphorylation of wood pulp fibers was carried out according to the method of Shi *et al.* (Shi, Y. *et al.*, 2014). The phosphate ester was obtained by reacting decanol and phosphorus pentoxide at 60°C for 6 hours. It was used in its raw form, without any purification. The wood pulp fibers were phosphorylated by mixing with the prepared phosphate ester and urea. The phosphorylation reaction was carried out in a vacuum oven at a temperature of 150°C for 3 hours. The molar proportions of fiber, urea and phosphate ester are 1:17:3, respectively. The obtained FP were thoroughly washed with deionized water and denatured alcohol. The fibers were left to dry at room temperature.

3.5.2.2 Silylation of FP with APTES

Generally, the silylation or silane grafting process on cellulosic compounds involves three basic steps (Oberlintner *et al.*, 2021). First, in the presence of water, the hydrolysis of silanes occurs to form silanols which are adsorbed in the second step on the hydroxyl-rich surface of cellulose. Finally, the chemical condensation of the siloxane bonds, which occurs through thermal activation, causes the grafting of silanol on the cellulose surface. The functionalization of FP with the aminosilane was carried out by adding 1.2 ml of APTES (0.5% w/w) dropwise to a 50% v/v aqueous ethanol solution. The mixture was held under stirring for 15 min. Then, 5.0 g FP were added to the mixture of water, ethanol, and APTES. Before adding to the previous solution, PF were thoroughly dispersed in 200 mL of water with a Silverson L4RT-A high shear mixer. The mixture was left under agitation for 45 min. at a temperature of 50°C. The FP/APTES mass ratio is equal to 5/1. The functionalized fibers (FPS) were filtered and washed several times with water and ethanol to remove unreacted APTES. Finally, the obtained FPS were dried at 110°C overnight.

3.5.3 Characterization of functionalized fibers

3.5.3.1 Chemical structure and morphology

Both FP and FPS were characterized by infrared spectroscopy in attenuated total reflection (ATR) mode with an iS10 FTIR spectrometer (Thermo Fisher Scientific). All spectra were recorded as the average of 32 scans between 4000 and 500 cm⁻¹.

The crystalline structure of the different samples was characterized by X-ray diffraction (XRD) device (XRD 6000, Shimadzu) at 40kV and 30 mA with monochromatic CuK $\lambda = 0.1542$ nm. The diffraction pattern was obtained in the 2θ range between 10 and 60°.

XPS analyses were performed with an Ultra DLD spectrometer (Kratos) with aluminum radiation. Spectral data were treated using the CasaXPS software. In order to better determine the configurations of each grafted APTES atoms, hydrogen bonds between the different functions on the surface of FPS must be minimized. The interaction of multivalent cations with the functional groups on the surface of FPS should considerably reduce the hydrogen bonds. FPS were immersed in a 100 ppm copper (II) sulfate pentahydrate solution for 30 min., filtered, and the amount of Cu^{2+} cations adsorbed by FPS was determined by XPS. The analyses were repeated 3 times.

The morphology of functionalized cellulosic fibers was observed by scanning electron microscopy (SEM, Hitachi SU1510 with Oxford X-max 20 mm²) at an accelerating voltage of 15 kV. All samples were deposited on a carbon tape and were metallized with gold before characterization. The elemental composition of the samples was also determined by coupling the SEM with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). For EDX analyses, samples were directly mounted on a conductive tape, without metallization.

The length distribution and shape factors of the functionalized cellulosic fibers were determined with a L&W Fiber Tester Plus (ABB) fiber quality analyzer (FQA). The analyses were repeated 3 times. The arithmetic mean length was reported.

3.5.3.2 Chemical properties of modified fibers

The hydrophobicity of the fibers was examined by the direct measurement of the static contact angle with water on a FTA4000 Microdrop analyzer (First Ten Angstroms). The samples were put in pellet form and pressed for 30 s at 1100 kPa. The analyses were repeated 3 times.

Thermogravimetric analysis (TGA, Pyris Diamond TGA/DTA, Perkin-Elmer) was performed under an N_2 atmosphere. TGA curves were obtained using a heating rate of 10°C/min from room temperature to 900°C.

The point of zero charge (PZC) of FP and FPS was determined according to the protocol described by M. Imran and *al.* (Imran *et al.*, 2019). It consists in preparing a set of electrolyte solutions (NaCl, 0.1 M) at different initial pH values from 2 to 11 (pH_i). Then, 0.2 g of fiber sample was added to 40.0 ml of each different pH solution. The resulting mixture was then stirred for 24h at 25°C. After separation, the pH of the supernatant of each solution was measured (pH_f). The PZC was obtained from the plot of ΔpH ($\text{pH}_f - \text{pH}_i$) as a function of pH_i . Each set of experiments was performed in triplicate and the mean value is reported.

3.6 Results and discussion

3.6.1 Characterization of modified fibers

3.6.1.1 FTIR-ATR characterization

The formation of phosphorylated and silylated fibers, and the possible structure of FPS, were first confirmed by FTIR-ATR and XPS analyses. Figure 3-1 shows the main adsorption bands of the FTIR spectra of FP and FPS. The large peak at 3342 cm^{-1} in the FP spectrum is typical of the stretching vibration of polysaccharide hydroxyl groups. The band at 2905-2892 cm^{-1} is attributed to CH stretching vibration (Kruer-Zerhusen *et al.*, 2018). The stretching and bending vibrations -CH₂, -CH, and C-O-C pyranose bonds are represented by the absorption bands at 1435, 1367, and 1029 cm^{-1} , respectively (Hospodarova *et al.*, 2018). The absorption bands of the phosphate group (P=O, 1222 cm^{-1} ; P-OH, 922 cm^{-1} ; and P-O-C, 831 cm^{-1}) demonstrate the phosphorylation kraft pulp fibers (Ablouh *et al.*, 2022).

The strength of the -OH vibrational band was considerably reduced on the surface of FPS, illustrating the condensation process between hydrolyzed silanols and free hydroxides (Neves *et al.*, 2020; Xie *et al.*, 2010). This is also supported by the appearance of a band at 795 cm^{-1} which can be associated with the stretching vibrations of C-O-Si bonds. Generally, this band appears at 780 cm^{-1} (Cai, C. *et al.*, 2021; Li, J. *et al.*, 2016; Neves *et al.*, 2020), but in our case, it appears at 795 cm^{-1} due to its overlapping with the C-O-P band which moved from 831 cm^{-1} to 810 cm^{-1} after grafting of APTES. The NH₂ deformation vibration found around 1560 cm^{-1} confirms the presence of the terminal amino groups of APTES (Culler *et al.*, 1985; Gueye *et al.*, 2016; Majoul *et al.*, 2015; Rai et Agarwal, 2011; Sehleier *et al.*, 2014). The condensation of APTES on the surface of phosphorylated cellulosic fibers can also be confirmed by the Si-O-Si bridge vibration band which

appeared at about 660 cm^{-1} (Robles *et al.*, 2018; Sehleier *et al.*, 2014). Another additional band appeared at 960 cm^{-1} , characteristic of the Si-OH silanol groups (Rubio *et al.*, 2018) or unhydrolyzed Si-OEt groups. This band at this specific wavenumber shows the existence of H-bonded species with surface Si-OH groups (White et Tripp, 2000). This observation indicates that not all the silanol groups have condensed with the cellulosic fibers and that free groups remain. There is no significant change in the characteristic bands of the phosphate group after APTES grafting. Only a small chemical shift of around 20 cm^{-1} is observed for all bands. This is probably due to hydrogen bonding between the phosphate group and the amine and silanol groups of the grafted APTES molecule. This can also justify the strong decrease of the O-H bands at 3300 cm^{-1} . A small broadening of the C-O-C cellulose bond vibrational band was observed at about $1137\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$. This may be due to Si-O-Si and Si-O-C vibrations, which usually appear at $1150\text{-}1135\text{ cm}^{-1}$ and overlap with the C-O-C band (Groza et Surmeian, 2015; Gueye *et al.*, 2016; Rao *et al.*, 2020; Rubio *et al.*, 2018). The extraction of these signals is difficult, and they are not easily visible in FTIR (Fernandes *et al.*, 2013; Khanjanzadeh *et al.*, 2018). The hypothesis of the formation of a Si-O-P bond can neither be confirmed nor rejected by FTIR analysis because the asymmetric stretching modes of this bond are observed at 1013 and 1161 cm^{-1} (Borni *et al.*, 2022), in the same area as C-O-C, Si-O-Si and Si-O-C bands. The P=O absorption band was more pronounced in the FPS spectrum than in the FP spectrum. This is probably due to the creation of hydrogen bonds between APTES and phosphorylated cellulose, which reduced intermolecular hydrogen bonding in the phosphorylated cellulose. Overall, the FTIR spectra show the coexistence of characteristic bands of the phosphate groups as well as the amino-silane groups in the FPS spectrum, indicating that the functional groups were successfully introduced onto the surface of the phosphorylated fibers.

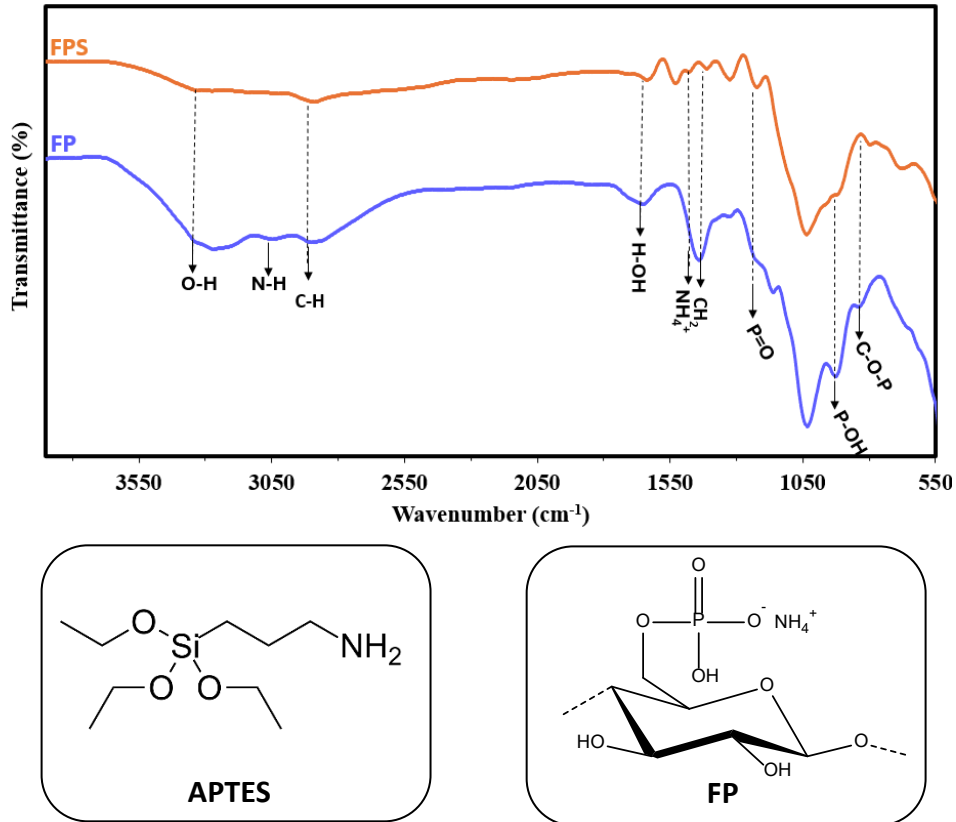


Figure 3-1 : ATR-FTIR spectra of FP and FPS with the APTES molecule diagram and a simplified unit of FP chain

3.6.1.2 XPS characterization

XPS was used to investigate the chemical composition of the surface of FP and FPS. Full XPS spectra (Figure 3-2) show typical peaks of C 1s, N 1s, O 1s, P 2s and P 2p. The presence of P 2s and P 2p peaks confirms the phosphorylation of kraft fibers. Two new peaks at 102.4 eV (Si 2p) and 153.4 eV (Si 2s) appear in the FPS spectrum confirming the grafting of APTES onto FP.

APTES molecules can attach to the cellulosic substrate via the silane end through C-O-Si bonds or the amine end via C-OH--NH₂ hydrogen bonds. In our case, the presence of phosphate groups on the surface of the cellulosic fibers adds other possibilities for the attachment of APTES molecules; covalent bonds Si-O-P or P-OH-NH₂ electrostatic interactions can also occur. To examine the orientation of the APTES molecules, and the different chemical bonds, the deconvolution of the high resolution XPS (HR-XPS) spectra was performed (Figure 3-3). The relative contribution of each potential bond is presented in Table 3-1.

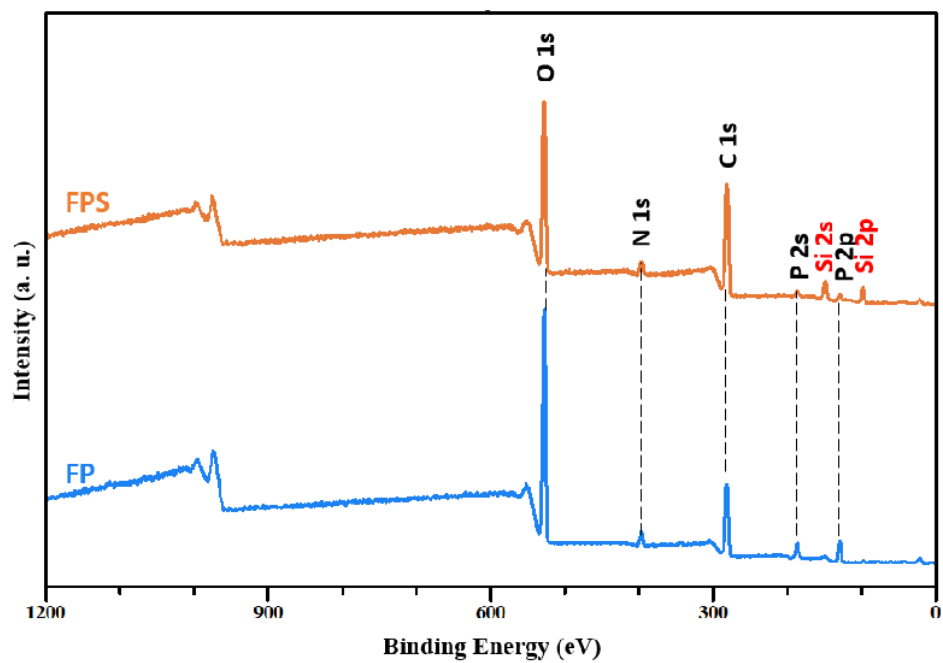


Figure 3-2 : Full XPS spectra of FP and FPS

Table 3-1 : Relative contribution of bonds identified from HR-XPS spectra for FP and FPS

Region	Bond type	FP		FPS	
		Position (eV)	%At. (%)	Position (eV)	%At. (%)
C 1s	C-Si	-	-	284.4	7.5
	C-C/C-H	285.0	32.5	285.0	45.4
	C-N	-	-	285.4	8.9
	C-O	286.8	50.8	286.6	32.4
	O-C-O	288.1	14.7	288.1	3.4
	(C=O)-NH ₂	289.55	2.0	289.1	2.3
O 1s	P=O	531.6	22	530.9	14.4
	O-Si-O	-	-	532.4	28.0
	C-O	533.2	78	533.0	56.5
	(P=O)-O-Si	-	-	534.8	1.0
N 1s	NH ₂	400.1	12.0	399.6	27.2
	NH ₃ ⁺	-	-	401.6	72.8
	NH ₄ ⁺	402.1	88	-	-
P 2p	PO ₄ ²⁻	134.5	100	133.7	92.6
	(P=O)-O-Si	-	-	135.5	7.4
Si 2p	Si-O	-	-	102.4	76.1
	O-Si-O	-	-	103.3	17.5
	(P=O)-O-Si	-	-	104.2	5.3

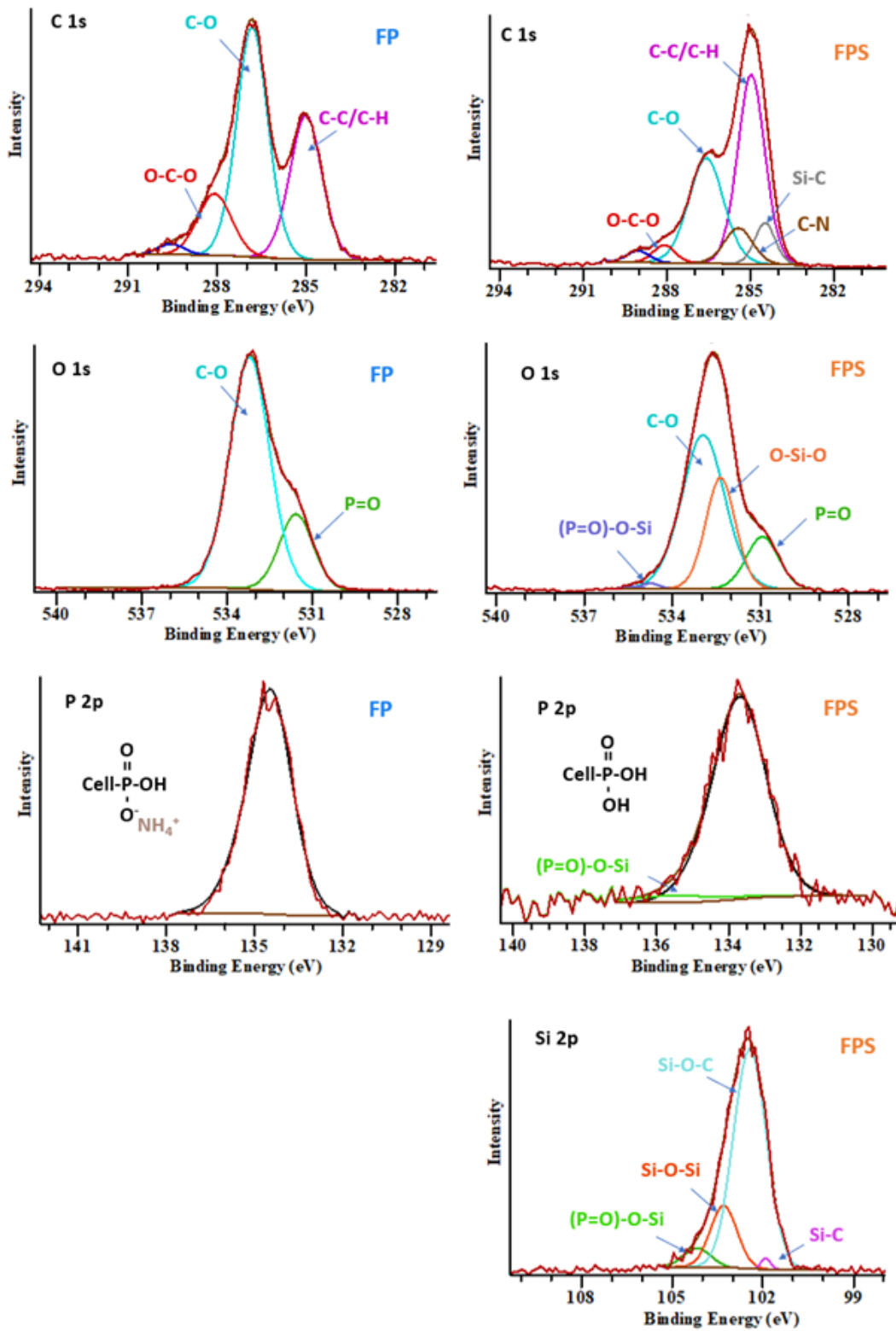


Figure 3-3 : XPS spectra of C 1s, O 1s, N 1s, P 2p and Si 2p of FP and FPS

The deconvolution of the XPS spectrum of FP fibers shows very similar results to previous studies (Shi, Y. *et al.*, 2014) The deconvoluted high-resolution C 1s spectrum shows four chemical environments: C-C/C-H (285.0 eV), C-O-C/C-O-P (286.8 eV), and O-C-O bonds (288.1 eV) (Alanis *et al.*, 2019). A small peak around 289.6 eV is related to (C=O)-NH₂ bonds from unreacted urea. The P 2p spectrum shows a single peak with a binding energy of 134.5 eV corresponding to the C-O-P bond (Kundu, C. K. *et al.*, 2020; Wu, S. *et al.*, 2021). This peak is relatively narrow (FWHM 1.7 ± 0.1 eV), confirming the existence of a single type of phosphorus species (Puziy *et al.*, 2022). The O 1s curve was deconvoluted into two sub-peaks: the first one is centered at 531.6 eV for P=O and P-OH bonds. Indeed P=O bonds generally appear at 531.5 eV and P-OH at 359.9 eV (Kundu, C. K. *et al.*, 2018). The two overlaps. A second broad peak located at 533.2 eV indicates C-O-C /P-O-C bonds (Kundu, C. K. *et al.*, 2018). The O-C-O (533.5 eV), C-O-C (532.5eV), and C-OH (532.0 eV) bond peaks are superimposed with the intense peak at 533.2 eV (Wang, W. *et al.*, 2017). Nitrogen atoms are present in phosphorylated fibers before APTES functionalization. The deconvolution shows two peaks, the largest at 400.1 eV and the second at 402.1 eV. The low binding energy peak corresponds to nitrogenous bonds of carbamate, coming from the phosphorylation step with urea, and the second one is attributed to ammonium ions (NH₄⁺), the counter ions of the phosphate groups in FP.

After functionalization with APTES, a new Si 2p peak appears at 102 eV, deconvoluted as an intense peak at 102.4 eV (76.1 %), a second one at 103.3 eV (17.5 %), and a third one at 104.2 eV (5.3 %) corresponding to Si-O-C, Si-O-Si and (P=O)-O-Si . The fourth peak located at 101.8 eV results from Si-C. This clearly shows that most APTES molecules attach to FP via condensation with cellulose hydroxyl groups. The presence of the Si-O-Si peak reveals the dimerization of silane to form a coating on the surface of FP. A small fraction of APTES creates covalent bonds with phosphate groups. This binding can be confirmed by the small peak in the HR spectrum of phosphorus at 135.5 eV and the small peak in the O 1s spectra at 534.7 eV (Zhang, P. *et al.*, 2016). After APTES functionalization, the HR C 1s spectra of FPS shows an increase of the C-C/C-H peak intensity confirming the coverage of the whole external surface of FP with APTES. A chemical shift of the C-O peak towards 286.6 eV is caused mainly by the creation of new C-O-Si bonds between cellulose and APTES or the presence of some unhydrolyzed Si-OEt groups. A new peak appears at 284.4 eV and 285.4 eV for C-Si/C-N from APTES (Hu, L. *et al.*, 2016). The

nitrogen peak of FPS at about 399.6 eV (17.2 %) corresponds to the free NH₂ of the APTES molecules and a second peak at 401.6 eV (with a contribution of 72.8 %) can be attributed to the protonated amine of APTES (Hafeez *et al.*, 2019; Meroni *et al.*, 2017). It is expected that all ammoniacal nitrogen generated by the phosphorylation reaction disappeared during silylation. The phosphate groups that are not involved in Si-O-P bonds form hydrogen bonds with the amine groups of the grafted APTES. This is supported by the shift of the phosphate peak binding energy from 134.5 eV to 133.7 eV after APTES grafting. Indeed, the phosphate group interaction with amine groups gives a peak around 133.7 eV (Du, J. *et al.*, 2020). The HR spectra of O 1s after APTES grafting show the shift of P=O/P-OH peaks at 530.9 eV. This may be mainly due to the change in the environment of the phosphate groups: protons replaced ammonium as counter ions. This type of bonding can give peaks at 530.6 - 530.9 eV (Fukuda *et al.*, 2018). The characteristic peak of the C-O-C/C-O-P bonds was shifted from 533.2 eV to 533.0 eV because of the creation of new C-O-Si bonds after APTES grafting which lowers the bond energy. The new peak at 532.4 eV that appears after APTES grafting corresponds to the bonding of Si-O-Si and SiO₂ (Li, G. *et al.*, 2019; Meškinis *et al.*, 2020).

In summary, the XPS spectra confirm the phosphorylation as well as the grafting of APTES, mainly via C-O-Si covalent bonds and only a small fraction via P-O-Si bonds. The amine groups of APTES are partially involved in hydrogen bonds with phosphate hydroxyls.

The relative surface concentration of C, O, N, P, and Si was calculated by integrating the peaks of each element (Table 3-2). A small amount of Si was detected in FP which was mainly due to contamination during analysis. The N/P ratio is 0.54, close to 0.5 in accordance with the structure proposed for FP (hybrid form where counter ions of the phosphate groups are half protons and half ammonium). The slight increase of the N/P ratio from 0.5 is caused by the presence of residual nitrogenous precursors of the phosphorylation reaction. The O/C atomic ratio of FP is 0.98. This value is higher than the theoretical ratio for kraft pulp fibers (0.65) (Shi, Y. *et al.*, 2014). Indeed, the phosphate groups add more oxygen to the surface of the cellulosic fibers which increases the O/C ratio. After modification by APTES, the O/C ratio decreased from 1.2 to 0.55, due to the binding of APTES to cellulose (Khanjanzadeh *et al.*, 2018). The O/C ratio has decreased mainly because of a strong increase of carbon compared to oxygen atoms. Therefore, the grafting of APTES brings more carbon than oxygen. It is estimated that APTES forms one or two bonds with

phosphorylated cellulose, with a high probability that a fraction of APTES retains unhydrolyzed OEt groups.

Table 3-2 : Elemental composition of FP and FPS by XPS

Fiber type	Element (At. %)				
	O 1s	N 1s	C 1s	P 2p	Si 2p
FP	43.8 ± 0.2	3.7 ± 0.1	44.9 ± 0.4	6.9 ± 0.2	0.7 ± 0.1
FPS	25.6 ± 0.4	4.4 ± 0.2	59.6 ± 0.4	2.2 ± 0.1	8.3 ± 0.1

Unexpectedly, the N/Si ratio of FPS is less than 1. This is most likely caused by the bending of some APTES alkyl chains towards fiber surface. In consequence, the nitrogen signal is attenuated by the limited electronic mean free direction (Meroni *et al.*, 2017). This folded configuration could be caused by the multiple hydrogen bonds between the amine and phosphate groups. To verify this hypothesis, copper cations were added to FPS to break hydrogen bonds in phosphate or amine involve the phosphate groups or the amine groups. The variation of the N/Si ratio as a function of the adsorbed copper is shown in Table 3-3. The atomic concentrations of the different elements were determined from high resolution XPS spectra.

Table 3-3 : Evolution of the N/Si ratio in FPS as a function of adsorbed copper ions, determined by XPS

Cu (At. %)	N/Si ratio
0.7 ± 0.2	0.43
1.2 ± 0.2	0.50
1.3 ± 0.3	0.95

It is very clear from Table 3 that as the amount of copper adsorbed in FPS increases, the N/Si ratio approaches 1. Indeed, the adsorption of copper cations by the phosphate groups decreases their interaction with the amine groups of the APTES, eliminating the curvature in the grafted APTES structure and, consequently, makes them more detectable by XPS. In addition, this experiment confirms the high affinity of FPS toward metallic cations, a potential application to be explored in future studies on FPS.

3.6.2 Proposed model for the grafting of APTES at FP surface

A surface structure for FPS can be proposed considering FTIR and XPS analyses, and by applying some simplifications to the chemical structure of cellulose. (Figure 3-4). The different atomic ratios determined by XPS are used as a starting point to build the structure and as a checking tool for the proposed model.

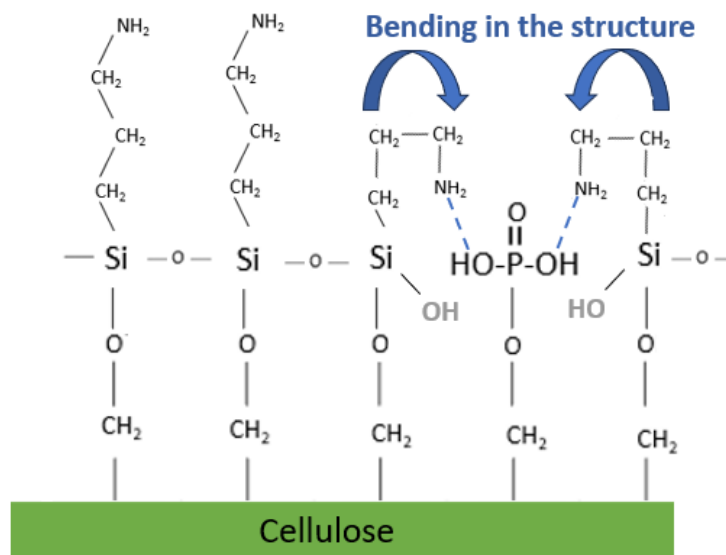


Figure 3-4 : Proposed model of the FPS surface structure

The first step is to determine the number of atoms of each element in a constituting unit of the surface of FPS.

Phosphorus and Silicon: Assuming that the number of phosphorus atoms is equal to one, there will be a single phosphate group in the unit. The Si/P ratio is therefore 4 (Table 3-4) The number of silicon atoms is equal to four, so there will be four APTES molecules grafted into the unit.

Carbon: Assuming that only the C6 hydroxyl of each anhydroglucose will react during the phosphorylation and silylation reactions, five anhydroglucose molecules are needed for one unit. By adding 12 carbon atoms, from the four grafted APTES, the number of carbon atoms per unit is given by $(5 \times 6) + 12 = 42$ carbon atoms.

Oxygen: The O/C ratio in kraft pulp fibers is 0.65 ($O = 0.65C$) plus 12 oxygen atoms from the grafted APTES atoms and three oxygen atoms from the phosphate group and minus five oxygen atoms lost in the form of water during the grafting reactions between the phosphate group and the APTES molecules and minus another four oxygen atoms lost during the condensation reactions between the grafted APTES to form the Si-O-Si bridges. Consequently, the number of oxygen atoms is $(0.65 \times 30) + 12 + 3 - 5 - 4 = 25.5$. It should be noted that we are assuming here the simplest configuration where the APTES have been grafted to the surface of the phosphorylated fibers via a single chemical bond and that all the APTES have undergone condensation reactions with the neighboring APTES molecules.

The O/Si, O/C and N/Si ratios are still needed to check the exactitude of the model. The values of the various ratios determined from XPS results and the ratios for the proposed theoretical structure are presented in Table 3-4. Similar O/Si and O/C ratios were obtained. APTES grafted adjacent to phosphate groups have free hydroxyls that can react with either the cellulose or phosphate hydroxyls to form Si-O-P bridges. In addition, the phosphate groups make hydrogen bonds with the free amine groups of APTES which will cause bending in the APTES structure. These hydrogen bonds are strongly present in FPS fibers. Consequently, the two free amines in the APTES grafted next to the phosphate group can make hydrogen bonds (Figure 3-4). If we assume that the amine groups involved in hydrogen bonding will not be detected by XPS (as confirmed previously), we will find a N/Si ratio of 0.5, the same as found by XPS. These results do not necessarily confirm the proposed structure, but they strongly suggest that the proposed model is a valid representation of the actual surface structure of FPS.

Table 3-4 : O/C, N/Si, Si/P and O/Si atomic ratios at the surface of the initial kraft pulp fibers and FPS determined by XPS or the proposed theoretical structure

Atomic ratio	O/C	N/Si	Si/P	O/Si
Kraft pulp fibers	0.65	-	-	-
FPS (Experimental, by XPS)	0.5	0.5	4.0	3.0
FPS (For the proposed structure)	0.6	0.5	4.0	3.0

3.6.3 Morphological properties and hydrophobicity

The phosphorylation of cellulosic fibers with a phosphate ester does not alter their morphology, as previously demonstrated (Shi, Y. *et al.*, 2014). In this work, a further modification of phosphorylated fibers with APTES is carried out. The fiber analyzer results (FQA, Table 3-5) show that there is no significant change in the length or width of the phosphorylated cellulosic fibers after functionalization with APTES. A slight fibrillation can be observed on FPS. This is most likely not caused by the addition of the amino-silane, but rather by the fiber pretreatment with the high-shear mixer before the addition of APTES.

Table 3-5 : Morphological properties and contact angle of FP and FPS

Fiber type	Mean length (mm, ± 0.03 mm)	Mean width (µm, ± 0.9 µm)	Mean fines (%)
FP	1.99	30.4	12.5
FPS	1.93	30.4	13.2

SEM was used to compare the morphology of FP and FPS at two scales: 200 µm and 50 µm (Figure 3-5). The atomic percentages and mapping of the different chemical elements are presented in Figure 3-6. The bifunctional FPS contain Si, N and P atoms confirming the simultaneous presence

of phosphate and aminosilane as observed by FTIR. Nitrogen is more abundant than silica because of the presence of residual phosphorylation precursors attached to the fibers. The distribution of phosphorus and silica is homogeneous, confirming the distribution of the two functions on the cellulosic fibers. However, the suppression of the different elements in the global EDX mapping clearly shows areas completely covered by silica (yellow color), suggesting that a coating of APTES is covering phosphorylated fibers.

FP also become more hydrophobic after being functionalized with APTES, with a water contact angle of $95\pm 10^\circ$, compared to $34\pm 2^\circ$ for FP. Indeed, the modification of cellulose with silanes and their derivatives is well known for increasing the hydrophobicity of cellulosic substrates (Jing *et al.*, 2022).

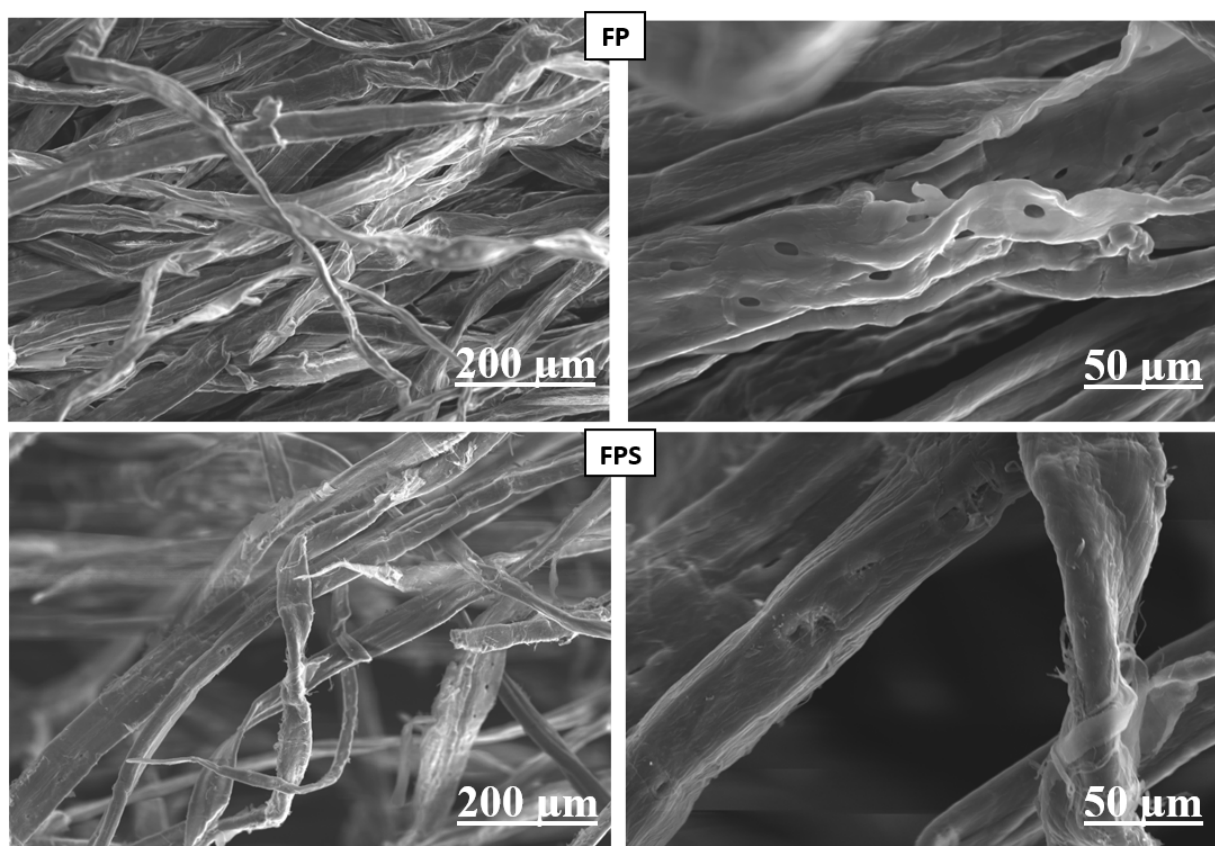


Figure 3-5 : SEM images of FP and FPS

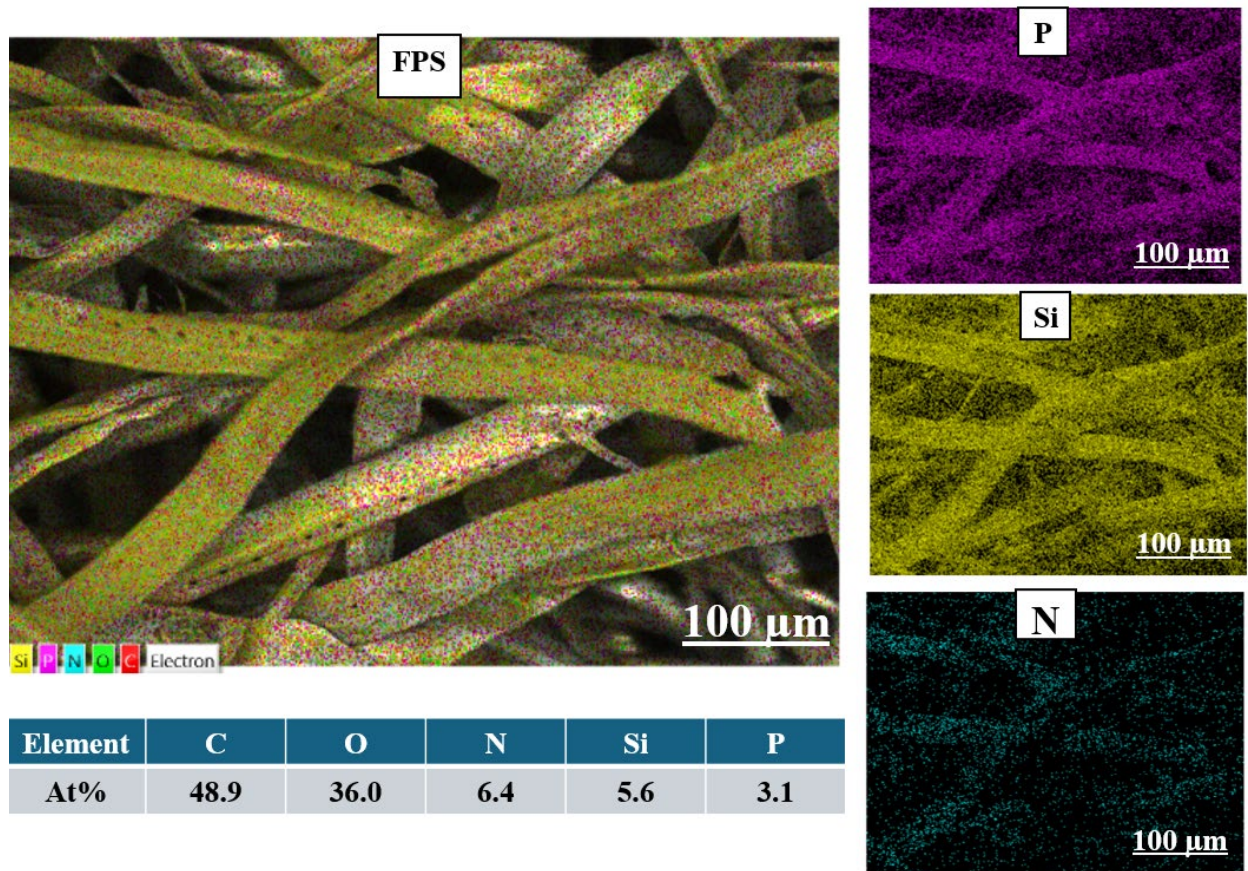


Figure 3-6 : EDX mapping of FPS

3.6.4 Cristal structure by X-ray diffractometry (XRD)

The crystal structure of FP and FPS was determined by X-ray diffractometry (Figure 3-7). The XRD patterns of FP shows peaks at $2\theta = 14.7^\circ$, 16.4° and 22.4° , which is a typical feature of the (101), $(10\bar{1})$ and (002) crystal plane of cellulose I. The peak intensities at 14.7° and 16.4° appear almost as a single peak because of the reduced crystallinity of cellulose. Another small peak at 34.3° is attributed to primary diffraction of (040) planes of native cellulose. This confirms that all samples had the cellulose (I) crystal structure. The XRD spectrum of FP have the particularity of showing a peak around 21.0° . This is representative of the Miller index (021) crystals in cellulose I. This is particular because this peak does not always appear in type I cellulose samples (Aguayo *et al.*, 2018). The XRD spectrum of FPS is similar to FP, no new peaks are detected. The incorporation of amino silane did not modify the crystal phase of FP.

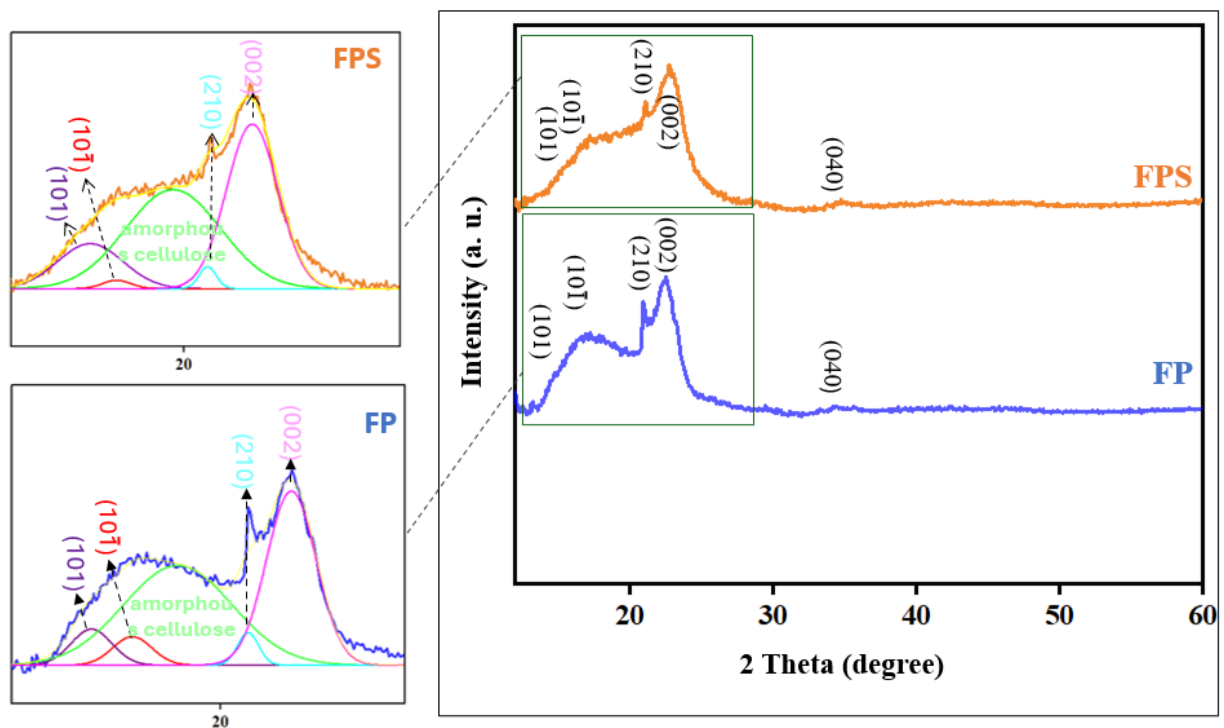


Figure 3-7 : XRD patterns of FP and FPS.

3.6.5 Thermal stability

Thermogravimetric analysis was performed to predict the thermal behavior of functionalized cellulosic fibers under an inert nitrogen atmosphere. Figure 3-8 shows the TG and DTG curves of FP and FPS. The main thermal parameters are presented in Table 3-6: initial degradation temperature (T_i), maximum degradation temperatures (T_{max1} and T_{max2}), and residues at 900 °C ($R_{900^\circ C}$), the final pyrolysis temperature. FP exhibit a two-step thermal degradation profile. An initial weight loss of 4 % was observed below 120 °C due to the evaporation of free water. The initial thermal degradation begins at 170 °C, in accordance to the previously reported onset temperature of hybrid PF (Shi, Y. *et al.*, 2015). The maximum degradation rate T_{max1} corresponds to the first step in the thermal decomposition of FP which is dephosphorylation. It is known that phosphate groups act as flame retardants due to their rapid carbonization, creating a protective carbon layer (Ait Benhamou *et al.*, 2021a). The DTG curve of FP shows another weight loss at T_{max2} due to the decomposition of the phosphate groups (RECEPOĞLU et YÜKSEL, 2021a).

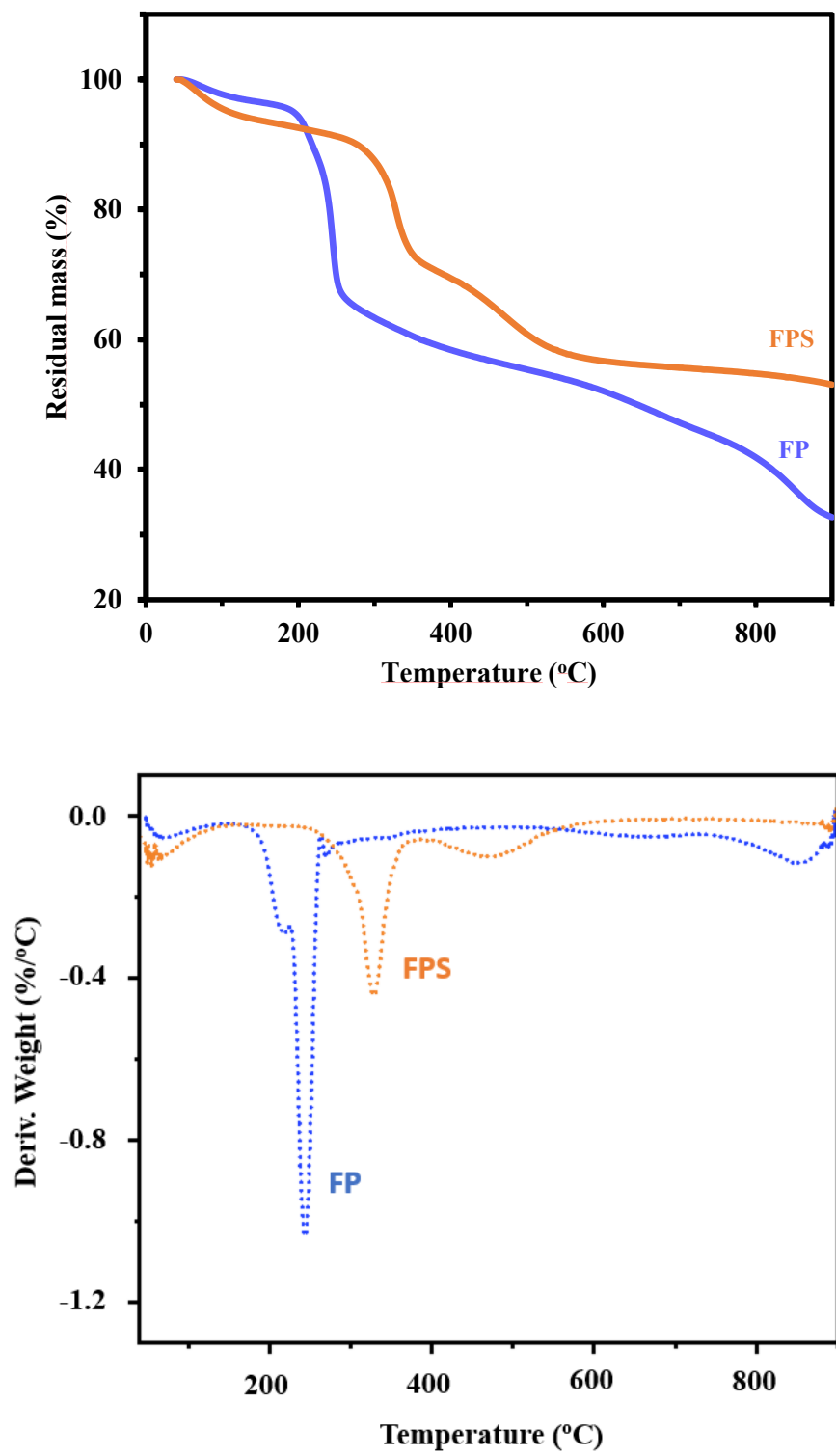


Figure 3-8 : TG and DTG curves of FP and FPS

Table 3-6 : TGA thermal parameters of FP and FPS

Fiber type	T_i (°C)	T_{max_1} (°C)	T_{max_2} (°C)	$R_{900°C}$ (%)
FP	170	244	850	32
FPS	260	330	470	57

FPS show a completely different thermal behavior with three stages of degradation. A first mass loss of 8 % is observed for free water, a much higher value than the weight loss observed for FP. This might seem peculiar since FPS are more hydrophobic than FP and therefore absorb less moisture. The only possible explanation for this higher mass loss at low temperatures is the condensation of silanol groups, resulting in the loss of water (Campos *et al.*, 2004). This reflects that not all silanol groups are bonded to FP and some free groups remain as shown earlier by FTIR and XPS analyses. The TG curves of FPS show an increase of almost 90 °C of T_{max_1} . This indicates that the presence of a condensed amino-silane coating on the surface of FPS delayed the onset of degradation, specifically the dephosphorylation step by increasing the degradation temperature and decreasing the mass loss. A second weight loss was observed at $T_{max_2}=470$ °C, coming from the decomposition of chemically grafted APTES on the surface of FP. Under nitrogen, this decomposition occurs in the 450–510 °C range (Araghi *et al.*, 2015; He, H. *et al.*, 2005; He, H. *et al.*, 2006; Qiao, B. *et al.*, 2015; Wang, H. et Fan, 2007).

FPS maintained a stable mass percentage even with increasing temperature (same mass rate 55-52 %), unlike FP which lost more mass. Indeed, the presence of phosphorus and nitrogen in FPS form amide phosphate and water via a condensation reaction. The amide phosphate could further condense with increasing temperature to form P-N-O complex polymers creating a protective coating layer on the cellulosic fiber surface. In fact, these condensation reactions are one of the reasons for the increase of T_{max_1} in FPS, as it is endothermic. The presence of Si atoms in FPS generates molecules that are difficult to degrade thermally, such as SiO₂ (Khanjanzadeh *et al.*, 2018; Zhang, T. *et al.*, 2019). This also explains the residual mass difference between FP (32 %) and FPS

(51%). The simultaneous presence of phosphate and amino-silane further improved the thermal stability of the material compared to cellulose functionalized with only amino-silane. This effect broadens the range of applications of these modified cellulosic fibers. (Mohd *et al.*, 2016; Zhu, W. *et al.*, 2019)

3.6.6 Point of zero charge (PZC)

The PZC corresponds to the pH where there are equal amounts of positive and negative charges on the surface of a material (Bakatula *et al.*, 2018). This measurement is helpful to determine the surface charge of materials as a function of pH and to predict the type of active functional groups on their surface (Figure3-9). FP have a pH_{pzc} equal to 3.2 ± 0.2 . At this pH, phosphate groups are completely protonated, as reported by Shi and *al.* (Shi, Y. *et al.*, 2015). In fact, the pH_{pzc} of FP is similar to pK_{a1} of mono-decylphosphate (3.01). For pH values below 3.3, FP surface has only a very slight positive or even neutral charge. Over pH 3.3, it remains negative. Shi *et al.* also confirmed by conductometric titration that the surface of FP does not present a positive charge. At $pH_i=6.89$, a slight increase in pH_f is observed due to the second deprotonation of the phosphate group to cellulose- PO_4^{2-} . This value is close to the pK_{a2} of mono-decylphosphate (6.89).

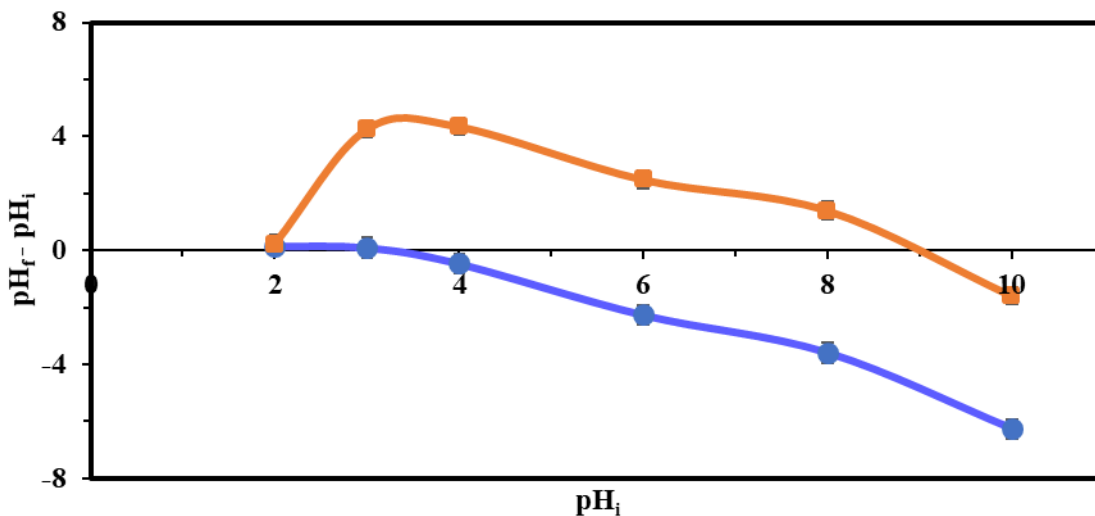


Figure 3-9 : PZC curves for FP and FPS

Unlike FP, FPS exhibit a broad range of positive charge. With a pH_{pzc} of $pH 9.4 \pm 0.2$. This value is slightly lower than the pK_a of APTES NH_2 ($pK_a = 10$) (Issa *et al.*, 2019), once again demonstrating

the chemical grafting of APTES to the surface of FP (Etienne et Walcarius, 2003; Jamroz *et al.*, 2019). At $\text{pH} < 9.4$, the surface of the fibers is positively charged due to the protonation of the amine group. The permanent negative charge of the phosphate groups is screened by the presence of the $-\text{NH}_3^+$ groups of the grafted APTES. The maximum consumption of protons by FPS is reached at $\text{pH} 3.32$. This point coincides with pH_{pzc} of FP. As the pH increases, the decrease in positive charge continues in a more accentuated manner due to the increase in the negative charge of the phosphate groups as well as the deprotonation of NH_3^+ . A zwitterionic form is likely to occur in the pH range of 3.3 to 9.4, as the surface of the fibers has the positive charge from the protonation of the amine groups and the negative charge from the phosphate groups. The surface charge remains positive since there are more amine than phosphate groups. At $\text{pH} > 9.4$ the surface of FPS becomes negative following the deprotonation of the amine. In summary, the pH_f curves as a function of pH_i of the FP and FPS have the same appearance, but with lower final pH_f values for FP. This means a more negative surface and a greater consumption of protons in the acid domains and the release of protons in basic domains. This reflects that the grafting of the APTES has brought an additional positive charge to the fibers without suppressing the availability of phosphate groups for ion exchange.

3.7 Conclusions

The phosphorylation and silylation of kraft pulp fibers in two successive steps has been realized. A first functionalization with phosphate ester and urea allowed the grafting of phosphate groups. Then, a second step of functionalization with amino-silane APTES was carried out. The characterization of the final material allowed to verify the success of the functionalization steps. A model of the nature of chemical bonds between APTES and phosphorylated cellulose fibers was proposed. Finally, some properties of the obtained multifunctional cellulosic fibers were determined: thermal behavior, wettability, and surface charge as a function of pH .

The combined experimental and theoretical data shows that APTES grafting on phosphorylated cellulose is mostly mediated by Si-O-C links. A small fraction of APTES formed Si-O-P bonds with the phosphate groups. In addition, Si-O-Si bonds were formed between the grafted APTES, forming a film-like layer on the surface of FP. FTIR and XPS results confirm the presence of hydrogen bonds between the free amine end of the APTES and the phosphate groups. These bonds

cause a curved configuration for the APTES molecules. Furthermore, the morphology and the crystal structure of FP does not change after functionalization with APTES. FPS retain the flame-retardant character of FP with a well improved hydrophobicity. FP have PZC at pH 3.2 and are negatively charged over the entire pH range. After functionalization with APTES, the PZC increases to 9.4.

Finally, the silylation of phosphorylated cellulose produces a material with several benefits such as the simultaneous adsorption of anionic and cationic pollutants from wastewater, an increased compatibility with other materials in the preparation of composites, and the potential preservation of the flame-retardant character of phosphorylated fibers.

Acknowledgements

The authors like to thank the personnel of Innovations Institute in Ecomaterials, Ecoproducts, and Ecoenergies (I2E3) and Hydrogen Research Institute (IRH) at Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR, Canada) and Ceramic Research Institute (IRCER) at Limoges University (Limoges, France) for their expert technical help with analytical techniques.

Funding

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Council of Canada (NSERC) Discovery Grant Program.

CHAPITRE 4
ARTICLE SCIENTIFIQUE 2 : MAGNETIC PHOSPHORYLATED
LIGNOCELLULOSIC FIBERS : A HYBRID MATERIAL FOR WATER
PURIFICATION- PART I SYNTHESIS OF THE MATERIAL

Sabrine Sayadi ^{a b}, François Brouillette ^b

^a Université du Québec à Montréal, Department of Chemistry, 2101 Jeanne-Mance St., Montréal, Québec H2X 2J6, Canada

^b Innovations Institute in Ecomaterials, Ecoproducts, and Ecoenergies (I2E3), Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), 3351 des Forges Blvd., Trois-Rivières, Québec G8Z 4M3, Canada

Corresponding author: François Brouillette

Tel : 819 376-5011, poste 4507 courriel: francois.brouillette@uqtr.ca

Cet article a été publié dans le journal *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* vol. 718 article 136923 en avril 2025.

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2025.136923>

CONTRIBUTION DES AUTEURS

Sabrine Sayadi est l'auteur principale de cet article. Elle a réalisé la recherche bibliographique, la préparation des protocoles, toutes les parties expérimentales, les différentes analyses associées, le traitement des résultats et la rédaction de la première version du manuscrit. Prof. François Brouillette, codirecteur de thèse, a assuré le financement et conceptualisation du projet. Il a participé à la révision et la correction de l'article avant publication.

4.1 Résumé

Des papiers phosphorylés fonctionnalisés et magnétiques ont été synthétisés à l'aide d'une méthode simple et efficace. Plusieurs caractérisations ont été effectuées pour déterminer la structure, la morphologie et les types d'interaction entre les fibres de cellulose phosphorylée (PKF) et les particules magnétiques. Les résultats montrent un excellent gonflement de la structure de la cellulose, sans altération de sa morphologie, ce qui indique la robustesse de la méthode et la préservation des propriétés fondamentales des fibres. La diffraction des rayons X a confirmé l'incorporation de Fe_3O_4 dans la matrice de cellulose, comme le montrent les réflexions caractéristiques de la magnétite et de la cellulose. L'élargissement des pics de Bragg indique la formation de particules de Fe_3O_4 à structure de spinelle qui restent fortement attachées aux fibres, même après un lavage intensif, en raison des fortes interactions entre la cellulose et la magnétite. L'approche de synthèse a préservé l'intégrité structurelle des fibres tout en augmentant leur surface spécifique et leur accessibilité. L'analyse de l'énergie de surface a révélé une énergie d'adhésion élevée entre le PKF et le Fe_3O_4 , empêchant l'agglomération des particules et assurant une distribution homogène. La présence de Fe_3O_4 a conduit à une amélioration globale des propriétés mécaniques en raison de sa dispersion uniforme dans la matrice fibreuse. L'analyse thermogravimétrique (TGA) a montré la résistance thermique élevée des composites PKF et PKF@ Fe_3O_4 . Pour évaluer la stabilité à long terme du papier phosphorylé magnétique, des tests de lixiviation du fer ont été réalisés à différents niveaux de pH. Le composite a montré une libération minimale de Fe, avec des concentrations de fer restant inférieures à 0,2 mg/L pour des valeurs de pH supérieures à 3, ce qui indique un faible risque pour l'environnement. Ces résultats confirment que le composite PKF@ Fe_3O_4 est un matériau robuste, stable et thermorésistant, ce qui en fait un candidat prometteur pour les applications avancées nécessitant des composites magnétiques à base de cellulose.

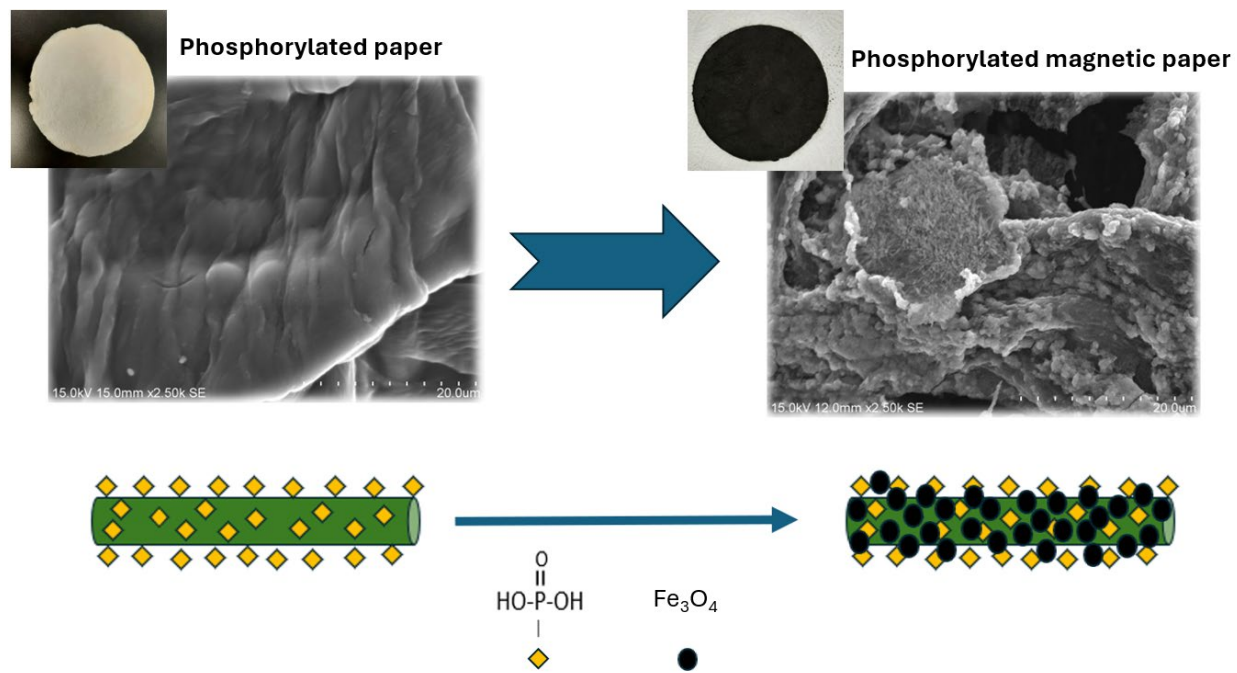
Mots-clés : Fibres lignocellulosiques, phosphorylation, matériaux composites, nanoparticules de magnétite, énergie libre de surface, caractérisation mécanique, stabilité chimique.

4.2 Abstract

Magnetic functionalized phosphorylated papers were synthesized using a simple and efficient method. Several characterizations were carried out to determine the structure, morphology and types of interaction between the phosphorylated cellulose fibers (PKF) and the magnetic particles. The results show excellent swelling of the cellulose structure, without altering its morphology, indicating the robustness of the method and the preservation of the fundamental properties of the fibers. X-ray diffraction confirmed the incorporation of Fe_3O_4 into the cellulose matrix, as shown by characteristic reflections of magnetite and cellulose. The broadening of Bragg peaks indicated the formation of spinel-structured Fe_3O_4 particles remaining strongly attached to fibers even after extensive washing because of strong cellulose-magnetite interactions. The synthesis approach preserved the structural integrity of the fibers while enhancing their specific surface area and accessibility. Surface energy analysis revealed a high adhesion energy between PKF and Fe_3O_4 , preventing particle agglomeration and ensuring homogeneous distribution. The presence of Fe_3O_4 led to an overall improvement in mechanical properties due to its uniform dispersion within the fibrous matrix. Thermogravimetric analysis (TGA) showed the high thermal resistance of both PKF and PKF@ Fe_3O_4 composite. To assess the long-term stability of the magnetic phosphorylated paper, iron leaching tests were performed at different pH levels. The composite showed minimal Fe release, with iron concentrations remaining below 0.2 mg/L for pH values above 3, indicating low environmental risk. These results confirm that PKF- Fe_3O_4 composite is a robust, stable, and thermally resistant material, making it a promising candidate for advanced applications requiring magnetic cellulose-based composites.

Keywords: Lignocellulosic fibers, Phosphorylation, Composite materials, Magnetite nanoparticles, Surface free energy, Mechanical characterization, Chemical stability.

4.3 Résumé graphique



4.4 Introduction

In recent decades, environmental issues related to water contamination have become a major preoccupation for society. The evolution of industry has contributed to the pollution of natural water resources by organic and inorganic pollutants such as toxic heavy metals, dyes and pharmaceuticals (Zhao, Feiping et Sillanpää, 2020). These contaminants are generally present in effluents above their permitted limits and their removal is an actual key research topic (Sajid *et al.*, 2018).

Adsorption technology has become the preferred method for removing toxic contaminants from wastewater (Sheth *et al.*, 2021). It has the potential to treat both soluble and insoluble organic pollutants in wastewater, even at trace levels with low cost and high efficiency (Sun, J. *et al.*, 2021; Vishwakarma, 2021). Activated carbon is the generally recognized standard and most efficient adsorbent for wastewater treatment. (De Gisi *et al.*, 2016). Even though it is known for its ability to remove most contaminants from wastewater, it is an expensive adsorbent (Vishwakarma, 2021), and it is difficult to regenerate and separate (Quesada *et al.*, 2020). These drawbacks have limited

its use and driven researchers to find alternatives. The challenge is to design low-cost efficient adsorbents that are sustainable and environmentally friendly.

Based on the principle that any solid is a potential adsorbent, a wide variety of low-cost natural adsorbents have been examined for their ability to remove various types of pollutants from water (Bhatnagar *et al.*, 2015; Godage et Gionfriddo, 2020; Singh, S. *et al.*, 2020). Natural polymers, in particular cellulose, have proven to be an ideal choice for the production of adsorbent materials (Kundu, D. *et al.*, 2019). Indeed, cellulose is a biological material that is ecological, non-toxic, low cost and abundant (Keshipour et Maleki, 2019; Qi *et al.*, 2021; Varghese *et al.*, 2018). However, native cellulose typically has a low adsorption capacity and is very hydrophilic (Tapia-Orozco *et al.*, 2016). Its properties need to be chemically modified for an effective use as adsorbing material (Jamshaid *et al.*, 2017; Silva, F. C. *et al.*, 2015; Tapia-Orozco *et al.*, 2016).

The phosphorylation of cellulose produces one of the most promising biosourced adsorbent reported to date, as an alternative to expensive activated carbon (HadidNoukratiBarroug, *et al.*, 2021). Phosphorylated cellulose adsorbents have proven their ability to remove a wide range of pollutants from wastewater, heavy metals (Cu^{2+} (Mautner *et al.*, 2016b), Pb^{2+} (Luo, X. *et al.*, 2017), Mg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} (Karim et Monti, 2021)), radioactive substances (Lehtonen *et al.*, 2020a; Sun, Y. *et al.*, 2021), dyes (methylene blue (HadidNoukratiBarroug, *et al.*, 2021), bright green (de Castro Silva *et al.*, 2018), rhodamine (Silva, M. S. *et al.*, 2020)), pesticides (Rana, A. K. *et al.*, 2021), and pharmaceutical products (Amitriptyline (Silva, M. S. *et al.*, 2020), Ranitidine (Bezerra *et al.*, 2014)). Despite all these advantages in terms of water decontamination, the preparation of these materials has several disadvantages. Indeed, the phosphate groups can be introduced into the cellulose fibers by using organic solvents, phosphate salts or phosphoric acid in the presence of urea (Kadimi *et al.*, 2016; Rol *et al.*, 2019). These phosphorylation methods involve to the use of toxic compounds with complex protocols (Benhamou *et al.*, 2021), limiting their adoption by the industry. In addition, these phosphorylation methods degrade cellulose chains (Ranjan *et al.*, 2024). However, a phosphorylation method using urea and phosphate esters was shown to allow the grafting of several phosphate groups onto lignocellulosic fibers without affecting their morphology (Shi, Y. *et al.*, 2014). This phosphorylation method was chosen to produce the base material for this work.

The presence of a high negative charge on the surface of the phosphorylated cellulose prevents the adsorption of anionic contaminants such as chromates, arsenates, sulfates and halides. Therefore, we propose to improve the adsorption performance of phosphorylated fibers for these anionic contaminants, to obtain a universal adsorbent capable of removing most pollutants in wastewater and effectively replace activated carbon.

The mineralization of cellulose with inorganic nano/micro particles has attracted much attention in recent years (Keshipour et Maleki, 2019; Yu, J. *et al.*, 2021b). Indeed, inorganic nano/micro particles are known as water purification materials, but they present several drawbacks such as agglomeration, lack of colloidal stability and difficult separation (Yadav *et al.*, 2021). Cellulose is an excellent support for these inorganic particles, producing stable hybrid materials (Islam *et al.*, 2018; Yadav *et al.*, 2021). Thus, the development of hybrid materials with phosphorylated cellulose and mineral fillers constitutes a promising concept. Figure 4-1 provides a schematic representation of the evolution of adsorbents for water purification, highlighting the progression from activated carbon to phosphorylated cellulose fibers and their modification with magnetite to enhance adsorption performance.

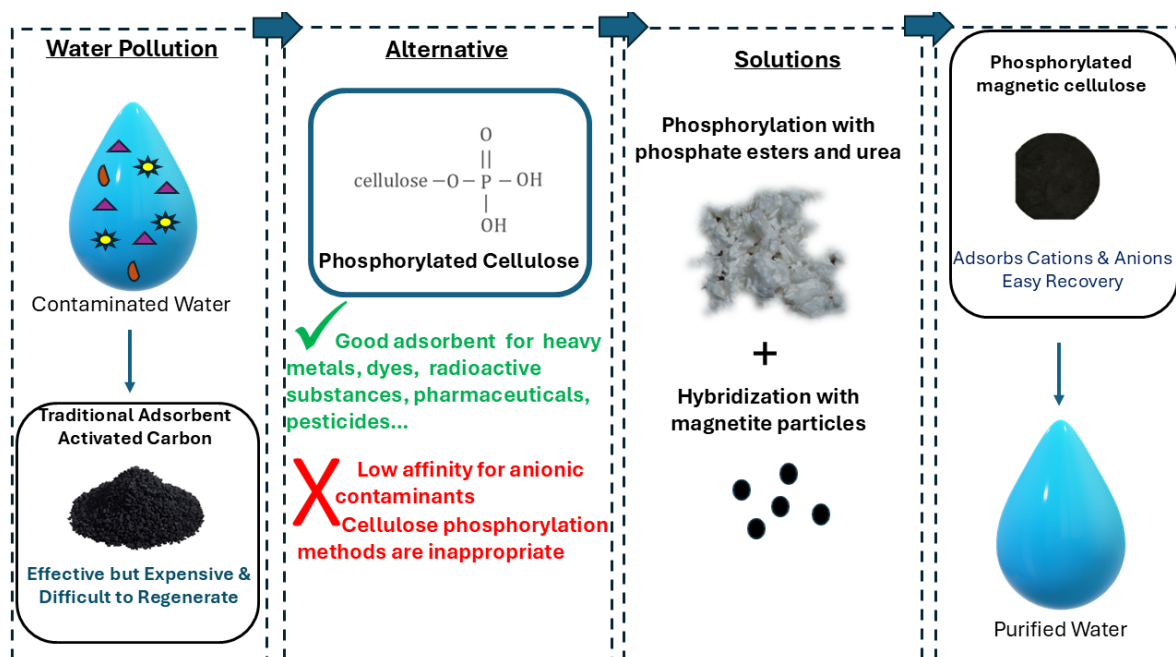


Figure 4-1 : Evolution of adsorbents for water purification: from activated carbon to magnetite-modified phosphorylated cellulose fibers

Magnetite (Fe_3O_4) is one of the powdered adsorbents that has received most attention in the last years. It has the advantage of high adsorption efficiency, non-toxic, chemically stable, and allow easy separation of effluents after the adsorption process due to its magnetic properties. They can be collected even with low magnetic fields, a simpler, more practical and less expensive method (Yu, Y. *et al.*, 2018). Magnetite is one of the mineral charges used with cellulose for water purification because of their magnetic, catalytic and adsorbent properties covering a wide range of pollutants (Haniffa *et al.*, 2021; Yu, J. *et al.*, 2021b). In addition, it has been shown that magnetite can be retained in cellulose (Zhao, X. *et al.*, 2016). Therefore, it is an excellent candidate for the preparation of new hybrid adsorbents with phosphorylated cellulose.

Cellulose/inorganic particle composites share several similarities in preparation. Typically, raw or functionalized cellulose is dissolved or swollen in solution and added to previously formed inorganic particles (*ex-situ*), or synthesized in the cellulose solution (*in-situ*) (Yu, J. *et al.*, 2021b). The most used cellulose derivatives to prepare hybrid or composite materials are cellulose acetate (Pandele *et al.*, 2017; Srivastava, N. *et al.*, 2016) and carboxymethylcellulose (Sabarish et Unnikrishnan, 2018; Sugashini *et al.*, 2022). These cellulose derivatives can be solubilized in a wide range of polar aprotic organic solvents. These synthesis methods are not feasible with phosphorylated cellulose since it is not soluble in almost all solvents, even ionic liquids like urethylane diamine. This explains in large part the rarity of work on phosphorylated cellulose-based composites. One of the challenges of this study is to develop a synthesis method for this type of composite material, without solubilizing the cellulose or modifying their initial morphology.

We propose to prepare a composite based on phosphorylated cellulose and magnetite particles via a simple and environmentally friendly synthesis method. Kraft pulp fibers will be used as a simplified model of cellulose fibers. The final product will be a paper based on phosphorylated kraft fibers (PKF) decorated with magnetite particles. The synthesis method will be based on the pretreatment of PKF by a sodium hydroxide solution and a high shear mixing.

The objectives of this study are to synthesize a magnetic phosphorylated paper, characterize the composite material to understand the interactions between PKF and magnetite, determine its specific mechanical and thermal properties, and evaluate its chemical stability given the known issue of iron leaching in magnetite-based materials (Aryee *et al.*, 2020).

4.5 Experimental

4.5.1 Materials

The wood pulp used in this work is a bleached softwood kraft pulp obtained from a Northeastern Canada pulp and paper mill. All reagents were used as received from their suppliers: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ACS reagent, 97%, Sigma-Aldrich), urea (Alfa Aesar), 25% ammonia solution, ethanol, methanol and sodium hydroxide pellets (Fisher Scientific). Decanol (98 %) and phosphorus pentoxide (99 %) were used to prepare the phosphate ester.

4.5.2 Magnetite synthesis

Magnetite was prepared according to a modified version of the method of Bobik *et al.* (Bobik *et al.*, 2017). 0.023 mol of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 0.015 mol of $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were dissolved in 100 ml distilled water. The mixture was heated to 30 °C and 10 ml of 25 % ammonia was added to precipitate the magnetite. After 30 minutes of stirring at 30 °C, the mixture was cooled, and the solid was isolated by magnetic separation. The solid was then washed several times with distilled water. The reaction was carried out under ambient air.

4.5.3 Phosphorylation of kraft pulp fibers

The phosphorylation begins with preparation of the phosphate ester. Decanol and phosphorus pentoxide were reacted for six hours at 60 °C to produce the phosphate ester. It was utilized without any further purification. The phosphorylation of the kraft pulp fibers was carried out following the protocol of Y. Shi *et al.* (Shi, Y. *et al.*, 2014). 300 g of urea were dissolved in 210 g of phosphate ester in a vacuum oven at 150 °C. Then, 60 g of kraft pulp fibers were added and heated for 3 hours at 150 °C. Finally, using a Büchner funnel, the modified fibers were washed several times with water until the filtrate was clear, washed two times with denatured alcohol (85 % ethanol/15 % methanol) to remove organic contaminants and to speed up their drying. Finally, PKF were dried for at least 48 hours at room temperature before being further used.

4.5.4 Synthesis of magnetic phosphorylated paper

To improve the swelling and the dispersion of PKF, a pretreatment was applied before adding the magnetic particles. The dried PKF were dispersed in a 1N sodium hydroxide using a high shear

mixer at a consistency of 1.4 %. Rotational speeds from 1500 to 3500 rpm were used for one hour. Once the PKF dispersion was ready, the preformed magnetite suspension was added manually. The resulting mixture was further stirred with the high shear mixer for 30 minutes and filtered. The obtained fibers were well washed with deionized water and ethanol to ensure the removal of all particles not retained by the fibers. The circular fiber pad with a 10 cm diameter was removed from the Büchner funnel and dried at 50 °C overnight. PKF pads were prepared using the same protocol to be used as a blank reference. Untreated PKF papers were identified as PKF NT, PKF treated with sodium hydroxide solution and high shear mixer as PKF T, and the PKF-magnetite composite as PKF@Fe₃O₄.

4.5.5 Characterization of final paper samples

The structural characterization of the different synthesized materials was made using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR, Thermo Scientific Nicolet is5) using attenuated total reflectance (ATR). X-rays diffraction (XRD) diagrams were recorded in the range of 10 to 60 ° with a D8 Focus diffractometer using Cu-K radiation ($\lambda = 0.15406$ nm). The surface morphology of the samples was determined using a JEOL JSM T300 scanning electron microscope (SEM) with a 15.0 kV field energy. A gold coating was applied to phosphorylated fibers without magnetite. However, PKF@Fe₃O₄ were investigated without any extra coating. Thermogravimetric analyses (TGA) were performed using a Perkin-Elmer TGA 8000 thermogravimetric analyzer. Samples were heated from 40 to 900 °C, under a nitrogen atmosphere, at a heating rate of 10 °C/min.

The mechanical properties of the paper samples were measured by the Instron 4201 universal testing machine equipped with a 500 N load cell. The various tests were performed in a controlled room at 25 °C and 50 % relative humidity. Young's modulus, stress, elongation at break and absorbed energy values are extracted from the stress-strain curves. Three to five tests are performed for each sample. The length, width, and fines content of PKF was measured with an OpTest Equipment Fiber Quality Analyzer (FQA). These analyses allow to determine effect of the pretreatment PKF. The measurements performed with the Fiber Quality Analyzer (FQA) follow standardized methods (ISO 16065), ensuring comparability and compliance of fiber parameters such as length, curl, and fines (Hawkesbury).

To evaluate the affinity between the magnetic particles and PKF, the surface free energy was determined. The surface free energy can be estimated by determining the contact angle of the materials using two different liquid probes (water and heptane). The contact angle of samples was measured in dynamic mood with a Sigma 701 (Biolin) surface tensiometer. It was carried out according to the Washburn method (Washburn, 1921).

To determine the iron leaching contents, pieces of phosphorylated magnetic paper were put in aqueous solutions at different pH (1 to 10) and under mechanical stirring for more than 48 hours. The mass concentration of paper in the solution has been set at 1 g/L. After filtration, the concentration of iron in the filtrate was measured using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. Using the same method, the stability of pure Fe₃O₄ was also assessed for comparison.

4.6 Results and discussion

4.6.1 Structural, chemical and morphological characterization

Figure 4-2 shows the XRD patterns of the different paper samples and pure Fe₃O₄ magnetite. A typical XRD spectrum of type I crystalline cellulose was observed for PKF NT, with the main peaks at 14.8°, 16.7°, 21.2° and 22.5° corresponding to the (110), (1 $\bar{1}$ 0), (102/012) and (200) crystallographic planes, respectively (COD ID number 4114994) (Park *et al.*, 2010; Siqueira *et al.*, 2019). The two peaks at 14.8° and 16.7° overlap and appear as a very large peak. The phosphorylation method described in this work did not show any changes in the structure or crystallinity of the cellulose fibers, an advantage compared to several other phosphorylation methods (Daud *et al.*, 2011). After pretreatment with the high shear mixer and NaOH solution, the XRD spectra of the pretreated PKF (PKF T) shows the same crystal structure as the untreated PKF. After pretreatment, the peaks are more intense and more defined which proves the increase in crystallinity (Janin, 2009; Zhao, H. *et al.*, 2007). In addition, the intensity of the (002) plane peak, a characteristic peak of crystalline cellulose, is stronger after pretreatment. Other characteristic peaks of type I crystalline cellulose appear, the most important one is the peak at $2\theta = 37.8^\circ$ which corresponds to the diffraction of the (004) plane. These findings can be supported by the evolution of the crystalline index percentage which can be calculated by the amorphous subtraction method described by the equation of Segal and *al.* (Segal *et al.*, 1959):

$$\text{Cellulose crystallinity index (\%)} = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} * 100 \quad \text{Équation 4-1}$$

where I_{002} is the maximum intensity of the (002) peak at about 22.5° and I_{am} is the diffraction intensity attributed to amorphous cellulose, which is the valley between the (101) and (002) peak, at about 18.4° .

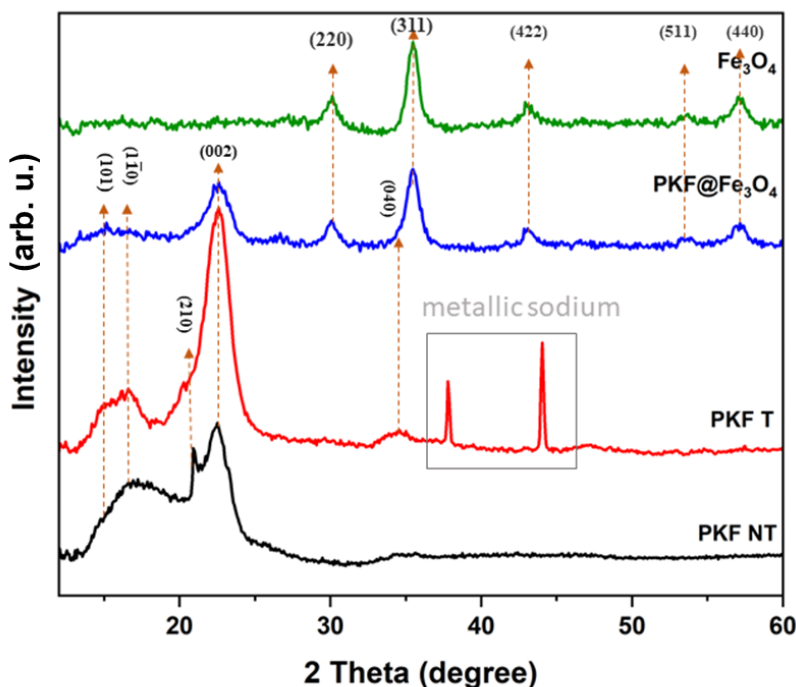


Figure 4-2 : XRD patterns of PKF NT, PKF T, PKF@Fe₃O₄ composite, and pure Fe₃O₄. PKF have an initial degree of crystallinity of 50 %, a lower value than the crystallinity of unmodified cellulose (Alexandre et Dubois, 2000), but it reaches 85 % after the alkaline pretreatment. The alkaline pretreatment promotes the rapid removal of surface amorphous cellulose leading to the exposure of microfibril bundles (Janin, 2009; Zhao, H. *et al.*, 2007) and an increase of the surface roughness, allowing the adhesion of inorganic particles to the cellulose matrix (Lefatshe *et al.*, 2017). The XRD spectrum of PKF T also shows the appearance of two peaks at 34.8 and 44.0° indicating the presence of metallic sodium coming from the NaOH solution (Keshk et Hamdy, 2019).

The broadening of Bragg's peaks indicates the formation Fe₃O₄ particles with a spinel structure (Map PDF Numbers: 01-079-0416). The diffractogram of Fe₃O₄ (Figure 4-2) shows peaks at 30.1° ,

35.5°, 43.1° and 57.1° attributed to the (220), (311), (400) and (511) planes, respectively. The characteristic peaks of the magnetite particles show low crystallinity, with large, small peaks. This is justified by the synthesis temperature. Indeed, the synthesis of magnetite were performed at 30°C, a very low temperature to obtain highly crystallized particles. The broadening of the peaks may also indicate the very small size of the magnetite particles.

In the XRD spectrum of PKF@Fe₃O₄ hybrid material, the characteristic XRD reflections of magnetite as well as cellulose are present. Therefore, the magnetic particles were successfully incorporated into the cellulose matrix during the preparation of the magnetic phosphorylated papers and were not removed after a thorough washing with water, indicating a strong cellulose-magnetite interaction. The intensity of the different peaks characteristic of the cellulose phase decreased. In fact, in the FKP@Fe₃O₄ composite material, the surface of the fibers was covered by magnetite particles, which reduced the intensity of the cellulose diffraction peak (Zhang, T. *et al.*, 2021). It can be deduced from these profiles that the presence of Fe₃O₄ did not alter the crystal structure of the cellulosic fibers or the Fe₃O₄ particles, since no new peaks or peak shifts were observed.

A qualitative characterization by FTIR was carried out to evaluate the effect of pretreatment on the PKF, and to verify the grafting of the phosphate groups and magnetite particles. The different ATR-FTIR spectra are presented in Figure 4-3. Table A-1 (annexe A) summarizes the wavenumbers of the different bands found in the ATR-FTIR spectra and the corresponding functional groups. ATR-FTIR spectra of PKF NT, PKF T and PKFT@Fe₃O₄ showed typical cellulose spectra. The bands at 3300, 2900, 1430, 1370, and 1060-1030 cm⁻¹ are attributed to O-H stretching, C-H stretching, CH₂ bending, C-H bending and C-O-C pyranose ring vibration and β-glycosidic linkage between the glucose units in cellulose, respectively (Soni et Mahmoud, 2015). The presence of the bands related to P=O, P-O-H and C-O-P bonds at 1260-12030, 970-920 and 810-827 cm⁻¹, shows that the phosphorylation has been successfully achieved (Daud *et al.*, 2011; Rana, H. H. *et al.*, 2020). The presence of the absorption band at 3040 cm⁻¹ and 1440 cm⁻¹ indicates the fixation of NH₄⁺ cations in phosphorylated fibers (Petit *et al.*, 2006; Ramakrishnan et Aruldas, 1988). These bands disappear after pretreatment indicating the passage of the phosphorylated fibers from the hybrid form with ammonium and proton counter-ions to the sodium form. The bands at 1440 cm⁻¹ and 1430 cm⁻¹ overlaps and appears as a broad band at 1438 cm⁻¹. The change of counter-ions of the phosphate groups justifies the slight chemical shifts of the P=O, P-OH and P-O-C bands (Table 1).

Another band at 1650 cm^{-1} is also present in the spectra PKF, representative of O-H bending from absorbed water. After pretreatment, the amount of moisture absorbed in the fibers increases, as the phosphorylated fibers switch to the sodium form.

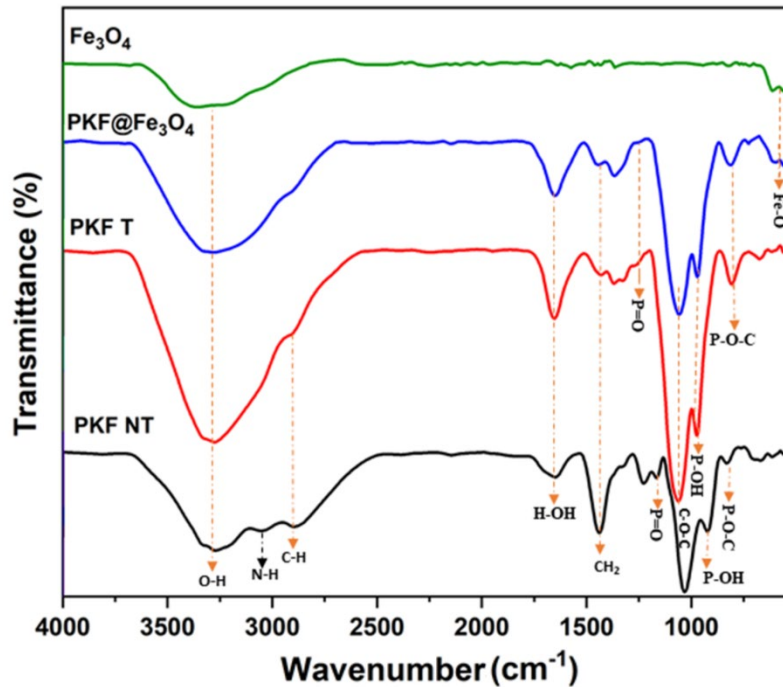


Figure 4-3 : ATR-FTIR spectra of untreated PKF (PKF NT), pretreated PKF (PKF T), PKF@Fe₃O₄ composite and pure Fe₃O₄

The spectra of FKPT@Fe₃O₄ and pure magnetite represent the two absorption bands at around 615 and 592 cm^{-1} , which are related to the Fe-O stretching vibration of tetrahedral sites of the spinel structure of magnetic nanoparticles (El-Sheikh *et al.*, 2019; Pham *et al.*, 2016). The broad band at 3427 cm^{-1} was due to O-H stretching. In ATR mode, the shallow penetration depth and the small sampling spot would lead to a relatively weak band intensity (Li, W. *et al.*, 2019), justifying the low intensity of the Fe-O band. In the hybrid material, the characteristic bands of the cellulosic chain keep the same wavenumbers as FKP T, but the bands are wider and less intense. This is because of the presence of Fe₃O₄ in the hybrid material. The same observation was reported in the XRD diffractograms.

To determine the effect of pretreatment on PKF with sodium hydroxide solution and high shear mixing, the length, form factor, width, and fines content of the cellulosic fibers were determined

with the FQA fiber analyzer. The different parameters were determined as a function of mixer rotation speed in water as well as in sodium hydroxide solution. Figure 4-4 summarizes the different results obtained. The dispersion of the cellulosic fiber suspension by the high shear mixer in water mainly induces a decrease of the fiber length with an increase of the percentage of fines. These effects are more pronounced as the mixer speed increases: an increase in fines of 30% and a decrease in fiber length of 0.54 mm when the mixer speed increases from 0 rpm to 3500 rpm. Therefore, the dispersion of the fibers by the high shear mixer causes a better fibrillation of the fibers. In fact, fibrillated secondary fines can be created under the effect of the high shear mixer. These include debris from the SI and S2 cell wall. These findings are generally supported by the decrease in fiber diameter, which is the case. A decrease of 0.7 μm is observed when increasing the rotational speed to 3500 rpm.

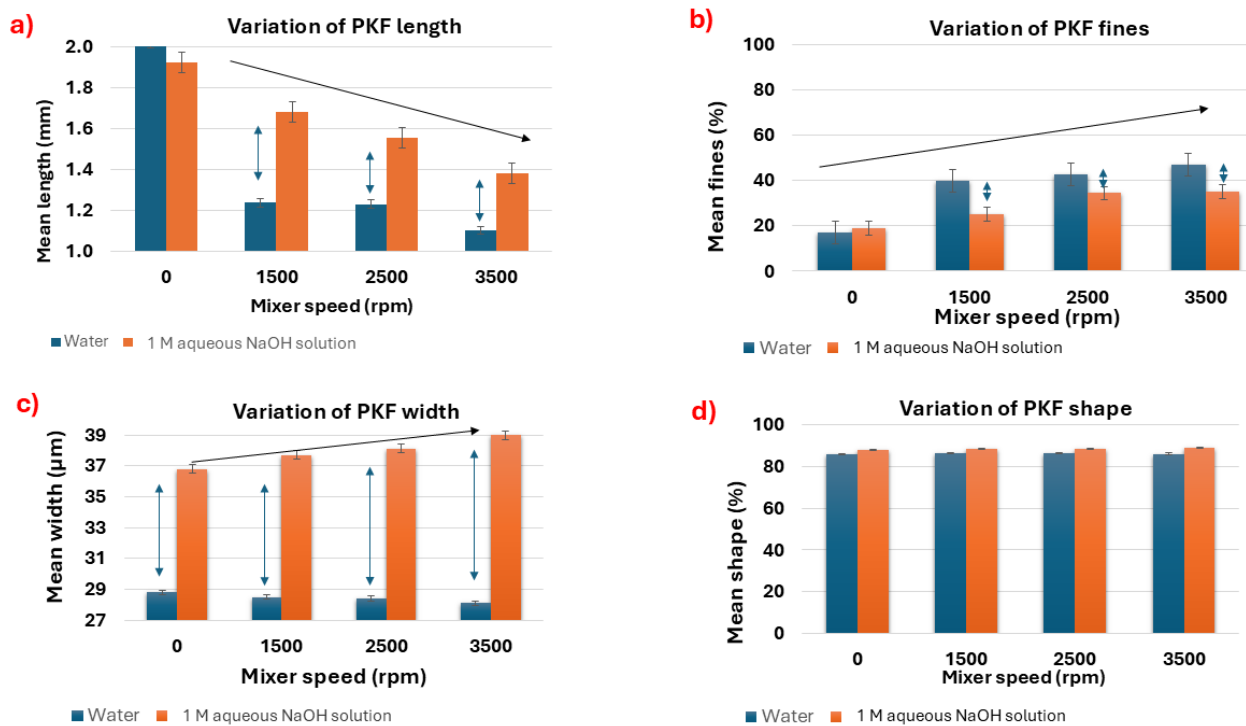


Figure 4-4 : a) The length, b) fines, c) width, and d) shape factor of PKF at different mixer rotation speed in water or in 1 M sodium hydroxide.

The change in fiber dispersion medium from water to hydroxide solution mainly causes an increase in fiber width reflecting the swelling of the fiber structure. The combination of alkaline treatment and high shear mixer dispersion further increases the swelling of the fibers. A diameter of 40 μm

at a rotation speed of 3500 rpm is observed, an increase of 10.2 μm compared to a simple dispersion in water.

The decrease in fiber length, caused by the high shear mixer, is less pronounced in the sodium hydroxide solution than in water. In addition, the percentage of fines is lower in the alkaline solution than in water. Therefore, alkalizing PKF minimizes fiber degradation by the mixer. The sodium hydroxide acts as a lubricant on the surface of the fibers, which minimizes fiber aggression. The deformation factor increased from 85.7 % to 87.9 % with the alkaline treatment of the fibers and further to 89.1% after the use of the high shear mixer at 3500 rpm. This increase significantly influences the mechanical properties of the future composite material made of these phosphorylated cellulosic fibers.

In summary, the combination of two treatments results in fibers with a good percentage of fines, a large shape factor and an excellent swelling of the structure, without significant degradation. This allows on the one hand, the increase of the specific surface of the fibers (Tian *et al.*, 2014). On the other hand, it allows to improve the accessibility of the fibers because of the replacement of the intra-fiber hydrogen bonds by fiber-water hydrogen (Giertz, 1977). These changes facilitate the incorporation and dispersion of the mineral filler in the fibrous mat during the hybrid material synthesis phase.

The surface morphology of PKF under the different pretreatment conditions observed by SEM at two different enlargements (200 μm and 50 μm), are shown in Figure A-1 (Annexe A). The overall view of the fibers confirms the findings obtained by the FQA analyzer, namely the increase of percentage of fines with the increase of high shear mixer rotation speed. FQA analyses showed that the deformation factor was higher in the case of fiber dispersion in sodium hydroxide solution. This was confirmed by SEM images, where the spiral shaped fibers are very clear in the case of mixing in water only. There is less visible damage on the fibers compared to NaOH pretreatment with long reaction time or other types of pretreatment like ultrasound or other combination of mechanical and chemical treatments (Kim, I. et Han, 2012). The images obtained at a large scale of magnification (Figure A-4b) show the increase in diameter of the fibers with pretreatment in sodium hydroxide at a high rotational speed. The breaks in the fibers and the fibrillation caused by

the mixer are also clearly visible. In addition, the surface of the fibers is rougher after the treatment in sodium hydroxide, which will have a positive effect on the retention of magnetite particles.

After the coating of the fibers, the magnetic particles can be seen by the color change of the pure phosphorylated cellulose paper from white to black (Figure 4-5). The SEM images, also shown in Figure 4-5, reveal the complete coverage of the PKF surface by the Fe_3O_4 particles with a homogeneous dispersion. The SEM pictures of the magnetic phosphorylated paper show that the magnetite particles are retained on the surface of the fibers and not by agglomeration in the pores between the fibers. This result is very important for several reasons. Indeed, this shows that Fe_3O_4 particles have a high affinity for phosphorylated cellulosic fibers and do not agglomerate, while inorganic particles have a high tendency for agglomeration. Moreover, this coverage on the surface of the fibers, and not between the fibers, allows to keep the porosity of the final material, which is a great advantage in several applications like adsorption and catalysis (Haniffa *et al.*, 2021).

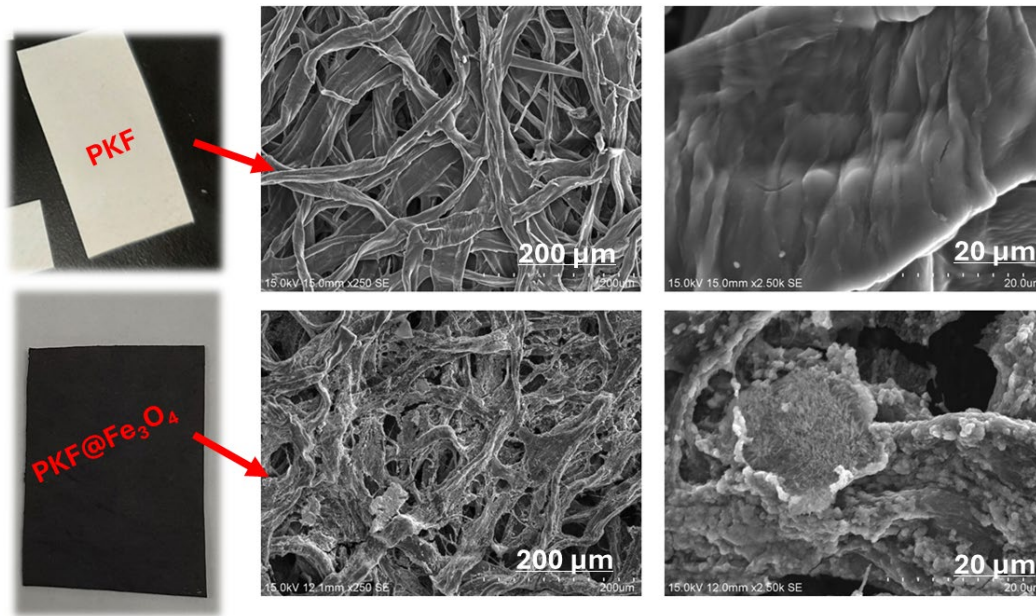


Figure 4-5 : Actual size and SEM images (at 200 μm and 20 μm) of paper made from PKF or $\text{PKF@Fe}_3\text{O}_4$

4.6.2 Affinity between Fe₃O₄ and PKF and formation mechanism of PKF@Fe₃O₄ hybrid material

An instantaneous retention of Fe₃O₄ particles on the surface of phosphorylated fibers was observed during the synthesis process. Furthermore, the entire amount of magnetite added was retained. This was validated by calcination tests where the obtained mass percentages are almost the same as theoretical values. The SEM images confirm the dispersion of Fe₃O₄ on the surface of the fibers. It has been reported that the synthesis of composite material based on polymer and magnetite nanoparticles can be done by simple mixing, it is not clear how the distribution of magnetite particles occurs during this accumulation process (Haniffa *et al.*, 2021). A recent study has shown that the mechanism is based on an exchange of electrons between the p-orbital of the oxygen ion and the half-filled d-orbital of iron. As a result, chemically modifying the cellulose surface with oxygen-rich groups makes Fe₃O₄ particles more attractive (Zong, P. *et al.*, 2019). In this approach, PKF offers a lot of oxygen donor sites due to the presence of phosphate groups, which results in good retention of magnetic particles on the surface of phosphorylated fibres. We believe that this explanation using coordination chemistry principles is very useful to understand metal-cellulose bond formation through a donor-acceptor conceptual framework. However, in this study, we have decided to use the surface properties, namely the surface free energy, to explain the formation mechanism of the hybrid material phosphorylated cellulose fiber and Fe₃O₄ particles. In fact, interfacial adhesion occurs when two different materials are combined or mixed. Typically, to achieve better interfacial adhesion, the combination of materials must have the same properties, such as hydrophilic fillers and hydrophilic matrices or hydrophobic and hydrophobic materials, which creates a robust bond between the two materials (Taib et Julkapli, 2019). The determination of the surface energy, particularly dispersive and polar components of PKF and magnetite, can determine their hydrophobic or hydrophilic character, and thus their compatibility in terms of wetting (Pucci *et al.*). The determination of the surface energy, polar and dispersive components of the Fe₃O₄ fibers and particles was done by measuring contact angles in dynamic mode with a force tensiometer. Usually, to measure the contact angles, the dispersed materials must be put in the form of pellets and the sessile drop method is used (contact angle in static mode). Although this method is commonly used, it is severely criticized by scientists. The compression of the powder or fibers into pellets eliminates some aspects of the surface topography. In addition, obtaining a smooth, hyper, uniform surface is not always evident (El Omari *et al.*, 2019). The force tensiometer

allows to solve this problem and to characterize the wettability of powders and fibers without changing their morphological aspects, thanks to a specific sample holder and the use of the Washburn method. Poiseuille's theory concerning the flow of liquid via a capillary serves as the foundation for the Washburn or capillary rise method. The modified Washburn equation summarises it (Levine *et al.*, 1980).

$$\cos(\theta) = c \frac{\rho^2 \cdot \sigma}{2 \eta} \frac{t}{m^2} \quad \text{Equation 4-2}$$

Where θ is the contact angle, C is the material constant, ρ , σ and η are, respectively, the density, surface tension and viscosity of the liquid, t is time and m is the mass of liquid absorbed by the powder (measured by the tensiometer). The material constant C is a geometric factor, characteristic for each sample. It depends on the particle size and the packing in the sample holder. It must be determined experimentally for each sample. To do this, a first measurement of the wettability of the sample must be made with a completely wetting liquid.

The polar and dispersive components of the surface energy were determined using the method of Work, one of the most used methods. The equation is as follows:

$$\sqrt{(\gamma_l^d \gamma_s^d)} + \sqrt{(\gamma_l^p \gamma_s^p)} = 0.5 \gamma_l (1 + \cos \theta) \quad \text{Equation 4-3}$$

Where γ_l^d, γ_l^p are the dispersive and polar components for liquid, and γ_s^d, γ_s^p are the dispersive and polar components for the solid material. Two liquids with known dispersive and polar components are required to resolve the Work equation. In this study, water and heptane were used. Table 4-1 shows the results.

Table 4-1 : Surface free energy and components for PKF and magnetite Fe₃O₄

	γ^{total} (mN/m)	γ^d (mN/m)	γ^p (mN/m)
PKF	26.32 ± 3.00	20.14 ± 1.00	6.18 ± 2.00
Fe ₃ O ₄	28.18 ± 2.00	20.14 ± 0.50	8.04 ± 1.50

The surface free energy components of the PKF and the magnetite particles are very close. This should give a high adhesion energy between the two materials. This is the key factor for the good retention and distribution of the magnetite particles on the surface of PKF. The high affinity

between PKF and Fe₃O₄ which allowed to produce the good distribution and the non-agglomeration of Fe₃O₄ particles between them. In fact, to reduce their surface energy, magnetic iron oxide nanoparticles are very easy to agglomerate (Liu, Shixiang *et al.*, 2020).

4.6.3 Stability studies of PKF@Fe₃O₄ composite material

Although the use of materials functionalized with iron derivatives is very interesting, this type of material presents the risk of iron leaching. To ensure the stability of the magnetic phosphorylated paper, iron leaching tests have been performed at different pH. For comparison, the stability of pure Fe₃O₄ was also evaluated under the same conditions.

The results obtained from the iron leaching test from the PKF@Fe₃O₄ composite material (Figure 4-6) showed a maximum leaching of iron at pH below 3. At pH 2, the iron concentration is about 3.5 mg/L. From pH 3 the leaching of iron did not exceed 0.2 mg/L. The maximum leaching of iron from the PKF@Fe₃O₄ composite material is 11 times lower than that of the native Fe₃O₄ particles. This suggests that the modification process minimizes the iron leaching in solution. The values obtained in this study are lower than other studies on similar composites. For example, Aaron and *al* reported an iron leaching of 4.51 mg/L at pH 3 for a composite of peanut shell and Fe₃O₄ (Aryee *et al.*, 2022). The material has been reported as non-toxic and has been used in water treatment applications. In summary, magnetic phosphorus paper is a material with very low iron leaching risk. Moreover, the iron concentration measured in this study is well below the recommended limits for drinking water (0.3 mg/L, (Council *et al.*, 2001)), confirming the low risk of iron leaching from the material.

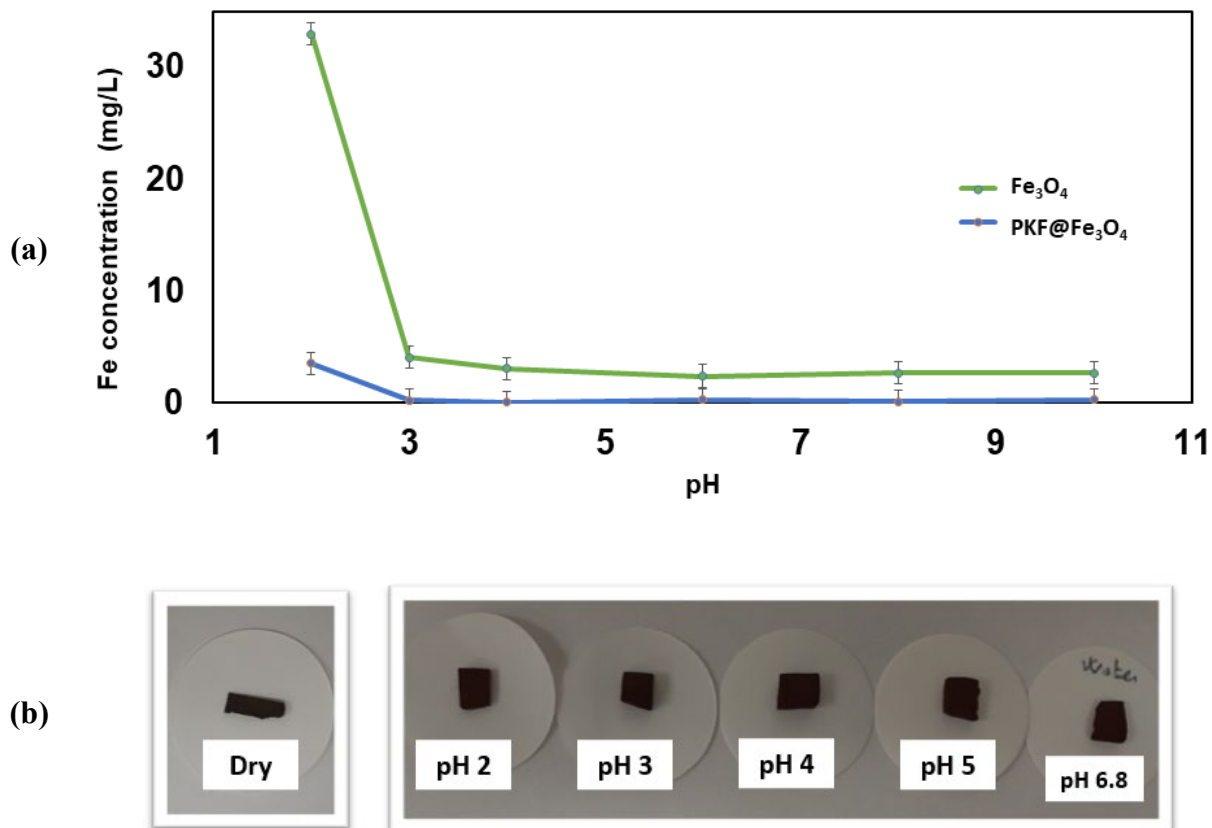


Figure 4-6 : a) Iron leaching concentration as a function of pH for Fe₃O₄ particles and PKF@Fe₃O₄ composite paper, b) real photo of paper fragments at different pH

4.6.4 Mechanical properties

The mechanical properties including tensile strength index of rupture, Young's modulus elongation, of papers are shown in Figure 4-7 and Table 4-2. According to the results, the pretreatment resulted in more rigid fibers with better tensile strength. The tensile strength increased from 7.2 to 12.6 MPa and the Young's modulus from 0.52 to 2.11 GPa. The alkaline treatment of cellulose fibers is known to improve the mechanical properties of cellulose fibers (Rokbi et Osmani, 2011). The same effect has been observed with phosphorylated cellulose fibers. This can be explained by the increased crystallinity of the fibers as well as the higher bonded surface between the fibers due to intramolecular hydrogen bonding in the cellulosic chains (Solberg *et al.*, 2023).

Generally, the addition of mineral particles to the fibrous matrix causes a decrease in the mechanical properties due to the agglomeration of the particles and causes a global fragility of the

composite material (Haniffa *et al.*, 2021). Our synthesis method gave opposite results and an increase in the overall mechanical properties was observed due to the uniform distribution and absence of agglomerates in the structure, as confirmed by SEM. Moreover the approach in the free energy surface of the phosphorylated fibers as well as that of magnetite gives an excellent wetting of the combination of the system, consequently an excellent particle-fiber adhesion, which leads to a greater mechanical stability of the composite system (Kirchberg *et al.*, 2011). The elongation of the PKF@Fe₃O₄ composite paper is greater than that of papers made from treated fibers. This is to be expected as the presence of magnetite decreases the strong bonding of the fibers to each other, which increases the elasticity of the material and decreases the rigidity. However, the composite papers have a lower elongation than the papers prepared from untreated phosphorylated fibers. In this case this difference is due to the presence of the inorganic filler in the fiber matrix (Hu, G. *et al.*, 2023). In any case, paper is not the most elastic or hardest material. However, the fact that the adhesion of magnetite particles on the surface of the phosphorylated fibers increases the mechanical properties is of great interest. These interesting mechanical properties allow the material to be used in filtration applications

Table 4-2 : Mechanical properties of papers made from PKF NT, PKF T and PKF@Fe₃O₄

Sample	Young's Modulus (E) (GPa)	Tensile strength (σ_{max}) (MPa)	Elongation (ϵ) (%)
PKF NT	0.52 ± 0.07	7.2 ± 1.0	5.0 ± 1.5
PKF T	2.11 ± 0.03	12.6 ± 1.5	1.6 ± 0.2
PKF@Fe₃O₄	1.54 ± 0.05	17.5 ± 1.2	4.0 ± 1.0

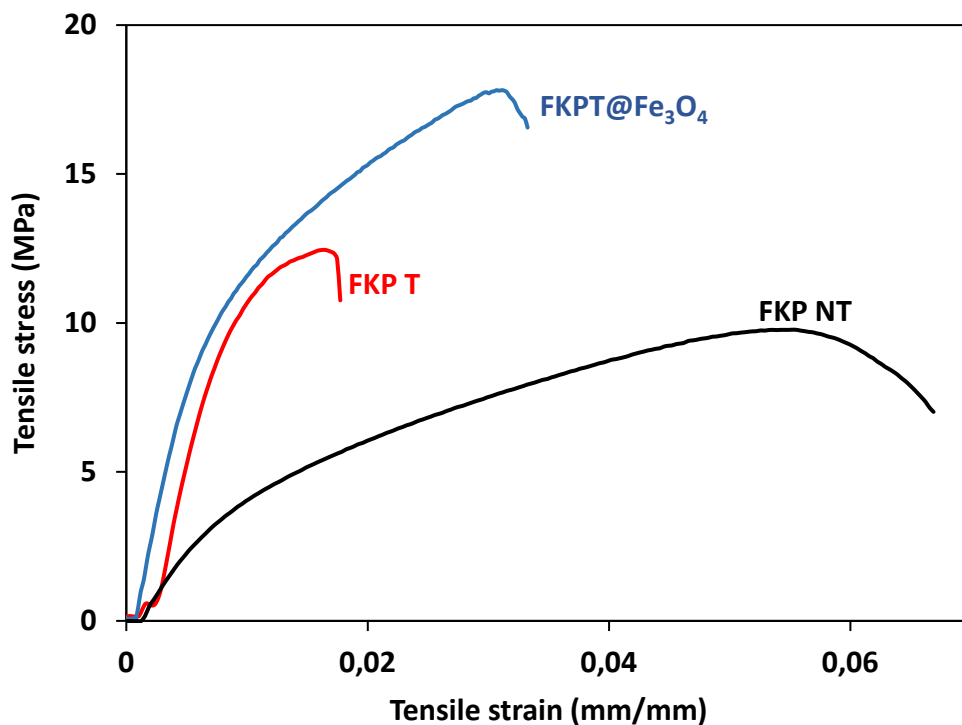
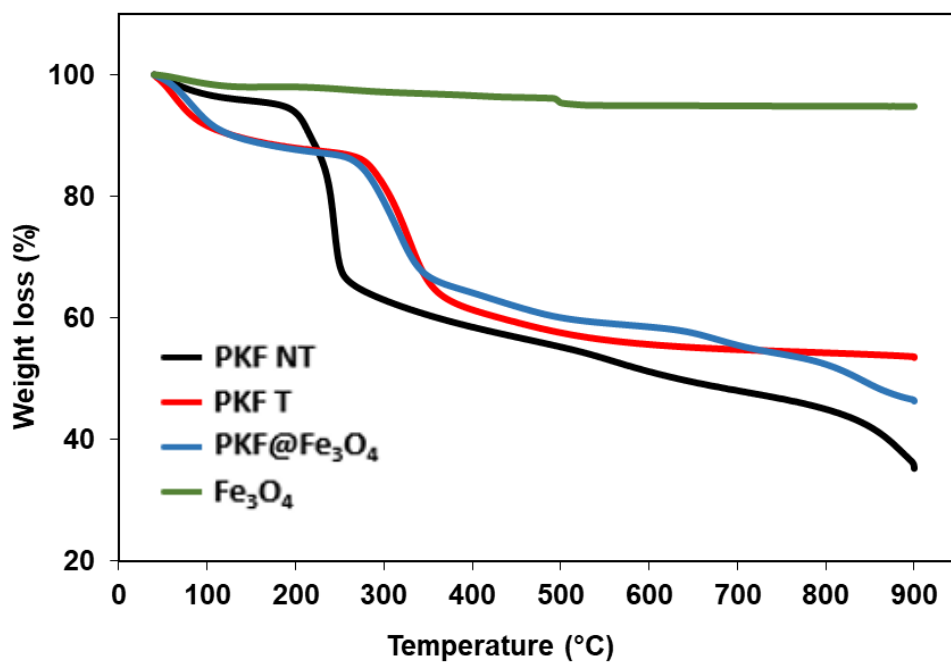


Figure 4-7 : Stress-strain curves of papers made from PKF NT, PKF T and PKF@Fe₃O₄

4.6.5 Thermal stability (TGA)

The thermal properties of all paper samples and pure Fe₃O₄ were studied by thermogravimetric analysis (TGA). As shown in Figure 4-8, at low temperature (<105°C), a small initial weight loss was observed which is due to the loss of physically adsorbed water. PKF NT showed the lowest weight loss. The weight loss from 190 °C to 380 °C is due to the decomposition of organic molecules in the cellulosic fibers. The alkaline pretreatment significantly improved the thermal behavior of PKF by retarding the initiation of thermal degradation from 190 °C for PKF NT to 260 °C for PKF T. In addition, weight losses were lower for PKF T. PKF NT retained 33 % of their initial weight at 900 °C against 50% for PKF T. This difference is mainly due to the presence of metallic sodium in PKF T. The PKF@Fe₃O₄ composite has a very similar thermal behavior to PKF T. In summary, although PKF are already known for their high thermal stability, the alkaline pretreatment with the high shear mixer has further improved the thermal behavior. In addition, the PKF@Fe₃O₄ composite also showed high thermal stability.

a)



b)

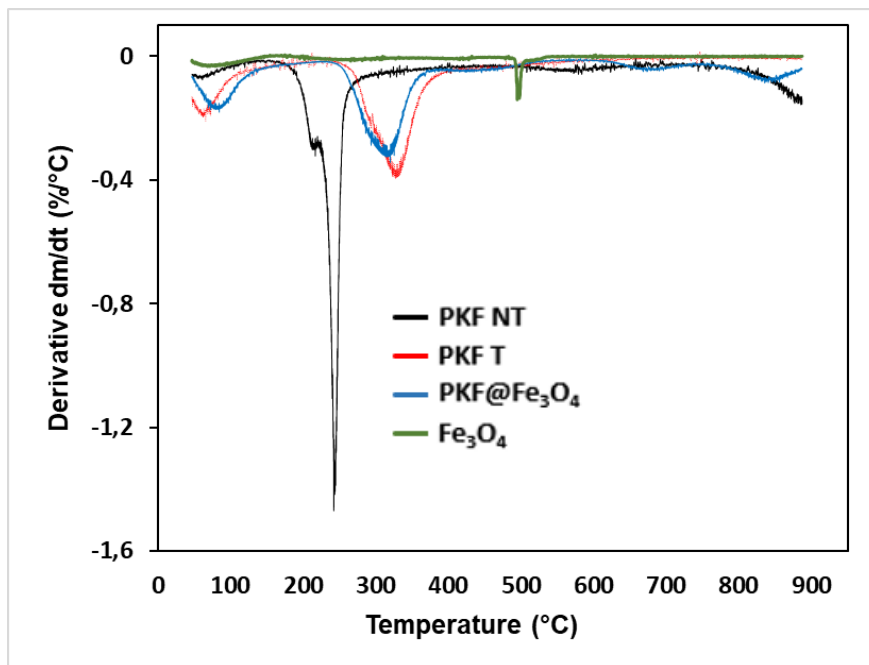


Figure 4-8 : a) TGA and b) DTG curves of paper samples

4.7 Conclusions

The main objective of this work was to synthesize eco-friendly and cost-effective adsorbents capable of removing both metallic cations and anions from wastewater. In this first part of the study, a novel composite paper based on phosphorylated cellulose fibers and magnetite was synthesized using a simple method that avoids cellulose fiber degradation while optimizing their swelling for composite preparation. The physicochemical characterization of the magnetic phosphorylated paper revealed an excellent affinity between the cellulose fibers and magnetite. This strong interaction resulted in a stable material with minimal iron leaching. Furthermore, the composite demonstrated excellent thermal and mechanical properties, indicating that magnetic phosphorylated kraft fibers could be an efficient material for water treatment. The next phase of this study will focus on evaluating their adsorption performance for both metallic cations and anions.

Acknowledgements

The authors want to acknowledge the financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) through the Discovery Grant program and the technical expertise of Kézia Milette (I2E3-UQTR) for SEM analyses.

Funding sources

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) [Discovery Grant RGPIN/3753-2021].

CHAPITRE 5
ARTICLE SCIENTIFIQUE 3: MAGNETIC PHOSPHORYLATED
LIGNOCELLULOSIC FIBERS: A HYBRID MATERIAL FOR WATER
PURIFICATION- PART II ADSORPTION CAPACITY FOR METALLIC ANIONS AND
CATIONS

Sabrine Sayadi ^{a b}, François Brouillette ^b

^a Université du Québec à Montréal, Department of Chemistry, 2101 Jeanne-Mance St., Montréal, Québec H2X 2J6, Canada

^b Innovations Institute in Ecomaterials, Ecoproducts, and Ecoenergies (I2E3), Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), 3351 des Forges Blvd., Trois-Rivières, Québec G8Z 4M3, Canada

Corresponding author: François Brouillette

Tel : 819 376-5011, poste 4507 courriel: francois.brouillette@uqtr.ca

La version finale de cet article a été publiée dans le journal *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* vol. 725 article 137620 en novembre 2025.

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2025.137620>

CONTRIBUTION DES AUTEURS

Sabrine Sayadi est l'auteur principale de cet article. Elle a réalisé la recherche bibliographique, la préparation des protocoles, toutes les parties expérimentales, les différentes analyses associées, le traitement des résultats et la rédaction de la première version du manuscrit. Prof. François Brouillette, codirecteur de thèse, a assuré le financement et conceptualisation du projet. Il a participé à la révision et la correction de l'article avant publication.

5.1 Résumé

La contamination de l'eau par les métaux lourds représente une menace importante pour la santé humaine et l'environnement. Dans cette étude, les performances d'adsorption d'un composite (PKF@Fe₃O₄), à base de fibres de kraft phosphorylées (PKF) et de nanoparticules de magnétite (Fe₃O₄), ont été évaluées. Des essais d'adsorption en mode discontinu ont été réalisés afin d'étudier son efficacité dans différentes conditions, notamment le pH, le temps de contact et la température. Des modélisations cinétiques ainsi que des isothermes d'adsorption ont également été examinés. Une attention particulière a été portée à l'utilisation de modèles de régression linéaire et non linéaire pour décrire le processus d'adsorption. De plus, plusieurs paramètres statistiques ont été utilisés pour valider rigoureusement les données.

Les résultats indiquent que l'adsorption des métaux sur le matériau composite dépend fortement du pH. Par exemple, le pH optimal d'adsorption est de 2,0 pour le CrO₄²⁻ et de 5,0 pour les ions Cu²⁺. Les études cinétiques ont montré que l'adsorption du CrO₄²⁻ suit le modèle d'Elovich, tandis que celle du Cu²⁺ est mieux décrite par le modèle cinétique du pseudo-second ordre. L'analyse des isothermes a révélé des comportements distincts : l'adsorption du CrO₄²⁻ correspond au modèle de Langmuir, suggérant une adsorption en monocouche, tandis que celle du Cu²⁺ présente une isotherme en deux étapes, reflétant l'hétérogénéité du composite et la présence de plusieurs sites d'adsorption. L'augmentation de la température améliore la capacité d'adsorption. Les capacités maximales d'adsorption pour les ions Cu²⁺ et CrO₄²⁻ sont respectivement de 140 et 16 mg/g, indiquant que le composite est un meilleur adsorbant pour le cuivre que pour les chromates. L'étude thermodynamique montre une adsorption spontanée pour les cations et les anions étudiés, avec un caractère endothermique. Cette étude met en évidence le potentiel du composite PKF@Fe₃O₄ en tant que solution écologique et polyvalente pour la décontamination des eaux.

Mots-clés : Adsorption, Métaux lourds, Cellulose phosphorylée, Magnétite, Isothermes d'adsorption, Cinétique.

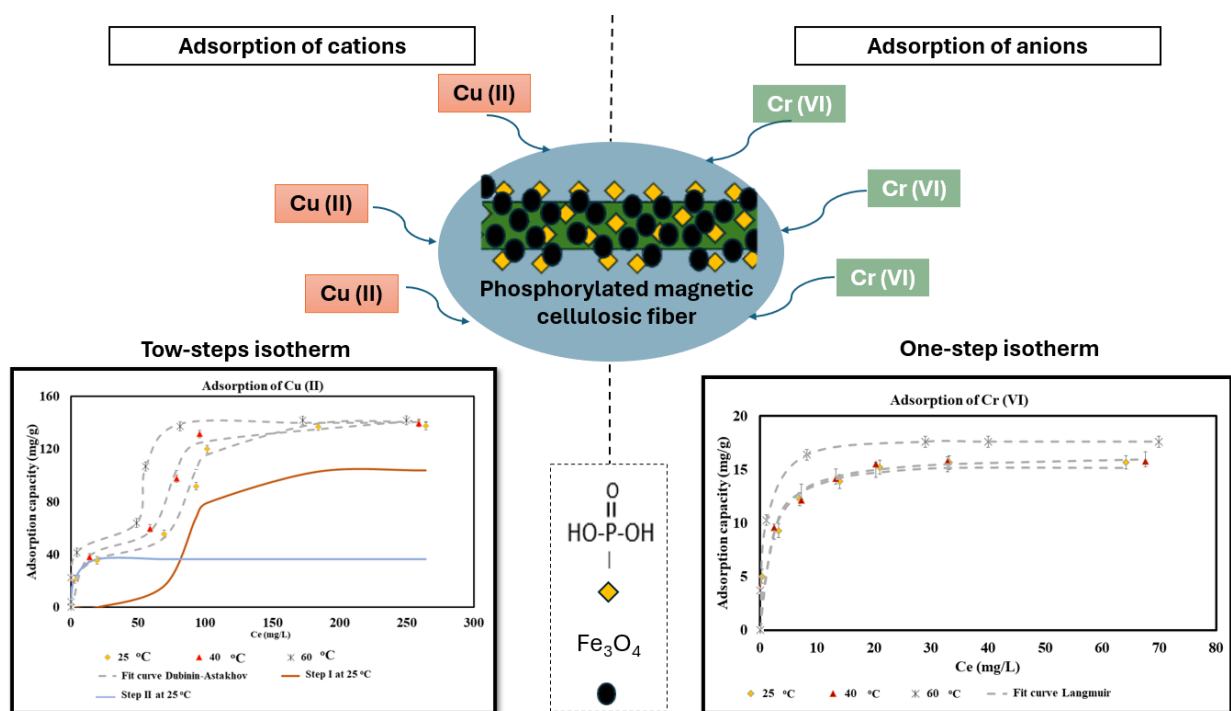
5.2 Abstract

Heavy metal contamination in water poses a significant threat to human health and the environment. In this study, the adsorption performance of a composite (PKF@Fe₃O₄) based on phosphorylated kraft fibers (PKF) and magnetite nanoparticles (Fe₃O₄) was investigated. Batch adsorption tests were conducted to evaluate its effectiveness under various conditions, including pH, contact time, and temperature. Kinetic modeling and adsorption isotherms were also studied. Particular attention was given to the use of both linear and nonlinear regression models in describing the adsorption process. Additionally, several statistical parameters were employed to thoroughly validate the data.

The results indicate that metal adsorption on the composite material was strongly dependent on pH. For example, the optimal adsorption pH is 2.0 for CrO₄²⁻ and 5.0 for Cu²⁺ ions. Kinetic studies revealed that CrO₄²⁻ adsorption follows the Elovich model, whereas Cu²⁺ adsorption is best described by the pseudo-second-order kinetic model. Isotherm analysis highlighted distinct behaviors: CrO₄²⁻ adsorption aligns with the Langmuir model, suggesting monolayer adsorption, whereas Cu²⁺ adsorption exhibits a two-step isotherm, reflecting the heterogeneity of the composite and the presence of multiple adsorption sites. The increase in temperature enhances the adsorption capacity. The maximum adsorption capacities for Cu²⁺ and CrO₄²⁻ ions are 140 and 16 mg/g, indicating that the composite is a better adsorbent for copper than for chromates. The thermodynamic study shows spontaneous adsorption for the cations and anions studied, with an endothermic character. This study demonstrates the potential of the PKF@Fe₃O₄ composite as an environmentally friendly, versatile solution for water decontamination.

Keywords: Adsorption, Heavy metals, Phosphorylated cellulose, Magnetite, Adsorption isotherms, Kinetics.

5.3 Résumé graphique



5.4 Introduction

Heavy metal contamination of water poses a serious threat to human health, living organisms, and aquatic and soil ecosystems (Das *et al.*, 2023). Most heavy metals contribute to environmental and atmospheric pollution and can be fatal to humans (Mitra, S. *et al.*, 2022). Additionally, they can accumulate in biological systems, causing bioaccumulation even at low exposure levels. Heavy metals can damage various organs, including the nervous system, liver, lungs, kidneys, stomach, skin, and reproductive systems (Saravanan *et al.*, 2024). To address this challenge, innovative solutions based on biosorption, utilizing adsorbent materials derived from renewable resources, have gathered significant attention (Santucci et Fiore, 2021). This approach offers an eco-friendly and cost-effective alternative for removing heavy metals from water. (Singh, V. *et al.*, 2024).

One of the most promising biosourced adsorbents to date is produced by phosphorylating cellulose (HadidNoukratiBarroug, *et al.*, 2021). The introduction of functional phosphate groups through cellulose phosphorylation results in a highly effective adsorbent for heavy metals due to its strong affinity for metal ions. This has been widely reported in the literature, with various phosphorylation methods applied to numerous cellulose derivatives targeting a wide range of metal ions such as

Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cr^{3+} (Jang et Choi, 2023; Karim et Monti, 2021; Li, X. *et al.*, 2023; Mautner *et al.*, 2016b; Sun, J. *et al.*, 2023). However, due to the strong anionic charge of the phosphate groups mostly found on the surface of phosphorylated cellulose, it has low affinity for metallic anions. This limitation prevents phosphorylated cellulose from being a universal adsorbent for all types of heavy metals commonly found in aqueous environments (Sayadi et Brouillette, 2024).

The combination of phosphorylated cellulose fibers with magnetite particles yields a composite with promising potential for the adsorption of both anions and cations. These innovative composites leverage the high adsorption capacity of phosphate groups and magnetic particles, while also offering the advantage of easy recovery of the adsorbent through the application of an external magnetic field (Chu et Nguyen, 2023; Luo, Y. *et al.*, 2023; Yu, Y. *et al.*, 2018). Magnetite (Fe_3O_4) offers several advantages in terms of accessibility and cost-effectiveness. It has been widely used in polymer adsorbents (Karamipour *et al.*, 2020), and it exhibits excellent adsorption capacity for heavy metals (Chen, L. *et al.*, 2021).

In the first part of this study (Sayadi et Brouillette, 2025b), the synthesis and characterization of the PKF@ Fe_3O_4 composite demonstrated its chemical structure, stability, and mechanical and thermal properties. The magnetic phosphorylated paper exhibited interesting chemical, mechanical, and thermal stability, making it a suitable material for use in water treatment and heavy metal sequestration. The phosphorylation of cellulose was carried out using a method based on phosphate esters and urea (Shi, Y. *et al.*, 2014). The preparation of phosphorylated cellulose and magnetite composites was made possible by a simple *ex situ* synthesis method. This synthesis method offers the advantages of simplicity and efficiency, comparable to commonly used chemical modification strategies that require complex operations (Gao *et al.*, 2021).

In the second part of this study on magnetic phosphorylated paper, we evaluate the heavy metal adsorption capacities, specifically for CrO_4^{2-} and Cu^{2+} . The primary objective is to demonstrate that phosphorylated cellulose and its composites offer an eco-friendly and efficient solution for wastewater purification. To achieve this, the study focuses on the following objectives: (i) evaluate the efficiency of this adsorbent for the decontamination of CrO_4^{2-} and Cu^{2+} in aqueous solution; (ii) study the impact of some environmental factors such as pH, time, and temperature on the

adsorption processes; (iii) study the kinetics, thermodynamic and equilibrium of the adsorption process.

5.5 Experimental

5.5.1 Materials

The bleached softwood kraft pulp used in this study was provided by a Northeastern Canada pulp and paper mill. The following chemicals were used as received: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ACS reagent, 97 %, Sigma-Aldrich), urea (Alfa Aesar), 25 % ammonia solution, ethanol, methanol, hydrochloric acid (Fisher Scientific), and sodium hydroxide standard solutions (0.1M, Fluka). The phosphate ester was synthesized using decanol (98 %) and phosphorus pentoxide (99 %). Copper(II) sulfate pentahydrate 99 % ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) and potassium chromate 99 %, (K_2CrO_4 , Sigma-Aldrich) were used as model cationic and anionic contaminants for adsorption tests.

5.5.2 Synthesis of magnetic phosphorylated paper ($\text{PKF}@Fe_3O_4$)

The magnetic phosphorylated paper composite, identified as $\text{PKF}@Fe_3O_4$, was synthesized using a previously described protocol (Sayadi et Brouillette, 2025b). First, the fibers were phosphorylated using a phosphate ester and urea under controlled conditions. The phosphate ester was synthesized by a reaction between decanol and phosphorus pentoxide at 60 °C for 6 h. Subsequently, the phosphorylated fibers (PKF) were treated with sodium hydroxide and a high-shear mixer (L5M-A, Silverson, USA) to enhance swelling and dispersion of fibers. The preformed magnetite suspension was then added to the PKF dispersion, and the mixture was stirred, filtered, and washed to obtain the final composite. The mass ratio of magnetite in the composite paper was approximately 30%.

5.5.3 Adsorption experiments

Batch adsorption tests were performed to evaluate the adsorption of Cu^{2+} and CrO_4^{2-} by the $\text{PKF}@Fe_3O_4$ composite. The adsorbent (2 g/L) was added to a solution containing CrO_4^{2-} or Cu^{2+} . The mixture was placed in an orbital shaker (Lab-line Instrument) at 180 rpm for 110 min. Once equilibrium was reached, the magnetic composite was removed from the solution using a hand magnet. The residual concentration of the different metal ions was determined by UV-Visible

spectrophotometry. The influence of pH on adsorption was examined across the 1 to 10 range of. The pH was adjusted with 0.1 M HCl or NaOH solutions.

The removal efficiency R (%) and adsorption capacity Q (mg/g) were calculated using the following equations:

$$R(\%) = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad \text{Équation 5-1}$$

$$Q = \frac{C_i - C_e}{M} \times V \quad \text{Équation 5-2}$$

where C_i and C_e (mg/L) are the initial and equilibrium concentration of metal ions, M is the amount of adsorbent (g) and V is the solution volume (L).

5.5.4 Kinetic experiments

For kinetic studies, initial concentrations were set at 50 ppm for Cu^{2+} and 10 ppm for CrO_4^{2-} , based on the sensitivity range of the analytical method for residual metal determination. The experiments were conducted at a constant temperature of 25 °C.

Four models were applied to kinetics data: pseudo-first order (PFO) (Equation 5-3), pseudo-second order (PSO) (Equation 5-4) (Ho et McKay, 1999), Elovich (Equation 5-5) (Chien et Clayton, 1980) and intra particle diffusion (Equation 5-6) (Srivastava, S. *et al.*, 1989).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Équation 5-3}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Équation 5-4}$$

$$q_e = A + B \ln t \quad \text{Équation 5-5}$$

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad \text{Équation 5-6}$$

where q_t and q_e are the amount of the metal adsorbed at time t and at equilibrium (mg/g), respectively, k_1 (min^{-1}) is the equilibrium constant of the first order reaction rate, k_2 (g/mg min) is the second order reaction rate equilibrium constant, A and B are constants related to the adsorption, k_i ($\text{mg/g min}^{1/2}$) is the internal diffusion rate constant and C is the internal diffusion model constant.

5.5.5 Isotherm modeling

Adsorption isotherms were generated at three different temperatures: 25 °C, 40 °C, and 60 °C, to assess the effect of temperature on adsorption capacity. The isotherm modeling has been carried out using both simple and complex models. To model the CrO_4^{2-} adsorption isotherm, three classical models were employed: Langmuir (Equation 5-7), Freundlich (Equation 5-8), and Dubinin-Astakhov (Equation 5-9). In the case of Cu^{2+} adsorption, the two-step Langmuir isotherm (Blázquez *et al.*, 2010; Esquerdo *et al.*, 2014) (Equation 5-10, 5-11, and 5-12) and the two-step Dubinin-Astakhov isotherm (Blázquez *et al.*, 2010; Inglezakis, V., 2007) (Equation 5-13) were employed for modeling the adsorption isotherm. The choice of mathematical modelling is based on the shape of obtained isotherms.

$$\text{Langmuir: } Q_e = \frac{Q_L K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Équation 5-7}$$

$$\text{Freundlich: } Q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad \text{Équation 5-8}$$

$$\text{Dubinin-Astakhov: } Q_e = Q_m \exp \left[-\frac{RT \ln \left(1 + \frac{1}{C} \right)}{\sqrt{2}E} \right] \quad \text{Équation 5-9}$$

Two-step Langmuir:

$$Q_e = \sum_{i=1}^n \frac{Q_{L_i} K_{L_i} (C_e - C_c)}{1 + K_{L_i} C_e} \quad \text{Équation 5-10}$$

$$\text{First Step: } Q_e = \frac{Q_{L_1} K_{L_1} C_e}{1 + K_{L_1} C_e} \quad \text{Équation 5-11}$$

$$\text{Second Step: } Q_e = \frac{Q_{L_2} K_{L_2} (C_e - C_c)}{1 + K_{L_2} C_e} \quad \text{Équation 5-12}$$

$$\text{Two-step Dubinin-Astakhov: } Q_e = Q_{m_i} \exp \left[-\left(\frac{RT \ln(1/C)}{E_i} \right)^{n_i} \right] \quad \text{Équation 5-13}$$

where Q_e and Q_L are the equilibrium and maximum adsorption capacities, respectively (mg/g), C_e is the equilibrium concentration of metal ion in the liquid phase (mg/L), K_L is the Langmuir

constant (L/mg), K_F is the Freundlich constants (L/g) and n_F is the heterogeneity factor (mg^{-1}). In the Dubinin-Astakhov isotherm, R_{gaz} is the perfect gas constant ($8.314 \cdot 10^{-3}$ kJ/mol K), T is the temperature (K), C is the ratio between the equilibrium concentration of metallic ion in solution (C_e) and the saturation concentration (C_s) (mg/L), n is the heterogeneity parameter (dimensionless) and E is the adsorption energy (kJ/mol). The two-step Langmuir isotherm is the sum of two successive Langmuir isotherms. The second step starts from a critical concentration C_c (mg/L). The subscript "i" is used to designate the stage in both Langmuir and Dubinin-Astakhov models.

5.5.6 Model validation and error functions

The data are modeled in both linear and non-linear modes. The best fit between kinetic models was evaluated with the determination coefficients (R^2), the squared sum of error (SSE) (Equation 5-14) and Δq (Equation 5-15).

$$\text{SSE} = \sum (q_{t,\text{exp}} - q_{t,\text{cal}})^2 \quad \text{Équation 5-14}$$

$$\Delta q(\%) = \sqrt{\frac{\sum \left(\frac{q_{t,\text{exp}} - q_{t,\text{cal}}}{q_{t,\text{exp}}} \right)^2}{n-1}} \times 100 \quad \text{Équation 5-15}$$

where $q_{t,\text{exp}}$ and $q_{t,\text{cal}}$ are the experimental adsorption capacities of metal ions (mg/g) at time t and the corresponding values obtained from the kinetic models, respectively and n the number of data points.

5.6 Results and discussion

5.6.1 Study of the adsorption of Cu^{2+} and CrO_4^{2-} by PKF@ Fe_3O_4

5.6.1.1 Effect of pH and contact time

Several parameters influence the adsorption efficiency of metal ions such as the concentration of adsorbent and adsorbate, temperature and pH. Among them, pH is critical since it affects both the surface characteristics of the adsorbent and the speciation of the metal ion (Han *et al.*, 2007). Adsorption results can be significantly distorted outside the optimal pH range, making this parameter a focal point of the present study.

The effect of pH on the adsorption of CrO_4^{2-} and Cu^{2+} onto $\text{PKF@Fe}_3\text{O}_4$ was examined over the 1 to 10 range (Fig. 1a). The results clearly show that the adsorption of CrO_4^{2-} by $\text{PKF@Fe}_3\text{O}_4$ reaches a maximum at pH 2.0. Beyond this pH, the adsorption decreases significantly. At acidic pH, the surface of $\text{PKF@Fe}_3\text{O}_4$ is highly protonated, resulting in an electrostatic attraction between the positively charged adsorption sites and the negatively charged CrO_4^{2-} anions (Van *et al.*, 2019).

It is suggested that magnetite in the $\text{PKF@Fe}_3\text{O}_4$ composite is primarily responsible for the adsorption of CrO_4^{2-} anions, as the phosphorylated fibers themselves are negatively charged and lack sites capable of acquiring a positive charge. Furthermore, the optimal pH for CrO_4^{2-} adsorption by the composite aligns with the pH range reported for magnetite in the literature (Touihri *et al.*, 2021).

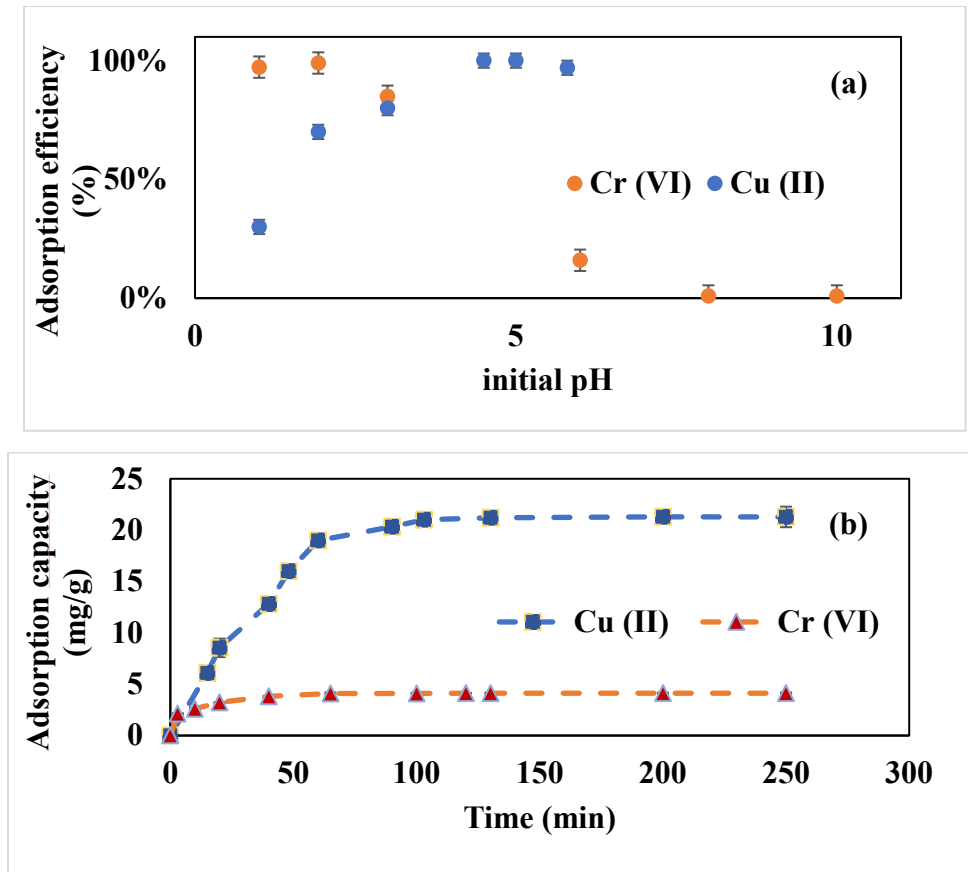


Figure 5-1 : Effect of (a) pH* and (b) contact time** on the adsorption of Cu^{2+} and CrO_4^{2-} onto $\text{PKF@Fe}_3\text{O}_4$.

*Amount of adsorbent 2.0 g/ L, Contact time 110 min, Initial concentration of CrO_4^{2-} 10 mg/L, Initial concentration of Cu^{2+} 50 mg/ L).

**Amount of adsorbent 2.0 g/ L, pH Cu^{2+} 5.0, pH CrO_4^{2-} 2,0, Initial concentration of CrO_4^{2-} 10 mg /L, Initial concentration of Cu^{2+} 50 mg /L).

The adsorption of Cu^{2+} onto the PKF@ Fe_3O_4 composite is optimal at pH 5.0. At higher pH, Cu^{2+} ions may precipitate, leading to potential misinterpretation of the adsorption results. At acidic pH, the composite surface is highly protonated, causing electrostatic repulsion between the positively charged Cu^{2+} ions and the adsorbent surface. As the solution becomes more basic, the surface functional groups deprotonate, acquiring negative charges that promote electrostatic attraction between the Cu^{2+} ions and the binding sites. Additionally, PKF are negatively charged across most of the pH range, further favoring the adsorption of cations. In summary, the optimal pH for the adsorption of CrO_4^{2-} ions onto the PKF@ Fe_3O_4 composite is 2.0, while the optimal pH for Cu^{2+} ions is 5.0. All subsequent kinetic and adsorption isotherm studies will be conducted at these respective pH values.

Fig. 1b illustrate the effect of reaction time on the adsorption processes of Cu^{2+} and CrO_4^{2-} onto the PKF@ Fe_3O_4 composite. The results indicate that the adsorption of both ions is rapid, with over 90 % being removed within the first 60 minutes. This fast adsorption rate is a common characteristic of heavy metal adsorption on magnetite-based substrates and modified cellulose fibers, highlighting one of the key advantages of these adsorbents (Touihri *et al.*, 2021).

5.6.1.2 Kinetics studies

Adsorption occurs in several distinct phases: (i) external mass transfer on the boundary layer or diffusion film between the liquid phase and the external surface of the adsorbent; (ii) diffusion in the adsorbent by which the adsorbate solution enters the pores of the adsorbent; and (iii) formation of physical or chemical bonds of the adsorbate at the level of the active centers in the pores of the adsorbent (Krstić, 2021). Studying adsorption kinetics is essential for understanding the limiting steps in the process and predicting the mechanisms involved in solute diffusion at the adsorbent surface and within its pores (Hassanzadeh-Afruzi *et al.*, 2022). Table 5-1 presents the kinetic parameters for CrO_4^{2-} and Cu^{2+} adsorption by PKF@ Fe_3O_4 . Based on the highest R^2 , the lowest SEE and Δq values obtained by linear and nonlinear regression, the adsorption of CrO_4^{2-} by

PKF@Fe₃O₄ is best described by the Elovich equation. These findings suggest that the CrO₄²⁻ adsorption behavior aligns with the characteristics of chemical adsorption (Wu, F.-C. *et al.*, 2009a). The Elovich model is particularly effective for modeling adsorption kinetics on heterogeneous surfaces (Kumbhar *et al.*, 2022).

Table 5-1 : Kinetic parameters for CrO₄²⁻ and Cu²⁺ adsorption by PKF@Fe₃O₄, at room temperature, obtained from linear and nonlinear regressions of the PFO, PSO, Elovich and intraparticle diffusion models

Kinetics	Parameters	CrO ₄ ²⁻		Cu ²⁺	
		Linear equations	Nonlinear equations	Linear equations	Nonlinear equations
PFO	q _e (mg/g)	3.252	3.912	51.475	21.967
	k ₁ (min ⁻¹)	0.071	0.145	0.0544	0.026
	R ²	0.962	0.932	0.965	0.988
	SEE	6.519	1.061	8592.011	7.102
	Δq (%)	35.000	16.000	213.000	7.000
	q _e (mg/g)	4.318	4.199	26.596	26.277
PSO	k ₂ (g/mg min)	0.045	0.056	0.001	0.0011
	R ²	0.975	0.975	0.972	0.964
	SEE	0.404	0.359	20.703	20.438
	Δq (%)	11.000	9.000	11.000	12.000
Elovich	A	1.4256	1.426	-7.622	0.000
	B	0.5961	0.596	5.780	4.048
	R ²	0.967	0.991	0.935	0.904
	SEE	0.130	0.130	121.936	59.904
	Δq (%)	4.000	4.000	14.000	30.000
Intraparticle diffusion	k _i (mg/g min ^{1/2})	0.3241	0.218	1.724	1.233
	C	1.1985	2.044	1.781	5.6134
	R ²	0.7949	0.7949	0.880	0.818
	SEE	1.495	0.481	118.224	81.005
	Δq (%)	14.000	8.000	22.000	27.000

For Cu²⁺ adsorption, the PSO model was found to best describe the data. This indicates that both physical and chemical interactions are involved in the adsorption process. Based on the results of linear regression alone, the PSO model aligns well with the data. This is consistent with most adsorption studies, where PSO is often identified as the best-fitting model. However, in many cases, modeling relies solely on nonlinear regression, which does not always provide accurate results (Revellame *et al.*, 2020). Furthermore, model validation is often based exclusively on R² values.

Using both linear and nonlinear regression provides a more robust approach. While nonlinear regression often produces models that fit well experimental data, it has the limitation of requiring initial parameter estimates. Linear regression can serve as a useful tool for these initial parameter estimates for nonlinear regression. It is also crucial to recognize that model validation should not rely solely on R^2 values. Even when R^2 is close to unity, significant errors or discrepancies between the predicted and experimental maximum adsorption capacities can occur, leading to erroneous interpretations. Identifying and addressing these issues, as observed in previous studies, is essential for producing valid and reliable data that can guide future research.

5.6.1.3 Study of adsorption isotherm

The determination of equilibrium parameters is an important step in designing an efficient adsorption system. Two distinct types of isotherms were observed for the adsorption of Cu^{2+} and CrO_4^{2-} onto the PKF@ Fe_3O_4 composite (Figure 5-2). For CrO_4^{2-} , the adsorption isotherm followed a single-step pattern, whereas Cu^{2+} adsorption exhibited a double-step isotherm. In the case of Cu^{2+} adsorption, the complexity introduced by the multistage isotherm was addressed by considering the global isotherm as the sum of the isotherms for each individual step (Gutiérrez-Serpa *et al.*, 2022).

The model parameters were evaluated by linear and nonlinear regression. The sum of squares errors (SSE) and the coefficient of determination R^2 were used to measure the accuracy of the fit. Figure 5-2 shows the adsorption isotherms of Cu^{2+} and CrO_4^{2-} by the PKF@ Fe_3O_4 composite at different temperatures. Tables 5-2 and 5-3 give the different isotherm and statistical analysis parameters.

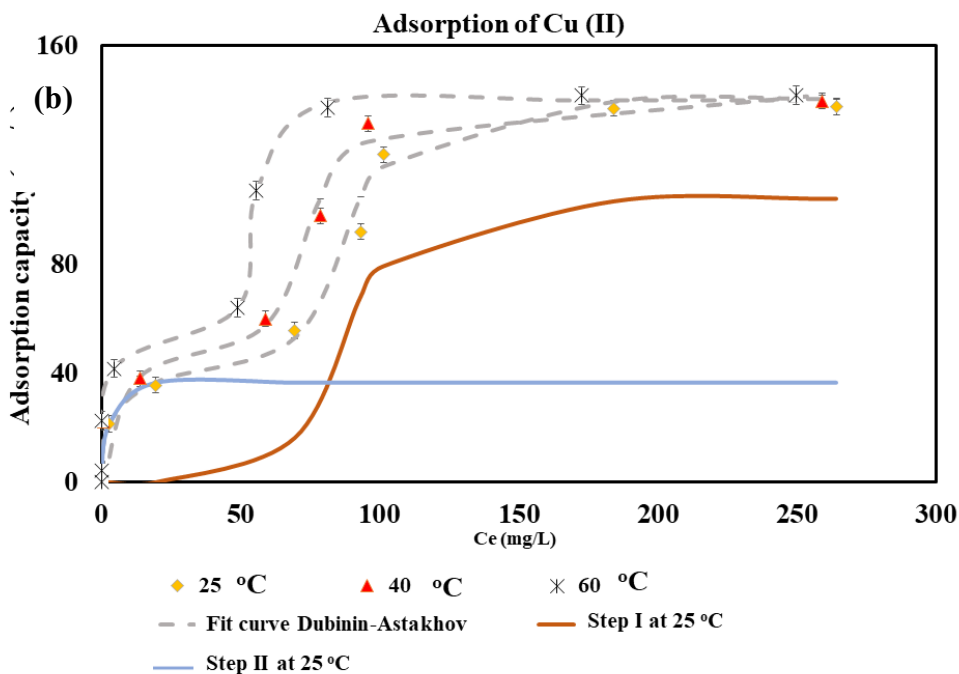
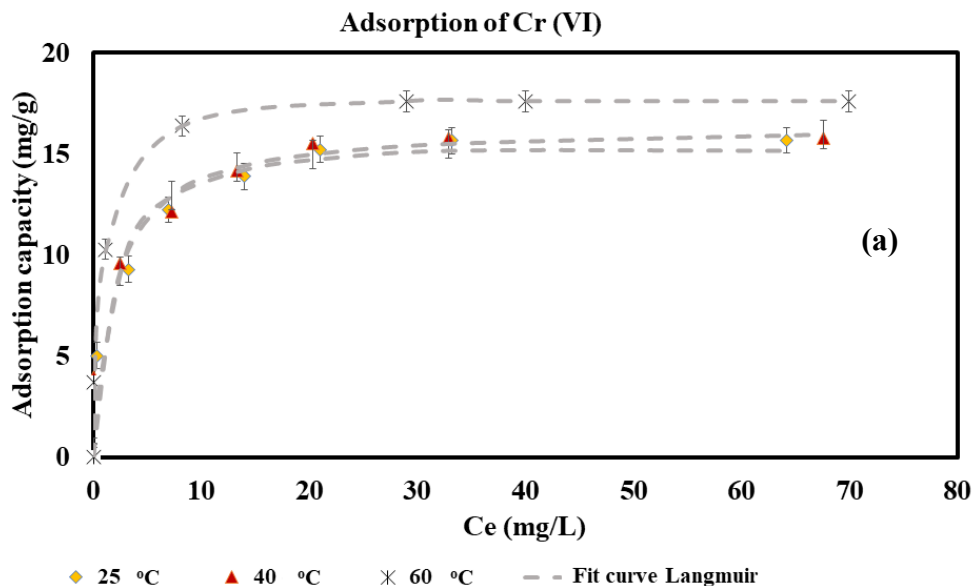


Figure 5-2 : Experimental data of adsorption isotherm at different temperatures with the non-linear fitting for the adsorption of (a) CrO_4^{2-} and (b) Cu^{2+} by $\text{PKF@Fe}_3\text{O}_4$

Single-step isotherms are the most widely recognized and studied due to their simplicity. However, more complex adsorption behavior can occur when composite adsorbents with heterogeneous and

intricate surfaces are used. In such cases, the availability of multiple adsorption sites at material surface leads to different adsorption mechanisms, resulting in multi-step isotherms.

In the context of this study, the observation of a simple isotherm for chromate adsorption and a complex isotherm for copper cation adsorption by the PKF@Fe₃O₄ composite highlights the distinct role of each composite component. The adsorption of chromates is primarily attributed to the magnetite, whereas copper cations are adsorbed both by the magnetite and PKF. This result aligns with expectations, as the addition of magnetite was specifically intended to enhance the affinity of the phosphorylated fibers for anions, particularly chromates.

Among the isotherm models (Table 5-2), the Langmuir model is the best fit to the experimental data of CrO₄²⁻ adsorption, since it presented highest R² values, lowest SSE values and maximum adsorption capacities closest to the experimental values, for all tested temperatures. This model indicates monolayer sorption without interaction between analyte molecules. The adsorption capacities increased with increasing temperature. The binding energies obtained by the Dubinin-Astakhov model are between 14 and 23 kJ/mol, indicating chemisorption (Li, Q. *et al.*, 2023). This finding is consistent with the observations derived from the kinetic modeling.

Table 5-2 : Isotherm parameters for CrO₄²⁻ adsorption by PKF@Fe₃O₄

Isotherm	Parameters	Temperature					
		25 °C		40 °C		60 °C	
		Linear	Nonlinear	Linear	Nonlinear	Linear	Nonlinear
Langmuir	Q _L (mg/g)	16.16	15.92	16.29	16.42	17.83	17.97
	K _L (L/mg)	0.573	0.585	0.573	0.511	2.018	1.17
	R ²	0.999	0.961	0.999	0.965	0.999	0.977
	SEE	7.2	7.03	15.156	1.24	18.832	13.88
Freundlich	K _F (L/g)	6.94	7.81	8.82	11.46	10.39	10.77
	n _F (mg ⁻¹)	4.25	5.20	6.22	8.65	5.78	6.37
	R ²	0.945	0.611	0.884	0.543	0.924	0.618
	SEE	11.692	8.41		20.65		16.82
Dubinin-Astakhov	Q _m (mg/g)		51.13		23.660		17.78
	E (kJ/mol)		14.138		22.662		23.632
	N		1.310		2.622		11.13
	R ²		0.966		0.987		0.968
	SEE		9.421		3.238		13.824

The Dubinin-Astakhov isotherm (Table 5-3) provides the best fit to the experimental data for Cu²⁺ adsorption by PKF@Fe₃O₄. The modeling of each step of the Cu²⁺ adsorption isotherm (Figure 5-2b) reveals that the isotherm is, in fact, the sum of two simultaneously occurring distinct isotherms. The first step corresponds to a type V isotherm, indicating cooperative adsorption, while the second step is a monolayer adsorption described by a type I isotherm, which reaches equilibrium rapidly. The fact that both stages begin concurrently suggests that the adsorption process does not follow a multilayer mechanism but rather takes place on different types of adsorption sites.

Table 5-3 : Isotherm parameters for Cu²⁺ adsorption by PKF@Fe₃O₄

Isotherm	Step	Parameters	Temperature			
			25 °C	40 °C	60 °C	
Two-Step Langmuir	Step I	Q _{L1} (mg/g)	39.517	40.072	67.271	
		K _{L1} (L/mg)	0.420	1.204	0.365	
	Step II	Q _{L2} (mg/g)	157.237	171.094	175.267	
		K _{L2} (L/mg)	922.314	15.001	15.009	
		C _c (mg/L)	58.271	51.977	42.188	
		R ²	0.975	0.952	0.953	
		SEE	469.469	14.143	515.771	
		Q _{max} (mg/g)	196.754	211.166	242.538	
	Dubinin- Astakhov	Step I	Q _{m1} (mg/g)	103.972	103.365	98.372
			E ₁	11.510	12.405	13.712
n ₁			32.965	30.340	69.906	
Step II		Q _{m2} (mg/g)	36.533	38.652	41.558	
		E ₂	17.4392	17.440	19.970	
		n ₂	142.978	142.978	142.961	
		R ²	0.993	0.981	0.985	
		SEE	192.885	93.821	522.898	
		Q _{max} (mg/g)	140.506	142.018	139.932	

The adsorption capacities in stage I are higher than those in stage II, despite slightly lower binding energies in the first stage. Additionally, the adsorption capacity in stage I decreases with increasing temperature, whereas in stage II, it increases. This distinction suggests that different types of interactions govern each stage, leading to two simultaneous but independent adsorption processes on the PKF@Fe₃O₄ surface. These different behaviors explain the type V isotherm observed in the first adsorption stage, as it often indicates a transition between different adsorption mechanisms or site affinities. It is assumed that there is no multilayer adsorption (i.e., the formation of the first layer does not promote the second layer). Instead, the results suggest the presence of two different

types of adsorption sites on the PKF@Fe₃O₄ surface, each with distinct mechanisms, leading to two simultaneous adsorption reactions for Cu²⁺.

Furthermore, the heterogeneity factor *n* remains nearly constant for each adsorption step and is not affected by temperature. This consistency indicates that the factor is more closely related to the surface homogeneity of the adsorbent rather than the reaction temperature (Inglezakis, V., 2007), reinforcing the idea that the adsorption process is governed by the intrinsic properties of the material rather than thermal effects. In addition, the fact that the heterogeneity factor remains constant and independent of temperature indicates that the adsorbent surface does not change significantly with temperature. The active sites of each type are homogeneous (no change in interactions with temperature). The distribution of binding energies does not vary, which is consistent with the hypothesis of two distinct site types and not of progressive multilayer adsorption.

5.6.1.4 Adsorption thermodynamic

The changes in thermodynamic parameters during the adsorption process of Cu²⁺ and CrO₄²⁻ ions using the PKF@Fe₃O₄ adsorbent were studied based on equilibrium data. Thermodynamic parameters such as the change in Gibbs free energy (ΔG°), enthalpy change (ΔH°), and entropy change (ΔS°) were calculated using Van't Hoff equation (Equation 5-16).

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{Équation 5-16}$$

K_d is the thermodynamic equilibrium constant ($K_d = Q_e/C_e$) for the sorption process, It is determined by plotting $\ln(Q_e/C_e)$ as a function of Q_e and extrapolating to $Q_e = 0$ (Sun, X. *et al.*, 2014). *T* is the temperature of the solution (K), and R_{gaz} is the ideal gas constant (8.314 J/mol/K). The Gibbs free energy corresponds to the total chemical energy of the system and determines the changes that may occur during the adsorption process. It can be calculated using Equation 5-17.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad \text{Équation 5-17}$$

The thermodynamic parameters ΔH° and ΔS° were determined from the slope and intercept, respectively, of the plot of $\ln K_d$ as a function of $1/T$. The obtained results are given in Table 5-4.

For the adsorption of CrO_4^{2-} anions by $\text{PKF@Fe}_3\text{O}_4$, ΔG° was negative for all temperature, indicating that the adsorption process was spontaneous. Moreover, the ΔG° value decreased as the temperature increased, suggesting that adsorption efficiency improved with rising temperature. Both the chemisorption process and the physical adsorption mechanism control the adsorption process, as evidenced by the absolute value of ΔG° , which is less than 40 kJ/mol (Neolaka *et al.*, 2020).

Table 5-4 : Thermodynamic parameters for the adsorption of CrO_4^{2-} and Cu^{2+} ions by $\text{PKF@Fe}_3\text{O}_4$

	ΔG° (kJ/mol)			ΔH° (kJ/mol)			ΔS° (kJ/mol K)		
	CrO_4^{2-}	Cu^{2+}		CrO_4^{2-}	Cu^{2+}		CrO_4^{2-}	Cu^{2+}	
		Step I	Step II		Step I	Step II		Step I	Step II
25 °C	-2.94	-8.00	-2.62						
40 °C	-3.12	-18.89	-4.34	56.57	196.85	48.73	0.21	0.69	0.08
60 °C	-4.78	-32.35	-8.66						

Positive ΔH° and ΔS° values confirm that the adsorption of CrO_4^{2-} anions by $\text{PKF@Fe}_3\text{O}_4$ is endothermic and that the randomness of the adsorbent surface increases during adsorption (Anirudhan et Rejeena, 2013). The endothermic nature of the process explains the system's increased energy demand, meaning that higher temperatures enhance adsorption capacity, as previously discussed. Numerous studies have reported that adsorption processes using cellulosic materials are endothermic reactions. However, lignocellulose-based adsorbents may undergo degradation due to physical damage at high temperatures, typically above 50°C (Jang et Choi, 2023). The adsorbent reported in this study follows the same trend as cellulosic adsorbents,

exhibiting an endothermic adsorption reaction. However, it is significantly more resistant to high temperatures, which enhances its compatibility with real industrial applications. In addition, the good affinity between adsorbate and adsorbent was confirmed by the positive values of ΔS° (Srivastava, N. *et al.*, 2016).

ΔG° is negative at all temperatures and in all adsorption steps, confirming the spontaneous character of the Cu^{2+} ion adsorption reaction by PKF@Fe₃O₄. The thermodynamic results confirm that the adsorption of Cu^{2+} ions is a globally endothermic process with positive ΔH° and ΔS° . However, the adsorption capacity of stage II decreases with increasing temperature, which seems to contradict its endothermic character. Since adsorption starts simultaneously on heterogeneous sites, rather than as a multilayer mechanism, increasing temperature favours stage II. This greater occupancy of stage II sites could reduce the availability of Cu^{2+} for stage I, thus explaining the decrease in adsorption capacity observed experimentally despite thermodynamic favourability. These interpretations can be supported by the adsorption energy values obtained from isotherm modeling (Table 5-3). Indeed, stage II, with sites requiring more energy for Cu^{2+} adsorption, becomes more selective at higher temperatures, making competitive adsorption more favorable to stage II than stage I. This could explain the increase in adsorption energies as temperature rises. These dynamics suggest competition between the two adsorption stages on heterogeneous sites, rather than a simple multilayer process, which confirms the observations obtained from isotherm modeling. The results show a complex adsorption process influenced by thermal interactions and the heterogeneous distribution of adsorption sites. In this case, an increase in adsorption energies with temperature suggests that the process involves a certain energy cost (activation of sites, modification of interactions, etc.), which is consistent with endothermic adsorption. Furthermore, stage I adsorption is entropy-driven (very positive ΔS°), so it is favored at low temperatures but disfavored at high temperatures.

ΔH° of step I is high (196 kJ/mol), suggesting that the first adsorption step is chemical, involving highly reactive sites. This could correspond to phosphorylated groups, which form complexes with Cu^{2+} . The second stage has a much lower enthalpy, but still in the chemisorption range (above 40 kJ/mol).

5.6.2 Comparison of the adsorption performance of PKF@Fe₃O₄ with other adsorbents

The magnetic phosphorylated kraft fibers (PKF@Fe₃O₄) demonstrated a significantly higher adsorption capacity for Cu²⁺ than for CrO₄²⁻ (140 mg/g for Cu²⁺ vs. 17 mg/g for CrO₄²⁻). This disparity is directly linked to the composition of the composite material. Further optimization of the magnetite content in the PKF@Fe₃O₄ composite could enhance its CrO₄²⁻ adsorption capability. The composite effectively removes chromates even at very low concentrations, providing compliance with strict regulatory limits. According to the United States Environmental Protection Agency, the maximum allowable concentration for total chromium (including CrO₄²⁻) in water is 100 µg/L (Coyte *et al.*, 2020), while the World Health Organization sets the limit at 50 µg/L for drinking water (Organization, 2020).

When comparing the adsorption capacity of PKF@Fe₃O₄ with other adsorbents (Table 5-5), it becomes evident that it performs well for CrO₄²⁻ removal and even better for Cu²⁺. Indeed, an adsorption capacity of 17 mg/g for CrO₄²⁻ is competitive for adsorbents derived from renewable materials, such as cellulose-based derivatives. Common bio-based adsorbents typically exhibit CrO₄²⁻ adsorption capacities between 5 and 20 mg/g, depending on their nature and experimental conditions. For example, studies report maximum adsorption capacities of 10.42 mg/g for banana peels, 15.17 mg/g for sugarcane bagasse, and 6.81 mg/g for cashew nut shells (Parlayici et Pehlivan, 2019). Other research has indicated a maximum capacity of 5.36 mg/g for modified biomass-based adsorbents (Dudchenko *et al.*, 2022). However, many adsorbents showing high CrO₄²⁻ adsorption capacities exhibit very slow kinetics, often exceeding 3 hours (Marghaki *et al.*, 2022; Mohamad Sarbani *et al.*, 2023). It is essential to note that the evaluation of an adsorbent performance is not solely determined by its adsorption capacity, but also by factors such as kinetics, processing feasibility, and overall applicability.

Table 5-5 : Comparison between different adsorbents for the removal of CrO_4^{2-} and Cu^{2+} from an aqueous medium

Adsorbent	pH		Adsorption capacity (mg/g)		Ref.
	Cu^{2+}	CrO_4^{2-}	Cu^{2+}	CrO_4^{2-}	
PKF	5	-	162.00	-	This work
PKF@ Fe_3O_4 composite	5	2	140.51	16.16	
Chitosan-coated cotton gauze	5	3	14.1	12.4	(Ferrero <i>et al.</i> , 2014)
Imidazolium functionalized polysulfone/DTPA-chitosan composite	5	2	43.05	56.72	(Zhang, X. <i>et al.</i> , 2023)
Graphene oxide-magnetic	-	2	-	3.20	(Neolaka <i>et al.</i> , 2020)
Microbial cellulose /nano- Fe_3O_4 @polypyrrole	-	3	-	57.14	(Marghaki <i>et al.</i> , 2022)
Bismuth modified biochar	-	2	-	12.23	(Zhu, N. <i>et al.</i> , 2016)
Magnetic biocomposite based on peanut husk	-	3	-	44.20	(Aryee <i>et al.</i> , 2022)
amino functionalized graphene oxide decorated with Fe_3O_4	-	2	-	123.50	(Zhao, D. <i>et al.</i> , 2016)
Fe_3O_4 -Activated carbon composite	-	3	-	43.40	(Lestari <i>et al.</i> , 2021)
Fe_3O_4 -Graphene oxide composite	-	2	-	140.8	(Mahvi <i>et al.</i> , 2023)
Crosslinked magnetite/carboxymethyl cellulose-chitosan hydrogel	-	4	-	63.69	(Mohamad Sarbani <i>et al.</i> , 2023)
EDTA functionalized Fe_3O_4 magnetic nanoparticles	6	-	46.27	-	(Liu, Yan <i>et al.</i> , 2013)
Walnut shell ash/Starch/ Fe_3O_4	6	-	45.40	-	(Foroutan <i>et al.</i> , 2022)
Ca-Al LDH/ Fe_3O_4	8	-	200.00	-	(Taheri <i>et al.</i> , 2023)
FeMoS_4 LDH / Fe_3O_4	5	-	108.28	-	(Behbahani, E. S. <i>et al.</i> , 2021)

An adsorption capacity of 140 mg/g for Cu^{2+} is remarkably high, surpassing many bio-based adsorbents, which typical values between 50 and 100 mg/g. This capacity also exceeds numerous magnetic and bio-based adsorbents reported in Table 5-5.

There is a notable scarcity of studies addressing the simultaneous removal of anions and cations. The PKF@Fe₃O₄ composite demonstrated strong performance in treating both types of metal ions. These results suggest that the PKF@Fe₃O₄ composite could serve as a promising solution for the treatment of heavy metal-contaminated water.

5.7 Conclusions

This work is part of an effort to develop sustainable materials to address the challenges posed by heavy metal pollution in water. We present the adsorption performance of a composite material based on phosphorylated cellulose fibers and magnetite for the simultaneous adsorption of cations and anions. This composite demonstrated excellent adsorption capacities specific cationic and anionic heavy metals, specifically CrO₄²⁻ and Cu²⁺, under optimized conditions.

The adsorption behavior of CrO₄²⁻ was best described by the Langmuir isotherm, indicating a monolayer adsorption on a homogeneous surface, while the adsorption of Cu²⁺ followed a two-step isotherm, highlighting the complex and heterogeneous nature of the composite surface. The kinetic studies revealed that both physical and chemical adsorption processes were involved, with rapid removal rates within the first 60 minutes, demonstrating the efficiency of PKF@Fe₃O₄ as an adsorbent material. The thermodynamic feasibility of the adsorption reaction of the various metal ions was confirmed by the thermodynamic study showing an endothermic adsorption reaction

The adsorption results and process modeling demonstrate that the magnetic phosphorylated kraft fibers exhibit significantly higher adsorption of copper cations and chromate anions compared to unmodified phosphorylated kraft fibers. In addition, the magnetic properties of the fibers allow easy recovery after adsorption.

Acknowledgements

The authors want to acknowledge the financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) through the Discovery Grant program and the technical expertise of Kézia Milette (I2E3-UQTR) for SEM analyses.

Funding sources

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) [Discovery Grant RGPIN/3753-2021].

CHAPITRE 6

ARTICLE SCIENTIFIQUE 4 : MULTIFUNCTIONAL CELLULOSE FIBERS FOR THE SIMULTANEOUS REMOVAL OF METAL CATIONS AND ANIONS: ADSORPTION STUDY WITH UPCYCLING REUSE STRATEGY IN THE PREPARATION OF SiCO-TYPE CERAMICS DECORATED WITH Cu AND Cu₃P PARTICLES

Sabrine Sayadi ^{a b}, François Brouillette ^b, Romain Lucas-Roper ^c

^a Université du Québec à Montréal, Department of Chemistry, 2101 Jeanne-Mance St., Montréal, Québec H2X 2J6, Canada

^b Innovations Institute in Ecomaterials, Ecoproducts, and Ecoenergies (I2E3), Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), 3351 des Forges Blvd., Trois-Rivières, Québec G8Z 4M3, Canada

^c University of Limoges, CNRS, IRCER, UMR 7315 Limoges F-87000, France

Corresponding author: François Brouillette

Tel : 819 376-5011, poste 4507

courriel: francois.brouillette@uqtr.ca

La version finale de cet article a été publiée sous le titre *Multifunctional cellulose fibers for the simultaneous removal of metal cations and anions: Adsorption study* dans *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 13, numéro 6, article 119608 en décembre 2025.

CONTRIBUTION DES AUTEURS

Sabrine Sayadi est l'auteur principale de cet article. Elle a réalisé la recherche bibliographique, la préparation des protocoles, toutes les parties expérimentales, les différentes analyses associées, le traitement des résultats et la rédaction de la première version du manuscrit. Prof. François Brouillette, codirecteur de thèse, a assuré le financement et conceptualisation du projet. Il a participé à la correction et révision de l'article.

Prof. Romain Lucas-Roper, a accueilli Sabine Sayadi au sein de son laboratoire au Centre européen de la céramique à Limoges, France, pour réaliser une partie de l'expérimentation. Il a proposé, supervisé et validé cette partie expérimentale.

6.1 Résumé

L'élimination efficace des métaux lourds des eaux usées est l'un des problèmes environnementaux les plus pressants. Cette étude examine la capacité d'adsorption des fibres de cellulose phosphorylées fonctionnalisées avec du (3-aminopropyl)triéthoxysilane pour les ions Cu^{2+} et CrO_4^{2-} dans des milieux aqueux. L'objectif est de déterminer leurs capacités d'adsorption, de modéliser les isothermes d'adsorption, d'élucider les mécanismes d'adsorption et d'étudier l'adsorption compétitive.

Les cinétiques d'adsorption ont montré un équilibre atteint en trois minutes. Les isothermes d'adsorption pour Cu^{2+} et CrO_4^{2-} étaient de type IV. Les modèles de Langmuir à deux étapes et de Dubinin-Astakov ont été testés, le dernier offrant le meilleur ajustement. Les isothermes combinent des comportements de type I et de type V, expliqués par la présence de deux types de sites actifs à la surface de l'adsorbant, entraînant des interactions adsorbant-adsorbé différentes et une adsorption séquentielle ou en couches multiples. Les capacités d'adsorption de Cu^{2+} et CrO_4^{2-} par les fibres fonctionnalisées sont respectivement d'environ 117,0 mg/g et 97,63 mg/g. L'adsorption des anions se fait par des interactions électrostatiques entre les groupes amine et le chromate, tandis que l'adsorption du cuivre implique une complexation et un échange d'ions avec les groupes amine et phosphate. Les tests d'adsorption multi-ion ont confirmé l'élimination simultanée des anions et des cations.

Pour la durabilité, les fibres chargées en cuivre ont été réutilisées comme précurseurs pour des matériaux céramiques composites SiCO/Cu/Cu₃P. Les particules de Cu₃P, obtenues uniformément distribuées et générées in situ, ont des applications potentielles en catalyse.

Mots clés

Fibres lignocellulosiques, phosphorylation, silylation, adsorption, isotherme en deux étapes, céramiques.

6.2 Abstract

The efficient removal of heavy metals from wastewater is one of the most pressing environmental problems. This study examines the adsorption capacity of phosphorylated cellulose fibers functionalized with (3-aminopropyl)triethoxysilane for Cu^{2+} and CrO_4^{2-} ions in aqueous media. The goal is to determine their adsorption capacities, model adsorption isotherms, elucidate adsorption mechanisms and study competitive adsorption.

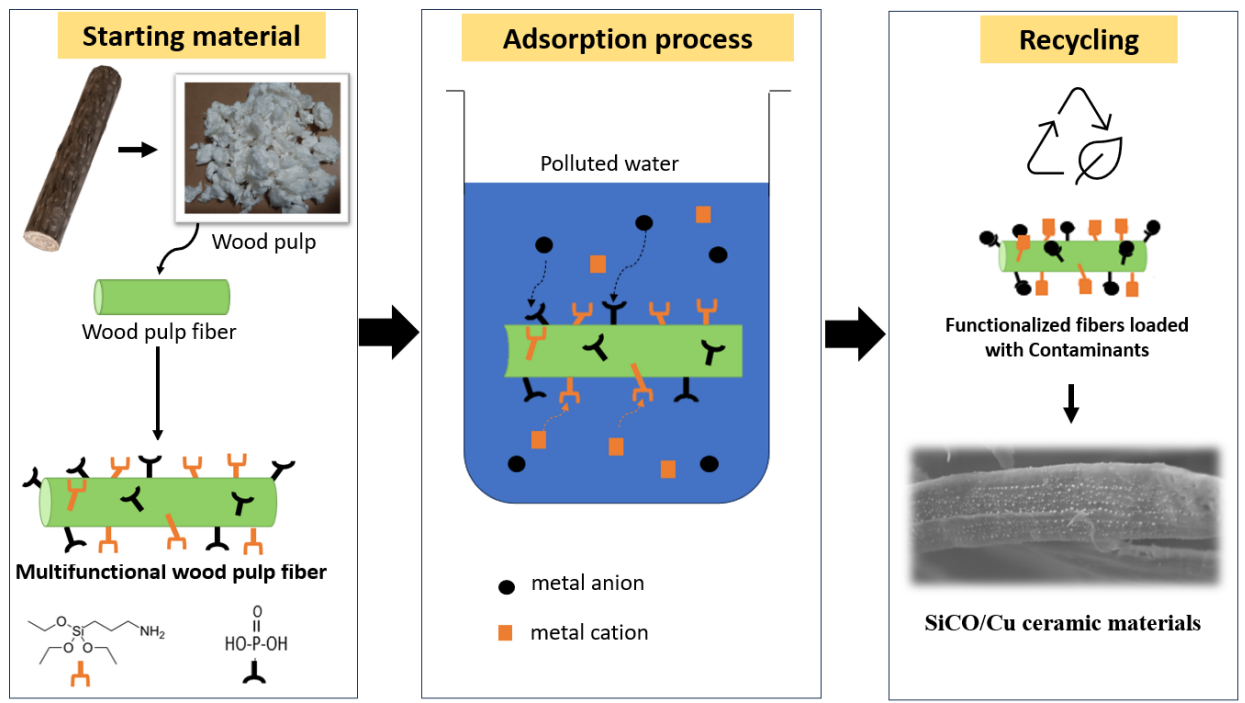
Adsorption kinetics showed equilibrium within three minutes. Adsorption isotherms for Cu^{2+} and CrO_4^{2-} were type IV. Two-stage Langmuir and Dubinin-Astakov models were tested, with the latter providing the best fit. The isotherms combine type I and type V behaviors, explained by the presence of two types of active sites on the adsorbent surface, resulting in different adsorbent-adsorbate interactions and sequential or multilayer adsorption. The adsorption capacities of Cu^{2+} and CrO_4^{2-} by functionalized fibers are around 117.0 mg/g and 97.63 mg/g, respectively. The adsorption of anions occurs via electrostatic interactions between amine groups and chromate, while copper adsorption involves complexation and ion exchange with amine and phosphate groups. Multi-ion adsorption tests confirmed the simultaneous removal of anions and cations.

For sustainability, copper-loaded fibers were reused as precursors for SiCO/Cu/Cu₃P composite ceramic materials. The obtained uniformly distributed Cu₃P particles, generated in situ, have potential applications in catalysis.

Keywords

Lignocellulosic fibers, Phosphorylation, Silylation, Adsorption, Two-stage isotherm, Ceramic

6.3 Résumé graphique



6.4 Introduction

Water pollution by metal ions is a critical global environmental problem. These contaminants, such as lead, copper, zinc and cadmium, are recognized for their harmful effects on aquatic ecosystems and human health (Aziz, K. H. H. *et al.*, 2023; Morin-Crini *et al.*, 2022). It is therefore imperative to develop effective and economically viable methods for removing these pollutants from industrial wastewater.

Adsorption is a widely accepted treatment technique, offering a promising approach to selectively remove metal ions from aqueous solutions (Jagadeesh et Sundaram, 2023). The adsorption process is thought to be the most promising and economically feasible method to treat wastewater (Ahmad, 2023a; Jiang, X. *et al.*, 2024). It is efficient, low costs, and provides flexibility in design and operation (Bolisetty *et al.*, 2019). The adsorption process is based on the mass transfer of pollutants from the fluid phase to the surface of the adsorbent solid and then their fixation on the surface. The success of the adsorption process depends mainly on the efficiency of the adsorbent material.

Cellulose, the most abundant biopolymer on earth, has proven its effectiveness in a wide range of applications, notably the adsorption of contaminants from aqueous media (Bahsaine *et al.*, 2024; Pita *et al.*, 2023). It is a low-cost, renewable, and environmentally friendly biopolymer with proven performance as a replacement for commercially expensive and energy-intensive adsorbents (Nasrollahzadeh *et al.*, 2021). The major drawback of cellulose is the low reactivity of hydroxyl groups present on the polymer chain. To solve this problem, several cellulose modification strategies have been developed, namely functionalization of the cellulose surface with functional groups, incorporation into composites, morphology control and crystal structure optimization (Yuan *et al.*, 2023).

In a previous study, we were able to double functionalize lignocellulosic fibers through two chemical modifications (Sayadi et Brouillette, 2024) . The first one is phosphorylation with a phosphate ester and urea, a method providing high reaction yield without degrading the cellulose chain (Shi, Y. *et al.*, 2014). The second one is a silylation reaction with an aminosilane (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES) in an aqueous medium. Both cellulose functionalization reactions are compatible with the preparation of adsorbents for water treatment. Indeed, phosphorylated cellulose is known as the most promising adsorbent to replace activated carbon (HadidNoukratiBarroug, *et al.*, 2021). Phosphorylated cellulose is capable of adsorbing various contaminants including heavy metals (Karim et Monti, 2021; Luo, X. *et al.*, 2017; Mautner *et al.*, 2016b), radioactive substances (Lehtonen *et al.*, 2020a; Sun, Y. *et al.*, 2021) , dyes (de Castro Silva *et al.*, 2018; HadidNoukratiBarroug, *et al.*, 2021; Silva, M. S. *et al.*, 2020), pesticides (Rana, A. K. *et al.*, 2021), and pharmaceuticals (Bezerra *et al.*, 2014; Silva, M. S. *et al.*, 2020).

The functionalization with amino-silane is a versatile method of functionalizing cellulose and APTES is one of the most important agents for cellulose functionalization (Voicu et Thakur, 2021). APTES-functionalized cellulose has several interesting properties such as aqueous contaminant adsorption. It has been shown that silylation improves the ability of cellulose to adsorb heavy metals (Voicu et Thakur, 2021), as well as its adsorption performance towards anionic and cationic dyes (Saputra *et al.*, 2021) and pharmaceuticals (Ferreira *et al.*, 2019). APTES-functionalized cellulose is safe for use in water treatment because APTES-functionalized biopolymers do not release toxic compounds during degradation (Voicu et Thakur, 2021).

Phosphorylated cellulose is strongly negatively charged. This negative charge is not favorable for the adsorption of anionic contaminants. Adding APTES functionalization to phosphorylated cellulose enables the grafting of amine groups that can be positively charged. In our previous study, we demonstrated that double-functionalized cellulosic fibers by phosphorylation followed by silylation can produce a zwitterionic substrate (Sayadi et Brouillette, 2024). The presence of functional groups with electrically opposed charges on their surfaces allows the simultaneous or sequential removal of both cationic and anionic pollutants (Li, T. *et al.*, 2021; Martins *et al.*, 2022). In this study, we aim to investigate the adsorption properties of phosphorylated cellulose functionalized with APTES towards metal cations and anions.

The adsorption process demonstrates several limitations, in particular the cost and feasibility of adsorbent regeneration, the biodegradability of the material, and the retrieval of the adsorbent after use (De Gisi *et al.*, 2016). To address the issue of solid waste generation, special attention must be paid to the actual use of these materials loaded with contaminants rather than their regeneration. The conversion of waste into valuable products may be a profitable strategy to minimize waste accumulation, maximize resource utilization, and support a more competitive and sustainable economy (Osman *et al.*, 2020; Sulistiyo *et al.*, 2022; Xiao, Yuling *et al.*, 2021). In this context, we are evaluating the possibility of using functionalized cellulose fibers loaded with heavy metals as precursors for the preparation of SiCO/M ceramics (M = metal). The functionalized or non-functionalized lignocellulosic fibers have demonstrated their ability to generate silicon carbon ceramics with controlled porosity (Bernard *et al.*, 2020). SiCO ceramics are thermally and chemically stable, making them suitable for operation under extreme conditions such as catalysts (Fehn *et al.*, 2016). The incorporation of metals on the surface and within the pores of the ceramic can result in more functional ceramic supports. SiCO/M have gained significant scientific and industrial interest (Zhong, C. *et al.*, 2023). Phosphorylated kraft pulp fibers functionalized with amino-silane loaded with copper are suitable candidates for SiCO/M production, since copper is known to be involved in many catalytic processes (Jain *et al.*, 2024). In keeping with green chemistry, tetraethyl orthosilicate (TEOS) will be used as the silica generator to prepare SiCO/M ceramics. The use of TEOS is interesting because, in addition to its ability to form a SiCO-type ceramic, it can react with cellulose hydroxyl groups, as well as copper, to form compounds of interest (Fu, J. *et al.*, 2018).

In this study, we propose to evaluate the adsorbent properties of APTES-functionalized phosphorylated cellulose fibers with a focus on the removal of metallic cations and anions from an aqueous medium, with the aim of finding a universal adsorbent capable of removing both anions and cations. According to the concept of sustainability, certain heavy metals loaded fibers were collected after the adsorption process and used as precursors to prepare SiCO/M-type ceramics.

6.5 Experimental

6.5.1 Chemicals

The cellulosic model used in this study is a bleached softwood kraft pulp fiber, obtained from Kruger Wayagamack Inc. (Trois-Rivières, Canada). The different chemicals used for fiber modifications are: 1-decanol, phosphorus pentoxide, (3-aminopropyl) triethoxysilane (Sigma-Aldrich), and urea (Alfa Aesar). Copper sulfate pentahydrate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) and potassium chromate (K_2CrO_4) (Sigma-Aldrich) were used as model cationic and anionic contaminants for the adsorption process. Tetraethyl orthosilicate (98 %, Thermo Scientific Chemicals) was used to prepare the ceramic material with contaminant loaded fibers.

6.5.2 Preparation of phosphorylated-silylated kraft pulp fibers (FPS)

The phosphorylation of fibers was carried out using the technique of Shi and *al.* (Shi, Y. *et al.*, 2014). Phosphorus pentoxide and 1-decanol underwent an esterification reaction for 6 hours at 60 °C to produce the phosphate ester. The phosphorylation process involved combining kraft pulp fibers, urea, and phosphate ester. The mixture was heated to 150 °C for 3 hours in a vacuum oven. Denatured alcohol and deionized water were used to completely clean the resulting phosphorylated fibers (FP). FP are obtained in a hybrid form, where phosphate counter ions are ammonium ions and protons. The functionalization of FP with APTES was carried out according to the procedure described in a previous study (Sayadi et Brouillette, 2024). In summary, APTES (0,5 % w/w) was gradually added to a 50 % v/v aqueous ethanol solution. The mixture was kept under agitation for 15 minutes. Before their addition to the reaction medium, FP were mixed using a high-speed blender to ensure proper dispersion. The final double-functionalized fibers (FPS) were filtered and repeatedly washed with water and ethanol, to remove unreacted APTES molecules, and dried at 110°C.

6.5.3 Adsorption of metallic cations and anions with PFS

Adsorption tests were carried out in batch mode with Cu^{2+} and CrO_4^{2-} as cationic and anionic model contaminants. PFS (3.0 g/L) were added to metal ion solutions and stirred for approximately 30 minutes, long enough to reach equilibrium. The flask was shaken with an orbital shaker (Lab-line Instrument, 180 rpm, room temperature). Then PFS were removed from the solution by Büchner filtration. The residual concentration of metals was determined by UV-visible spectroscopy (Biochrom Biowave III, WPA) (Liang *et al.*, 2024; Sanchez-Hachair et Hofmann, 218). For the kinetic study, the adsorption contact time varied from 3 to 60 minute and the initial concentration of metal ions was 50 mg/L. Adsorption isotherms were acquired at 25°C, with metal ion concentrations from 50 to 900 mg/L. Adsorption tests were carried out at $\text{pH } 1.9 \pm 0.1$ for CrO_4^{2-} . The pH was adjusted with 0.1 mol/L hydrochloric acid. Cu^{2+} the tests were carried out without pH correction (5.5 ± 0.1). All tests were realized in triplicates to ensure the reproducibility of results. The competitive adsorption of metal ions was evaluated with Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , and CrO_4^{2-} at acidic pH (around 1.9). For multi-ion solutions, the residual concentration of metal ions was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (Avio 550, Perkin-Elmer). Adsorption isotherm curve fitting was performed with MS Excel 2016.

The following equations were used to determine the removal efficiency (R, %), and adsorption capacity (Q, mg/g):

$$R(\%) = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad \text{Équation 6-1}$$

$$Q = \frac{C_i - C_e}{m} \times V \quad \text{Équation 6-2}$$

where C_i and C_e (mg/L) are the initial and equilibrium concentration of metal ions, m is the adsorbent amount (g), and V is the solution volume (L). PFS loaded with copper and chromate, collected after the adsorption process, are identified as FPS/Cu (II) and FPS/Cr (VI) in further analysis.

6.5.4 Preparation of a SiCO/Cu ceramic from FPS/Cu (II)

A silicon oxycarbide SiCO/Cu ceramic was prepared with TEOS and the FPS/Cu (II). FPS/Cu (II) were successively impregnated with 95 % ethanol and TEOS. The samples were left for two days to allow TEOS polymer hydrolysis and the formation of a gel around the fibers. The prepared samples were pyrolyzed in aluminum crucibles, under argon. The temperature program comprised a rise of 5 °C/min from 30 to 300 °C, followed by a 2 hour holding time, a rise of 10 °C/min to 1000 °C, and a final 10 minute holding time at this temperature.

6.5.5 Characterization of modified fibers and ceramics

The chemical structure of the different synthesized materials was determined using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR, Thermo Nicolet, is5) in attenuated total reflectance (ATR) mode. X-ray photoelectron microscopy (XPS) analyses were performed with a Kratos Ultra DLD with aluminum radiation. Spectral data were treated using the Casa XPS software. The surface morphology of the samples was assessed using scanning electron microscope (SEM), coupled with EDX chemical analysis (JEOL IT300LV equipped with an OXFORD X-ray microanalysis system). Samples were plated with platinum. SiCNO/Cu ceramics were characterized by X-ray diffraction (XRD) with a Bruker D8 Advance A25 diffractometer ($K\alpha$ average), in 10 to 60° range.

6.6 Results and discussion

6.6.1 Kinetic and adsorption isotherms

Figure 6-1 shows the influence of contact time on the adsorption capacity of FPS. The adsorption equilibrium was reached after 20 min, with more than 80% of the maximum adsorption capacity reached within three minutes. The kinetic modeling is complicated in this case because of the lack of experimental data and the speed of the adsorption process.

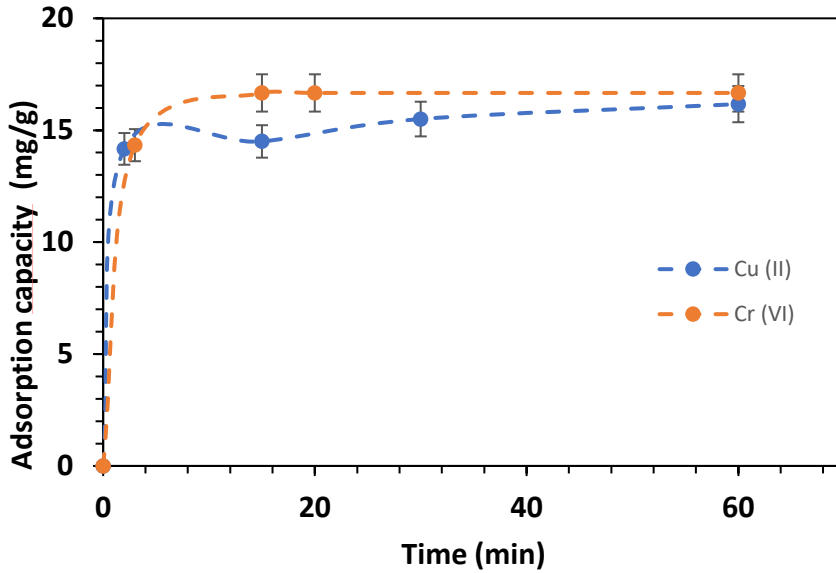
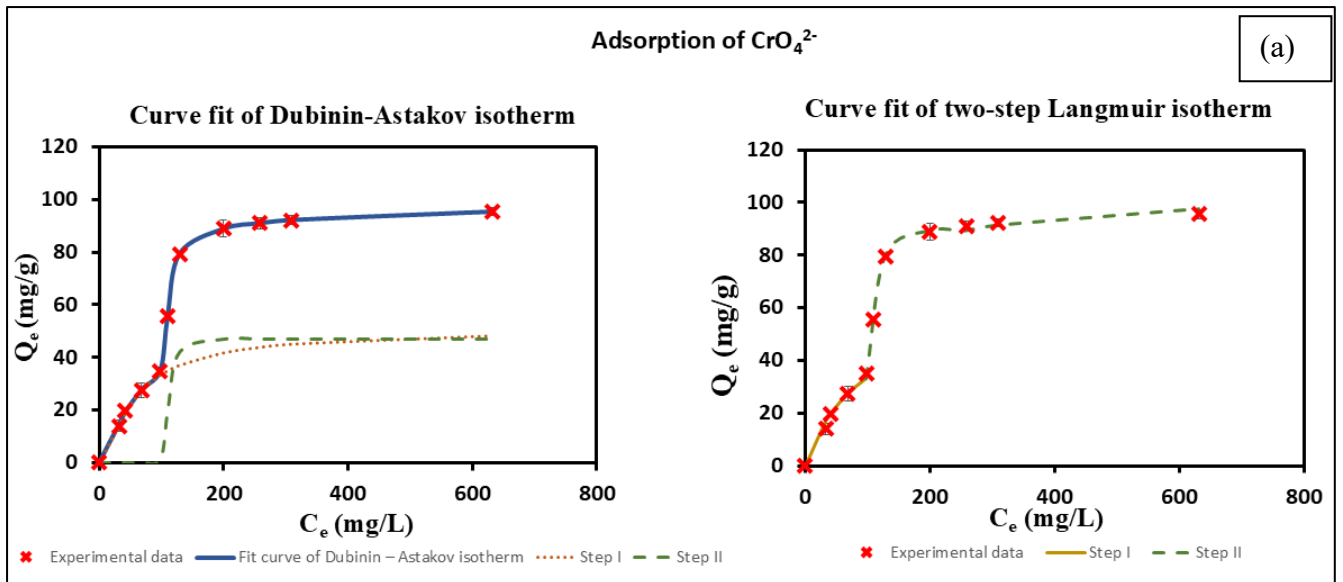


Figure 6-1 : Effect of contact time on the adsorption of Cu^{2+} and CrO_4^{2-} onto FPS (Amount of adsorbent 3.0 g/L, Initial concentration of Cu^{2+} and CrO_4^{2-} 50 mg/L).

Atypical isotherms were obtained for copper and chromate adsorption by FPS. Cooperative adsorption and/or interactions between adsorbate and adsorbent are the cause of this deviation from perfect adsorption (Liu, Shijie, 2015). The different isotherms are shown in Figure 6-2.



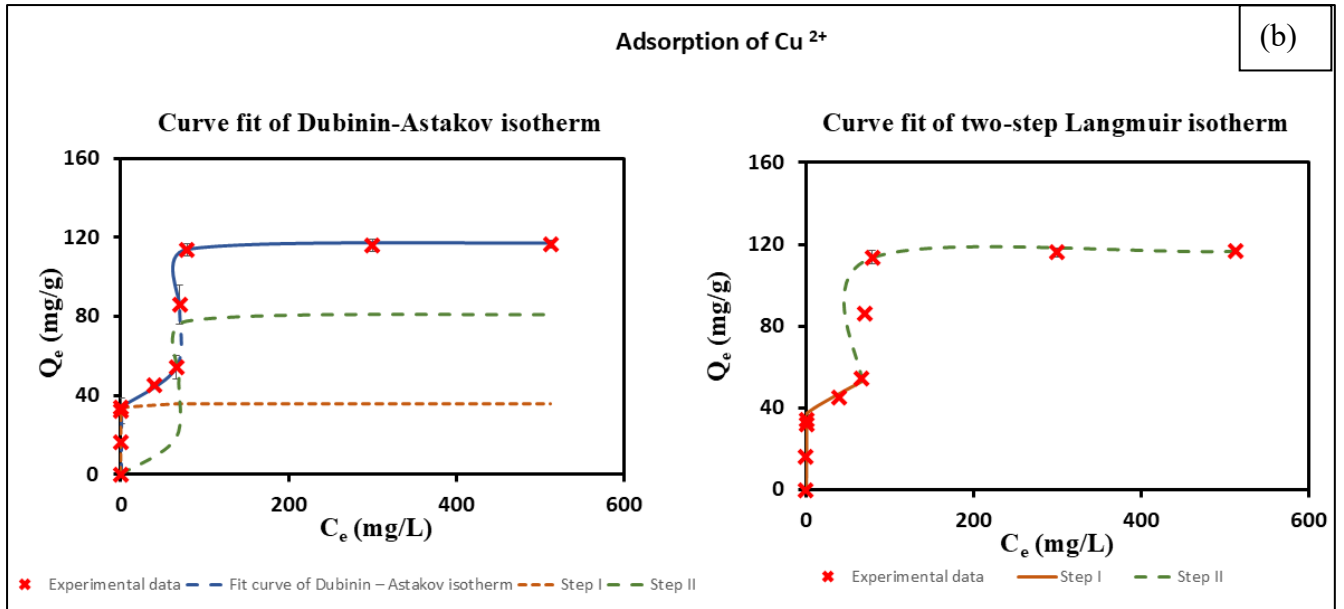


Figure 6-2 : Experimental data of adsorption isotherm for FPS at 25°C with the non-linear fitting of Dubinin-Astakov and two-step Langmuir isotherms for the adsorption of (a) CrO_4^{2-} and (b) Cu^{2+}

The adsorption isotherms of Cu^{2+} and CrO_4^{2-} ions by FPS are presented in the form of type IV isotherms. This type of isotherm, called hybrid or inhomogeneous, assumes that the adsorbent material is composed of two distinct non-interacting regions. The equilibrium equations are applied to each region and the global isotherm is the sum of the two equations (Inglezakis, V. J. *et al.*, 2018). The two-steps Langmuir model and the Dubinin-Astakov model were used to fit the experimental.

The two-steps Langmuir model is obtained from the sum of two Langmuir isotherms. It is used to describe multisite or competitive adsorption, if sterically or energetically heterogeneous adsorption sites exist on the adsorbent. Each step of the curve represents different (or identical) types of adsorption sites with different affinities (or availability) (Limousin *et al.*, 2007). The Langmuir equation in two steps are (Blázquez *et al.*, 2010) (Esquerdo *et al.*, 2014):

$$Q_e = \sum_{i=1}^n \frac{Q_{m_i} K_i (C_e - C_c)}{1 + K_i C_e} \quad \text{Équation 6-3}$$

$$\text{First step: } Q_e = \frac{Q_{m_1} K_1 C_e}{1 + K_1 C_e} \quad \text{Équation 6-4}$$

$$\text{Second step: } Q_e = \frac{Q_{m_2} K_2 (C_e - C_c)}{1 + K_2 C_e} \quad \text{Équation 6-5}$$

where Q_e and Q_m are the equilibrium and maximum adsorption capacities, respectively (mg/g), C_e is the equilibrium concentration of metal ion in the liquid phase (mg/L), K is the Langmuir constant (L/mg), and C_c is the critical concentration at which the second adsorption stage begins (mg/L). The subscript i designates the stage.

The Dubinin-Astakhov isotherm assumes that the adsorption process follows the micropore volume filling theory while taking into account the surface heterogeneity (Inglezakis, V., 2007). Although this model is widely used to describe the adsorption of gases on porous solids, it has been successfully applied to aqueous adsorption systems. This has been possible by introducing a solubility normalized adsorption potential, as shown by the Dubinin-Astakhov equation (Blázquez *et al.*, 2010; Inglezakis, V., 2007):

$$Q_e = Q_m \exp \left[- \left(\frac{RT \ln \left(1 + \frac{1}{C} \right) \right)^n}{\sqrt{2E}} \right] \quad \text{Équation 6-6}$$

Where R_{gaz} is the perfect gas constant ($8.314 \cdot 10^{-3}$ kJ/mol K), T is the temperature (K), C is the ratio between the equilibrium concentration of metallic ion in solution (C_e) and the saturation concentration (C_s) (mg/L), n is the heterogeneity parameter (dimensionless), and E is the adsorption energy (kJ/mol).

The results of applying the two proposed models are listed in Table 6-1 and Table 6-2. The graphical correlations between the experimental data and the theoretical models are presented in Figure 6-2. The two models closely matched experimental data for Cu^{2+} and CrO_4^{2-} adsorption by FPS. However, the Dubinin-Astakov model gives the best data adjustment with the highest R^2 (0,984 to 0,999) and the lowest sum of squared errors values (1.90 to 0.0001).

Correlations between experimental data and theoretical models (Figure 6-2) reveal that Cu^{2+} and CrO_4^{2-} adsorption isotherms are a combination of two different isotherms, with type I isotherm for the first step and type V isotherm for the second step. This behavior may be explained by a wide variety of active sites and/or interactions between adsorbents and adsorbates, which might result in sequential or multilayer adsorption. These observations are consistent with the multifunctional nature of FPS (presence of phosphate and amino-silane groups).

Table 6-1 : Parameters of the two-step Langmuir and Dubinin-Astakov isotherms for CrO_4^{2-} adsorption on FPS at 25°C

	Tow step Langmuir isotherm			Dubinin-Astakov isotherm		
Step I	Q_{m_1}	K_1	C_c	Q_{m_1}	E_1	n_1
	62.61	0.01	-	50.57	16.04	8.69
Step II	Q_{m_2}	K_2	C_c	Q_{m_2}	E_2	n_2
	42.57	12905	0	47.08	14.31	102.49
R²		0.998			0.999	
$\sum(Q_t - Q_{cal})^2$		20.207			1.90	
$Q_e = \sum_{i=1}^j Q_{m_i}$		105.19			97.63	

The two adsorption steps for copper start simultaneously: The first step is a monolayer adsorption in the form of type I isotherm. This step quickly reaches saturation with an energy of 25 kJ/mol. This value reflects the copper adsorption energy by phosphorylated fibers only (Ratier, 2017b).

This leads us to believe that the phosphate groups account for the first portion of adsorption. Furthermore, it has been reported that the binding energy between amino groups and Cu^{2+} is 11 to 13 kJ/mol at pH 5 (Zhao, G. *et al.*, 2010), corresponding to values obtained in the second adsorption step. Therefore, amino groups are responsible for this adsorption phase. Theoretically, the adsorption of Cu^{2+} ions with phosphate groups is an ion exchange mechanism, whereas the attraction between amine groups and Cu^{2+} is a coordination mechanism. Therefore, the attraction of Cu^{2+} ions by phosphate groups is favored over amine groups, explaining the differences observed in binding energies. The adsorption mechanism will be investigated later. A type V isotherm is obtained for the second step. It is a S-shaped isotherm with an inflexion point. This type of isotherm may have two main causes: first, solvent-solvent attraction forces at the surface may result in a cooperative adsorption (multilayer adsorption), and second, the adsorption of a contaminant is inhibited by a concurrent reaction within the solution (Inglezakis, V. J. *et al.*, 2018). In our case, interactions between the free amino and phosphate groups on the surface of FPS compete with copper ion adsorption. In fact, in a recent study on phosphorylated fibers functionalized with APTES, we demonstrated the existence of hydrogen interactions between free amine groups from grafted APTES and phosphate groups on the surface of cellulose fibers (Sayadi et Brouillette, 2024). Additionally, there is a competition between the two adsorption reactions of the two different adsorption sites on the surface of the adsorbent. The two steps start simultaneously, which leads us to believe that a competitive adsorption occurs between the two adsorption sites on the surface of the adsorbent rather than the formation of multilayer adsorption.

Table 6-2 : Parameters of the two-step Langmuir and Dubinin-Astakov isotherms for Cu²⁺ adsorption on FPS at 25°C.

	Tow step Langmuir isotherm			Dubinin-Astakov isotherm		
Step I	Q _{m₁}	K ₁	C _c	Q _{m₁}	E ₁	n ₁
	53.54		-	36.05	25.24	12.10
Step II	Q _{m₂}	K ₂	C _c	Q _{m₂}	E ₂	n ₂
	63.71	1987130	4.19	80.95	11.78	131.34
R²		0.984			0.999	
$\sum(Q_t - Q_{cal})^2$		279.821			0.000	
$Q_c = \sum_{i=1}^j Q_{m_i}$		117.25			117.0	

The first stage of the chromate ion adsorption on the multifunctional celluloses fibers is modeled by a type I isotherm, while the second phase was type V. However, the second step of the adsorption is completely absent throughout the first phase and did not start until an equilibrium concentration of 100 mg/L. At low chromate concentrations, the interactions between amine and phosphate groups may inhibit the adsorption. Furthermore, the presence of phosphates in the reaction medium may compete with the adsorption of the ion CrO₄²⁻ by amine groups (Cao *et al.*, 2022). FP are not involved in the adsorption of CrO₄²⁻ anions (Sayadi et Brouillette, 2025c). Only free amino groups on the surface of FPS can react with CrO₄²⁻. Therefore, obtaining this multistage adsorption isotherm in CrO₄²⁻ adsorption is strongly due to the formation of a multilayer adsorption. In fact,

the maximum adsorption capacities and the coupling energies of the two phases are very close. Based on the K_1 and K_2 values determined using the Langmuir model, it is possible for a second adsorbate layer to develop at a specific chromate concentration in solution. This second layer would have a higher affinity and a slightly lower energy (Lee *et al.*, 2020; Martins *et al.*, 2017). The repulsion force between chromate and phosphate groups affects the affinity for the development of the first adsorption phase.

In the literature, mixed isotherms for the adsorption of heavy metals by materials adsorbing based on modified biomass have been reported. Horsfall and *al.* (Horsfall et Spiff, 2005) reported type I–IV mixed isotherms for the adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} by biomass. Blazquez *et al.* (Blázquez *et al.*, 2010) demonstrated that Pb^{2+} adsorption by the solid waste of olive oil production follows mixed isotherms of type I–V. Shi and *al.* (Shi, W. *et al.*, 2020) have reported a two-step adsorption model for Pb^{2+} ion accumulation at the algae-water interface in the presence of fulvic acid.

The energy of adsorption for copper and chromium by PFS ranges between 8.4 and 83.1 kJ/mol, As a result, it is a chemical absorption (Kameda *et al.*, 2019). The Dubinin-Astakov equation may be used to determine the heterogeneity parameter (n) of the adsorbent surface. This parameter is related to the structure of the adsorbent and the adsorbate. These values of n_1 for the first phase of adsorption for chromates and copper are equal to 8.69 and 12.10, respectively. This demonstrates the homogeneity of the modified fiber surface. In fact, it has been shown that a heterogeneity parameter above 3 reflects the homogeneity of the structure of the adsorbing solid (Inglezakis, V., 2007). Very high values of n for the second phase of adsorption have been obtained for both chromates and copper; such values are rarely found in the literature. The creation of a first adsorption layer, which provides a more homogenous surface than for the first adsorption, may also have an impact on the high values of n_2 . The values of n obtained with the adsorption of chromates are somewhat lower than those obtained with copper. This is due to the difference in ion hydrated radius. In fact, the factor of heterogeneity appears to be inversely proportional to cation hydrated radius (Inglezakis, V., 2007). Unfortunately, there are very few studies that have reported multistage isotherms. Therefore, it is difficult to find references to correctly compare the values of n obtained in this study.

6.6.2 Adsorption mechanism

The characterization of FPS loaded with copper and chromate was performed to understand the types of interactions between functionalized fibers and metal ions. It was determined through SEM-EDX and XPS analyses of FPS loaded with copper and chromate ions. The elemental composition of FPS before and after adsorption of metal ions (Table 6-3) shows the presence of the different elemental constituents of FPS in similar proportions, showing the structural stability of the functionalized fibers after the adsorption process. Also, a homogeneous distribution of the adsorbed metal on the surface of the fiber is noticed (Figure 6-3a,b). In the case of copper, the superposition of EDX mapping of the different elements showed a higher concentration of copper in areas where aminosilanes are most localized. This can be explained by the strong coordination between copper and nitrogen (Mao et Gao, 2021). If we compare the EDX mapping of copper (orange) and chromium (blue), the fiber pattern remains visible in the case of copper unlike chromium, despite equal atomic percentages. This supports the hypothesis that a multilayer adsorption occurred for chromate anions. The global morphology of functionalized fibers did not change after adsorption (Figure 6-3c).

Table 6-3 : EDX elemental composition of FPS/Cu (II) and FPS/Cr (VI)

Sample	Element (At. %)						
	C	O	N	Si	P	Cu	Cr
FPS	48.9	36.0	6.4	5.6	3.1	-	-
FPS/Cu (II)	47.0	39.3	4.6	3.6	3.1	1.6	-
FPS/Cr (VI)	49.1	38.1	4.6	3.9	2.8	-	1.5

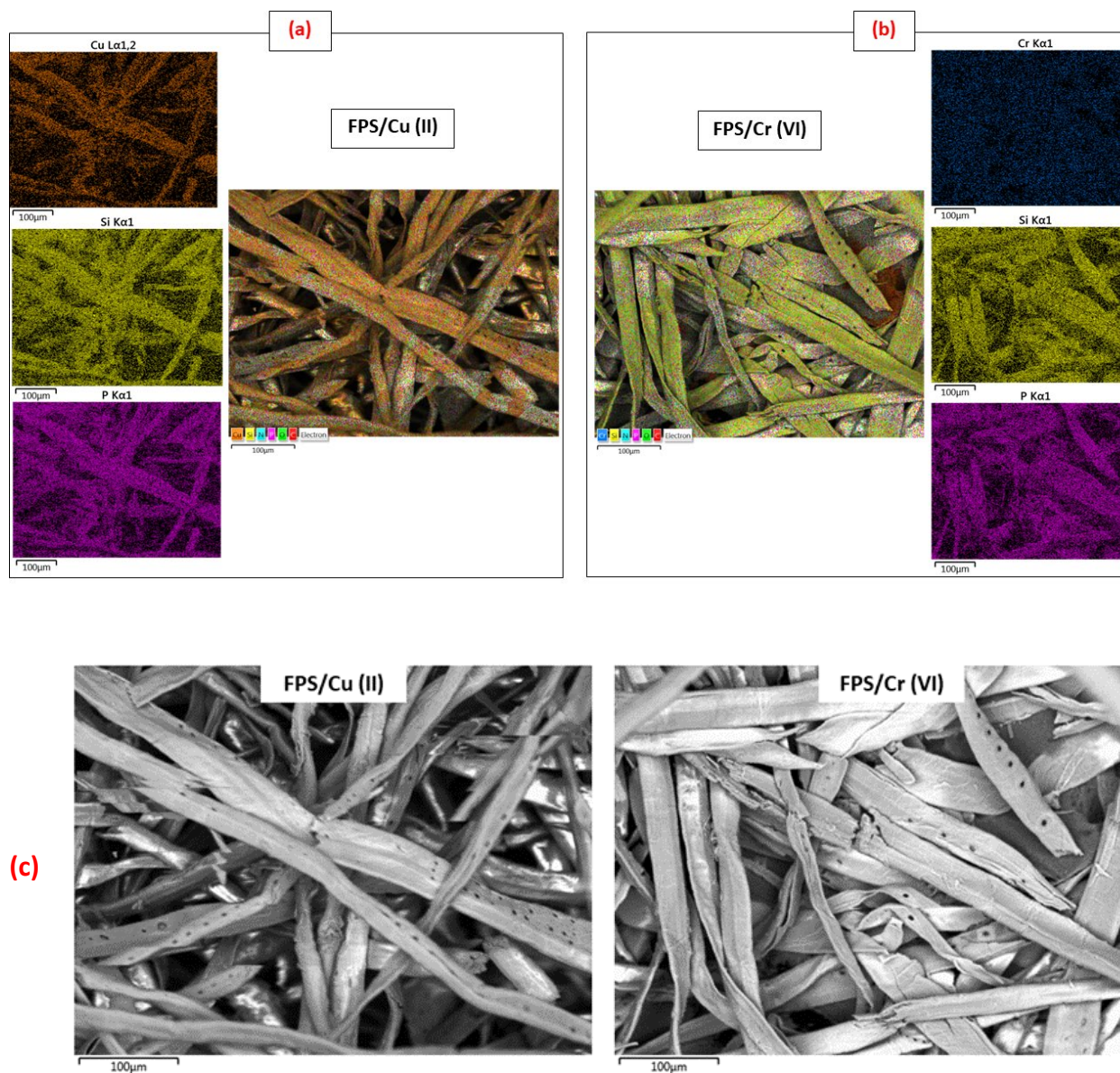


Figure 6-3 : EDX mapping (a,b) and SEM images (c) of FPS/Cu (II) and FPS/Cr (VI)

The XPS spectra and bond assignment of FPS, before and after copper and chromium ion adsorption, are given in Figure 6-4 and Table 6-4. The P 2p peak in FPS can be divided into two peaks at 134.2 eV and 135.5 eV, attributed to P-O-C and PO_4^{2-} , respectively. After Cu^{2+} adsorption, the PO_4^{2-} peak shifts to higher energy values with an increase in peak intensity (a chemical shift to 136.8, eV with a FWHM increasing from 1.8 to 3.0), indicating coordination between the phosphate group and copper cations by ion exchange. In fact, the binding of Cu^{2+} to the phosphate group can increase the charge density around the phosphorus, which in turn can increase the

intensity of the P 2p peak and cause a chemical shift in peak position. The ion-exchange interaction between the phosphate group and copper cations can be confirmed by the atomic percentage of the P-OH component at 530.7 eV, which decreases from 8.6 % for FPS before adsorption to 4.3 % after copper adsorption. This indicates that a proportion of the phosphate protons have been exchanged for copper cations (Zhang, L. *et al.*, 2021). The P-O-C bond peak shifts by 1.7 eV for the lowest energies, with a very slight change peak area. This is a consequence of the ion exchange observed at the P-O⁻ bond of the phosphate group. In contrast to copper adsorption, very slight changes were observed in the P 2p peak for CrO₄²⁻ adsorption. This indicates that there is no interaction between the phosphate group and CrO₄²⁻ anions. This is understandable, as both groups are negatively charged and therefore electrostatic repulsion will occur between them.

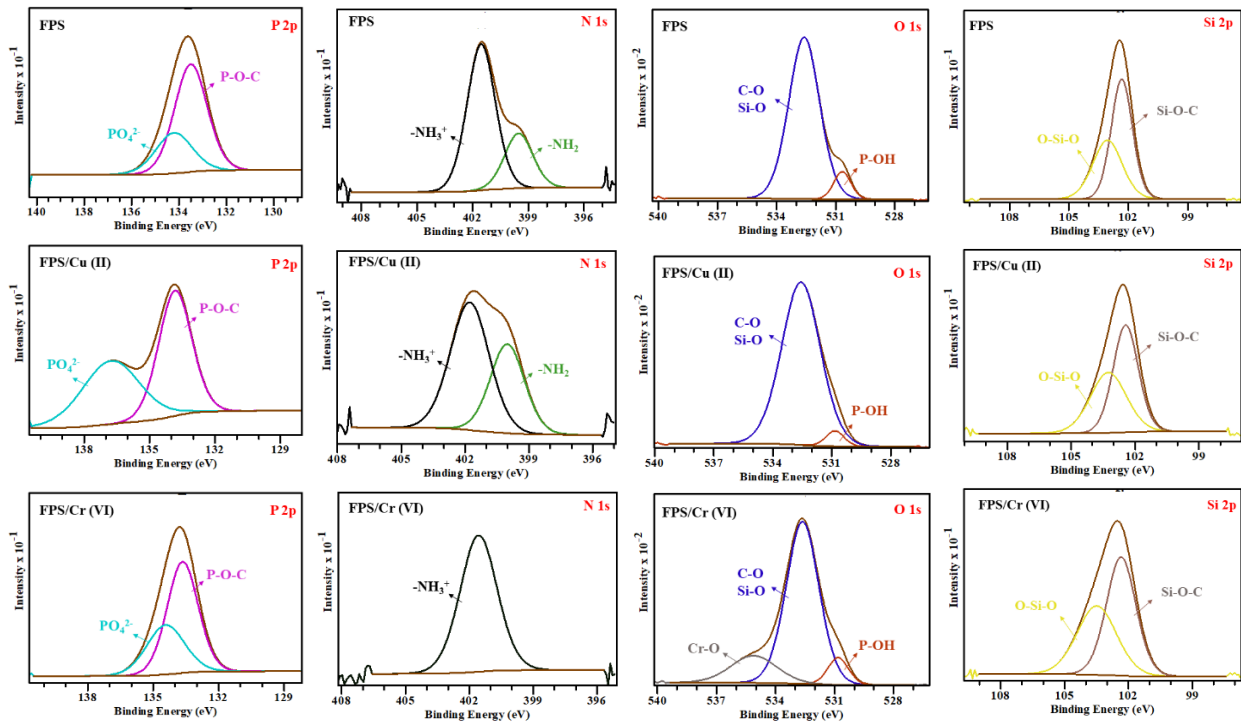


Figure 6-4 : XPS spectra of O 1s, N 1s, P 2p and Si 2p of FPS before and after adsorption of Cu²⁺ and CrO₄²⁻

Table 6-4 : Relative contribution of bonds identified in FPS high-resolution XPS spectra before and after Cu²⁺ and CrO₄²⁻ adsorption

Region	Bond	FPS			FPS/Cu (II)			FPS/Cr (VI)		
		eV	At. %	FWHM M	eV	At. %	FWHM	eV	At. %	FWHM
O 1s	P-OH	530.7	8.6	1.0	530.8	4.3	1.1	530.8	7.9	1.2
	C-O	532.6	91.4	1.8	532.6	95.7	2.3	532.6	74.7	1.9
	Si-O	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Cr-O	-	-	-	-	-	-	535.1	17.4	2.7
N 1s	NH ₂	399.5	27.2	1.8	400.0	38.1	1.9	-	-	-
	NH ₃ ⁺	401.5	72.8	1.8	401.8	61.9	2.1	401.6	100	2.1
P 2p	PO ₄ ²⁻	134.2	29.5	1.8	136.8	53.4	3.0	134.4	65.0	2.0
	P-O-C	135.5	70.5	1.6	133.8	46.6	1.8	133.6	35.0	1.7
Si 2p	Si-O	102.3	59.5	1.2	102.4	55.4	1.4	102.4	56.3	1.6
	O-Si-O	103.1	40.5	1.7	103.3	44.6	1.9	103.5	43.7	2.1

In the N 1s spectra, characteristic peaks of the -NH₂ (399.5 eV) and -NH₃⁺ (401.5 eV) groups are observed. After Cu²⁺ adsorption, the binding energies of these groups increase by 0.5 eV for -NH₂ and 0.1 eV for -NH₃⁺. This justifies the formation of a coordination bond between Cu²⁺ and the

nitrogen of the amine group (Ishii *et al.*, 2019; Yang, L. *et al.*, 2022). After CrO_4^{2-} adsorption, the N 1s peak shows 100% $-\text{NH}_3^+$ groups. This is expected, given that adsorption of chromate anions takes place at pH 2. Similarly, the changes observed in the atomic percentages of the $-\text{NH}_2$ and $-\text{NH}_3^+$ groups after copper adsorption are due to the change in pH from the basic medium before adsorption to pH 5 in the copper adsorption medium by FPS. The FWHM of the $-\text{NH}_3^+$ peak after adsorption of CrO_4^{2-} is very large compared with the peak before adsorption. This reflects the presence of different types of binding in the band, including electrostatic interaction between $-\text{NH}_3^+$ and CrO_4^{2-} . After adsorption of the chromate anions, the characteristic Cr-O bonding peak appears at 535.1 eV, confirming the adsorption of CrO_4^{2-} ions by FPS. The XPS results are coherent with the EDX and FTIR results.

ATR-FTIR spectra were recorded after the adsorption of Cu^{2+} and CrO_4^{2-} to validate previous observations. The different spectra obtained were superimposed with the FPS spectrum before adsorption. Particular attention was paid to the bands of the functional groups grafted on the surface of the fibers, namely the phosphate, amine, and silane groups. The different spectra as well as the magnifications are shown in Figure 5.

The spectrum of FPS/Cr (VI) shows a decrease in the intensity of the characteristic band of the free amino groups with a small shift toward lower wavenumbers. This indicates the creation of an electrostatic interaction between these groups and chromate ions. For the different characteristic bands of the phosphate groups, namely P=O, P-OH and P-O-C, there is no significant change in their wavenumbers after adsorption of CrO_4^{2-} . The most protonated P-O⁻ groups (P-OH²⁺) would be favorable for the adsorption of chromate anions, because coulombic interaction forces easily exist. However, the adsorption capacity is very low due to the low surface charge density (Marjanović *et al.*, 2011).

All bands of the FS/Cu (II) spectrum show increases in intensity, except for the amino band, which is reduced. This is caused by the complexation of copper cations by the nitrogen of the amine group (Zhao, G. *et al.*, 2010). In fact, there is a strong coordination between the isolated nitrogen electron

pair and the vacant copper orbital. According to the theory of strong and weak acids and bases, Cu^{2+} ions have a strong tendency to bind to nitrogen atom in amines (Nowicki, 2019). There has been no significant change in the wavenumber for the numerous phosphates grouping band types, P=O, P-OH, and P-O-C. These findings show that the interaction between copper and these groups is caused by an ion exchange (Marjanović *et al.*, 2011; Pereira *et al.*, 2013).

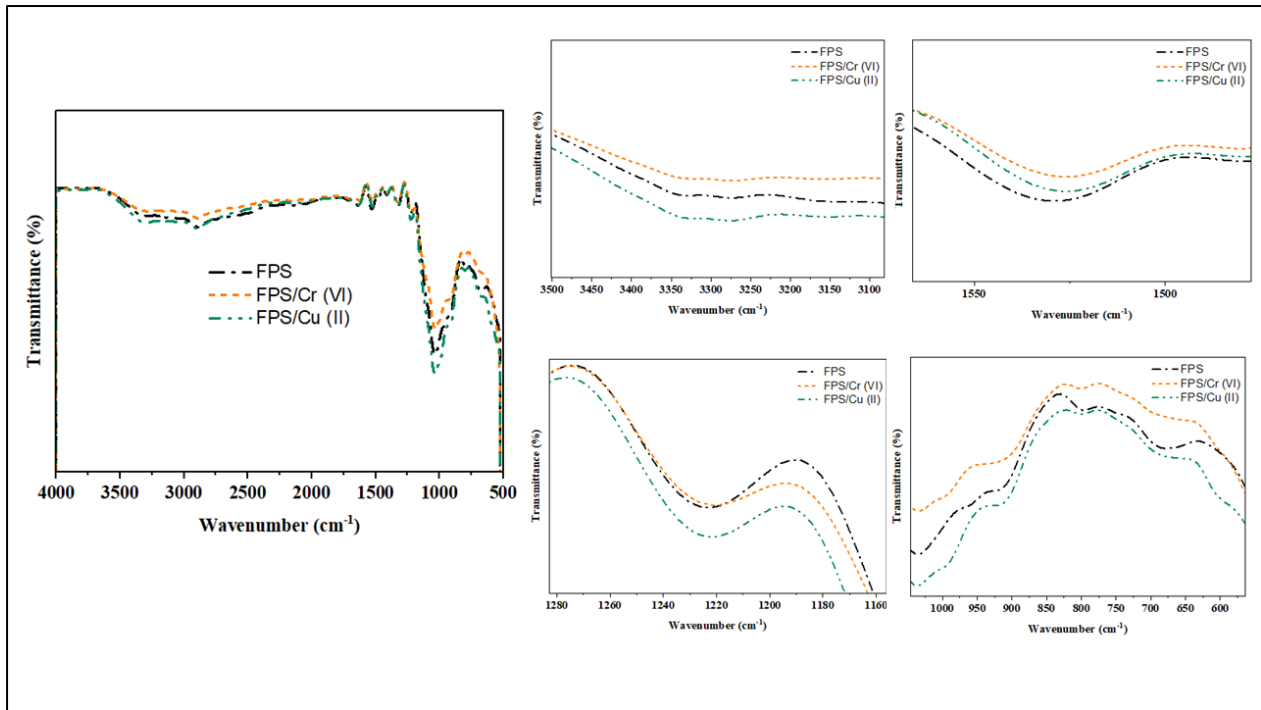


Figure 6-5 : ATR-FTIR spectra of FPS before and after adsorption of Cu^{2+} and CrO_4^{2-}

According to the above discussion, CrO_4^{2-} adsorption by FPS occurs mainly by electrostatic attraction to the protonated amine groups grafted to the FPS surface. The adsorption of Cu^{2+} by FPS occurs via two routes: ion exchange with the phosphate group and a coordination reaction with the nitrogen of the amine group grafted to the FPS surface. These two mechanisms for the adsorption of copper cations by FPS can work synergistically to improve adsorption efficiency.

6.6.3 Adsorption capacity evaluation and comparison with other adsorbents

A comparison with other reports was made to evaluate the adsorption capacities of FPS, with a special attention to recent work dealing with the simultaneous adsorption of copper and chromium.

Table 6-5 summarizes the different results found, indicating the maximum adsorption capacity, the time needed to reach equilibrium and the optimal pH.

FPS have an adsorption capacity of 97 mg/g for chromate ions and 116 mg/g for copper ions. These values are higher than several other types of adsorbents reported in the literature. In addition, the adsorption time reported for the different adsorbents is generally 30 to 300 min, which is 10 to 100 times more than FPS. According to the data reported in the literature, the adsorbent materials have a higher adsorption capacity to either cations or anions, unlike FPS, which gives very similar capacities. Therefore, FPS are less selective, and they can simultaneously adsorb anions and cations.

Table 6-5 : Comparison of Cu^{2+} and CrO_4^{2-} adsorption with sorbents reported in the literature

Adsorbents	pH		Adsorption capacity (mg/g)		Equ. Time (min)		Ref.
	Cu^{2+}	CrO_4^{2-}	Cu^{2+}	CrO_4^{2-}	Cu^{2+}	CrO_4^{2-}	
Fluorescent carbon dots crosslinked cellulose Nanofibril	5.0	2.0	148.30	294.46	500	500	(Chen, X. <i>et al.</i> , 2022)
Raw wheat straw	4,0-4,5	-	57,80	204.1	300	160	(Zhong, Q.-Q. <i>et al.</i> , 2014)
Synthesized iron-based nanoparticles	5	5	55.2	144.9	60	60	(Weng <i>et al.</i> , 2016)
Bilayer hollow microspheres from carboxymethyl cellulose	5.0	2.0	294.79	835.91	300	210	(Yang, H.-R. <i>et al.</i> , 2022)
Graphene oxide functionalized chitosan-magnetite nanocomposite	6.8	3.0	111.11	142.85	180	180	(Anush <i>et al.</i> , 2020)
Modified chitosan gel incorporated with magnetic nanoparticle	7.0	3.0	90.90	83.33	100	100	(Anush et Vishalakshi, 2019)
Multifunctional graphene oxide/ SiO_2 @polyaniline microspheres	5.6	3.0	189.9	337.5	300	300	(Kumar <i>et al.</i> , 2020)
FPS	5.0	2.0	117.0	97.63	3	3	This work

Adsorbents presenting the highest adsorption capacities are generally nanomaterials. Although these materials are excellent adsorbents, their nanometric size presents other risks in the adsorption process such as the separation step of the adsorbent from the aqueous medium, infiltration in the treated water, a potential source of contamination. The global safety of adsorbents based on nanometric materials is not properly evaluated (Nasrollahzadeh *et al.*, 2021; Yadav *et al.*, 2021). Another class of adsorbent that is attracting attention is magnetic particle-based adsorbents. This type of adsorbent offers excellent adsorption capacities with easy separation after the adsorption step, but iron leaching is almost inevitable with this type of material (Aryee *et al.*, 2022).

For a complete comparison of adsorbents, several other parameters need to be considered, such as the separation step, the risk of additional contamination, and the price of the adsorbent (Chai *et al.*, 2021). A good adsorbent must have good adsorption capacity, but also reduced process times, the lowest possible synthesis costs, and a high degree of safety in use (Nayak *et al.*, 2024).

6.6.4 Simultaneous adsorption of metallic anions and cations

Competitive adsorption tests were carried with FPS. Binary (Cu^{2+} and CrO_4^{2-}) and quaternary (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} and CrO_4^{2-}) system experiments were realized. The results are summarized in Figure 6-6 with actual images of FPS after adsorption of certain metal ions (Figure 6-7).

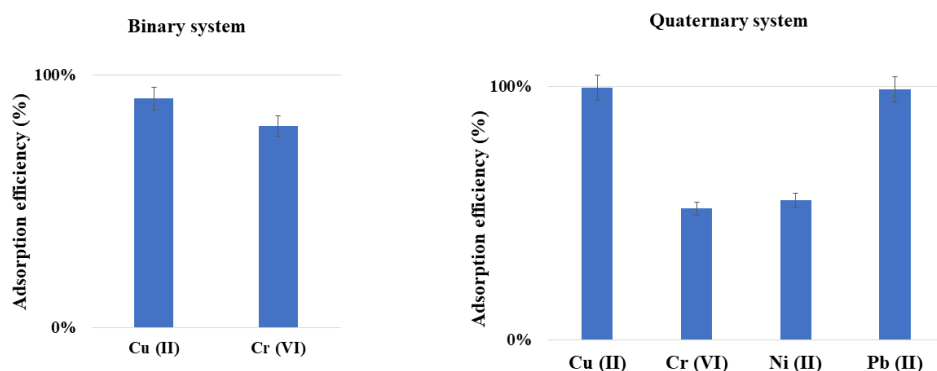


Figure 6-6 : Adsorption efficiency of metal ions in binary (Cu^{2+} and CrO_4^{2-}) and quaternary (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} and CrO_4^{2-}) systems by FPS at pH 2

The percentages of simultaneous anion and cation removal exceeded 80% in the binary system. The modified fibers have a greater affinity for copper cations, despite being at pH 2, the optimum pH for chromate ions and not the optimum pH for copper ion adsorption. This is understandable given that there is a significantly stronger complexing effect by phosphate and amine groups on the surface of FPS with copper than chromate ions, as explained in the adsorption mechanism section.

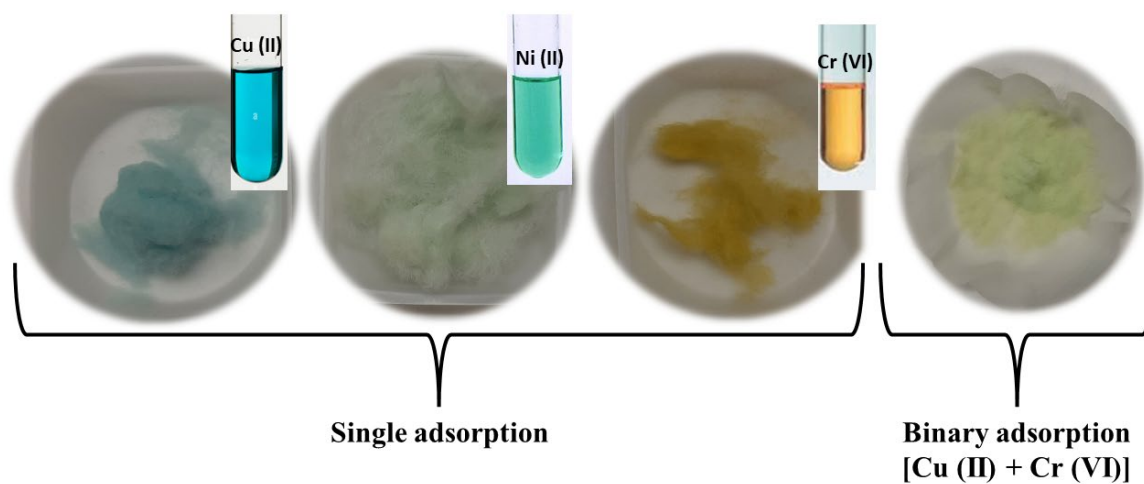


Figure 6-7 : Actual images of FPS loaded with heavy metals recovered after the adsorption process

In the quaternary system, the priority removal sequence was $Pb^{2+} = Cu^{2+} > Ni^{2+} > CrO_4^{2-}$. The discrepancy in the adsorption capacity of metal cations by FPS can be explained by inherent ion characteristics, such as the difference in electronegativity and charge/radius ratio (Kameda *et al.*, 2019). The higher the oxidation state and charge/radius ratio, the easier it is to accept the electron pair from the phosphate group, leading to a fairly strong affinity between the metal ion and the adsorbent (Yang, L. *et al.*, 2022). In addition, the initial conditions of the experiment such as initial concentrations, pH of the reaction medium, mass concentration of the adsorbent, have an important in these different adsorption capacities. Finally, it is interesting to note that FPS are white and turn the color of the metallic ion after adsorption tests (Figure 6-7). The apparent color change indicates successful ion adsorption.

6.6.5 Reusing FPS loaded with heavy metals to prepare ceramics: SiCO/Cu ceramic materials from FPS/Cu (II)

The crystal structure of the SiCO/Cu material was detected by XRD. To avoid repetitions in the results, diffractograms of APTES-functionalized cellulose fibers are not presented. These results were discussed in our previous study on the functionalization of phosphorylated cellulose fibers with APTES. FPS shows only the crystalline planes typical of type I cellulose ref. However, the DRX pattern of SiCO/Cu shows different crystalline phases, namely Cu₃P copper phosphite and Cu copper crystalline phases. The Cu diffraction peaks appeared at (PDF 04-009-2090) 43.3° and 50.5°. The Cu₃P carrier diffraction peaks (PDF 01-071-2261) at 36.0°, 39.0°, 41.5°, 45.1° and 46.2° can be attributed to (1 1 2), (2 0 2), (2 1 1), (3 0 0) and (1 1 3) crystal planes of Cu₃P (Liu, H. *et al.*, 2022). A broad peak around 17° probably corresponds to the peaks of the (110) and (1 $\bar{1}$ 0) crystal planes of cellulose (COD ID number 4114994) (Park *et al.*, 2010; Siqueira *et al.*, 2019). The characteristic peak of SiCO ceramic formation is generally indicated by the appearance of the SiC peak at 35.6°. This peak is not visible in the resulting XRD pattern, as the ceramic is still amorphous. In fact, the pyrolysis temperature is around 1000°C, producing amorphous, single-phase SiCO (Haseen et Kroll, 2023; Kleebe *et al.*, 2001). Another broad amorphous carbon peak is observed in the XRD pattern at 25.4° corresponding to the (002) free carbon diffraction plane (Rajan *et al.*). Indeed, if the composition of the amorphous SiCO contains an excess of carbon in addition to SiC and SiO₂, then a free carbon phase will be present in the ceramic matrix (Haseen et Kroll, 2023). This is quite understandable in our case, given that the amount of cellulose fiber (source of C) is greater than TEOS (source of Si). Cu₃P particle formation is of particular interest. Indeed, our first intention was to prepare SiCO ceramics decorated with copper particles. This can be a good catalytic support for several reactions, namely hydrogen production ref. However, in addition to Cu particles, Cu₃P particles were generated *in situ*. Cu₃P particles offer improved properties compared with Cu particles (Liu, M. *et al.*, 2017). During pyrolysis, the Cu metal is extremely vulnerable to aggregates. The presence of phosphorus prevents the agglomeration of copper atoms. In addition, Cu₃P molecules have robust stability (Li, Yifan *et al.*, 2020).

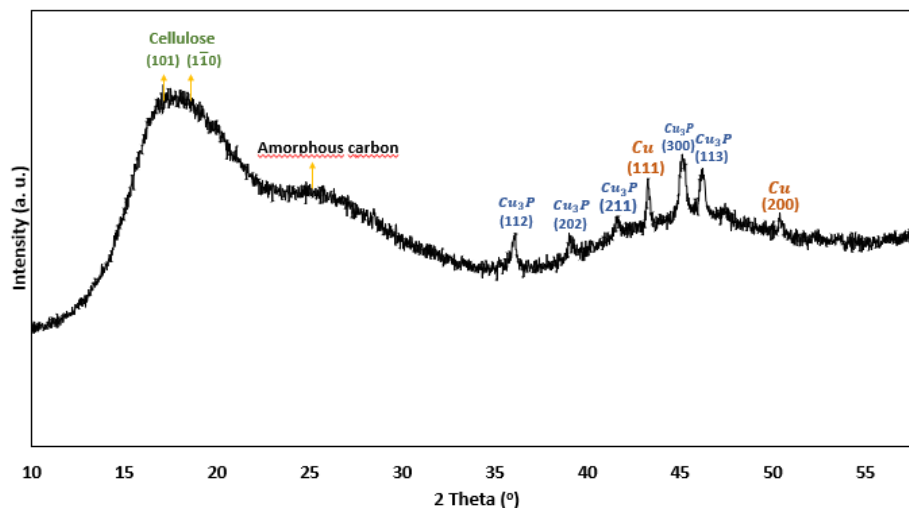


Figure 6-8 : XRD pattern of SiCNO/Cu ceramic

SEM analysis coupled with EDX mapping enables the position of Cu and Cu₃P particles to be visualized. Figure 9 shows the different SEM images and X-ray mappings obtained on two different areas of the SiCNO/Cu material. Cu₃P particles are clearly visible on the fiber surface in the form of small spheres. The particles are homogeneously distributed along almost straight lines (clearly visible in zone 1, Figure 6-9). This predicts a promising catalyst material, given that the ideal catalyst would have small, uniformly distributed particles on a large-surface substrate. (Mohan et Brock, 2003). X-ray mapping shows that P elements are not only dispersed in Cu₃P particles, but also dispersed on the fiber surface, clearly indicating that phosphorus elements phosphorize Cu₃P and carbon particles after the pyrolysis stage. Most of the Cu elements exist in the Cu₃P particles, but there is still Cu on the fiber surface. These elements are either copper particles or very small Cu₃P particles.

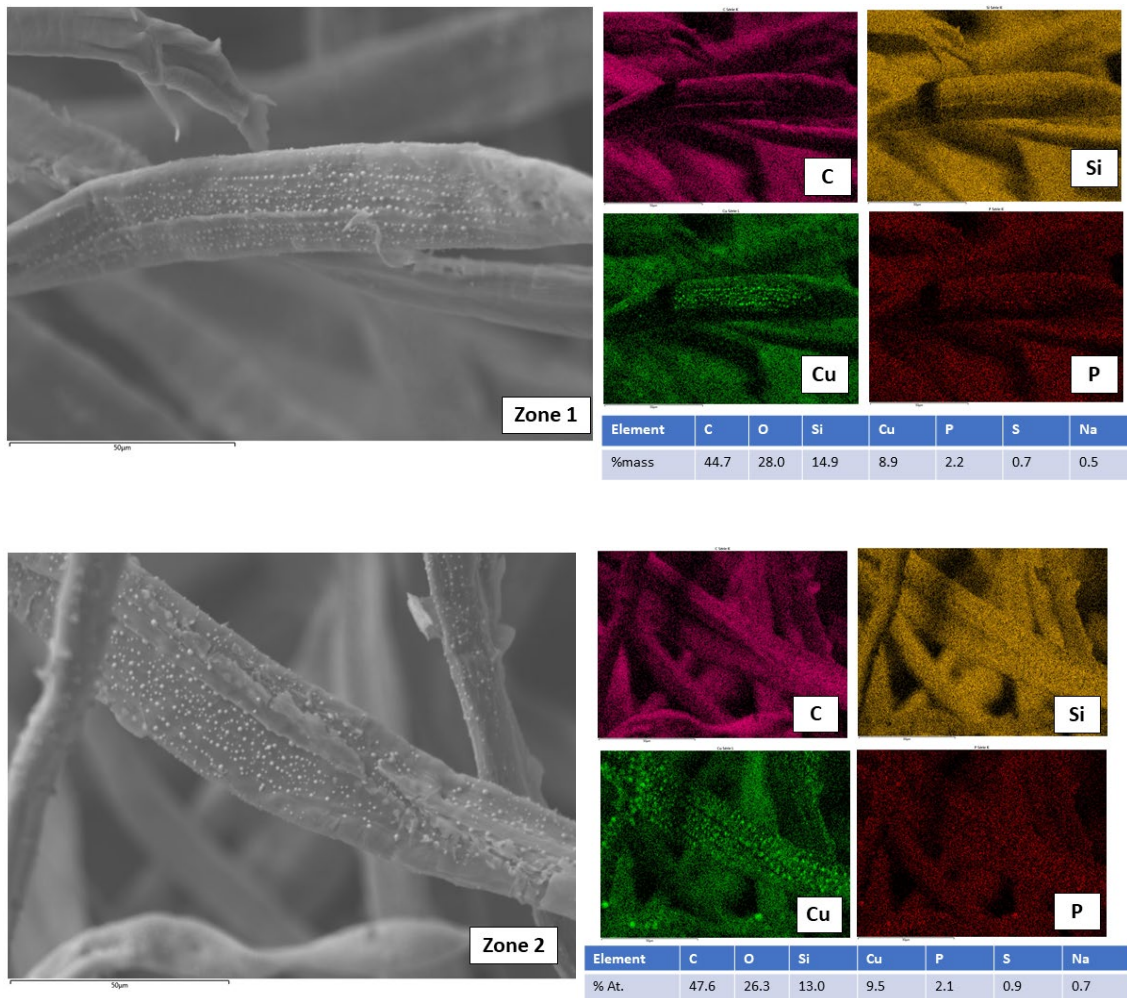


Figure 6-9 : High-resolution SEM image of SiCNO/Cu material and the corresponding elemental maps via EDX analysis

The fibers are well covered with Si in higher atomic percentages than those obtained with APTES functionalization. Most of the Si comes from TEOS. The distribution of Si is quite homogeneous, showing a uniform distribution of TEOS that covers the cellulose fibers well. This shows that the SiCO ceramic forms a coating around the fibers, leaving the copper visible on the surface. The atomic percentage of carbon is higher than that of oxygen and silica. This proves the excess carbon previously observed in the XRD pattern. Relative copper percentages remain high after pyrolysis, confirming its presence, even with the addition of hydrolyzed TEOS solution.

6.7 Conclusions

Adsorption is a promising process for wastewater treatment. The challenge is to develop an economical and environmentally friendly adsorbent to extract a wide range of toxic cations and anions from wastewater. In a previous work, we have developed a new and low-cost biomaterial based on functionalized pulp fibers in two stages. First, a new ecological approach to phosphorylate cellulose using a phosphate ester and urea, followed by functionalization with an amino-silane (3-aminopropyl) triethoxysilane. The evaluation of the adsorption capacities of these functionalized fibers toward metal cations and anions has been studied in detail.

Copper Cu^{2+} and chromates CrO_4^{2-} are the model cations and anions chosen for the study. Adsorption kinetics were rapid, and equilibrium was reached after 3 minutes. Type IV hybrid isotherms were obtained. The Dubinin-Astakov model fits the experimental data well. The maximum adsorption capacities of Cu^{2+} and CrO_4^{2-} on functionalized cellulose fibers were 117.0 mg/g and 97.63 mg/g, respectively. Adsorption tests with a multi-ion solution demonstrated that the material is capable of adsorbing different cations and anions simultaneously. Functionalized fibers can retain contaminants because of electrostatic and coordination interactions between amino groups and phosphate moieties grafted onto cellulose fibers. These results suggest that phosphorylated cellulose fibers functionalized with APTES offer a promising approach for the treatment of wastewater containing various metal contaminants. After the adsorption process, functionalized cellulose fibers loaded with heavy metals, specifically copper-loaded fibers, were used as precursors to prepare ceramics decorated with copper particles. Amorphous SiCO-type ceramics were obtained. The material was decorated with Cu particles and Cu_3P particles generated *in situ*. The particles are small and uniformly distributed over the SiCO/Cu surface. Further study is required to optimize the synthesis of this material and evaluate its potential applications in catalytic reactions.

Due to their low cost, good absorption capacity and short equilibration time, the APTES-functionalized phosphorylated cellulose fibers studied in this work are promising biosorbent materials for wastewater treatment. In addition, the option of using them as precursors for synthesizing new functional materials enables a wastewater treatment process with no secondary waste and high added value.

CHAPITRE 7

DISCUSSION GÉNÉRALE

Le chapitre de discussion générale vise à mettre en perspective l'ensemble des résultats obtenus au regard des objectifs initiaux, tout en les confrontant à l'état actuel des connaissances scientifiques.

7.1 Résultats et discussion

L'objectif principal de cette thèse est de développer des bioadsorbants multifonctionnels à base de fibres de cellulose phosphorylées, capables d'éliminer simultanément des cations et des anions métalliques présents dans les eaux usées.

La phosphorylation des fibres cellulosiques, réalisée à l'aide d'esters de phosphate en présence d'urée, a permis l'introduction efficace de groupes phosphate à la surface des fibres, sans altérer de manière significative leur morphologie ni leur cristallinité (Shi, Y. *et al.*, 2015). Cette modification a conféré aux fibres une forte densité de charges négatives, leur procurant une excellente capacité d'adsorption des cations. En revanche, leur affinité pour les anions s'est révélée limitée, justifiant le recours à des modifications supplémentaires.

La première stratégie de fonctionnalisation consiste à greffer des molécules d'aminosilane (APTES) sur la surface des fibres phosphorylées, aboutissant à un matériau désigné FPS. Cette approche a permis le développement d'une surface zwitterionique comportant à la fois des groupes phosphate ($-\text{PO}_4^-$) et amine ($-\text{NH}_3^+$). Le greffage s'est effectué majoritairement par des liaisons Si-O-C avec la cellulose, et secondairement par des liaisons Si-O-P avec les groupes phosphate. Le matériau FPS présente des propriétés intéressantes, notamment une hydrophobicité accrue et une meilleure stabilité thermique.

Cette architecture zwitterionique a permis d'améliorer significativement l'adsorption des anions, en particulier le CrO_4^{2-} , par des interactions électrostatiques avec les groupements amine. Par ailleurs, la présence simultanée de groupes phosphate et amine n'a pas compromis la capacité d'adsorption des cations, à savoir le Cu^{2+} , et a même renforcé l'interaction via des mécanismes d'échange d'ions et de complexation. Les capacités d'adsorption de Cu^{2+} et CrO_4^{2-} par FPS sont respectivement d'environ 117,0 mg/g et 97,63 mg/g, des performances compétitives parmi les

adsorbants à base de cellulose modifiée. La modélisation des isothermes a révélé des comportements complexes suggérant une hétérogénéité des sites d'adsorption et la possibilité d'une adsorption en plusieurs couches. Les équilibres ont été atteints rapidement (en quelques minutes), démontrant une cinétique favorable. De plus, le matériau FPS a démontré une capacité remarquable à adsorber simultanément des cations et des anions métalliques.

La seconde stratégie de fonctionnalisation a consisté à intégrer des nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4) dans les fibres phosphorylées, aboutissant à la formation d'un matériau hybride noté PKF@ Fe_3O_4 . La caractérisation physico-chimique du matériau a confirmé une bonne dispersion des particules de magnétite à la surface des fibres cellulosiques phosphorylées, avec une interaction forte entre la matrice organique et la charge inorganique. Ce composite présente une excellente stabilité chimique, thermique et mécanique.

Les tests d'adsorption menés sur ce matériau sont similaires à ceux réalisés pour le FPS, avec les ions modèles CrO_4^{2-} et le Cu^{2+} . Les résultats indiquent que l'adsorption du CrO_4^{2-} par PKF@ Fe_3O_4 suit le modèle de Langmuir, tandis que celle du Cu^{2+} suit une isotherme en deux étapes, confirmant la diversité des sites d'adsorption impliqués. Les capacités maximales d'adsorption atteignent 140 mg/g pour Cu^{2+} et 16 mg/g pour CrO_4^{2-} . L'analyse thermodynamique a mis en évidence des interactions spontanées, avec une énergie d'activation plus élevée pour les anions, en raison des répulsions initiales des ions avec les groupes phosphates. L'adsorption est favorisée par la température, suggérant un processus endothermique dominé par la chimisorption. L'intégration de la magnétite confère à l'adsorbant hybride une propriété magnétique précieuse, permettant une récupération facile par une simple séparation magnétique, ce qui constitue un avantage considérable pour les applications à grande échelle (Godwin *et al.*, 2019).

Ce travail ne s'est pas limité à la synthèse et à l'évaluation des performances d'adsorption. En effet, les fibres FPS saturées en Cu^{2+} ont été valorisées en tant que précurseurs pour la synthèse de céramiques composites de type SiCO/Cu/ Cu_3P . Cette approche innovante s'inscrit dans une logique d'économie circulaire, intégrant la durabilité au cycle de vie des adsorbants.

La comparaison entre les deux matériaux développés révèle que PKF@ Fe_3O_4 se distingue par sa propriété magnétique, facilitant sa récupération, contrairement au FPS qui nécessite une filtration plus classique. Toutefois, le FPS présente des performances supérieures en termes de capacité

d'adsorption des anions avec une cinétique plus favorable. Chaque matériau offre donc des avantages distincts selon les applications visées.

Les méthodes de synthèse employées pour les deux matériaux sont relativement douces, respectueuses de l'environnement et économiquement viables. Elles préservent l'intégrité structurale des fibres et maintiennent leur caractère durable.

7.2 Comparaison avec la littérature

L'étude s'appuie sur plus de 510 références couvrant un large éventail de sources, avec une priorité donnée aux publications les plus récentes. Cela permet de bien positionner notre travail dans le contexte scientifique actuel et de garantir la pertinence des outils de comparaison utilisés. La Figure 7-1 illustre l'histogramme de la répartition des références citées dans ce manuscrit selon leur année de publication.

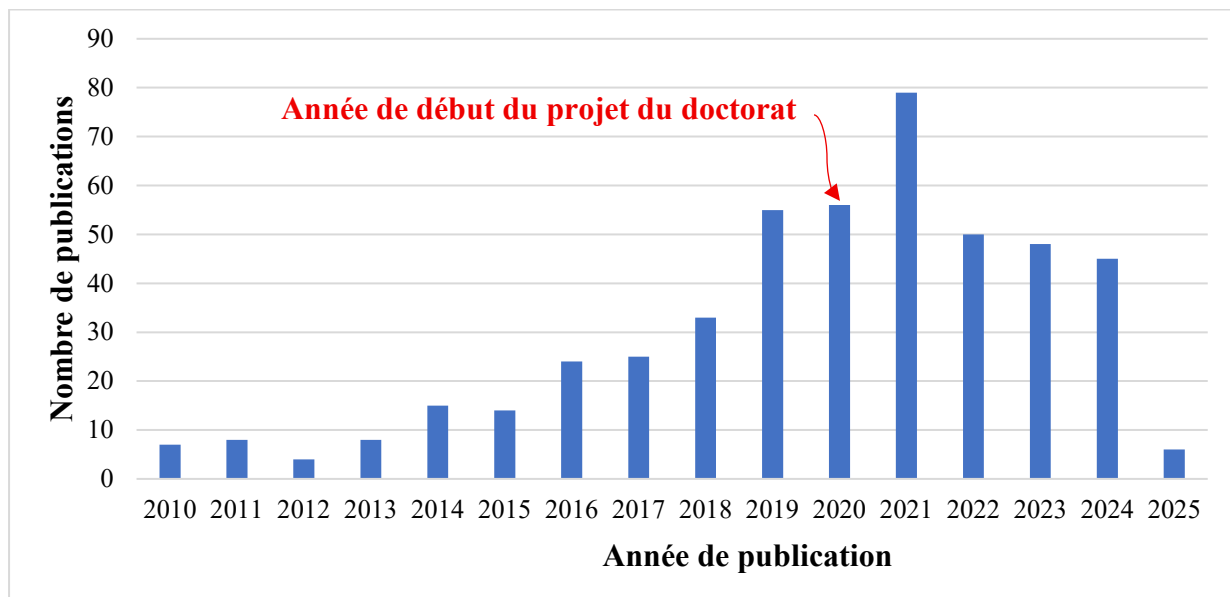


Figure 7-1 : Distribution des références bibliographiques selon l'année de publication

La majorité des références citées proviennent des cinq dernières années, avec un pic significatif observé autour de la période de lancement du projet. Cette dynamique souligne à la fois l'actualité du sujet traité et la pertinence du cadre théorique et expérimental utilisés. Elle constitue également une base solide pour évaluer et comparer les résultats obtenus avec ceux disponibles dans la littérature.

La littérature indique que les travaux sur la modification de la cellulose sont principalement orientés vers l'adsorption des polluants cationiques (El Mahdaoui *et al.*, 2024), tandis que très peu d'études abordent l'adsorption simultanée des anions et des cations. Pourtant, le développement d'adsorbants multifonctionnels capables de traiter simultanément des polluants de nature opposée est devenu essentiel, en réponse à la complexité croissante des effluents aqueux (Doyo *et al.*, 2023; Omer *et al.*, 2022; Zhang, Z. *et al.*, 2025). Ce travail apporte une contribution originale à cette problématique en démontrant la faisabilité d'une adsorption polyvalente via des matériaux hybrides ou zwitterioniques.

En ce qui concerne les performances d'adsorption, bien que les capacités maximales rapportées dans cette étude ne soient pas les plus élevées, il est important de souligner que les adsorbants présentant les meilleures performances sont généralement basés sur des formes nanométriques de cellulose. Cependant, ces matériaux rencontrent plusieurs limitations, notamment une forte affinité pour l'eau, une faible dispersion, et une instabilité des charges en fonction de l'humidité ambiante (Wei *et al.*, 2018). En revanche, les fibres cellulosiques peu transformées utilisées dans cette étude offrent une alternative plus stable, plus simple à manipuler et plus adaptée à une mise en œuvre à grande échelle.

L'adsorption simultanée des anions et des cations mérite également une attention particulière. Certaines études ont montré que certains adsorbants peuvent capter les deux types de polluants, mais sous des conditions expérimentales distinctes, ce qui ne correspond pas à une adsorption véritablement simultanée. Par exemple, H. Zhu *et al.* (Zhu, H. *et al.*, 2023) ont utilisé des hydrogels poreux à base de chitosane/carboxyméthylcellulose-poly(éthylène glycol) pour l'adsorption des colorants anioniques et cationiques. Les auteurs ont démontré que ce bioadsorbant a une capacité d'adsorption élevée de 1053,88 mg/g pour le rouge Congo et de 331,72 mg/g pour le bleu de méthylène. Cependant l'adsorption simultanée n'a pas été abordé.

Pour ce qui est des travaux sur les adsorbants hybride à base de magnétite, de nombreux travaux rapportent leur utilisation pour modifier des supports cellulosiques, dans le but d'améliorer leur récupération magnétique et leur efficacité d'adsorption. Cependant, la majorité de ces études ne fournit pas d'évaluation du degré de lixiviation du fer à partir des matériaux synthétisés, ce qui constitue une lacune critique. Ce paramètre, souvent négligé, est pourtant fondamental pour évaluer la stabilité chimique et la sécurité environnementale de ces adsorbants. Par exemple, B. Chen *al.*

(Chen, B. *et al.*, 2019) ont développé un matériau hybride à base de polymère naturel et de particules de magnétite pour le traitement d'eaux usées complexes contenant à la fois des colorants organiques et des métaux lourds. Leur étude a mis en évidence d'excellentes capacités d'adsorption, avec des résultats prometteurs obtenus à la fois sur des effluents textiles modèles et réels. Toutefois, aucun test de lixiviation du fer n'a été réalisé ou rapporté, alors que ce facteur peut représenter un risque environnemental non négligeable en cas de relargage de fer dans les milieux traités. Dans notre étude, nous avons priorisé les études sur la stabilité chimique et structurale plus que les applications. Ceci permet d'avancer avec des matériaux sûrs.

Par ailleurs, la comparaison des performances d'adsorption ne peut se limiter aux seules valeurs de capacité maximale. La cinétique d'adsorption constitue également un critère clé. Dans notre cas, l'adsorption observée est parmi les plus rapides rapportées dans la littérature, ce qui représente un avantage majeur pour une application industrielle.

Les méthodologies expérimentales appliquées dans cette étude respectent les principes de la chimie verte : utilisation minimale de solvants organiques, conditions douces de synthèse, et recours à des matières premières renouvelables à faible coût. Cette approche écoresponsable renforce le potentiel de transfert des matériaux développés vers une échelle industrielle.

L'analyse des isothermes d'adsorption a mis en évidence des profils atypiques, peu documentés dans la littérature. Cette observation pose des défis en termes de modélisation et appelle à des ajustements méthodologiques. Notre étude invite également la communauté scientifique à réévaluer les approches classiques de validation des isothermes d'adsorption, un défi encore peu traité dans la littérature spécialisée.

Enfin, la valorisation des adsorbants en fin de cycle de vie reste encore peu abordée. Toutefois, un intérêt croissant émerge sur ce sujet depuis quelques années. Ce travail contribue ainsi à faire progresser les connaissances sur la gestion post-utilisation des adsorbants, une étape clé pour améliorer la durabilité des procédés d'épuration par adsorption.

7.3 Limites de l'étude

Une analyse approfondie des recherches menées sur les adsorbants destinés au traitement des eaux usées révèle que, bien qu'un grand nombre de matériaux aient été développés, plusieurs verrous technologiques freinent encore leur déploiement à l'échelle industrielle (El Mahdaoui *et al.*, 2024;

Xiao, W. *et al.*, 2023). La problématique abordée dans le cadre de cette thèse traite certains enjeux urgents du domaine, mais elle ne couvre pas l'ensemble des défis liés à l'utilisation des adsorbants pour le traitement des effluents. Ce travail constitue l'un des premiers pas vers une vision plus critique des véritables obstacles qui entravent l'avancement dans ce domaine.

Dans cette section, nous présentons les principales limites de notre étude afin de contribuer au progrès scientifique et au développement de solutions plus efficaces et durables.

Plusieurs volets importants n'ont pu être complétés dans le cadre de cette thèse :

- L'étude de l'adsorption simultanée des anions et des cations par les adsorbants hybrides PKF@Fe₃O₄ ;
- L'analyse thermodynamique de l'adsorption avec l'adsorbants FPS ;
- L'évaluation de l'efficacité des matériaux sur des contaminants autres que les ions métalliques, en conditions réelles ;
- L'étude de la valorisation de différents adsorbants notamment FPS chargées avec d'autres polluants ainsi que la valorisations les adsorbants PKF@Fe₃O₄.

Plusieurs aspects restent à approfondir également pour garantir une valorisation optimale des matériaux développés :

- Les performances des adsorbants en présence d'effluents industriels complexes doivent être évaluées plus systématiquement, notamment dans des conditions dynamiques ou continues.
- La mise en forme finale des matériaux n'a pas été étudiée, bien qu'elle conditionne leur intégration dans des systèmes réels.
- D'autres stratégies de valorisation et de gestion en fin de vie des matériaux adsorbants restent à définir.

7.4 Perspectives de recherche

Plusieurs axes de recherche futurs peuvent être envisagés pour consolider et étendre les résultats obtenus :

- **Optimisation des conditions d'adsorption** (pH, concentration initiale, dosage du matériau, température), qui n'a pas été abordée en détail ici. Cette optimisation dépendra du type d'effluent ciblé et du procédé de traitement retenu ;
- **Modélisation de systèmes multiconstituants** (bi- ou tri-constitués), qui pourrait apporter des résultats plus représentatifs des conditions réelles ;
- **Combinaison des modifications chimiques** : intégrer à la fois des groupements fonctionnels (APTES) et des particules magnétiques (Fe_3O_4) dans un même matériau, afin de cumuler les avantages fonctionnels et magnétiques ;
- **Optimisation des conditions de modification** : optimiser les quantités d'APTES et de Fe_3O_4 en fonction des performances d'adsorption pour maximiser l'efficacité sans compromettre la structure ;
- **Polyvalence des adsorbants** : tester l'adsorption d'autres types de contaminants (colorants, produits pharmaceutiques, polluants organiques/inorganiques industriels) ;
- **Méthodes analytiques avancées** : recourir à des techniques telles que la spectroscopie RMN pour approfondir la compréhension des mécanismes d'interaction entre les adsorbants et les polluants ;
- **Nouvelles voies de valorisation** : explorer la réutilisation des matériaux en fin de vie, par exemple en tant que retardateurs de flamme. La cellulose phosphorylée chargée en métaux lourds pourrait, en effet, présenter une bonne stabilité thermique, rendant son intégration dans des matériaux ignifuges particulièrement intéressante (Rani *et al.*) ;
- **Nouvelles voies d'applications** : les matériaux développés dans cette étude peuvent trouver des applications dans le traitement des eaux usées industrielles, où la contamination par des métaux lourds et des ions toxiques est un problème majeur.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Face à la nécessité croissante de traiter efficacement les eaux contaminées tout en respectant les principes de durabilité, cette thèse a proposé le développement de matériaux adsorbants innovants à base de cellulose phosphorylée fonctionnalisée, visant à éliminer simultanément les cations et les anions métalliques des eaux usées.

La phosphorylation des fibres de cellulose, sous forme de papier de fibres de pâte kraft, a été réalisée avec des esters de phosphate en présence d'urée. Ce procédé de phosphorylation est doux et respecte la morphologie initiale des fibres. Ces fibres cellulosiques phosphorylées possèdent une excellente capacité d'adsorption envers les cations métalliques.

Dans un premier temps, des fibres de cellulose kraft phosphorylées ont été fonctionnalisées par une réaction de silylation avec l'APTES. Cette double fonctionnalisation des fibres cellulosiques a permis de modifier les propriétés des fibres, notamment leur capacité d'adsorption, tout en préservant leur intégrité. La caractérisation des matériaux a révélé que le greffage de l'APTES se faisait principalement par des liaisons Si-O-C, avec une légère formation de liaisons Si-O-P. De plus, les fibres fonctionnalisées ont montré une excellente hydrophobie, une stabilité thermique accrue et une charge de surface positive à pH élevé, rendant ainsi ces matériaux adaptés pour l'adsorption simultanée de cations et d'anions métalliques.

Dans un second temps, un composite innovant à base de fibres de cellulose phosphorylées et de magnétite a été préparé. Ce composite a montré une excellente interaction entre les fibres et la magnétite, assurant une bonne stabilité du matériau en minimisant la lixiviation du fer. Ce composite a révélé des propriétés thermiques et mécaniques supérieures, ce qui en fait un candidat prometteur pour le traitement des eaux usées.

Les performances d'adsorption ont été évaluées pour les ions métalliques Cu^{2+} et CrO_4^{2-} . Les résultats ont montré que le matériau hybride à base de fibres phosphorylée et de magnétite ainsi que les fibres fonctionnalisées avec APTES présentent des capacités d'adsorption élevées, respectivement de 140 mg/g et 117 mg/g pour Cu^{2+} , et de 16 mg/g et 97,6 mg/g pour CrO_4^{2-} . Les cinétiques d'adsorption ont révélé une élimination rapide des ions métalliques, avec un équilibre

atteint en moins de 3 minutes pour les deux systèmes, ce qui témoigne de leur efficacité. De plus, les tests effectués avec des solutions multi-ions ont démontré que ces matériaux, en particulier les fibres phosphorylées fonctionnalisées avec APTES, sont capables d'adsorber simultanément plusieurs contaminants.

Les adsorbants à base des fibres phosphorylées fonctionnalisées avec APTES et chargés en ions cuivre ont été valorisés après leur utilisation pour la synthèse de céramiques SiCO décorées de particules de cuivre, ce qui permet de créer des produits à haute valeur ajoutée, en suivant une approche d'économie circulaire.

Les résultats obtenus montrent que les stratégies de modification développées permettent non seulement d'élargir le spectre des polluants ciblés, mais aussi d'améliorer la stabilité, la réactivité et la valorisation des matériaux en fin de vie. Les approches combinant phosphorylation, fonctionnalisation aminosilane et formation de composite avec Fe_3O_4 ouvrent de nouvelles perspectives pour des applications intégrées en environnement, notamment dans les systèmes de traitement des eaux à flux continu, les dispositifs filtrants intelligents et les matériaux multifonctionnels.

En résumé, cette thèse démontre que les fibres de cellulose phosphorylées et fonctionnalisées représentent une solution prometteuse pour le traitement des eaux usées, offrant des avantages tels que la rapidité d'adsorption, la possibilité d'adsorber des ions métalliques de charges opposées, et la réutilisation des adsorbants usés sous forme de nouveaux matériaux fonctionnels. Ces résultats ouvrent la voie à la mise en place de procédés de traitement de l'eau durables, efficaces et sans déchets secondaires.

RÉFÉRENCES

- Abali, S. et Aydin, Y. A. (2023). Silanization of sepiolite with various silane coupling agents for enhancing oil uptake capacity. *Separation Science and Technology*, 58(3), 586-597.
- Abd Rahman, N. S. et Saari, N. (2023). Utilization of Cellulose in Wastewater Treatment. Dans *Cellulose* (p. 287-299). CRC Press.
- Abdelhamid, H. N. et Mathew, A. P. (2021). Cellulose-based materials for water remediation: adsorption, catalysis, and antifouling. *Frontiers in Chemical Engineering*, 3, 790314.
- Abdelmouleh, M., Boufi, S., Belgacem, M., Duarte, A., Salah, A. B. et Gandini, A. (2004). Modification of cellulosic fibres with functionalised silanes: development of surface properties. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 24(1), 43-54.
- Abegunde, S. M., Idowu, K. S., Adejuwon, O. M. et Adeyemi-Adejolu, T. (2020). A review on the influence of chemical modification on the performance of adsorbents. *Resources, Environment and Sustainability*, 1, 100001.
- Ablouh, E.-H., Brouillette, F., Taourirte, M., Sehaqui, H., El Achaby, M. et Belfkira, A. (2021). A highly efficient chemical approach to producing green phosphorylated cellulosic macromolecules. *RSC advances*, 11(39), 24206-24216.
- Ablouh, E.-H., Kassab, Z., Hassani, F.-z. S. A., El Achaby, M. et Sehaqui, H. (2022). Phosphorylated cellulose paper as highly efficient adsorbent for cadmium heavy metal ion removal in aqueous solutions. *RSC advances*, 12(2), 1084-1094.
- Abukhadra, M. R., Talha, N., Shaban, M., Alenazi, N. A., Alqhtani, H. A., Bin-Jumah, M., . . . Allam, A. A. (2024). Synergetic studies on the influence of the integrated cellulose on the adsorption of selenite and selenite by cellulose/phillipsite composite: Steric and energetic assessments. *Inorganic Chemistry Communications*, 169, 113038.
- Acharya, S., Liyanage, S., Parajuli, P., Rumi, S. S., Shamshina, J. L. et Abidi, N. (2021). Utilization of cellulose to its full potential: a review on cellulose dissolution, regeneration, and applications. *Polymers*, 13(24), 4344.

- Adnan, M. M., Dalod, A. R., Balci, M. H., Glaum, J. et Einarsrud, M.-A. (2018). In situ synthesis of hybrid inorganic–polymer nanocomposites. *Polymers*, 10(10), 1129.
- Aguayo, M. G., Fernández Pérez, A., Reyes, G., Oviedo, C., Gacitúa, W., Gonzalez, R. et Uyarte, O. (2018). Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from rejected fibers originated in the kraft pulping process. *Polymers*, 10(10), 1145.
- Ahmad, K. (2023a). Feasibility of the adsorption as a process for its large scale adoption across industries for the treatment of wastewater: Research gaps and economic assessment. *Journal of Cleaner Production*, 136014.
- Ahmad, K. (2023b). Feasibility of the adsorption as a process for its large scale adoption across industries for the treatment of wastewater: Research gaps and economic assessment. *Journal of Cleaner Production*, 388, 136014.
- Ahmaruzzaman, M., Roy, S., Khanikar, L., Sillanpää, M. et Rtimi, S. (2024). Magnetic nanocomposites as emerging paradigm for Mitigation of Arsenic from Aqueous sources. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 1-32.
- Ait Benhamou, A., Kassab, Z., Nadifiyine, M., Salim, M. H., Sehaqui, H., Moubarik, A. et El Achaby, M. (2021a). Extraction, characterization and chemical functionalization of phosphorylated cellulose derivatives from Giant Reed Plant. *Cellulose*, 28(8), 4625-4642.
- Ait Benhamou, A., Kassab, Z., Nadifiyine, M., Salim, M. H., Sehaqui, H., Moubarik, A. et El Achaby, M. (2021b). Extraction, characterization and chemical functionalization of phosphorylated cellulose derivatives from Giant Reed Plant. *Cellulose*, 28, 4625-4642.
- Ait Said, H., Ait Bourhim, I., Ouarga, A., Iraola-Arregui, I., Lahcini, M., Barroug, A. et Noukrati, H. (2023). Sustainable phosphorylated microcrystalline cellulose toward enhanced removal performance of methylene blue. *International Journal of Biological Macromolecules*, 225, 1107-1118.
- Ait Said, H., Bouharras, F., Derbani, H., Abouricha, S., El Karroumi, J., Lahcini, M., . . . Youcef, H. B. (2024). Highly phosphorylated cellulose toward efficient removal of cationic dyes from aqueous solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 280, 136116.

- Akter, M., Bhattacharjee, M., Dhar, A. K., Rahman, F. B. A., Haque, S., Rashid, T. U. et Kabir, S. F. (2021). Cellulose-based hydrogels for wastewater treatment: A concise review. *Gels*, 7(1), 30.
- Aladejana, J. T., Wu, Z., Yves, K. G., Hou, X. et Xie, Y. (2022). Application of functionalized carboxymethyl cellulose in development of hierarchical lamellar aluminophosphate for the industrial fabrication of wood based panels. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 113, 103051.
- Alanis, A., Valdés, J. H., Guadalupe, N.-V. M., Lopez, R., Mendoza, R., Mathew, A. P., . . . Valencia, L. (2019). Plasma surface-modification of cellulose nanocrystals: A green alternative towards mechanical reinforcement of ABS. *RSC advances*, 9(30), 17417-17424.
- Alexandre, M. et Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 28(1-2), 1-63.
- Alonso, E., Pothan, L. A., Ferreira, A. et Cordeiro, N. (2019). Surface modification of banana fibers using organosilanes: an IGC insight. *Cellulose*, 26(6), 3643-3654.
- Alruwais, R. S., Adeosun, W. A., Marwani, H. M., Jawaid, M., Asiri, A. M. et Khan, A. (2021). Novel aminosilane (APTES)-grafted polyaniline@ graphene oxide (PANI-GO) nanocomposite for electrochemical sensor. *Polymers*, 13(15), 2562.
- An, L., Si, C., Bae, J. H., Jeong, H. et Kim, Y. S. (2020). One-step silanization and amination of lignin and its adsorption of Congo red and Cu (II) ions in aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 159, 222-230.
- Angelakeris, M. (2017). Magnetic nanoparticles: A multifunctional vehicle for modern theranostics. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects*, 1861(6), 1642-1651.
- Anirudhan, T. S. et Rejeena, S. R. (2013). Selective adsorption of hemoglobin using polymer-grafted-magnetite nanocellulose composite. *Carbohydrate polymers*, 93(2), 518-527.

- Anush, S., Chandan, H., Gayathri, B., Manju, N., Vishalakshi, B. et Kalluraya, B. (2020). Graphene oxide functionalized chitosan-magnetite nanocomposite for removal of Cu (II) and Cr (VI) from waste water. *International Journal of Biological Macromolecules*, 164, 4391-4402.
- Anush, S. et Vishalakshi, B. (2019). Modified chitosan gel incorporated with magnetic nanoparticle for removal of Cu (II) and Cr (VI) from aqueous solution. *International journal of biological macromolecules*, 133, 1051-1062.
- Anushree, C. et Philip, J. (2019). Efficient removal of methylene blue dye using cellulose capped Fe₃O₄ nanofluids prepared using oxidation-precipitation method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 567, 193-204.
- Aoudi, B., Boluk, Y. et El-Din, M. G. (2022). Recent advances and future perspective on nanocellulose-based materials in diverse water treatment applications. *Science of The Total Environment*, 843, 156903.
- Araghi, S. H., Entezari, M. H. et Chamsaz, M. (2015). Modification of mesoporous silica magnetite nanoparticles by 3-aminopropyltriethoxysilane for the removal of Cr (VI) from aqueous solution. *Microporous and Mesoporous Materials*, 218, 101-111.
- Arica, T. A., Ayas, E. et Arica, M. Y. (2017). Magnetic MCM-41 silica particles grafted with poly (glycidylmethacrylate) brush: modification and application for removal of direct dyes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 243, 164-175.
- Aryee, A. A., Dovi, E., Li, Q., Han, R., Li, Z. et Qu, L. (2022). Magnetic biocomposite based on peanut husk for adsorption of hexavalent chromium, Congo red and phosphate from solution: Characterization, kinetics, equilibrium, mechanism and antibacterial studies. *Chemosphere*, 287, 132030.
- Aryee, A. A., Zhang, R., Liu, H., Han, R., Li, Z. et Qu, L. (2020). Application of magnetic peanut husk for methylene blue adsorption in batch mode. *Desalin. Water Treat*, 194, 269-279.
- Aslam, A. A., Hassan, S. U., Saeed, M. H., Kokab, O., Ali, Z., Nazir, M. S., . . . Aslam, A. A. (2023). Cellulose-based adsorbent materials for water remediation: Harnessing their potential in heavy metal and dye removal. *Journal of Cleaner Production*, 138555.

- Avila, M. C., Lick, I. D., Comelli, N. A. et Ruiz, M. L. (2021). Adsorption of an anionic dye from aqueous solution on a treated clay. *Groundwater for Sustainable Development*, 15, 100688.
- Ayed, S. B., Sbihi, H., Azam, M., Al-Resayes, S., Ayadi, M. et Ayari, F. (2021). Local iron ore identification: comparison to synthesized Fe₃O₄ nanoparticles obtained by ultrasonic assisted reverse co-precipitation method for Auramine O dye adsorption. *Desalination and Water Treatment*, 220, 446-458.
- Azimi, B., Sepahvand, S., Ismaeilimoghadam, S., Kargarzadeh, H., Ashori, A., Jonoobi, M. et Danti, S. (2024). Application of cellulose-based materials as water purification filters; a state-of-the-art review. *Journal of Polymers and the Environment*, 32(1), 345-366.
- Aziz, K. H. H., Mustafa, F. S., Omer, K. M., Hama, S., Hamarawf, R. F. et Rahman, K. O. (2023). Heavy metal pollution in the aquatic environment: efficient and low-cost removal approaches to eliminate their toxicity: a review. *RSC advances*, 13(26), 17595-17610.
- Aziz, T., Fan, H., Haq, F., Khan, F. U., Numan, A., Ullah, A. et Wazir, N. (2019). Facile modification and application of cellulose nanocrystals. *Iranian Polymer Journal*, 28, 707-724.
- Azizi, A. (2020). Green synthesized Fe₃O₄/cellulose nanocomposite suitable adsorbent for metronidazole removal. *Polymer Science, Series B*, 62(5), 572-582.
- Bahsaine, K., Benzeid, H., El Allaoui, B., Zari, N., El Mahdi, M. et Bouhfid, R. (2024). Porous polyvinyl fluoride coated cellulose beads for efficient removal of Cd (II) from phosphoric acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 254, 127867.
- Bakatula, E. N., Richard, D., Neculita, C. M. et Zagury, G. J. (2018). Determination of point of zero charge of natural organic materials. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(8), 7823-7833.
- Bayuo, J., Rwiza, M. J., Choi, J. W., Mtei, K. M., Hosseini-Bandegharai, A. et Sillanpää, M. (2024). Adsorption and desorption processes of toxic heavy metals, regeneration and reusability of spent adsorbents: economic and environmental sustainability approach. *Advances in Colloid and Interface Science*, 103196.

- Behbahani, A., Eghbali, H., Ardjmand, M., Noufal, M. M., Williamson, H. C. et Sayar, O. (2016). A novel bio-compatible sorbent based on carbon nanostructure modified by porphyrin for heavy metal separation from industrial wastewaters. *Journal of environmental chemical engineering*, 4(1), 398-404.
- Behbahani, E. S., Dashtian, K. et Ghaedi, M. (2021). Fe₃O₄-FeMoS₄: Promise magnetite LDH-based adsorbent for simultaneous removal of Pb (II), Cd (II), and Cu (II) heavy metal ions. *Journal of hazardous materials*, 410, 124560.
- Benhamou, A. A., Kassab, Z., Nadifiyine, M., Salim, M. H., Sehaqui, H., Moubarik, A. et El Achaby, M. (2021). Extraction, characterization and chemical functionalization of phosphorylated cellulose derivatives from Giant Reed Plant. *Cellulose*, 28(8), 4625-4642.
- Benjelloun, M., Miyah, Y., Evrendilek, G. A., Zerrouq, F. et Lairini, S. (2021). Recent advances in adsorption kinetic models: their application to dye types. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(4), 103031.
- Bernard, M., Lucas, R., Laadoua, H., Khaldi, Z., Pradeilles, N., Rapaud, O., . . . Brouillette, F. (2020). A simple and tailor - made fabrication of porous silicon carbide from functionalized kraft pulp paper. *Polymers for Advanced Technologies*, 31(2), 319-327.
- Bezerra, R. D., Silva, M. M., Morais, A. I., Osajima, J. A., Santos, M. R. et Airoidi, C. (2014). Phosphated cellulose as an efficient biomaterial for aqueous drug ranitidine removal. *Materials*, 7(12), 7907-7924.
- Bhatnagar, A., Sillanpää, M. et Witek-Krowiak, A. (2015). Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification—A review. *Chemical Engineering Journal*, 270, 244-271.
- Bhattarai, D. P., Pokharel, P. et Xiao, D. (2020). Surface functionalization of polymers. Dans *Reactive and Functional Polymers Volume Four* (p. 5-34). Springer.
- Bijok, N., Fiskari, J., Gustafson, R. R. et Alopaeus, V. (2022). Modelling the kraft pulping process on a fibre scale by considering the intrinsic heterogeneous nature of the lignocellulosic feedstock. *Chemical Engineering Journal*, 438, 135548.

- Blázquez, G., Calero, M., Hernáinz, F., Tenorio, G. et Martín-Lara, M. (2010). Equilibrium biosorption of lead (II) from aqueous solutions by solid waste from olive-oil production. *Chemical Engineering Journal*, 160(2), 615-622.
- Bobik, M., Korus, I. et Dudek, L. (2017). The effect of magnetite nanoparticles synthesis conditions on their ability to separate heavy metal ions. *Archives of Environmental Protection*.
- Bohra, M., Agarwal, N. et Singh, V. (2019). A short review on Verwey transition in nanostructured Fe₃O₄ materials. *Journal of nanomaterials*, 2019(1), 8457383.
- Boiron, L. (2012). *Etude de l'impact de l'extraction des hémicelluloses du bois sur les procédés d'obtention de cellulose et d'éthanol dans le cadre d'une bioraffinerie lignocellulosique*. Université de Grenoble.
- Bolisetty, S., Peydayesh, M. et Mezzenga, R. (2019). Sustainable technologies for water purification from heavy metals: review and analysis. *Chemical Society Reviews*, 48(2), 463-487.
- Boretti, A. et Rosa, L. (2019). Reassessing the projections of the world water development report. *NPJ Clean Water*, 2(1), 1-6.
- Borni, M., Hajji, M., Hamzaoui, A. H. et Triki, M. (2022). Synthesis and Characterization of Silicophosphates Using Phosphoric Acid and Silica Gel Prepared from Tunisian Sand. *Silicon*, 1-10.
- Boukind, S., Ablouh, E.-H., EL Achaby, M. et Sehaqui, H. (2024). Urea Effect on Cellulose Phosphorylation and Sustainable Valorization of Recycled Washing Filtrates. *Waste and Biomass Valorization*, 15(6), 3239-3254.
- Boukind, S., Bouaouina, J., Bouras, H., Benhamou, A. A., Ablouh, E.-H., Kassab, Z., . . . Sehaqui, H. (2022). Powerful cellulose phosphorylation by fertilizer-grade phosphate enables excellent methylene blue paper sorbent. *International Journal of Biological Macromolecules*, 219, 949-963.

- Božič, M., Liu, P., Mathew, A. P. et Kokol, V. (2014). Enzymatic phosphorylation of cellulose nanofibers to new highly-ions adsorbing, flame-retardant and hydroxyapatite-growth induced natural nanoparticles. *Cellulose*, 21, 2713-2726.
- Brandani, S. (2021). Kinetics of liquid phase batch adsorption experiments. *Adsorption*, 27(3), 353-368.
- Brandes, R., Brouillette, F. et Chabot, B. (2021). Phosphorylated cellulose/electrospun chitosan nanofibers media for removal of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(11), 50021.
- Cabrera, I. C., Berlioz, S., Fahs, A., Louarn, G. et Carriere, P. (2020). Chemical functionalization of nano fibrillated cellulose by glycidyl silane coupling agents: A grafted silane network characterization study. *International Journal of Biological Macromolecules*, 165, 1773-1782.
- Cai, C., Wei, Z., Huang, Y., Wang, P., Song, J., Deng, L. et Fu, Y. (2021). “Rigid-stretchable” unity of shape memory composites with fluorescence via crystallinity tailoring for anti-counterfeiting application. *Composites Science and Technology*, 201, 108524.
- Cai, J., Kimura, S., Wada, M. et Kuga, S. (2009). Nanoporous cellulose as metal nanoparticles support. *Biomacromolecules*, 10(1), 87-94.
- Caicedo, D. F., dos Reis, G. S., Lima, E. C., De Brum, I. A., Thue, P. S., Cazacliu, B. G., . . . Dotto, G. L. (2020). Efficient adsorbent based on construction and demolition wastes functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) for the removal ciprofloxacin from hospital synthetic effluents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103875.
- Campos, I. B., Nantes, I. L., Rodrigues, F. A. et Brochsztain, S. (2004). Photoinduced electron transfer in silica-supported self-assembled thin films containing a 1, 4, 5, 8-naphthalenetetracarboxylic diimide and cytochrome c. *Journal of Materials Chemistry*, 14(1), 54-60.

- Cao, F., Sun, Y., Zhang, L. et Sun, J. (2022). High efficient adsorption accompanied by in-situ reduction of Cr (VI) removal by rice straw fiber ball coated with polypyrrole. *Applied Surface Science*, 575, 151583.
- Carijo, P. M., Dos Reis, G. S., Lima, É. C., Oliveira, M. L. et Dotto, G. L. (2019). Functionalization of corn stover with 3-aminopropyltriethoxysilane to uptake Reactive Red 141 from aqueous solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 32198-32208.
- Carrillo-Varela, I., Albornoz, M., Reyes-González, I., Aguayo, M. G., Elgueta, E., Reyes-Contreras, P., . . . Mendonça, R. T. (2024). Tailoring cellulose-based hydrogels by phosphorylation of unbleached kraft pulps for adsorption applications. *Cellulose*, 1-32.
- Chai, W. S., Cheun, J. Y., Kumar, P. S., Mubashir, M., Majeed, Z., Banat, F., . . . Show, P. L. (2021). A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application. *Journal of Cleaner Production*, 296, 126589.
- Chakhtouna, H., Benzeid, H., Zari, N., Qaiss, A. e. k. et Bouhfid, R. (2024). Recent advances in eco-friendly composites derived from lignocellulosic biomass for wastewater treatment. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(11), 12085-12111.
- Chakrabarty, A. et Teramoto, Y. (2018). Recent advances in nanocellulose composites with polymers: A guide for choosing partners and how to incorporate them. *Polymers*, 10(5), 517.
- Chandrashekar, A., Vargheese, S., Vijayan, J. G., Gopi, J. A. et Prabhu, T. N. (2022). Highly efficient removal of Rhodamine B dye using nanocomposites made from cotton seed oil-based polyurethane and silylated nanocellulose. *Journal of Polymers and the Environment*, 30(12), 4999-5011.
- Chanka, N., Mondach, W., Dittanet, P., Roddecha, S., Niamnuy, C., Prapainainar, P. et Seubsai, A. (2021). Modification of pineapple leaf fibers with aminosilanes as adsorbents for H₂S removal. *Chemosphere*, 266, 129000.
- Chau, M. Q., Truong, T. T., Hoang, A. T. et Le, T. H. (2021). Oil spill cleanup by raw cellulose-based absorbents: a green and sustainable approach. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 1-14.

- Chen, B., Zhao, H., Chen, S., Long, F., Huang, B., Yang, B. et Pan, X. (2019). A magnetically recyclable chitosan composite adsorbent functionalized with EDTA for simultaneous capture of anionic dye and heavy metals in complex wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 356, 69-80.
- Chen, L., Wu, X., Liu, C., Zhao, Y. et Huang, Q. (2021). Study on removal of *Microcystis aeruginosa* and Cr (VI) using attapulgite-Fe₃O₄ magnetic composite material (MCM). *Algal Research*, 60, 102501.
- Chen, X., Song, Z., Yuan, B., Li, X., Li, S., Nguyen, T. T., . . . Guo, Z. (2022). Fluorescent carbon dots crosslinked cellulose nanofibril/chitosan interpenetrating hydrogel system for sensitive detection and efficient adsorption of Cu (II) and Cr (VI). *Chemical Engineering Journal*, 430, 133154.
- Cheng, H., Sun, Y., Wang, X., Zou, S., Ye, G., Huang, H. et Ye, D. (2020). Hierarchical porous carbon fabricated from cellulose-degrading fungus modified rice husks: Ultrahigh surface area and impressive improvement in toluene adsorption. *Journal of hazardous materials*, 392, 122298.
- Chien, S. et Clayton, W. (1980). Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44(2), 265-268.
- Chu, T. T. H. et Nguyen, M. V. (2023). Improved Cr (VI) adsorption performance in wastewater and groundwater by synthesized magnetic adsorbent derived from Fe₃O₄ loaded corn straw biochar. *Environmental Research*, 216, 114764.
- Clarkson, C. R. (1994). *The effect of coal composition upon gas sorption and transmissibility of bituminous coal*. University of British Columbia.
- Council, N. R., Earth, D. o., Studies, L., Studies, B. o. E., Science, W., Board, T. et Contaminants, C. o. D. W. (2001). Classifying drinking water contaminants for regulatory consideration.
- Coyte, R. M., McKinley, K. L., Jiang, S., Karr, J., Dwyer, G. S., Keyworth, A. J., . . . Vengosh, A. (2020). Occurrence and distribution of hexavalent chromium in groundwater from North Carolina, USA. *Science of the total environment*, 711, 135135.

- Crini, G. et Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental chemistry letters*, 17, 145-155.
- Culler, S., Ishida, H. et Koenig, J. (1985). Structure of silane coupling agents adsorbed on silicon powder. *Journal of colloid and interface science*, 106(2), 334-346.
- Dacrory, S., Moussa, M., Turky, G. et Kamel, S. (2020). In situ synthesis of Fe₃O₄@ cyanoethyl cellulose composite as antimicrobial and semiconducting film. *Carbohydrate polymers*, 236, 116032.
- Dai, Y., Li, Z., Yue, X., Zhu, Y., Tian, Q., Zhang, T., . . . Li, C. (2024). A wastes-based hierarchically structured cellulose membrane: Adsorption performance and adsorption mechanism. *Journal of Cleaner Production*, 452, 142152.
- Danish, M., Ansari, K. B., Danish, M., Khatoon, A., Rao, R. A. K., Zaidi, S. et Aftab, R. A. (2022). A comprehensive investigation of external mass transfer and intraparticle diffusion for batch and continuous adsorption of heavy metals using pore volume and surface diffusion model. *Separation and Purification Technology*, 292, 120996.
- Das, S., Sultana, K. W., Ndhlala, A. R., Mondal, M. et Chandra, I. (2023). Heavy metal pollution in the environment and its impact on health: exploring green technology for remediation. *Environmental health insights*, 17, 11786302231201259.
- Daud, W. R. W., Kassim, M. H. M. et Mohamded, M. A. S. (2011). Cellulose phosphate from oil palm biomass as potential biomaterials. *BioResources*, 6(2), 1719-1740.
- de Castro Silva, F., da Silva, M. M. F., Lima, L. C. B., Osajima, J. A. et da Silva Filho, E. C. (2018). Modifying cellulose with metaphosphoric acid and its efficiency in removing brilliant green dye. *International journal of biological macromolecules*, 114, 470-478.
- De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M. et Notarnicola, M. (2016). Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*, 9, 10-40.

- de Lima, G. F., de Souza, A. G., Bauli, C. R., Barbosa, R. F. d. S., Rocha, D. B. et Rosa, D. d. S. (2020). Surface modification effects on the thermal stability of cellulose nanostructures obtained from lignocellulosic residues. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *141*(4), 1263-1277.
- Dehghani, M. H., Ahmadi, S., Ghosh, S., Othmani, A., Osagie, C., Meskini, M., . . . Jacob, A. O. (2023). Recent advances on sustainable adsorbents for the remediation of noxious pollutants from water and wastewater: A critical review. *Arabian Journal of Chemistry*, *16*(12), 105303.
- Dhali, K., Daver, F., Cass, P. et Adhikari, B. (2022). Surface modification of the cellulose nanocrystals through vinyl silane grafting. *International Journal of Biological Macromolecules*, *200*, 397-408.
- Dislaire, C., Seantier, B., Muzy, M. et Grohens, Y. (2021). Mechanical and hygroscopic properties of molded pulp products using different wood-based cellulose fibers. *Polymers*, *13*(19), 3225.
- Dogar, S., Nayab, S., Farooq, M. Q., Said, A., Kamran, R., Duran, H. et Yameen, B. (2020). Utilization of biomass fly ash for improving quality of organic dye-contaminated water. *ACS omega*, *5*(26), 15850-15864.
- Dong, Y.-D., Zhang, H., Zhong, G.-J., Yao, G. et Lai, B. (2021). Cellulose/carbon composites and their applications in water treatment—a review. *Chemical Engineering Journal*, *405*, 126980.
- Dong, Y., Abbasi, A., Mohammadnejad, S., Nasrollahzadeh, M., Sheibani, R. et Otadi, M. (2024). Recent progresses in bentonite/lignin or polysaccharide composites for sustainable water treatment. *International Journal of Biological Macromolecules*, 134747.
- Donohue, M. D. et Aranovich, G. L. (1998). Classification of Gibbs adsorption isotherms. *Advances in colloid and interface science*, *76*, 137-152.
- Doyo, A. N., Kumar, R. et Barakat, M. (2023). Recent advances in cellulose, chitosan, and alginate based biopolymeric composites for adsorption of heavy metals from wastewater. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *151*, 105095.

- Du, J., Bao, J., Hassan, M. A., Irshad, S., Talib, M. A. et Zheng, H. (2020). Efficient capture of phosphate and cadmium using biochar with multifunctional amino and carboxylic moieties: kinetics and mechanism. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(1), 1-16.
- Du, M., Zhang, Y., Wang, Z., Lv, M., Tang, A., Yu, Y., . . . Li, A. (2022). Insight into the synthesis and adsorption mechanism of adsorbents for efficient phosphate removal: Exploration from synthesis to modification. *Chemical Engineering Journal*, 442, 136147.
- Dudchenko, N., Pawar, S., Perelshtein, I. et Fixler, D. (2022). Magnetite nanoparticles: Synthesis and applications in optics and nanophotonics. *Materials*, 15(7), 2601.
- Eau, O. (2018). rapport mondial de l'ONU sur la mise en valeur des ressources en eau (à paraître).
- Ebelegi, A. N., Ayawei, N. et Wankasi, D. (2020). Interpretation of adsorption thermodynamics and kinetics. *Open Journal of Physical Chemistry*, 10(3), 166-182.
- Eduok, U., Faye, O., Szpunar, J. et Khaled, M. (2021). Effect of silylating agents on the superhydrophobic and self-cleaning properties of siloxane/polydimethylsiloxane nanocomposite coatings on cellulosic fabric filters for oil–water separation. *RSC advances*, 11(16), 9586-9599.
- El-Sheikh, A. H., Qawariq, R. F. et Abdelghani, J. I. (2019). Adsorption and magnetic solid-phase extraction of NSAIDs from pharmaceutical wastewater using magnetic carbon nanotubes: Effect of sorbent dimensions, magnetite loading and competitive adsorption study. *Environmental Technology & Innovation*, 16, 100496.
- El Mahdaoui, A., Radi, S., Elidrissi, A., Faustino, M. A. F., Neves, M. G. P. et Moura, N. M. (2024). Progress in the modification of cellulose-based adsorbents for the removal of toxic heavy metal ions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(5), 113870.
- El Omari, H., Ablouh, E.-h., Brouillette, F., Taourirte, M. et Belfkira, A. (2019). New method for determining paper surface energy per contact angle. *Cellulose*, 26(17), 9295-9309.

- Elovich, S. Y. et Larinov, O. (1962). Theory of adsorption from solutions of non electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form,(II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk*, 2(2), 209-216.
- Emenike, E. C., Iwuozor, K. O., Saliu, O. D., Ramontja, J. et Adeniyi, A. G. (2023). Advances in the extraction, classification, modification, emerging and advanced applications of crystalline cellulose: a review. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 6, 100337.
- Eriksson, H. (2014). *Cellulose reactivity: difference between sulfite and PHK dissolving pulps*.
- Esquerdo, V. M., Cadaval Jr, T., Dotto, G. et Pinto, L. (2014). Chitosan scaffold as an alternative adsorbent for the removal of hazardous food dyes from aqueous solutions. *Journal of colloid and interface science*, 424, 7-15.
- Esteves, C. V., Sevastyanova, O., Östlund, S. et Brännvall, E. (2021). Differences and similarities between kraft and oxygen delignification of softwood fibers: effects on mechanical properties. *Cellulose*, 28, 3775-3788.
- Etale, A., Onyianta, A. J., Turner, S. R. et Eichhorn, S. J. (2023). Cellulose: a review of water interactions, applications in composites, and water treatment. *Chemical reviews*, 123(5), 2016-2048.
- Etienne, M. et Walcarius, A. (2003). Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium. *Talanta*, 59(6), 1173-1188.
- Fan, H., Ma, X., Zhou, S., Huang, J., Liu, Y. et Liu, Y. (2019). Highly efficient removal of heavy metal ions by carboxymethyl cellulose-immobilized Fe₃O₄ nanoparticles prepared via high-gravity technology. *Carbohydrate polymers*, 213, 39-49.
- Fan, X.-M., Yu, H.-Y., Wang, D.-C., Mao, Z.-H., Yao, J. et Tam, K. C. (2019). Facile and green synthesis of carboxylated cellulose nanocrystals as efficient adsorbents in wastewater treatments. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(21), 18067-18075.

- Fatema, N., Ceballos, R. M. et Fan, C. (2022). Modifications of cellulose-based biomaterials for biomedical applications. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 10, 993711.
- Faugeras, P.-A. (2013). *Valorisation des fibres lignocellulosiques de la pâte à papier*. Université du Québec à Trois-Rivières.
- Fehn, S., Zaheer, M., Denner, C. E., Friedrich, M. et Kempe, R. (2016). Robustly supported rhodium nanoclusters: synthesis and application in selective hydrogenation of lignin derived phenolic compounds. *New Journal of Chemistry*, 40(11), 9252-9256.
- Fernandes, S. C., Sadocco, P., Alonso-Varona, A., Palomares, T., Eceiza, A., Silvestre, A. J., . . . Freire, C. S. (2013). Bioinspired antimicrobial and biocompatible bacterial cellulose membranes obtained by surface functionalization with aminoalkyl groups. *ACS applied materials & interfaces*, 5(8), 3290-3297.
- Ferreira, F. J., Silva, L. S., da Silva, M. S., Osajima, J. A., Meneguim, A. B., Santagneli, S. H., . . . Silva-Filho, E. C. (2019). Understanding kinetics and thermodynamics of the interactions between amitriptyline or eosin yellow and aminosilane-modified cellulose. *Carbohydrate polymers*, 225, 115246.
- Ferrero, F., Tonetti, C. et Periolatto, M. (2014). Adsorption of chromate and cupric ions onto chitosan-coated cotton gauze. *Carbohydrate polymers*, 110, 367-373.
- Foroutan, R., Peighambardoust, S. J., Mohammadi, R., Peighambardoust, S. H. et Ramavandi, B. (2022). Development of new magnetic adsorbent of walnut shell ash/starch/Fe₃O₄ for effective copper ions removal: treatment of groundwater samples. *Chemosphere*, 296, 133978.
- Fotsing, P. N., Bouazizi, N., Woumfo, E. D., Mofaddel, N., Le Derf, F. et Vieillard, J. (2021). Investigation of chromate and nitrate removal by adsorption at the surface of an amine-modified cocoa shell adsorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104618.
- Freundlich, H. M. F. (1906). Over the adsorption in solution. *J. Phys. chem*, 57(385471), 1100-1107.

- Fu, C., Ye, W., Zhai, Z., Zhang, J., Li, P., Xu, B., . . . Wang, D.-Y. (2021). Self-cleaning cotton fabrics with good flame retardancy via one-pot approach. *Polymer Degradation and Stability*, 192, 109700.
- Fu, J., He, C., Wang, S. et Chen, Y. (2018). A thermally stable and hydrophobic composite aerogel made from cellulose nanofibril aerogel impregnated with silica particles. *Journal of materials science*, 53, 7072-7082.
- Fu, T., Wu, S., Zhao, M., Zheng, X., Wang, Z., Jin, Z. et Fan, C. (2024). Preparation and application of cattail residue-based magnetic cellulose composites for tetracycline antibiotics adsorption. *Process Safety and Environmental Protection*, 189, 598-611.
- Fukuda, N., Kanazawa, M., Tsuru, K., Tsuchiya, A., Toita, R., Mori, Y., . . . Ishikawa, K. (2018). Synergistic effect of surface phosphorylation and micro-roughness on enhanced osseointegration ability of poly (ether ether ketone) in the rabbit tibia. *Scientific reports*, 8(1), 1-10.
- Gadhawe, R. V., Dhawale, P. V. et Sorate, C. S. (2021). Surface modification of cellulose with silanes for adhesive application. *Open Journal of Polymer Chemistry*, 11(2), 11-30.
- Gao, P., Lei, J., Tan, J., Wang, G., Liu, H. et Zhou, L. (2021). Self-assembled magnetic microcrystalline cellulose/MoS₂/Fe₃O₄ composite for efficient adsorptive removal of mercury ions (Hg²⁺). *Composites Communications*, 25, 100736.
- Giertz, H. (1977). *Basic wood raw material properties and their significance in mechanical pulping*
- Gobi, M., Kumar, A., Singh, J., Singh, S. et Ramamurthy, P. C. (2024). Nanocellulose-Based Adsorption for the Removal of Heavy Metal from Wastewater—A Review. *Water Conservation Science and Engineering*, 9(1), 24.
- Godage, N. H. et Gionfriddo, E. (2020). Use of natural sorbents as alternative and green extractive materials: A critical review. *Analytica Chimica Acta*, 1125, 187-200.

- Godwin, P. M., Pan, Y., Xiao, H. et Afzal, M. T. (2019). Progress in preparation and application of modified biochar for improving heavy metal ion removal from wastewater. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 4(1), 31-42.
- Gregg, S. J., Sing, K. S. W. et Salzberg, H. (1967). Adsorption surface area and porosity. *Journal of The electrochemical society*, 114(11), 279Ca.
- Groza, A. et Surmeian, A. (2015). Characterization of the oxides present in a polydimethylsiloxane layer obtained by polymerisation of its liquid precursor in corona discharge. *Journal of Nanomaterials*, 2015.
- Grzybek, P., Dudek, G. et van der Bruggen, B. (2024). Cellulose-based films and membranes: A comprehensive review on preparation and applications. *Chemical Engineering Journal*, 153500.
- Gueye, M., Gries, T., Noël, C., Migot-Choux, S., Bulou, S., Lecoq, E., . . . Belmonte, T. (2016). Interaction of (3-Aminopropyl) triethoxysilane with pulsed Ar–O₂ afterglow: application to nanoparticles synthesis. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 36(4), 1031-1050.
- Guo, H., Zhang, S., Kou, Z., Zhai, S., Ma, W. et Yang, Y. (2015). Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by chemically modified maize straw. *Carbohydrate polymers*, 115, 177-185.
- Gutiérrez-Serpa, A., Kundu, T., Pasán, J., Jiménez-Abizanda, A. I., Kaskel, S., Senkovska, I. et Pino, V. (2022). Zirconium-Based Metal–Organic Framework Mixed-Matrix Membranes as Analytical Devices for the Trace Analysis of Complex Cosmetic Samples in the Assessment of Their Personal Care Product Content. *ACS Applied Materials & Interfaces*.
- Hadid, M., Noukrati, H., Barroug, A. et Sehaqui, H. (2021). Phosphorylated cellulose for water purification: a promising material with outstanding adsorption capacity towards methylene blue. *Cellulose*, 1-16.
- Hadid, M., Noukrati, H., Ben Youcef, H., Barroug, A. et Sehaqui, H. (2021). Phosphorylated cellulose for water purification: a promising material with outstanding adsorption capacity towards methylene blue. *Cellulose*, 28(12), 7893-7908.

- Hafeez, H., Choi, D. K., Lee, C. M., Jesuraj, P. J., Kim, D. H., Song, A., . . . Kim, C.-S. (2019). Replacement of n-type layers with a non-toxic APTES interfacial layer to improve the performance of amorphous Si thin-film solar cells. *RSC advances*, 9(13), 7536-7542.
- Han, R., Zou, W., Yu, W., Cheng, S., Wang, Y. et Shi, J. (2007). Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree's leaves. *Journal of Hazardous Materials*, 141(1), 156-162.
- Haniffa, M. A. C. M., Ching, Y. C., Illias, H. A., Munawar, K., Ibrahim, S., Nguyen, D. H. et Chuah, C. H. (2021). Cellulose supported promising magnetic sorbents for magnetic solid-phase extraction: A review. *Carbohydrate Polymers*, 253, 117245.
- Haque, A. N. M. A., Remadevi, R., Wang, X. et Naebe, M. (2020). Adsorption of anionic Acid Blue 25 on chitosan-modified cotton gin trash film. *Cellulose*, 27, 9437-9456.
- Haque, A. N. M. A., Sultana, N., Sayem, A. S. M. et Smriti, S. A. (2022). Sustainable adsorbents from plant-derived agricultural wastes for anionic dye removal: A review. *Sustainability*, 14(17), 11098.
- Haseen, S. et Kroll, P. (2023). Analyzing the effect of composition, density, and the morphology of the “free” carbon phase on elastic moduli in silicon oxycarbide ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 43(4), 1432-1441.
- Hassanzadeh-Afruzi, F., Esmailzadeh, F., Asgharnasl, S., Ganjali, F., Taheri-Ledari, R. et Maleki, A. (2022). Efficient removal of Pb (II)/Cu (II) from aqueous samples by a guanidine-functionalized SBA-15/Fe₃O₄. *Separation and Purification Technology*, 291, 120956.
- Hawkesbury, O. Fiber Quality Analyzer FQA-360.
- He, H., Duchet, J., Galy, J. et Gerard, J.-F. (2005). Grafting of swelling clay materials with 3-aminopropyltriethoxysilane. *Journal of colloid and interface science*, 288(1), 171-176.
- He, H., Duchet, J., Galy, J. et Gérard, J.-F. (2006). Influence of cationic surfactant removal on the thermal stability of organoclays. *Journal of colloid and interface science*, 295(1), 202-208.

- He, Z., Song, H., Cui, Y., Zhu, W., Du, K. et Yao, S. (2014). Porous spherical cellulose carrier modified with polyethyleneimine and its adsorption for Cr (III) and Fe (III) from aqueous solutions. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 22(9), 984-990.
- Ho, Y.-S. et McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.
- Hokkanen, S., Bhatnagar, A. et Sillanpää, M. (2016). A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water research*, 91, 156-173.
- Horsfall, M. et Spiff, A. I. (2005). Effect of metal ion concentration on the biosorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ by *Caladium bicolor* (wild cocoyam). *African Journal of Biotechnology*, 4(2), 191-196.
- Hospodarova, V., Singovszka, E. et Stevulova, N. (2018). Characterization of cellulosic fibers by FTIR spectroscopy for their further implementation to building materials. *American journal of analytical chemistry*, 9(6), 303-310.
- Hu, G., Dong, F., Xu, J. et Xiong, Y. (2023). High thermally conductive, hydrophobic and small-thickness nanocomposite films with symmetrical double conductive networks exhibit ultra-high electromagnetic shielding performance. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 107416.
- Hu, L., Jiang, P., Zhang, P., Bian, G., Sheng, S., Huang, M., . . . Xia, J. (2016). Amine-graphene oxide/waterborne polyurethane nanocomposites: effects of different amine modifiers on physical properties. *Journal of Materials Science*, 51(18), 8296-8309.
- Illy, N., Fache, M., Menard, R., Negrell, C., Caillol, S. et David, G. (2015). Phosphorylation of bio-based compounds: the state of the art. *Polymer Chemistry*, 6(35), 6257-6291.
- Imran, M., Anwar, K., Akram, M., Shah, G. M., Ahmad, I., Samad Shah, N., . . . Ahmad, S. (2019). Biosorption of Pb (II) from contaminated water onto *Moringa oleifera* biomass: kinetics and equilibrium studies. *International journal of phytoremediation*, 21(8), 777-789.

- Indarti, E., Rohaizu, R. et Wanrosli, W. (2019). Silylation of TEMPO oxidized nanocellulose from oil palm empty fruit bunch by 3-aminopropyltriethoxysilane. *International journal of biological macromolecules*, 135, 106-112.
- Inglezakis, V. (2007). Solubility-normalized Dubinin–Astakhov adsorption isotherm for ion-exchange systems. *Microporous and Mesoporous Materials*, 103(1-3), 72-81.
- Inglezakis, V. J., Pouloupoulos, S. G. et Kazemian, H. (2018). Insights into the S-shaped sorption isotherms and their dimensionless forms. *Microporous and Mesoporous Materials*, 272, 166-176.
- Inukai, S., Kurokawa, N. et Hotta, A. (2020). Mechanical properties of poly (ϵ - caprolactone) composites with electrospun cellulose nanofibers surface modified by 3 - aminopropyltriethoxysilane. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(17), 48599.
- Ishii, T., Horiuchi, A. et Ozaki, J.-i. (2019). An ion-sensitive field effect transistor using metal-coordinated zeolite-templated carbons as a three-dimensional graphene nanoribbon network. *Frontiers in Materials*, 6, 129.
- Islam, M., Chen, L., Sisler, J. et Tam, K. (2018). Cellulose nanocrystal (CNC)–inorganic hybrid systems: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry B*, 6(6), 864-883.
- Issa, A. A., El-Azazy, M. et Luyt, A. S. (2019). Kinetics of alkoxysilanes hydrolysis: An empirical approach. *Scientific reports*, 9(1), 1-15.
- Iwuozor, K. O., Oyekunle, I. P., Emenike, E. C., Okoye-Anigbogu, S. M., Ibitogbe, E. M., Elemile, O., . . . Adeniyi, A. G. (2022). An overview of equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for the sequestration of Maxilon dyes. *Cleaner Materials*, 6, 100148.
- Jadoun, S., Fuentes, J. P., Urbano, B. F. et Yáñez, J. (2023). A review on adsorption of heavy metals from wastewater using conducting polymer-based materials. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(1), 109226.

- Jagadeesh, N. et Sundaram, B. (2023). Adsorption of pollutants from wastewater by biochar: a review. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 9, 100226.
- Jain, M., Yadav, S., Misra, N., Khanna, P. et Khanna, L. (2024). Copper-Bisbenzimidazole Complexes as Biomimetic Catalysts in Organic Transformations. *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, 21(2), 216-228.
- Jamroz, E., Kocot, K., Zawisza, B., Talik, E., Gagor, A. et Sitko, R. (2019). A green analytical method for ultratrace determination of hexavalent chromium ions based on micro-solid phase extraction using amino-silanized cellulose membranes. *Microchemical Journal*, 149, 104060.
- Jamshaid, A., Hamid, A., Muhammad, N., Naseer, A., Ghauri, M., Iqbal, J., . . . Shah, N. S. (2017). Cellulose - based Materials for the Removal of Heavy Metals from Wastewater - An Overview. *ChemBioEng Reviews*, 4(4), 240-256.
- Jang, W.-J. et Choi, H.-J. (2023). Effect of phosphorylation degree in adsorbent on lead adsorption from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*, 287, 167-181.
- Janićijević, A., Pavlović, V. P., Kovačević, D., Perić, M., Vlahović, B., Pavlović, V. B. et Filipović, S. (2022). Structural characterization of nanocellulose/Fe₃O₄ hybrid nanomaterials. *Polymers*, 14(9), 1819.
- Janin, A. (2009). *Développement d'un procédé chimique de décontamination de bois usagé traité à l'arséniate de cuivre chromaté*. Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique.
- Jiang, X., Zhou, Z., Wang, D., Liu, G., Wang, W., Mu, S., . . . Deng, S. (2024). Pilot-scale removal of PFAS from chromium-plating wastewater by anion exchange resin and activated carbon: Adsorption difference between PFOS and 6: 2 fluorotelomer sulfonate. *Chemical Engineering Journal*, 148569.
- Jiang, Z., Yu, Y., Wang, X., Sun, X., Zhou, J., Yang, Z., . . . Wang, C. (2025). Etherification modified wood flour adsorbent for removal micro-/nanoplastics from waste water by electrostatic effect. *Separation and Purification Technology*, 354, 128889.

- Jing, M., Zhang, L., Fan, Z., Liu, X., Wang, Y., Liu, C. et Shen, C. (2022). Markedly improved hydrophobicity of cellulose film via a simple one-step aminosilane-assisted ball milling. *Carbohydrate Polymers*, 275, 118701.
- Kabir, S. F., Sikdar, P. P., Haque, B., Bhuiyan, M. R., Ali, A. et Islam, M. (2018). Cellulose-based hydrogel materials: Chemistry, properties and their prospective applications. *Progress in biomaterials*, 7, 153-174.
- Kadimi, A., Benhamou, K., Habibi, Y., Ounaies, Z. et Kaddami, H. (2016). Nanocellulose alignment and electrical properties improvement. Dans *Multifunctional Polymeric Nanocomposites Based on Cellulosic Reinforcements* (p. 343-376). Elsevier.
- Kalia, S., Boufi, S., Celli, A. et Kango, S. (2014). Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications. *Colloid and Polymer Science*, 292, 5-31.
- Kameda, T., Honda, R., Kumagai, S., Saito, Y. et Yoshioka, T. (2019). Adsorption of Cu²⁺ and Ni²⁺ by tripolyphosphate-crosslinked chitosan-modified montmorillonite. *Journal of Solid State Chemistry*, 277, 143-148.
- Kanagalakshmi, M., Devi, S. G., Ananthi, P. et Pius, A. (2024). Adsorption isotherms and kinetic models. Dans *Carbon Nanomaterials and their Composites as Adsorbents* (p. 135-154). Springer.
- Karamipour, A., Parsi, P. K., Zahedi, P. et Moosavian, S. M. A. (2020). Using Fe₃O₄-coated nanofibers based on cellulose acetate/chitosan for adsorption of Cr (VI), Ni (II) and phenol from aqueous solutions. *International journal of biological macromolecules*, 154, 1132-1139.
- Karim, Z. et Monti, S. (2021). Microscopic Hybrid Membranes Made of Cellulose-Based Materials Tuned for Removing Metal Ions from Industrial Effluents. *ACS Applied Polymer Materials*, 3(8), 3733-3746.
- Kayvani Fard, A., McKay, G., Buekenhoudt, A., Al Sulaiti, H., Motmans, F., Khraisheh, M. et Atieh, M. (2018). Inorganic membranes: Preparation and application for water treatment and desalination. *Materials*, 11(1), 74.

- Keshipour, S. et Maleki, A. (2019). Modification of cellulose. *Natural Bio-active Compounds. Production and Applications, 1*, 435-486.
- Keshk, S. M. A. S. et Hamdy, M. S. (2019). Preparation and physicochemical characterization of zinc oxide/sodium cellulose composite for food packaging. *Turkish Journal of Chemistry, 43*(1), 94-105.
- Khakalo, A., Jaiswal, A. K., Kumar, V., Gestranus, M., Kangas, H. et Tammelin, T. (2021). Production of high-solid-content fire-retardant phosphorylated cellulose microfibrils. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 9*(36), 12365-12375.
- Khalifa, R. E., Omer, A. M., Tamer, T. M., Salem, W. M. et Eldin, M. S. M. (2019). Removal of methylene blue dye from synthetic aqueous solutions using novel phosphonate cellulose acetate membranes: adsorption kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment, 144*, 272-285.
- Khanjanzadeh, H., Behrooz, R., Bahramifar, N., Gindl-Altmatter, W., Bacher, M., Edler, M. et Griesser, T. (2018). Surface chemical functionalization of cellulose nanocrystals by 3-aminopropyltriethoxysilane. *International journal of biological macromolecules, 106*, 1288-1296.
- Khanjanzadeh, H., Behrooz, R., Bahramifar, N., Pinkl, S. et Gindl-Altmatter, W. (2019). Application of surface chemical functionalized cellulose nanocrystals to improve the performance of UF adhesives used in wood based composites-MDF type. *Carbohydrate polymers, 206*, 11-20.
- Kheira, M. Z. (2021). *Micro et nanoparticules magnétiques à base de polysaccharides modifiés pour le transport à cible des médicaments antitumorales*. Université de Chlef Directeur de recherche Mr. DJENNAD Mhamed Pr, Université
- Kim, I. et Han, J.-I. (2012). Optimization of alkaline pretreatment conditions for enhancing glucose yield of rice straw by response surface methodology. *Biomass and Bioenergy, 46*, 210-217.
- Kim, Y.-D., Thu, K. et Ng, K. C. (2014). Adsorption characteristics of water vapor on ferroaluminophosphate for desalination cycle. *Desalination, 344*, 350-356.

- Kirchberg, S., Abdin, Y. et Ziegmann, G. (2011). Influence of particle shape and size on the wetting behavior of soft magnetic micropowders. *Powder Technology*, 207(1-3), 311-317.
- Kleebe, H. J., Turquat, C. et Sorarù, G. D. (2001). Phase separation in an SiCO glass studied by transmission electron microscopy and electron energy - loss spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(5), 1073-1080.
- Kleppe, P. J. (1970). Kraft pulping. *Tappi*, 53(1), 35-47.
- Kokol, V., Božič, M., Vogrinčič, R. et Mathew, A. P. (2015). Characterisation and properties of homo-and heterogenously phosphorylated nanocellulose. *Carbohydrate polymers*, 125, 301-313.
- Kröger, M., Badara, O., Pääkkönen, T., Hietala, S. et Kontturi, E. (2022). *Efficient New Extraction Method for Highly Charged Phosphorylated CNC* VTT Technical Research Centre of Finland.
- Krstić, V. (2021). Role of zeolite adsorbent in water treatment. Dans *Handbook of Nanomaterials for Wastewater Treatment* (p. 417-481). Elsevier.
- Kruer-Zerhusen, N., Cantero-Tubilla, B. et Wilson, D. B. (2018). Characterization of cellulose crystallinity after enzymatic treatment using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). *Cellulose*, 25(1), 37-48.
- Kumar, R., Barakat, M., Taleb, M. A. et Seliem, M. K. (2020). A recyclable multifunctional graphene oxide/SiO₂@ polyaniline microspheres composite for Cu (II) and Cr (VI) decontamination from wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 268, 122290.
- Kumbhar, P., Narale, D., Bhosale, R., Jambhale, C., Kim, J.-H. et Kolekar, S. (2022). Synthesis of tea waste/Fe₃O₄ magnetic composite (TWMC) for efficient adsorption of crystal violet dye: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107893.

- Kundu, C. K., Song, L. et Hu, Y. (2020). Sol-gel coatings from DOPO-alkoxysilanes: Efficacy in fire protection of polyamide 66 textiles. *European Polymer Journal*, 125, 109483.
- Kundu, C. K., Wang, X., Hou, Y. et Hu, Y. (2018). Construction of flame retardant coating on polyamide 6.6 via UV grafting of phosphorylated chitosan and sol-gel process of organosilane. *Carbohydrate polymers*, 181, 833-840.
- Kundu, D., Mondal, S. K. et Banerjee, T. (2019). Development of β -cyclodextrin-cellulose/hemicellulose-based hydrogels for the removal of Cd (II) and Ni (II): synthesis, kinetics, and adsorption aspects. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 64(6), 2601-2617.
- Lai, Y.-Z. (2017). Reactivity and accessibility of cellulose, hemicelluloses, and lignins. Dans *Chemical modification of lignocellulosic materials* (p. 35-95). Routledge.
- Lamoudan, H., Abenghal, L. et Brouillette, F. (2024). Improving the Mechanical Strength of Paper Sheets Made from Phosphorylated Fibers Through the Use of Forming Agents. *Journal of Natural Fibers*, 21(1), 2332705.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403.
- Lavagna, L., Nisticò, R., Musso, S. et Pavese, M. (2019). Hydrophobic cellulose ester as a sustainable material for simple and efficient water purification processes from fatty oils contamination. *Wood Science and Technology*, 53(1), 249-261.
- Lee, J., Park, J.-A., Kim, H.-G., Lee, J.-H., Cho, S.-H., Choi, K., . . . Choi, J.-W. (2020). Most suitable amino silane molecules for surface functionalization of graphene oxide toward hexavalent chromium adsorption. *Chemosphere*, 251, 126387.
- Lefatshe, K., Muiva, C. M. et Kebaabetswe, L. P. (2017). Extraction of nanocellulose and in-situ casting of ZnO/cellulose nanocomposite with enhanced photocatalytic and antibacterial activity. *Carbohydrate polymers*, 164, 301-308.

- Lehtonen, J., Hassinen, J., Kumar, A. A., Johansson, L.-S., Mäenpää, R., Pahimanolis, N., . . . Rojas, O. J. (2020a). Phosphorylated cellulose nanofibers exhibit exceptional capacity for uranium capture. *Cellulose*, 1-14.
- Lehtonen, J., Hassinen, J., Kumar, A. A., Johansson, L.-S., Mäenpää, R., Pahimanolis, N., . . . Rojas, O. J. (2020b). Phosphorylated cellulose nanofibers exhibit exceptional capacity for uranium capture. *Cellulose*, 27, 10719-10732.
- Leite, A. J., Lima, E. C., dos Reis, G. S., Thue, P. S., Saucier, C., Rodembusch, F. S., . . . Dotto, G. L. (2017). Hybrid adsorbents of tannin and APTES (3-aminopropyltriethoxysilane) and their application for the highly efficient removal of acid red 1 dye from aqueous solutions. *Journal of environmental chemical engineering*, 5(5), 4307-4318.
- Lestari, I., Ramadhanty, Y., Marlinda, L. et Ngatijo, N. (2021). Preparation and characterization of magnetite Fe₃O₄-activated carbon composite as adsorbent Cr (VI) ion. *EKSAKTA: Berkala Ilmiah Bidang MIPA*, 22(4), 238-247.
- Levine, S., Lowndes, J., Watson, E. J. et Neale, G. (1980). A theory of capillary rise of a liquid in a vertical cylindrical tube and in a parallel-plate channel: Washburn equation modified to account for the meniscus with slippage at the contact line. *Journal of Colloid and Interface Science*, 73(1), 136-151.
- Li, B., Zhang, Q., Pan, Y., Li, Y., Huang, Z., Li, M. et Xiao, H. (2020). Functionalized porous magnetic cellulose/Fe₃O₄ beads prepared from ionic liquid for removal of dyes from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 163, 309-316.
- Li, G., Zheng, G., Ding, Z., Shi, L., Li, J., Chen, Z., . . . Zhu, W. (2019). High-performance ultra-low-k fluorine-doped nanoporous organosilica films for inter-layer dielectric. *Journal of Materials Science*, 54(3), 2379-2391.
- Li, J., Peng, C., Li, Z., Wu, Z. et Li, S. (2016). The improvement in cryogenic mechanical properties of nano-ZrO₂/epoxy composites via surface modification of nano-ZrO₂. *RSC advances*, 6(66), 61393-61401.
- Li, M.-f., Liu, Y.-g., Liu, S.-b., Shu, D., Zeng, G.-m., Hu, X.-j., . . . Cai, X.-x. (2017). Cu (II)-influenced adsorption of ciprofloxacin from aqueous solutions by magnetic graphene

oxide/nitrilotriacetic acid nanocomposite: competition and enhancement mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, 319, 219-228.

Li, Q., Liao, L., Xu, R., Wu, Z., Yin, Z., Han, Y., . . . Jiang, T. (2023). In situ preparation of a multifunctional adsorbent by optimizing the Fe²⁺/Fe³⁺/Mn²⁺/HA ratio for simultaneous and efficient removal of Cd (II), Pb (II), Cu (II), Zn (II), As (III), Sb (III), As (V) and Sb (V) from aqueous environment: Behaviors and mechanisms. *Journal of Hazardous Materials*, 444, 130389.

Li, T., Chen, C., Brozena, A. H., Zhu, J., Xu, L., Driemeier, C., . . . Wågberg, L. (2021). Developing fibrillated cellulose as a sustainable technological material. *Nature*, 590(7844), 47-56.

Li, W., Cai, G. et Zhang, P. (2019). A simple and rapid Fourier transform infrared method for the determination of the degree of acetyl substitution of cellulose nanocrystals. *Journal of Materials Science*, 54(10), 8047-8056.

Li, X., Ai, X., Wang, X., Li, L., Xin, Z. et Sun, X. (2023). Composite phosphorylated-modified rice straw prepared for highly effective immobilisation of cadmium in agriculture contaminated soil. *Environmental Chemistry*, 19(8), 495-505.

Li, Y.-Y., Wang, B., Ma, M.-G. et Wang, B. (2018). Review of recent development on preparation, properties, and applications of cellulose - based functional materials. *International Journal of Polymer Science*, 2018(1), 8973643.

Li, Y., Hou, X., Pan, Y., Wang, L. et Xiao, H. (2020). Redox-responsive carboxymethyl cellulose hydrogel for adsorption and controlled release of dye. *European Polymer Journal*, 123, 109447.

Li, Y., Kong, M., Hu, J. et Zhou, J. (2020). Carbon - Microcuboid - Supported Phosphorus - Coordinated Single Atomic Copper with Ultrahigh Content and Its Abnormal Modification to Na Storage Behaviors. *Advanced Energy Materials*, 10(19), 2000400.

Liang, Q., Jiang, L., Zheng, J. et Duan, N. (2024). Determination of High Concentration Copper Ions Based on Ultraviolet—Visible Spectroscopy Combined with Partial Least Squares Regression Analysis. *Processes*, 12(7), 1408.

- Liebert, T. (2010). Cellulose Solvents – Remarkable History, Bright Future. Dans *Cellulose Solvents: For Analysis, Shaping and Chemical Modification* (vol. 1033, chap. 1, p. 3-54). American Chemical Society.
- Liesiene, J. et Kazlauske, J. (2013). Functionalization of cellulose: Synthesis of water-soluble cationic cellulose derivatives. *Cellul. Chem. Technol*, 47, 515-525.
- Lima, V. V., Dalla Nora, F. B., Peres, E. C., Reis, G. S., Lima, É. C., Oliveira, M. L. et Dotto, G. L. (2019). Synthesis and characterization of biopolymers functionalized with APTES (3-aminopropyltriethoxysilane) for the adsorption of sunset yellow dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103410.
- Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V. et Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied geochemistry*, 22(2), 249-275.
- Liu, H., Gao, J., Xu, X., Jia, Q., Yang, L., Wang, S. et Cao, D. (2022). Oriented construction Cu₃P and Ni₂P heterojunction to boost overall water splitting. *Chemical Engineering Journal*, 448, 137706.
- Liu, M., Zhang, R., Zhang, L., Liu, D., Hao, S., Du, G., . . . Sun, X. (2017). Energy-efficient electrolytic hydrogen generation using a Cu₃P nanoarray as a bifunctional catalyst for hydrazine oxidation and water reduction. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 4(3), 420-423.
- Liu, S. (2015). Cooperative adsorption on solid surfaces. *Journal of colloid and interface science*, 450, 224-238.
- Liu, S., Cai, Y., Du, M., Liu, J., Zhang, X., Yuan, H., . . . Zhang, S. (2024). Research on Adsorption of Heavy Metal Ions by Polysaccharide Hydrogels. *ChemistrySelect*, 9(41), e202401752.
- Liu, S., Yu, B., Wang, S., Shen, Y. et Cong, H. (2020). Preparation, surface functionalization and application of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. *Advances in colloid and Interface Science*, 281, 102165.

- Liu, Y., Chen, M. et Yongmei, H. (2013). Study on the adsorption of Cu (II) by EDTA functionalized Fe₃O₄ magnetic nano-particles. *Chemical Engineering Journal*, 218, 46-54.
- Liu, Y., Lv, X., Bao, J., Xie, J., Tang, X., Che, J., . . . Tong, J. (2019). Characterization of silane treated and untreated natural cellulosic fibre from corn stalk waste as potential reinforcement in polymer composites. *Carbohydrate Polymers*, 218, 179-187.
- Liu, Y., Zhang, S., He, Y., Chen, C., Zhang, C., Xie, P., . . . Li, Z. (2021). APTES modification of molybdenum disulfide to improve the corrosion resistance of waterborne epoxy coating. *Coatings*, 11(2), 178.
- Lu, J., Lang, J., Lan, P., Yang, H., Yang, J., Wu, X. et Zhang, H. (2020). Evaluation of surface activity of hydrophobic modified nanocrystalline cellulose. *Cellulose*, 27(16), 9299-9309.
- Lu, Q., Choi, K., Nam, J.-D. et Choi, H. J. (2021). Magnetic polymer composite particles: Design and magnetorheology. *Polymers*, 13(4), 512.
- Lucia, A., Bacher, M., van Herwijnen, H. W. et Rosenau, T. (2020). A direct silanization protocol for dialdehyde cellulose. *Molecules*, 25(10), 2458.
- Ludovici, F., Hartmann, R. et Liimatainen, H. (2023). Aqueous bifunctionalization of cellulose nanocrystals through amino and alkyl silylation: functionalization, characterization, and performance of nanocrystals in quartz microflotation. *Cellulose*, 30(2), 775-787.
- Lukasheva, N. V., Tolmachev, D. A. et Karttunen, M. (2019). Mineralization of phosphorylated cellulose: Crucial role of surface structure and monovalent ions for optimizing calcium content. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(3), 1067-1077.
- Luo, X., Yuan, J., Liu, Y., Liu, C., Zhu, X., Dai, X., . . . Wang, F. (2017). Improved solid-phase synthesis of phosphorylated cellulose microsphere adsorbents for highly effective Pb²⁺ removal from water: batch and fixed-bed column performance and adsorption mechanism. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(6), 5108-5117.
- Luo, Y., Hu, Z., Lei, X., Wang, Y. et Guo, X. (2023). Fluorescent magnetic chitosan-based hydrogel incorporating Amino-Functionalized Fe₃O₄ and cellulose nanofibers modified

with carbon dots for adsorption and detection of Cr (VI). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 658, 130673.

Mabaso, N. B., Nomngongo, P. N. et Nyaba, L. (2024). Recent Advances in Synthesising and Applying Magnetic Ion-Imprinted Polymers to Detect, Pre-Concentrate, and Remove Heavy Metals in Various Matrices. *Processes*, 12(8), 1601.

Madhushree, M., Vairavel, P., Mahesha, G. et Bhat, K. S. (2024). A Comprehensive Review of Cellulose and Cellulose-Based Materials: Extraction, Modification, and Sustainable Applications. *Journal of Natural Fibers*, 21(1), 2418357.

Magalhães, S., Alves, L., Medronho, B., Fonseca, A. C., Romano, A., Coelho, J. F. et Norgren, M. (2019). Brief overview on bio-based adhesives and sealants. *Polymers*, 11(10), 1685.

Mahdavi, M., Ahmad, M. B., Haron, M. J., Namvar, F., Nadi, B., Rahman, M. Z. A. et Amin, J. (2013). Synthesis, surface modification and characterisation of biocompatible magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Molecules*, 18(7), 7533-7548.

Mahvi, A. H., Balarak, D. et Bazrafshan, E. (2023). Remarkable reusability of magnetic Fe₃O₄-graphene oxide composite: a highly effective adsorbent for Cr (VI) ions. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 103(15), 3501-3521.

Majd, M. M., Kordzadeh-Kermani, V., Ghalandari, V., Askari, A. et Sillanpää, M. (2022). Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010– 2020). *Science of The Total Environment*, 812, 151334.

Majoul, N., Aouida, S. et Bessaïs, B. (2015). Progress of porous silicon APTES-functionalization by FTIR investigations. *Applied Surface Science*, 331, 388-391.

Mallakpour, S. et Khadem, E. (2019). Linear and nonlinear behavior of crosslinked chitosan/N-doped graphene quantum dot nanocomposite films in cadmium cation uptake. *Science of the Total Environment*, 690, 1245-1253.

- Mannan, M., Al-Ansari, T., Mackey, H. R. et Al-Ghamdi, S. G. (2018). Quantifying the energy, water and food nexus: A review of the latest developments based on life-cycle assessment. *Journal of Cleaner Production*, 193, 300-314.
- Mao, S. et Gao, M. (2021). Functional organoclays for removal of heavy metal ions from water: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 334, 116143.
- Marghaki, N. S., Jonoush, Z. A. et Rezaee, A. (2022). Chromium (VI) removal using microbial cellulose/nano-Fe₃O₄@ polypyrrole: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Materials Chemistry and Physics*, 278, 125696.
- Marimuthu, T., Chee, C. et Sulaiman, N. (2023). A review on the use of cellulose nanomaterials for wastewater remediation of heavy metal ions. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20(3), 3421-3436.
- Marjanović, V., Lazarević, S., Janković-Častvan, I., Potkonjak, B., Janačković, Đ. et Petrović, R. (2011). Chromium (VI) removal from aqueous solutions using mercaptosilane functionalized sepiolites. *Chemical Engineering Journal*, 166(1), 198-206.
- Martins, L. R., Rodrigues, J. A. V., Adarme, O. F. H., Melo, T. M. S., Gurgel, L. V. A. et Gil, L. F. (2017). Optimization of cellulose and sugarcane bagasse oxidation: application for adsorptive removal of crystal violet and auramine-O from aqueous solution. *Journal of colloid and interface science*, 494, 223-241.
- Martins, L. R., Soares, L. C., Gurgel, L. V. A. et Gil, L. F. (2022). Use of a new zwitterionic cellulose derivative for removal of crystal violet and orange II from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 424, 127401.
- Mascolo, M. C., Pei, Y. et Ring, T. A. (2013). Room temperature co-precipitation synthesis of magnetite nanoparticles in a large pH window with different bases. *Materials*, 6(12), 5549-5567.
- Mautner, A., Maples, H., Kobkeathhawin, T., Kokol, V., Karim, Z., Li, K. et Bismarck, A. (2016a). Phosphorylated nanocellulose papers for copper adsorption from aqueous solutions. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13, 1861-1872.

- Mautner, A., Maples, H., Kobkeatthawin, T., Kokol, V., Karim, Z., Li, K. et Bismarck, A. (2016b). Phosphorylated nanocellulose papers for copper adsorption from aqueous solutions. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13(8), 1861-1872.
- Mayeen, A., Sajan, A. K. et Kalarikkal, N. (2021). Surface Chemistry and Properties of Magnetic Nanoparticles. *Magnetic Nanoparticles: A New Platform for Drug Delivery*, 31-44.
- Mello, B. L., Thue, P. S., da Silva, P. V., Machado, F. M., Naushad, M., Sellaoui, L., . . . Lima, E. C. (2024). Grafting 3-trimethoxysilylpropyl diethylenetriamine on microcrystalline cellulose for the adsorption of dyes: Experimental and modeling studies. *Reactive and Functional Polymers*, 196, 105836.
- Meroni, D., Lo Presti, L., Di Liberto, G., Ceotto, M., Acres, R. G., Prince, K. C., . . . Ardizzone, S. (2017). A close look at the structure of the TiO₂-APTES interface in hybrid nanomaterials and its degradation pathway: An experimental and theoretical study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(1), 430-440.
- Mertaniemi, H., Laukkanen, A., Teirfolk, J.-E., Ikkala, O. et Ras, R. H. (2012). Functionalized porous microparticles of nanofibrillated cellulose for biomimetic hierarchically structured superhydrophobic surfaces. *RSC advances*, 2(7), 2882-2886.
- Meškiniš, Š., Vasiliauskas, A., Andrulevičius, M., Peckus, D., Tamulevičius, S. et Viskontas, K. (2020). Diamond like carbon films containing Si: Structure and nonlinear optical properties. *Materials*, 13(4), 1003.
- Mishra, D., Shanker, K. et Khare, P. (2020). Nanocellulose-mediated fabrication of sustainable future materials. Dans *Sustainable Nanocellulose and Nanohydrogels from Natural Sources* (p. 217-236). Elsevier.
- Mitra, A., Mohapatra, J. et Aslam, M. (2024). Magnetic and electronic properties of anisotropic magnetite nanoparticles. *Materials Research Express*, 11(2), 022002.
- Mitra, S., Chakraborty, A. J., Tareq, A. M., Emran, T. B., Nainu, F., Khusro, A., . . . Alhumaydhi, F. A. (2022). Impact of heavy metals on the environment and human health: Novel

therapeutic insights to counter the toxicity. *Journal of King Saud University-Science*, 34(3), 101865.

Moghaddam-Manesh, M., Darvishi, R., Barati, A., Moshkriz, A. et Seyedsharifi, M. (2025). Synthesis of novel Fe₃O₄@ gly@ Indole@ CuNO₃ magnetic nanoparticle as high-performance antibiotic absorbent, antimicrobial agent, and reusable magnetic Nano catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13(1), 114970.

Mohamad Sarbani, N. M., Hidayat, E., Naito, K., Mitoma, Y. et Harada, H. (2023). Cr (VI) and Pb (II) removal using crosslinking magnetite-carboxymethyl cellulose-chitosan hydrogel beads. *Gels*, 9(8), 612.

Mohamed, A. H., Yahaya, N., Mohamad, S., Kamaruzaman, S., Osman, H., Nishiyama, N. et Hirota, Y. (2022). Synthesis of oil palm empty fruit bunch-based magnetic-carboxymethyl cellulose nanofiber composite for magnetic solid-phase extraction of organophosphorus pesticides in environmental water samples. *Microchemical Journal*, 183, 108045.

Mohamed Nasser, S., Abbas, M. et Trari, M. (2024). Understanding the rate-limiting step adsorption kinetics onto biomaterials for mechanism adsorption control. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, 49, 14686783241226858.

Mohanan, J. L. et Brock, S. L. (2003). Influence of synthetic and processing parameters on the surface area, speciation, and particle formation in copper oxide/silica aerogel composites. *Chemistry of materials*, 15(13), 2567-2576.

Mohd, N. H., Ismail, N. F. H., Zahari, J. I., Fathilah, W., Kargarzadeh, H., Ramli, S., . . . Othaman, R. (2016). Effect of aminosilane modification on nanocrystalline cellulose properties. *Journal of Nanomaterials*, 2016.

Mondal, S. (2017). Preparation, properties and applications of nanocellulosic materials. *Carbohydrate polymers*, 163, 301-316.

Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J. et Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical society reviews*, 40(7), 3941-3994.

- Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Liu, G., Balaram, V., Ribeiro, A. R. L., Lu, Z., . . . Picos-Corrales, L. A. (2022). Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 1-28.
- Morishige, K. (2016). Nature of adsorption hysteresis in cylindrical pores: effect of pore corrugation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(39), 22508-22514.
- Motloung, M. T., Magagula, S. I., Kaleni, A., Sikhosana, T. S., Lebelo, K. et Mochane, M. J. (2023). Recent advances on chemically functionalized cellulose-based materials for arsenic removal in wastewater: a review. *Water*, 15(4), 793.
- Motta Neves, R., Ornaghi Jr, H. L., Duchemin, B., Zattera, A. J. et Campos Amico, S. (2022). Grafting amount and structural characteristics of microcrystalline cellulose functionalized with different aminosilane contents. *Cellulose*, 29(6), 3209-3224.
- Musah, M., Azeh, Y., Mathew, J. T., Umar, M. T., Abdulhamid, Z. et Muhammad, A. I. (2022). Adsorption kinetics and isotherm models: a review. *CaJoST*, 4(1), 20-26.
- Muttakin, M., Mitra, S., Thu, K., Ito, K. et Saha, B. B. (2018). Theoretical framework to evaluate minimum desorption temperature for IUPAC classified adsorption isotherms. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 122, 795-805.
- Nagarajan, K., Ramanujam, N., Sanjay, M., Siengchin, S., Surya Rajan, B., Sathick Basha, K., . . . Raghav, G. (2021). A comprehensive review on cellulose nanocrystals and cellulose nanofibers: Pretreatment, preparation, and characterization. *Polymer Composites*, 42(4), 1588-1630.
- Nasrollahzadeh, M., Sajjadi, M., Iravani, S. et Varma, R. S. (2021). Starch, cellulose, pectin, gum, alginate, chitin and chitosan derived (nano) materials for sustainable water treatment: A review. *Carbohydrate polymers*, 251, 116986.
- Nayak, A., Chaudhary, P., Bhushan, B., Ghai, K., Singh, S. et Sillanpää, M. (2024). Removal of emergent pollutants: A review on recent updates and future perspectives on polysaccharide-based composites vis-à-vis traditional adsorbents. *International Journal of Biological Macromolecules*, 129092.

- Nematidil, N., Sadeghi, M., Nezami, S. et Sadeghi, H. (2019). Synthesis and characterization of Schiff-base based chitosan-g-glutaraldehyde/NaMMTNPs-APTES for removal Pb²⁺ and Hg²⁺ ions. *Carbohydrate polymers*, 222, 114971.
- Neolaka, Y. A., Lawa, Y., Naat, J. N., Riwu, A. A., Iqbal, M., Darmokoesoemo, H. et Kusuma, H. S. (2020). The adsorption of Cr (VI) from water samples using graphene oxide-magnetic (GO-Fe₃O₄) synthesized from natural cellulose-based graphite (kusambi wood or Schleicheria oleosa): Study of kinetics, isotherms and thermodynamics. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(3), 6544-6556.
- Neves, R. M., Ornaghi Jr, H. L., Zattera, A. J. et Amico, S. C. (2020). The influence of silane surface modification on microcrystalline cellulose characteristics. *Carbohydrate polymers*, 230, 115595.
- Ng, K. C., Burhan, M., Shahzad, M. W. et Ismail, A. B. (2017). A universal isotherm model to capture adsorption uptake and energy distribution of porous heterogeneous surface. *Scientific Reports*, 7(1), 10634.
- Norfarhana, A., Khoo, P., Ilyas, R., Ab Hamid, N., Aisyah, H., Norraahim, M. N. F., . . . Syafri, E. (2024). Exploring of Cellulose Nanocrystals from Lignocellulosic Sources as a Powerful Adsorbent for Wastewater Remediation. *Journal of Polymers and the Environment*, 1-31.
- Nourry, G., Belosinschi, D., Boutin, M. P., Brouillette, F. et Zerrouki, R. (2016). Hydrophobization of phosphorylated cellulosic fibers. *Cellulose*, 23, 3511-3520.
- Nowicki, W. (2019). Structural studies of complexation of Cu (II) with aminosilane-modified silica surface in heterogeneous system in a wide range of pH. *Applied Surface Science*, 469, 566-572.
- Oberlintner, A., Likozar, B. et Novak, U. (2021). Hydrophobic functionalization reactions of structured cellulose nanomaterials: Mechanisms, kinetics and in silico multi-scale models. *Carbohydrate Polymers*, 259, 117742.

- Omer, A. M., Dey, R., Eltaweil, A. S., Abd El-Monaem, E. M. et Ziora, Z. M. (2022). Insights into recent advances of chitosan-based adsorbents for sustainable removal of heavy metals and anions. *Arabian Journal of Chemistry*, 15(2), 103543.
- Organization, W. H. (2020). *Chromium in drinking-water*. World Health Organization.
- Oshima, T., Kondo, K., Ohto, K., Inoue, K. et Baba, Y. (2008). Preparation of phosphorylated bacterial cellulose as an adsorbent for metal ions. *Reactive and Functional Polymers*, 68(1), 376-383.
- Osman, A. I., O'Connor, E., McSpadden, G., Abu - Dahrieh, J. K., Farrell, C., Al - Muhtaseb, A. a. H., . . . Rooney, D. W. (2020). Upcycling brewer's spent grain waste into activated carbon and carbon nanotubes for energy and other applications via two - stage activation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 95(1), 183-195.
- Pandele, A., Comanici, F., Carp, C., Miculescu, F., Voicu, S., Thakur, V. et Serban, B. (2017). Synthesis and characterization of cellulose acetate-hydroxyapatite micro and nano composites membranes for water purification and biomedical applications. *Vacuum*, 146, 599-605.
- Park, S., Baker, J. O., Himmel, M. E., Parilla, P. A. et Johnson, D. K. (2010). Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnology for biofuels*, 3(1), 1-10.
- Parlayici, Ş. et Pehlivan, E. (2019). Comparative study of Cr (VI) removal by bio-waste adsorbents: equilibrium, kinetics, and thermodynamic. *Journal of Analytical Science and Technology*, 10(1), 1-8.
- Patel, H. (2021). Review on solvent desorption study from exhausted adsorbent. *Journal of Saudi Chemical Society*, 25(8), 101302.
- Patoary, M. K., Islam, S. R., Farooq, A., Rashid, M. A., Sarker, S., Hossain, M. Y., . . . Liu, L. (2023). Phosphorylation of nanocellulose: State of the art and prospects. *Industrial Crops and Products*, 201, 116965.

- Pellenz, L., de Oliveira, C. R. S., da Silva Júnior, A. H., da Silva, L. J. S., da Silva, L., de Souza, A. A. U., . . . da Silva, A. (2023). A comprehensive guide for characterization of adsorbent materials. *Separation and Purification Technology*, 305, 122435.
- Peng, B., Yao, Z., Wang, X., Crombeen, M., Sweeney, D. G. et Tam, K. C. (2020). Cellulose-based materials in wastewater treatment of petroleum industry. *Green Energy & Environment*, 5(1), 37-49.
- Pereira, F., Sousa, K., Cavalcanti, G., Fonseca, M., de Souza, A. G. et Alves, A. (2013). Chitosan-montmorillonite biocomposite as an adsorbent for copper (II) cations from aqueous solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 61, 471-478.
- Pérez, A. D., Roy, Y., Rip, C., Kersten, S. R. et Schuur, B. (2023). Influence of pulping conditions on the pulp yield and fiber properties for pulping of spruce chips by deep eutectic solvent. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-15.
- Persano, F., Malitesta, C. et Mazzotta, E. (2024). Cellulose-based hydrogels for wastewater treatment: a focus on metal ions removal. *Polymers*, 16(9), 1292.
- Petit, S., Righi, D. et Madejová, J. (2006). Infrared spectroscopy of NH₄⁺-bearing and saturated clay minerals: A review of the study of layer charge. *Applied Clay Science*, 34(1-4), 22-30.
- Pham, X. N., Nguyen, T. P., Pham, T. N., Tran, T. T. N. et Tran, T. V. T. (2016). Synthesis and characterization of chitosan-coated magnetite nanoparticles and their application in curcumin drug delivery. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 7(4), 045010.
- Pita, M., Fernández-Andrade, K. J., Quiroz-Fernández, S., Rodríguez-Díaz, J. M. et Díaz, C. A. (2023). Assessment of biomass as an effective adsorbent for the removal of pharmaceutical compounds: A literature review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 100596.
- Pucci, M. F., Liotier, P.-J. et Drapier, S. Caractérisation de la Mouillabilité de Fibers—Application aux Fibers Naturelles. Characterization of Fiber Wettability—Application to Natural Fibers. *Proceedings of the Comptes Rendus des JNC*.

- Pujiasih, S., Masykur, A., Kusumaningsih, T. et Saputra, O. A. (2018). Silylation and characterization of microcrystalline cellulose isolated from Indonesian native oil palm empty fruit bunch. *Carbohydrate polymers*, 184, 74-81.
- Puziy, A. M., Poddubnaya, O. I., Gawdzik, B., Sobiesiak, M. et Sprynskyy, M. (2022). Structural Evolution of Polyimide-Derived Carbon during Phosphoric Acid Activation. *C*, 8(3), 47.
- Qi, X., Tong, X., Pan, W., Zeng, Q., You, S. et Shen, J. (2021). Recent advances in polysaccharide-based adsorbents for wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*, 128221.
- Qiao, B., Wang, T.-J., Gao, H. et Jin, Y. (2015). High density silanization of nano-silica particles using γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES). *Applied Surface Science*, 351, 646-654.
- Qiao, H., Zhou, Y., Yu, F., Wang, E., Min, Y., Huang, Q., . . . Ma, T. (2015). Effective removal of cationic dyes using carboxylate-functionalized cellulose nanocrystals. *Chemosphere*, 141, 297-303.
- Qin, Y., Chai, B., Sun, Y., Zhang, X., Fan, G. et Song, G. (2024). Amino-functionalized cellulose composite for efficient simultaneous adsorption of tetracycline and copper ions: Performance, mechanism and DFT study. *Carbohydrate Polymers*, 332, 121935.
- Quesada, H. B., de Araujo, T. P., Vareschini, D. T., de Barros, M. A. S. D., Gomes, R. G. et Bergamasco, R. (2020). Chitosan, alginate and other macromolecules as activated carbon immobilizing agents: a review on composite adsorbents for the removal of water contaminants. *International Journal of Biological Macromolecules*.
- Radoor, S., Karayil, J., Jayakumar, A., Kandel, D. R., Kim, J. T., Siengchin, S. et Lee, J. (2024). Recent advances in cellulose-and alginate-based hydrogels for water and wastewater treatment: A review. *Carbohydrate Polymers*, 323, 121339.
- Rafieian, F., Jonoobi, M. et Yu, Q. (2019). A novel nanocomposite membrane containing modified cellulose nanocrystals for copper ion removal and dye adsorption from water. *Cellulose*, 26, 3359-3373.

- Rahman, M. M., Muttakin, M., Pal, A., Shafiullah, A. Z. et Saha, B. B. (2019). A statistical approach to determine optimal models for IUPAC-classified adsorption isotherms. *Energies*, 12(23), 4565.
- Rahman, N. S. A., Yhaya, M. F., Azahari, B. et Ismail, W. R. (2018). Utilisation of natural cellulose fibres in wastewater treatment. *Cellulose*, 25, 4887-4903.
- Rai, V. R. et Agarwal, S. (2011). Mechanism of self-catalytic atomic layer deposition of silicon dioxide using 3-aminopropyl triethoxysilane, water, and ozone. *Chemistry of Materials*, 23(9), 2312-2316.
- Rajan, A. S., Sampath, S. et Shukla, A. An in situ graphite-grafted alkaline iron electrode for iron-based accumulators.
- Ramakrishnan, V. et Aruldas, G. (1988). IR and polarised Raman studies of (NH₄)₂HPO₄. *Infrared physics*, 28(2), 77-81.
- Rana, A. K., Mishra, Y. K., Gupta, V. K. et Thakur, V. K. (2021). Sustainable materials in the removal of pesticides from contaminated water: Perspective on macro to nanoscale cellulose. *Science of The Total Environment*, 797, 149129.
- Rana, H. H., Park, J. H., Gund, G. S. et Park, H. S. (2020). Highly conducting, extremely durable, phosphorylated cellulose-based ionogels for renewable flexible supercapacitors. *Energy Storage Materials*, 25, 70-75.
- Rani, M., Kumar, V. et Lal, S. Thermal studies of Cellulose, Phosphorylated Cellulose and its metal complexes.
- Ranjan, R., Rai, R., Naik, K., Parmar, A. S. et Dhar, P. (2024). Scalable phosphorylated cellulose production with improved environmental sustainability, crosslinkability and processability using 3D bioprinting for dye remediation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 264, 130577.

- Rao, X., Abou Hassan, A., Guyon, C., Zhang, M., Ognier, S. et Tatoulian, M. (2020). Plasma Polymer Layers with Primary Amino Groups for Immobilization of Nano-and Microparticles. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 40(2), 589-606.
- Rápó, E. et Tonk, S. (2021). Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: a review of results from the last five years (2017–2021). *Molecules*, 26(17), 5419.
- Raquez, J.-M., Murena, Y., Goffin, A.-L., Habibi, Y., Ruelle, B., DeBuyl, F. et Dubois, P. (2012). Surface-modification of cellulose nanowhiskers and their use as nanoreinforcers into polylactide: A sustainably-integrated approach. *Composites Science and Technology*, 72(5), 544-549.
- Rashid, R., Shafiq, I., Akhter, P., Iqbal, M. J. et Hussain, M. (2021). A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-17.
- Ratier, A. (2017a). *Évaluation de la capacité d'échange d'ions des fibres ligno-cellulosiques phosphorylées*. Université du Québec à Trois-Rivières.
- Ratier, A. (2017b). *Évaluation de la capacité d'échange d'ions des fibres lignocellulosiques phosphorylées* (Master Thesis). Université du Québec à Trois-Rivières.
- Ravelo-Nieto, E., Ovalle-Serrano, S. A., Gutierrez-Pineda, E. A., Blanco-Tirado, C. et Combariza, M. Y. (2023). Textile wastewater deputation using a green cellulose based Fe₃O₄ bionanocomposite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(2), 109516.
- RECEPOĞLU, Y. K. et YÜKSEL, A. (2021a). SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ADSORPTION STUDIES OF PHOSPHORYLATED CELLULOSE FOR THE RECOVERY OF LITHIUM FROM AQUEOUS SOLUTIONS. *Cellulose Chemistry And Technology*, 55(3-4), 385-401.
- Recepoğlu, Y. K. et Yüksel, A. (2021b). Synthesis, characterization and adsorption studies of phosphorylated cellulose for the recovery of lithium from aqueous solutions. *Cellul. Chem. Technol.*, 55, 385-401.

- Reddy, D. H. K., Vijayaraghavan, K., Kim, J. A. et Yun, Y.-S. (2017). Valorisation of post-sorption materials: Opportunities, strategies, and challenges. *Advances in Colloid and Interface Science*, 242, 35-58.
- Ren, Z., Li, H., Li, J., Cai, J., Zhong, L., Ma, Y. et Pang, Y. (2023). Green synthesis of reduced graphene oxide/chitosan/gold nanoparticles composites and their catalytic activity for reduction of 4-nitrophenol. *International Journal of Biological Macromolecules*, 229, 732-745.
- Revellame, E. D., Fortela, D. L., Sharp, W., Hernandez, R. et Zappi, M. E. (2020). Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Engineering and Technology*, 1, 100032.
- Robbes, A.-S. (2011). *Nanocomposites à base de particules magnétiques: synthèse et contribution de la dispersion des charges et de la conformation des chaînes sur les propriétés de renforcement*. Université Paris Sud-Paris XI.
- Robbins, C. A., Du, X., Bradley, T. H., Quinn, J. C., Bandhauer, T. M., Conrad, S. A., . . . Tong, T. (2022). Beyond treatment technology: Understanding motivations and barriers for wastewater treatment and reuse in unconventional energy production. *Resources, Conservation and Recycling*, 177, 106011.
- Robles, E., Csóka, L. et Labidi, J. (2018). Effect of reaction conditions on the surface modification of cellulose nanofibrils with aminopropyl triethoxysilane. *Coatings*, 8(4), 139.
- Rocky, M. M. H., Rahman, I. M., Biswas, F. B., Rahman, S., Endo, M., Wong, K. H., . . . Hasegawa, H. (2023). Cellulose-based materials for scavenging toxic and precious metals from water and wastewater: A review. *Chemical Engineering Journal*, 472, 144677.
- Rodríguez-Fabià, S., Torstensen, J., Johansson, L. et Syverud, K. (2022). Hydrophobization of lignocellulosic materials part II: chemical modification. *Cellulose*, 29(17), 8957-8995.
- Rokbi, M. et Osmani, H. (2011). *L'effet des traitements de surface des fibres sur les propriétés mécaniques de composites Polyester-fibres Alfa AFM*, Maison de la Mécanique, 39/41 rue Louis Blanc-92400 Courbevoie.

- Rol, F., Belgacem, N., Meyer, V., Petit-Conil, M. et Bras, J. (2019). Production of fire-retardant phosphorylated cellulose fibrils by twin-screw extrusion with low energy consumption. *Cellulose*, 26(9), 5635-5651.
- Rol, F., Sillard, C., Bardet, M., Yarava, J. R., Emsley, L., Gablin, C., . . . Bras, J. (2020). Cellulose phosphorylation comparison and analysis of phosphate position on cellulose fibers. *Carbohydrate polymers*, 229, 115294.
- Rubio, J., Mazo, M. A., Martín-Ilana, A. et Tamayo, A. (2018). FT-IR study of the hydrolysis and condensation of 3-(2-amino-ethylamino) propyl-trimethoxy silane. *boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 57(4), 160-168.
- Ruthven, D. M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes* John Wiley & Sons.
- Sabarish, R. et Unnikrishnan, G. (2018). Polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose/ZSM-5 zeolite biocomposite membranes for dye adsorption applications. *Carbohydrate polymers*, 199, 129-140.
- Sajid, M., Nazal, M. K., Baig, N. et Osman, A. M. (2018). Removal of heavy metals and organic pollutants from water using dendritic polymers based adsorbents: a critical review. *Separation and Purification Technology*, 191, 400-423.
- Saleh, T. A. (2022a). Isotherm models of adsorption processes on adsorbents and nanoadsorbents. Dans *Interface science and technology* (vol. 34, p. 99-126). Elsevier.
- Saleh, T. A. (2022b). Kinetic models and thermodynamics of adsorption processes: Classification. Dans *Interface science and technology* (vol. 34, p. 65-97). Elsevier.
- Salon, M.-C. B., Bayle, P.-A., Abdelmouleh, M., Boufi, S. et Belgacem, M. N. (2008). Kinetics of hydrolysis and self condensation reactions of silanes by NMR spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 312(2-3), 83-91.

- Salon, M. C. B., Gerbaud, G., Abdelmouleh, M., Bruzzese, C., Boufi, S. et Belgacem, M. N. (2007). Studies of interactions between silane coupling agents and cellulose fibers with liquid and solid - state NMR. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 45(6), 473-483.
- Sanchez-Hachair, A. et Hofmann, A. (2018). Hexavalent chromium quantification in solution: Comparing direct UV-visible spectrometry with 1,5-diphenylcarbazide colorimetry. *Comptes Rendus Chimie*, 21(9), 890-896.
- Santucci, V. et Fiore, S. (2021). Recovery of waste polyurethane from E-waste. Part II. Investigation of the adsorption potential for wastewater treatment. *Materials*, 14(24), 7587.
- Saputra, O. A., Nauqinida, M., Pujiasih, S., Kusumaningsih, T. et Pramono, E. (2021). Improvement of anionic and cationic dyes removal in aqueous solution by Indonesian agro-waste oil palm empty fruit bunches through silylation approach. *Groundwater for Sustainable Development*, 13, 100570.
- Saravanan, P., Saravanan, V., Rajeshkannan, R., Arnica, G., Rajasimman, M., Gurunathan, B. et Pugazhendhi, A. (2024). Comprehensive review on toxic heavy metals in the aquatic system: sources, identification, treatment strategies, and health risk assessment. *Environmental Research*, 119440.
- Satyam, S. et Patra, S. (2024). Innovations and challenges in adsorption-based wastewater remediation: a comprehensive review. *Heliyon*.
- Sayadi, S. et Brouillette, F. (2024). Silylation of phosphorylated cellulosic fibers with an aminosilane. *Carbohydrate Polymers*, 343, 122500.
- Sayadi, S. et Brouillette, F. (2025a). Magnetic Phosphorylated Lignocellulosic Fibers: A Hybrid Material for Water Purification–Part II Adsorption Capacity for Metallic Anions and Cations. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 137620.
- Sayadi, S. et Brouillette, F. (2025b). Magnetic Phosphorylated Lignocellulosic Fibers: A Hybrid Material for Water Purification – Part I Material Synthesis. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, In press.

- Sayadi, S. et Brouillette, F. (2025c). Magnetic Phosphorylated Lignocellulosic Fibers: A Hybrid Material for Water Purification – Part II Adsorption Capacity for Metallic Anions and Cations. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Available at SSRN: <https://ssrn.com/abstract=5225516>. doi: <https://dx.doi.org/10.2139/ssrn.5225516>
- Sayyed, A. J., Pinjari, D. V., Sonawane, S. H., Bhanvase, B. A., Sheikh, J. et Sillanpää, M. (2021). Cellulose-based nanomaterials for water and wastewater treatments: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106626.
- Seddiqi, H., Oliaei, E., Honarkar, H., Jin, J., Geonzon, L. C., Bacabac, R. G. et Klein-Nulend, J. (2021). Cellulose and its derivatives: towards biomedical applications. *Cellulose*, 28(4), 1893-1931.
- Segal, L., Creely, J. J., Martin Jr, A. et Conrad, C. (1959). An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile research journal*, 29(10), 786-794.
- Shlleier, Y. H., Abdali, A., Schnurre, S. M., Wiggers, H. et Schulz, C. (2014). Surface functionalization of microwave plasma-synthesized silica nanoparticles for enhancing the stability of dispersions. *Journal of nanoparticle research*, 16(8), 1-11.
- Serbanescu, O. S., Pandele, A. M., Miculescu, F. et Voicu, S. I. (2020). Synthesis and characterization of cellulose acetate membranes with self-indicating properties by changing the membrane surface color for separation of Gd (III). *Coatings*, 10(5), 468.
- Shao, X., Wang, J., Liu, Z., Hu, N., Liu, M., Duan, C., . . . Quan, C. (2021). Cellulose based cation-exchange fiber as filtration material for the rapid removal of methylene blue from wastewater. *Cellulose*, 28, 9355-9367.
- Sharma, R., Nath, P. C., Mohanta, Y. K., Bhunia, B., Mishra, B., Sharma, M., . . . Sridhar, K. (2023). Recent advances in cellulose-based sustainable materials for wastewater treatment: an overview. *International Journal of Biological Macromolecules*, 128517.
- Sheth, Y., Dharaskar, S., Khalid, M. et Sonawane, S. (2021). An environment friendly approach for heavy metal removal from industrial wastewater using chitosan based biosorbent: A review. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 43, 100951.

- Shi, W., Zhang, G., Li, F., Feng, J. et Chen, X. (2020). Two-step adsorption model for Pb ion accumulation at the algae-water interface in the presence of fulvic acid. *Science of the Total Environment*, 742, 140606.
- Shi, X., Zhang, X., Gao, W., Zhang, Y. et He, D. (2022). Removal of microplastics from water by magnetic nano-Fe₃O₄. *Science of The Total Environment*, 802, 149838.
- Shi, Y., Belosinschi, D., Brouillette, F., Belfkira, A. et Chabot, B. (2014). Phosphorylation of Kraft fibers with phosphate esters. *Carbohydrate polymers*, 106, 121-127.
- Shi, Y., Belosinschi, D., Brouillette, F., Belfkira, A. et Chabot, B. (2015). The properties of phosphorylated kraft fibers. *BioResources*, 10(3), 4375-4390.
- Shikuku, V. O. et Mishra, T. (2021). Adsorption isotherm modeling for methylene blue removal onto magnetic kaolinite clay: a comparison of two-parameter isotherms. *Applied water science*, 11(6), 103.
- Shim, Y. J., Kim, H. et Kim, H. R. (2024). Development of bacterial cellulose with enhanced flame retardancy and flexibility by phosphorylation with phytic acid and xylitol. *Textile Research Journal*, 00405175241232141.
- Shruthi, S. et Vishalakshi, B. (2024). Development of banana pseudo stem cellulose fiber based magnetic nanocomposite as an adsorbent for dye removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, 278, 134877.
- Silva, F. C., Lima, L. C., Bezerra, R. D., Osajima, J. A. et Silva Filho, E. C. (2015). Use of cellulosic materials as dye adsorbents—a prospective study. *Cellulose*, 115-132.
- Silva, L. M., Munoz-Pena, M. J., Domínguez-Vargas, J. R., González, T. et Cuerda-Correa, E. M. (2021). Kinetic and equilibrium adsorption parameters estimation based on a heterogeneous intraparticle diffusion model. *Surfaces and Interfaces*, 22, 100791.
- Silva, M. S., Silva, L. S., Ferreira, F. J., Bezerra, R. D., Marques, T. M., Meneguim, A. B., . . . Silva Filho, E. C. (2020). Study of interactions between organic contaminants and a new

phosphated biopolymer derived from cellulose. *International journal of biological macromolecules*, 146, 668-677.

Simonin, J.-P. et Bouté, J. (2016). Intraparticle diffusion-adsorption model to describe liquid/solid adsorption kinetics. *Revista mexicana de ingeniería química*, 15(1), 161-173.

Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.

Sing, K. S. (1994). Physisorption of gases by carbon blacks. *Carbon*, 32(7), 1311-1317.

Singh, G., Satija, P., Kaur, G., Singh, J. et Singh, J. (2021). Colorimetric detection of Fe³⁺ ions using Schiff base-chalcone functionalized bis (1, 2, 3-triazolyl- γ -propyltriethoxysilanes). *Inorganica Chimica Acta*, 527, 120576.

Singh, P., Pande, P. P., Chaurasiya, A., Kushwaha, N. et Dey, K. K. (2024). Synthesis and Characterization of cellulose-derived superabsorbent hydrogel and its applications in the treatment of wastewater containing heavy metal ions. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1-16.

Singh, S., Kumar, V., Datta, S., Dhanjal, D. S., Sharma, K., Samuel, J. et Singh, J. (2020). Current advancement and future prospect of biosorbents for bioremediation. *Science of the Total Environment*, 709, 135895.

Singh, V., Ahmed, G., Vedika, S., Kumar, P., Chaturvedi, S. K., Rai, S. N., . . . Kumar, A. (2024). Toxic heavy metal ions contamination in water and their sustainable reduction by eco-friendly methods: isotherms, thermodynamics and kinetics study. *Scientific Reports*, 14(1), 7595.

Siqueira, P., Siqueira, É., De Lima, A. E., Siqueira, G., Pinzón-García, A. D., Lopes, A. P., . . . Botaro, V. R. (2019). Three-dimensional stable alginate-nanocellulose gels for biomedical applications: Towards tunable mechanical properties and cell growing. *Nanomaterials*, 9(1), 78.

- Solberg, A., Zehner, J., Somorowsky, F., Rose, K., Korpela, A. et Syverud, K. (2023). Material properties and water resistance of inorganic–organic polymer coated cellulose paper and nanopaper. *Cellulose*, 30(2), 1205-1223.
- Soni, B. et Mahmoud, B. (2015). Chemical isolation and characterization of different cellulose nanofibers from cotton stalks. *Carbohydrate polymers*, 134, 581-589.
- Spinu, M. (2010). *Évaluation des paramètres physiques et physico-chimiques qui influencent l'accessibilité de la cellulose*. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Srasri, K., Thongroj, M., Chajjiraaree, P., Thiangtham, S., Manuspiya, H., Pisitsak, P. et Ummartyotin, S. (2018). Recovery potential of cellulose fiber from newspaper waste: An approach on magnetic cellulose aerogel for dye adsorption material. *International journal of biological macromolecules*, 119, 662-668.
- Srivastava, N., Thakur, A. K. et Shahi, V. K. (2016). Phosphorylated cellulose triacetate–silica composite adsorbent for recovery of heavy metal ion. *Carbohydrate Polymers*, 136, 1315-1322.
- Srivastava, S., Tyagi, R. et Pant, N. (1989). Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from the waste slurry generated in local fertilizer plants. *Water Research*, 23(9), 1161-1165.
- Srivastava, V. C., Swamy, M. M., Mall, I. D., Prasad, B. et Mishra, I. M. (2006). Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects*, 272(1-2), 89-104.
- Subramanyam, B. et Das, A. (2014). Linearised and non-linearised isotherm models optimization analysis by error functions and statistical means. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12, 1-6.
- Suflet, D. M., Popescu, I. et Pelin, I. M. (2017). Preparation and adsorption studies of phosphorylated cellulose microspheres. *Cellul. Chem. Technol*, 51, 23-34.

- Sugashini, S., Gomathi, T., Devi, R. A., Sudha, P., Rambabu, K. et Banat, F. (2022). Nanochitosan/carboxymethyl cellulose/TiO₂ biocomposite for visible-light-induced photocatalytic degradation of crystal violet dye. *Environmental Research*, 204, 112047.
- Suleiman, M., Le Lay, N., Demaria, F., Kolvenbach, B. A., Cretoiu, M. S., Petchey, O. L., . . . Corvini, P. F. (2024). Pollutant profile complexity governs wastewater removal of recalcitrant pharmaceuticals. *The ISME journal*, 18(1), wrac033.
- Sulistiyo, C. D., Cheng, K.-C., Su'andi, H. J., Yuliana, M., Hsieh, C.-W., Ismadji, S., . . . Tran-Nguyen, P. L. (2022). Removal of hexavalent chromium using durian in the form of rind, cellulose, and activated carbon: Comparison on adsorption performance and economic evaluation. *Journal of Cleaner Production*, 380, 135010.
- Sun, J., Sun, G., Zhao, X., Zhao, H., Yang, Z., Yan, L., . . . Cui, Y. (2021). Efficient removal of Pb (ii) and Cr (vi) from acidic wastewater using porous thiophosphoryl polyethyleneimine. *New Journal of Chemistry*.
- Sun, J., Zhao, X., Hu, R., Sun, G., Zhao, H., Liu, W., . . . Cui, Y. (2023). Cellulose phosphonate/polyethyleneimine nano-porous composite remove toxic Pb (II) and Cu (II) from water in a short time. *International Journal of Biological Macromolecules*, 253, 127110.
- Sun, L., Yin, Z., Zhang, J., Ren, X., Zhang, M., Song, W., . . . Qi, C. (2022). Gold nanoparticles supported on poly (aniline-co-pyrrole) as the efficient catalysts for the reduction of 4-nitrophenol. *Molecular Catalysis*, 525, 112362.
- Sun, L., Zhang, X., Liu, H., Liu, K., Du, H., Kumar, A., . . . Si, C. (2021). Recent advances in hydrophobic modification of nanocellulose. *Current Organic Chemistry*, 25(3), 417-436.
- Sun, X., Yang, L., Li, Q., Zhao, J., Li, X., Wang, X. et Liu, H. (2014). Amino-functionalized magnetic cellulose nanocomposite as adsorbent for removal of Cr (VI): synthesis and adsorption studies. *Chemical Engineering Journal*, 241, 175-183.
- Sun, Y., Zhang, H., Yuan, N., Ge, Y., Dai, Y., Yang, Z. et Lu, L. (2021). Phosphorylated biomass-derived porous carbon material for efficient removal of U (VI) in wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 413, 125282.

- Sun, Z., Zhang, X., Wang, J., Pan, C., Feng, L. et Chen, S. (2023). Modification of cotton fibers with functional silane and application for emergency treatment of spilled oil or other organic pollutants. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(5), 110895.
- Taheri, S., Sedghi-Asl, M., Ghaedi, M., Mohammadi-Asl, Z. et Rahmanian, M. (2023). Magnetic layered double hydroxide composite as new adsorbent for efficient Cu (II) and Ni (II) ions removal from aqueous samples: Adsorption mechanism investigation and parameters optimization. *Journal of Environmental Management*, 329, 117009.
- Taib, M. N. A. M., Hamidon, T. S., Garba, Z. N., Trache, D., Uyama, H. et Hussin, M. H. (2022). Recent progress in cellulose-based composites towards flame retardancy applications. *Polymer*, 244, 124677.
- Taib, M. N. A. M. et Julkapli, N. M. (2019). Dimensional stability of natural fiber-based and hybrid composites. Dans *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites* (p. 61-79). Elsevier.
- Tan, X., Jiang, Y., Peng, Q., Subrova, T., Saskova, J., Wiener, J., . . . Mahendran, A. R. (2023). Development and characterization of silane crosslinked cellulose/graphene oxide conductive hydrophobic membrane. *Cellulose*, 30(7), 4561-4574.
- Tang, Y., Lin, T., Ai, S., Li, Y., Zhou, R. et Peng, Y. (2020). Super and selective adsorption of cationic dyes using carboxylate-modified lignosulfonate by environmentally friendly solvent-free esterification. *International Journal of Biological Macromolecules*, 159, 98-107.
- Tapia-Orozco, N., Ibarra-Cabrera, R., Tecante, A., Gimeno, M., Parra, R. et Garcia-Arrazola, R. (2016). Removal strategies for endocrine disrupting chemicals using cellulose-based materials as adsorbents: A review. *Journal of environmental chemical engineering*, 4(3), 3122-3142.
- Teixeira, R. A., Lima, E. C., Benetti, A. D., Thue, P. S., Cunha, M. R., Cimirro, N. F., . . . Dotto, G. L. (2021). Preparation of hybrids of wood sawdust with 3-aminopropyl-triethoxysilane. Application as an adsorbent to remove Reactive Blue 4 dye from wastewater effluents. *Journal of the Taiwan institute of chemical engineers*, 125, 141-152.

- Thomas, B., Raj, M. C., Joy, J., Moores, A., Drisko, G. L. et Sanchez, C. (2018). Nanocellulose, a versatile green platform: from biosources to materials and their applications. *Chemical reviews*, 118(24), 11575-11625.
- Tian, C., Zheng, L., Miao, Q., Cao, C. et Ni, Y. (2014). Improving the reactivity of kraft-based dissolving pulp for viscose rayon production by mechanical treatments. *Cellulose*, 21(5), 3647-3654.
- Touihri, M., Guesmi, F., Hannachi, C., Hamrouni, B., Sellaoui, L., Badawi, M., . . . Fiol, N. (2021). Single and simultaneous adsorption of Cr (VI) and Cu (II) on a novel Fe₃O₄/pine cones gel beads nanocomposite: Experiments, characterization and isotherms modeling. *Chemical Engineering Journal*, 416, 129101.
- Tseng, R.-L., Tran, H. N. et Juang, R.-S. (2022). Revisiting temperature effect on the kinetics of liquid–phase adsorption by the Elovich equation: A simple tool for checking data reliability. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 136, 104403.
- Tshikovhi, A., Mishra, S. B. et Mishra, A. K. (2020). Nanocellulose-based composites for the removal of contaminants from wastewater. *International Journal of Biological Macromolecules*, 152, 616-632.
- Väisänen, S., Ajdary, R., Altgen, M., Nieminen, K., Kesari, K. K., Ruokolainen, J., . . . Vuorinen, T. (2021). Cellulose dissolution in aqueous NaOH–ZnO: cellulose reactivity and the role of ZnO. *Cellulose*, 28, 1267-1281.
- Valizadeh, A., Mirzapoor, A., Hallaji, Z., Jahanshah Talab, M. et Ranjbar, B. (2025). Innovative synthesis of magnetite nanoparticles and their interaction with two model proteins: Human serum albumin and lysozyme. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2400168.
- Van, H. T., Nguyen, L. H., Mac, D.-H., Vu, T. T., Ha, L. et Nguyen, X. (2019). Removal of Cr (vi) from aqueous solution using magnetic modified biochar derived from raw corncob. *New Journal of Chemistry*, 43(47), 18663-18672.
- Vareda, J. P. (2023). On validity, physical meaning, mechanism insights and regression of adsorption kinetic models. *Journal of Molecular Liquids*, 376, 121416.

- Varghese, A. G., Paul, S. A. et Latha, M. (2018). Cellulose based green adsorbents for pollutant removal from wastewater. *Green Adsorbents for Pollutant Removal*, 127-157.
- Varghese, A. G., Paul, S. A. et Latha, M. (2019). Remediation of heavy metals and dyes from wastewater using cellulose-based adsorbents. *Environmental Chemistry Letters*, 17, 867-877.
- Vincent, S. et Kandasubramanian, B. (2021). Cellulose nanocrystals from agricultural resources: Extraction and functionalisation. *European Polymer Journal*, 160, 110789.
- Vishwakarma, V. (2021). Recovery and recycle of wastewater contaminated with heavy metals using adsorbents incorporated from waste resources and nanomaterials-A review. *Chemosphere*, 129677.
- Vitek, R. et Masini, J. C. (2023). Nonlinear regression for treating adsorption isotherm data to characterize new sorbents: Advantages over linearization demonstrated with simulated and experimental data. *Heliyon*, 9(4).
- Voicu, S. I. et Thakur, V. K. (2021). Aminopropyltriethoxysilane as a linker for cellulose-based functional materials: New horizons and future challenges. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 30, 100480.
- Voisin, H., Bergström, L., Liu, P. et Mathew, A. P. (2017). Nanocellulose-based materials for water purification. *Nanomaterials*, 7(3), 57.
- Wamba, A. G., Lima, E. C., Ndi, S. K., Thue, P. S., Kayem, J. G., Rodembusch, F. S., . . . De Alencar, W. S. (2017). Synthesis of grafted natural pozzolan with 3-aminopropyltriethoxysilane: preparation, characterization, and application for removal of Brilliant Green 1 and Reactive Black 5 from aqueous solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 21807-21820.
- Wan, Y., Liu, Z.-Y., Song, P., Zhang, X.-Q., Song, J.-C., Fu, Y.-J., . . . Zhang, D.-Y. (2019). Ionic liquid groups modified 3D porous cellulose microspheres for selective adsorption of AO7 dye. *Journal of Cleaner Production*, 240, 118201.

- Wang, D. (2019a). A critical review of cellulose-based nanomaterials for water purification in industrial processes. *Cellulose*, 26(2), 687-701.
- Wang, D. (2019b). A critical review of cellulose-based nanomaterials for water purification in industrial processes. *Cellulose*, 26, 687-701.
- Wang, H. et Fan, K. (2007). Relationship between the Antarctic Oscillation in the western North Pacific typhoon frequency. *Chinese Science Bulletin*, 52(4), 561-565.
- Wang, J. et Guo, X. (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, 258, 127279.
- Wang, J. et Guo, X. (2022). Rethinking of the intraparticle diffusion adsorption kinetics model: Interpretation, solving methods and applications. *Chemosphere*, 309, 136732.
- Wang, Q., Chen, J., Zhao, L., Wang, S., Li, P. et Du, K. (2024). A sphere-on-sphere structure: Cu nanoparticles grown on cellulose microspheres for the removal of environmental contaminants. *Industrial Crops and Products*, 213, 118401.
- Wang, W., Kan, Y., Pan, H., Pan, Y., Li, B., Liew, K. et Hu, Y. (2017). Phosphorylated cellulose applied for the exfoliation of LDH: An advanced reinforcement for polyvinyl alcohol. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 94, 170-177.
- Wang, Y., Wang, X., Xie, Y. et Zhang, K. (2018). Functional nanomaterials through esterification of cellulose: a review of chemistry and application. *Cellulose*, 25, 3703-3731.
- Washburn, E. W. (1921). The dynamics of capillary flow. *Physical review*, 17(3), 273.
- Wei, Z., Sinko, R., Keten, S. et Luijten, E. (2018). Effect of surface modification on water adsorption and interfacial mechanics of cellulose nanocrystals. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(9), 8349-8358.

- Weng, X., Jin, X., Lin, J., Naidu, R. et Chen, Z. (2016). Removal of mixed contaminants Cr (VI) and Cu (II) by green synthesized iron based nanoparticles. *Ecological Engineering*, 97, 32-39.
- White, L. et Tripp, C. (2000). Reaction of (3-aminopropyl) dimethylethoxysilane with amine catalysts on silica surfaces. *Journal of colloid and interface science*, 232(2), 400-407.
- Wu, F.-C., Tseng, R.-L. et Juang, R.-S. (2009a). Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chemical Engineering Journal*, 150(2-3), 366-373.
- Wu, F.-C., Tseng, R.-L. et Juang, R.-S. (2009b). Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical engineering journal*, 153(1-3), 1-8.
- Wu, Q., Xu, J., Wu, Z., Zhu, S., Gao, Y. et Shi, C. (2020). The effect of surface modification on chemical and crystalline structure of the cellulose III nanocrystals. *Carbohydrate polymers*, 235, 115962.
- Wu, S., Gong, Y., Liu, S., Pei, Y. et Luo, X. (2021). Functionalized phosphorylated cellulose microspheres: Design, characterization and ciprofloxacin loading and releasing properties. *Carbohydrate Polymers*, 254, 117421.
- Wu, W., He, Q. et Jiang, C. (2008). Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale research letters*, 3, 397-415.
- Xiao, W., Sun, R., Hu, S., Meng, C., Xie, B., Yi, M. et Wu, Y. (2023). Recent advances and future perspective on lignocellulose-based materials as adsorbents in diverse water treatment applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 126984.
- Xiao, Y., Ma, C., Jin, Z., Wang, J., He, L., Mu, X., . . . Hu, Y. (2021). Functional covalent organic framework for exceptional Fe²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺ removal: An upcycling strategy to achieve water decontamination and reutilization as smoke suppressant and flame retardant simultaneously. *Chemical Engineering Journal*, 421, 127837.

- Xiao, Y., Zhu, X., Zheng, H., Tang, Q. et Qiu, R. (2024). Preparation of phosphorylated rice husk for cadmium adsorption: Crucial role of phosphonyl group. *Bioresource Technology*, 408, 131159.
- Xie, Y., Hill, C. A., Xiao, Z., Militz, H. et Mai, C. (2010). Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(7), 806-819.
- Yadav, A., Bagotia, N., Sharma, A. K. et Kumar, S. (2021). Advances in decontamination of wastewater using biomass-based composites: A critical review. *Science of The Total Environment*, 147108.
- Yan, R., Lin, S., Jiang, W., Yu, X., Zhang, L., Zhao, W. et Sui, Q. (2023). Effect of aggregation behavior on microplastic removal by magnetic Fe₃O₄ nanoparticles. *Science of The Total Environment*, 898, 165431.
- Yang, H.-R., Li, S.-S., Yang, C., An, Q.-D., Zhai, S.-R. et Xiao, Z.-Y. (2022). Bi-layered hollow amphoteric composites: Rational construction and ultra-efficient sorption performance for anionic Cr (VI) and cationic Cu (II) ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 607, 556-567.
- Yang, H., Zhang, P., Zheng, Q., Nie, G., Hayat, A., Bajaber, M. A., . . . Sui, Y. (2024). Synergistically active Fe₃O₄ magnetic and EDTA modified cellulose cotton fabric using chemical method and their effective pollutants removal ability from wastewater. *International Journal of Biological Macromolecules*, 132996.
- Yang, L., Luo, X., Yan, L., Zhou, Y., Yu, S., Ju, H., . . . Zhang, L. (2022). Efficient selective adsorption of uranium using a novel eco-friendly chitosan-grafted adenosine 5' - monophosphate foam. *Carbohydrate Polymers*, 285, 119157.
- Yang, Q., Lu, R., Ren, S., Chen, C., Chen, Z. et Yang, X. (2018). Three dimensional reduced graphene oxide/ZIF-67 aerogel: Effective removal cationic and anionic dyes from water. *Chemical Engineering Journal*, 348, 202-211.

- Yang, X.-Y., Chen, L.-H., Li, Y., Rooke, J. C., Sanchez, C. et Su, B.-L. (2017). Hierarchically porous materials: synthesis strategies and structure design. *Chemical Society Reviews*, 46(2), 481-558.
- Yang, Y., Li, X., Wan, C., Zhang, Z., Cao, W., Wang, G. et Wu, Y. (2024). A comprehensive review of cellulose nanomaterials for adsorption of wastewater pollutants: focus on dye and heavy metal Cr adsorption and oil/water separation. *Collagen and Leather*, 6(1), 35.
- Yin, Y., Ma, J., Tian, X., Jiang, X., Wang, H. et Gao, W. (2018). Cellulose nanocrystals functionalized with amino-silane and epoxy-poly (ethylene glycol) for reinforcement and flexibilization of poly (lactic acid): material preparation and compatibility mechanism. *Cellulose*, 25(11), 6447-6463.
- Yousefi, H., Afra, E., Rasouli, D. et Mashkour, M. (2020). Characterization of water-repellent cellulose paper and nanopaper using silane. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 35(1), 22-32.
- Yu, J., Wang, A. C., Zhang, M. et Lin, Z. (2021a). Water treatment via non-membrane inorganic nanoparticles/cellulose composites. *Materials Today*, 50, 329-357.
- Yu, J., Wang, A. C., Zhang, M. et Lin, Z. (2021b). Water treatment via non-membrane inorganic nanoparticles/cellulose composites. *Materials Today*.
- Yu, Y., Yu, L., Shih, K. et Chen, J. P. (2018). Yttrium-doped iron oxide magnetic adsorbent for enhancement in arsenic removal and ease in separation after applications. *Journal of colloid and interface science*, 521, 252-260.
- Yuan, Y., Li, R. et Peng, S. (2023). Research progress on chemical modification of waste biomass cellulose to prepare heavy metal adsorbents. *Polymer Bulletin*, 80(11), 11671-11700.
- Zaman, A. (2025). Characteristics of Wastewater. Dans *Urban Development with Treated Recycled and Reuse of Wastewater: Sustainable Management* (p. 67-76). Springer.
- Zhang, J., Yingping, Q., Yongfeng, S. et Hua, L. (2022). Research progress on chemical modification and application of cellulose: a review. *Materials Science*, 28(1), 60-67.

- Zhang, L., Liu, Y., Wang, Y., Li, X. et Wang, Y. (2021). Investigation of phosphate removal mechanisms by a lanthanum hydroxide adsorbent using p-XRD, FTIR and XPS. *Applied Surface Science*, 557, 149838.
- Zhang, L., Wang, Z., Xu, X., Chen, C., Gao, B. et Xiao, X. (2019). Insights into the phosphate adsorption behavior onto 3D self-assembled cellulose/graphene hybrid nanomaterials embedded with bimetallic hydroxides. *Science of the Total Environment*, 653, 897-907.
- Zhang, N., Li, J., Tian, B., Zhang, J., Li, T., Li, Z., . . . Ma, F. (2023). Phosphorylated cellulose carbamate for highly effective capture of U (VI). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 332(1), 173-183.
- Zhang, P., Fan, H., Tian, S., Chen, Y. et Yan, J. (2016). Synergistic effect of phosphorus–nitrogen and silicon-containing chain extenders on the mechanical properties, flame retardancy and thermal degradation behavior of waterborne polyurethane. *Rsc Advances*, 6(76), 72409-72422.
- Zhang, S., Li, S.-N., Wu, Q., Li, Q., Huang, J., Li, W., . . . Wang, S. (2021). Phosphorus containing group and lignin toward intrinsically flame retardant cellulose nanofibril-based film with enhanced mechanical properties. *Composites Part B: Engineering*, 212, 108699.
- Zhang, T., Lv, D., Liu, R., Wang, D., Li, T., Xu, J., . . . Wang, L. (2021). Developing a Superhydrophobic Absorption-Dominated Electromagnetic Shielding Material by Building Clustered Fe₃O₄ Nanoparticles on the Copper-Coated Cellulose Paper. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(19), 6574-6585.
- Zhang, T., Wu, M., Kuga, S., Ewulonu, C. M. et Huang, Y. (2020). Cellulose nanofibril-based flame retardant and its application to paper. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(27), 10222-10229.
- Zhang, T., Zhang, Y., Jiang, H. et Wang, X. (2019). Aminosilane-grafted spherical cellulose nanocrystal aerogel with high CO₂ adsorption capacity. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(16), 16716-16726.

- Zhang, W., Liu, Y., Xuan, Y. et Zhang, S. (2022). Synthesis and applications of carboxymethyl cellulose hydrogels. *Gels*, 8(9), 529.
- Zhang, X., Ma, K., Peng, H., Gong, Y. et Huang, Y. (2023). Imidazolium functionalized polysulfone/DTPA-chitosan composite beads for simultaneous removal of Cr (VI) and Cu (II) from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, 123145.
- Zhang, Y., Zheng, X., Bian, T., Zhang, Y., Mei, J. et Li, Z. (2020). Phosphorylated-CNC/MWCNT thin films-toward efficient adsorption of rare earth La (III). *Cellulose*, 27, 3379-3390.
- Zhang, Z., Lu, Y., Gao, S. et Wu, S. (2025). Sustainable and Efficient Wastewater Treatment Using Cellulose-Based Hydrogels: A Review of Heavy Metal, Dye, and Micropollutant Removal Applications. *Separations*, 12(3), 72.
- Zhao, D., Deng, Y., Han, D., Tan, L., Ding, Y., Zhou, Z., . . . Guo, Y. (2019). Exploring structural variations of hydrogen-bonding patterns in cellulose during mechanical pulp refining of tobacco stems. *Carbohydrate polymers*, 204, 247-254.
- Zhao, D., Gao, X., Wu, C., Xie, R., Feng, S. et Chen, C. (2016). Facile preparation of amino functionalized graphene oxide decorated with Fe₃O₄ nanoparticles for the adsorption of Cr (VI). *Applied Surface Science*, 384, 1-9.
- Zhao, F., Heidrich, E. S., Curtis, T. P. et Dolfing, J. (2020). Understanding the complexity of wastewater: the combined impacts of carbohydrates and sulphate on the performance of bioelectrochemical systems. *Water Research*, 176, 115737.
- Zhao, F. et Sillanpää, M. (2020). Cross-linked chitosan and β -cyclodextrin as functional adsorbents in water treatment. Dans *Advanced Water Treatment* (p. 161-264). Elsevier.
- Zhao, G., Zhang, H., Fan, Q., Ren, X., Li, J., Chen, Y. et Wang, X. (2010). Sorption of copper (II) onto super-adsorbent of bentonite-polyacrylamide composites. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1-3), 661-668.

- Zhao, H., Kwak, J. H., Zhang, Z. C., Brown, H. M., Arey, B. W. et Holladay, J. E. (2007). Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis. *Carbohydrate polymers*, 68(2), 235-241.
- Zhao, M., Ono, Y., Noguchi, Y., Fujisawa, S. et Saito, T. (2022). Comparative characterization of phosphorylated wood holocelluloses and celluloses for nanocellulose production. *Cellulose*, 29(5), 2805-2816.
- Zhao, X., Li, H., Ding, A., Zhou, G., Sun, Y. et Zhang, D. (2016). Preparing and characterizing Fe₃O₄@ cellulose nanocomposites for effective isolation of cellulose-decomposing microorganisms. *Materials Letters*, 163, 154-157.
- Zheng, T., Li, A., Li, Z., Hu, W., Shao, L., Lu, L., . . . Chen, Y. (2017). Mechanical reinforcement of a cellulose aerogel with nanocrystalline cellulose as reinforcer. *RSC advances*, 7(55), 34461-34465.
- Zhong, C., Hou, Y., Yang, W., Zhu, N., Wang, D., Wen, G., . . . Zhang, L. (2023). Intermetallic compound MxSi modified SiCO ceramic microspheres derived from precursor emulsion for electromagnetic wave absorption. *Journal of Alloys and Compounds*, 949, 169798.
- Zhong, Q.-Q., Yue, Q.-Y., Li, Q., Gao, B.-Y. et Xu, X. (2014). Removal of Cu (II) and Cr (VI) from wastewater by an amphoteric sorbent based on cellulose-rich biomass. *Carbohydrate polymers*, 111, 788-796.
- Zhou, Y., Zhang, M., Wang, X., Huang, Q., Min, Y., Ma, T. et Niu, J. (2014). Removal of crystal violet by a novel cellulose-based adsorbent: comparison with native cellulose. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(13), 5498-5506.
- Zhu, H., Chen, S., Duan, H., He, J. et Luo, Y. (2023). Removal of anionic and cationic dyes using porous chitosan/carboxymethyl cellulose-PEG hydrogels: Optimization, adsorption kinetics, isotherm and thermodynamics studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 231, 123213.
- Zhu, N., Yan, T., Qiao, J. et Cao, H. (2016). Adsorption of arsenic, phosphorus and chromium by bismuth impregnated biochar: Adsorption mechanism and depleted adsorbent utilization. *Chemosphere*, 164, 32-40.

Zhu, W., Ji, M., Zhang, Y., Wang, Z., Chen, W. et Xue, Y. (2019). Synthesis and characterization of aminosilane grafted cellulose nanocrystal modified formaldehyde-free decorative paper and its CO₂ adsorption capacity. *Polymers*, 11(12), 2021.

Zong, E., Wang, C., Yang, J., Zhu, H., Jiang, S., Liu, X. et Song, P. (2021). Preparation of TiO₂/cellulose nanocomposites as antibacterial bio-adsorbents for effective phosphate removal from aqueous medium. *International Journal of Biological Macromolecules*, 182, 434-444.

Zong, P., Cao, D., Cheng, Y., Wang, S., Zhang, J., Guo, Z., . . . He, C. (2019). Carboxymethyl cellulose supported magnetic graphene oxide composites by plasma induced technique and their highly efficient removal of uranium ions. *Cellulose*, 26(6), 4039-4060.

**ANNEXE A: ARTICLE SCIENTIFIQUE 5 : SiO₂/C FIBROUS CERAMICS
DECORATED WITH Cu₃P/Cu GENERATED IN SITU FROM
FUNCTIONALISED PHOSPHORYLATED LIGNOCELLULOSE FIBRES**

Sabrina Sayadi^{a,b}, François Brouillette^b, Romain Lucas-Roper^c

a) Université du Québec à Montréal, Department of Chemistry, 2101 Jeanne-Mance St., Montréal, Québec H2X 2J6, Canada

b) Innovations Institute in Ecomaterials, Ecoproducts, and Ecoenergies (I2E3), Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), 3351 des Forges Blvd., Trois-Rivières, Québec G8Z 4M3, Canada

c) University of Limoges, CNRS, IRCER, UMR 7315 Limoges F-87000, France

Corresponding author: Romain Lucas-Roper

Email: romain.lucas-roper@unilim.fr

Cet article est en préparation pour soumission en 2026.

CONTRIBUTION DES AUTEURS

Sabrina Sayadi est l'auteur principale de cet article. Elle a réalisé la recherche bibliographique, la préparation des protocoles, toutes les parties expérimentales, les différentes analyses associées, le traitement des résultats et la rédaction de la première version du manuscrit. Prof. Romain Lucas-Roper m'a accueillie au sein de son laboratoire au Centre européen de la céramique à Limoges, France, pour réaliser la partie expérimentale. Il a proposé, supervisé et validé l'expérimentation. Il a participé à la révision et à la correction de l'article. Prof. François Brouillette, codirecteur de thèse, a participé à la révision et à la correction de l'article.

Abstract

The synthesis of ceramic composite materials from low-cost natural resources represents a promising and innovative approach. It offers a sustainable and cost-effective alternative to conventional materials. In this dynamic, C/SiC/Cu₃P/Cu composite ceramics were produced from functionalised lignocellulose fibres. Two types of functionalisation fibres were tested: phosphorylated lignocellulose fibres loaded with copper ions, and phosphorylated lignocellulose fibres functionalised with (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) loaded with copper ions. The two types of functionalised cellulose fibres were impregnated with a TEOS/ethanol solution to form the ceramic composites by a sol-gel process. Conversion of the precursors into ceramic composites was carried out by pyrolysis under argon up to 1000°C. Different mass concentrations of copper ions retained in the functionalised fibres were tested: 0, 10% and 30% (w/w). XRD, SEM and EDX analyses were applied to characterize the microscopic properties, composition and structure of the resulting ceramic composites. TGA/DTA analysis was also used to study the pyrolysis of ceramic precursors. Characterization results showed that cellulose fibres coated with a crystallized phase of SiO₂/SiC decorated on the surface with spherical Cu and Cu₃P particles of different sizes, have been successfully produced. The Cu₃P particles were produced *in situ*. Increasing the concentration of copper adsorbed in the functionalised fibres increases the quantity and size of Cu particles on the composite surface. The presence of APTES in the ceramic composite precursors enabled the SiC crystallized ceramic phase to be developed more rapidly and at lower temperatures than usual. Thermogravimetric analyses showed that functionalised cellulose fibres have excellent thermal resistance. These hybrid materials remained stable above 900°C with ceramic yields over 40%. Based on the thermal study, a four-step mechanism was proposed for synthesising ceramic composites.

Keywords: Cellulose, Functionalisation, Ceramic, Copper phosphide

Introduction

One of humanity's oldest and greatest achievements is ceramics. However, ceramics can cause significant harm to natural and social ecosystems throughout their lifecycle, from production to waste management (Del Rio *et al.*, 2022). To meet the current ecological and economic demands,

the development of efficient and sustainable processes for the production of high-performance functional ceramics represents a critical challenge (Ibn-Mohammed *et al.*, 2019).

Silicon carbide (SiC) and silicon oxycarbides (SiOC) ceramics have attracted significant global interest over the past decades (Cramer *et al.*, 2022; Indulekha *et al.*, 2018; Stabler *et al.*, 2018). These ceramic materials are favoured for their many excellent and adaptable properties, exceptional chemical stability, excellent mechanical properties and thermal resistance (Chalia *et al.*, 2021; Liu, D. *et al.*, 2022; Medvedovski, 2024; Ojha *et al.*, 2022; Zinkle *et al.*, 2016). In the aerospace, nuclear, and transportation sectors, silicon carbide (SiC) ceramics are ideal candidates for high-temperature structural components due to their high specific strength, excellent thermal conductivity, and outstanding tribological performance at elevated temperatures (Zhu, W. *et al.*, 2018). Silicon carbide (SiC) is among the few carbides that have demonstrated excellent properties as a barrier to hydrogen isotopes (Laadel *et al.*, 2022). This makes it suitable for the design of hydrogen storage and transportation infrastructures. SiC ceramics and their composites have proven their performance in several other fields, including biosensors, gene therapy, drug delivery, tissue engineering, bioimaging, bioelectronics, photocatalysis, gas sensors, energy harvesting, and as antimicrobial agents (Xu *et al.*, 2021; Zhang, K. *et al.*, 2018).

The preparation of SiC-based ceramic composites is considered one of the most effective approaches to synthesising highly functionalised ceramics with a significant added value. It represents a new generation of reliable materials with excellent overall performances (Cai *et al.*, 2022; Cai *et al.*, 2021). Zhua H. and *al.* (Zhu, H. *et al.*, 2024) have developed ternary ceramics in the form of rare-earth flakes on SiC whiskers to improve the absorption properties of electromagnetic waves. Doping SiC with transition metals is another highly interesting approach that has unlocked a range of applications otherwise unattainable (Majid *et al.*, 2019). Several other types of ceramic SiC-based composites have been synthesised, as for example SiC ceramics coating for Cf/SiC composites (Xiang *et al.*, 2018), alongside Cu-P-silicon carbide (SiC) composite coatings (Faraji *et al.*, 2011) etc. It is worth mentioning that the properties and structural characteristics of the final material depend on the precursor materials and processing conditions (Haseen et Kroll, 2023).

Numerous methods have been devised for synthesising SiC ceramics and their composites, citing chemical vapor deposition, arc discharge, laser ablation, sol-gel and carbothermal reduction as the most viable methods (Raju *et al.*, 2021; Sohor *et al.*, 2017). The use of renewable and low-cost materials for the synthesis of SiC ceramics and their composites has become an attractive research avenue. This approach overcomes the drawbacks of conventional synthesis methods, which are known for their complex multi-step processes, reliance on expensive chemicals and catalysts, high energy consumption, and long reaction times (Omoriyekomwan *et al.*, 2021). Based on this approach, a new class of ceramics was created, known as eco-ceramics or even biomorphic ceramics. Cellulose, a highly significant biopolymer, has demonstrated its effectiveness as a precursor for the preparation of this type of ceramic (Van Opdenbosch et Zollfrank, 2014). In this way, this biopolymer has been combined with tetraethyl orthosilicate (TEOS) in sol-gel processes for the synthesis of these ceramic materials (Li, S. *et al.*, 2021). Cellulose serves as both the carbon source and the structural framework of the ceramic product. Through pyrolysis, the cellulose substrate generates a carbon pattern with a unique cellular structure and high porosity (Li, J. *et al.*, 2015). On the other hand, TEOS provides the silica source for the final SiC ceramic material. TEOS undergoes hydrolysis reactions to form a polymeric gel, which creates a network around the lignocellulosic fibres (Dodevski *et al.*, 2020). Li and *al.* (Li, G.-Q. *et al.*, 2023) synthesised biomorphic C-SiC composites from a low-temperature thermally modified fir tree, prepared by a sol-gel process. Fir was infiltrated with a solution of ethanol and TEOS. The resulting material has been heat-treated to produce the biomorphic ceramics. Zhu and *al.* (Zhu, J. *et al.*, 2013) produced SiC nanowires from bamboo sheets by dipping the sheets in TEOS for 24 h followed by heat treatment to generate the ceramics. A highly porous silicon carbide (SiC) ceramic with a wood-like microstructure was prepared by carbothermal reduction reactions of the Tilia wood/TEOS composite (Egelja *et al.*, 2008). Shin and *al.* (Shin *et al.*, 2007) used bleached wood pulp and the silicon precursor TEOS to synthesise SiC nanosticks. The same principle as the other studies was used: the cellulose structure was infused in TEOS followed by high-temperature pyrolysis. The authors found that the aligned SiC nanosticks were synthesised in the amorphous region of the cellulose, the place where TEOS can infiltrate in significant quantities.

In this same context, the use of waste materials, in particular cellulose waste, in the preparation of SiC composite ceramics is highly promising. In fact, it has been demonstrated that it is possible to

generate SiC ceramics from waste materials from various industries, including electronics, agriculture, etc., (Nikitin *et al.*, 2024). In previous research, our objective was to synthesise SiC ceramics decorated with copper (Cu) particles for potential applications in catalysis. The starting materials consisted of phosphorylated cellulose fibres functionalised with APTES and loaded with copper metal cations. These fibres were obtained as waste from a process involving the adsorption of copper ions from polluted water (ref). Our aim was to valorize the spent adsorbents at the end of their life cycle. The results demonstrated that it was possible to generate SiC ceramics. However, instead of being decorated with Cu particles, the ceramics were adorned with Cu₃P particles, that have been generated *in situ*. These findings were impressive, as the formation of a SiC/Cu₃P composite proved to be much more interesting and promising than merely decorating the SiC ceramic surface with copper particles. Indeed, transition metal phosphides have emerged as competitive alternatives to noble metals thanks to their unique attributes such as satisfactory electrical conductivity, controllable optical characteristics and affordability (Saleh et El-Bery, 2022). Cu₃P proves exceptional potential in energy conversion and storage (Zhang, X. *et al.*, 2022). Cu₃P has been reported as one of the best transition metal phosphides used to boost global hydrogen production (Liu, H. *et al.*, 2022). It has shown promise as an electrode material for batteries, thanks to its cyclability and capacity. It is also recognized as an excellent fluorescent material (Ahmad *et al.*, 2022). To our knowledge, there have been no reports of this type of ceramic composite being synthesised. Therefore, in this study, we aim to further investigate the synthesis of SiC/Cu₃P composite ceramics derived from phosphorylated cellulose fibres, both functionalised and non-functionalised with APTES, and loaded with copper metal ions. The functionalised cellulose fibres will serve as sources of carbon, phosphorus, and copper, while TEOS will be used as the silicon precursor. A sol-gel process followed by heat treatment is adopted as the synthesis protocol.

Experimental

Chemicals and Materials

The chemicals used include tetraethyl orthosilicate (TEOS) (Fluka, 98%), absolute ethanol (EtOH) (Merck), and copper nitrate trihydrate (Merck, 99%). The modified cellulose fibres are the same as those used in a previous study on the functionalisation of phosphorylated cellulose fibres with (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) (Sayadi et Brouillette, 2024). Phosphorylated cellulose

fibres are denoted as **PF**, while phosphorylated cellulose fibres functionalised with APTES are denoted as **SPF**. Table A-1 summarizes the properties of the fibres used, as reported in the reference article (Sayadi et Brouillette, 2024).

Table A-1 : Some properties of the functionalised cellulose fibres used in the study (Sayadi et Brouillette, 2024)

	Surface elemental analysis (XPS)					Contact angle (°)
	O	C	P	Si	N	
PF	43.8	44.9	6.9	0.7	3.7	34 ± 5
SPF	25.6	59.6	2.2	8.3	4.4	95 ± 10
Thermal parameters						
	T _i (°C)	T _{max₁} (°C)	T _{max₂} (°C)	R _{900°C} (%)	T _i (°C)	T _{max₁} (°C)
PF	170	244	850	32	170	244
SPF	260	330	470	57	260	330

Synthesis method of SiC ceramics decorated with Cu and Cu₃P particles (SiCO-Cu₃P)

The synthesis method adopted closely follows the sol-gel approach proposed by Sayadi and *al.* for recycling adsorbents based on phosphorylated cellulose fibres functionalised with APTES and loaded with copper cations. PF and SPF were sequentially impregnated with three solutions: (i) a concentrated copper nitrate solution, (ii) ethanol, and (iii) TEOS. The copper ion concentration was adjusted to achieve final samples with approximately 10% w/w and 30% w/w copper content. It is important to note that maintaining a fixed and consistent concentration of copper and TEOS in

functionalised cellulose fibres is challenging due to factors such as fibre wettability, which affect impregnation. The copper concentration was monitored using EDX analysis. The impregnated samples were allowed to form a gel over two days. The final step involved a pyrolysis under an argon atmosphere, following this heating program: a temperature increases of 5°C/min from 30°C to 300°C, with 2 hours hold at 300°C. The temperature was then ramped up at 10°C/min to 1000°C, with an additional 10minute hold at this final temperature.

Characterisation methods

The synthesised samples were characterized using X-ray diffraction (XRD) with a Bruker D8 Advance A25 instrument (mean $K\alpha$), operating within the 2θ range of 10° to 90°. Additionally, electron microscopy was performed, coupled with energy-dispersive X-ray (EDX) chemical analysis. The instrument used was a JEOL IT300LV equipped with an X OXFORD microanalysis system. The samples were coated with platinum prior to analysis. Finally, thermogravimetric analysis (TGA) was conducted using an STA 449 F3 Netzsch instrument. The thermal program employed was the same as that used during the pyrolysis stage: an increase of temperature of 5°C/min from 30°C to 300°C, followed by a 2-hour hold at 300°C. The temperature was then increased at a rate of 10°C/min to 1000°C, with an additional 10-minute hold at this final temperature.

Results and discussion

Characterisation of PF/TEOS et SPF/TEOS Materials

A preliminary characterization of functionalised SPF and PF with TEOS was carried out to determine the morphology, composition, and crystalline phases in the presence of TEOS without copper. Figure A-1 shows SEM images and X-ray maps of the phosphorus and silicon elements in PF/TEOS and SPF/TEOS materials after the pyrolysis step. Table A-2 shows the elemental composition of these samples as determined by EDX.

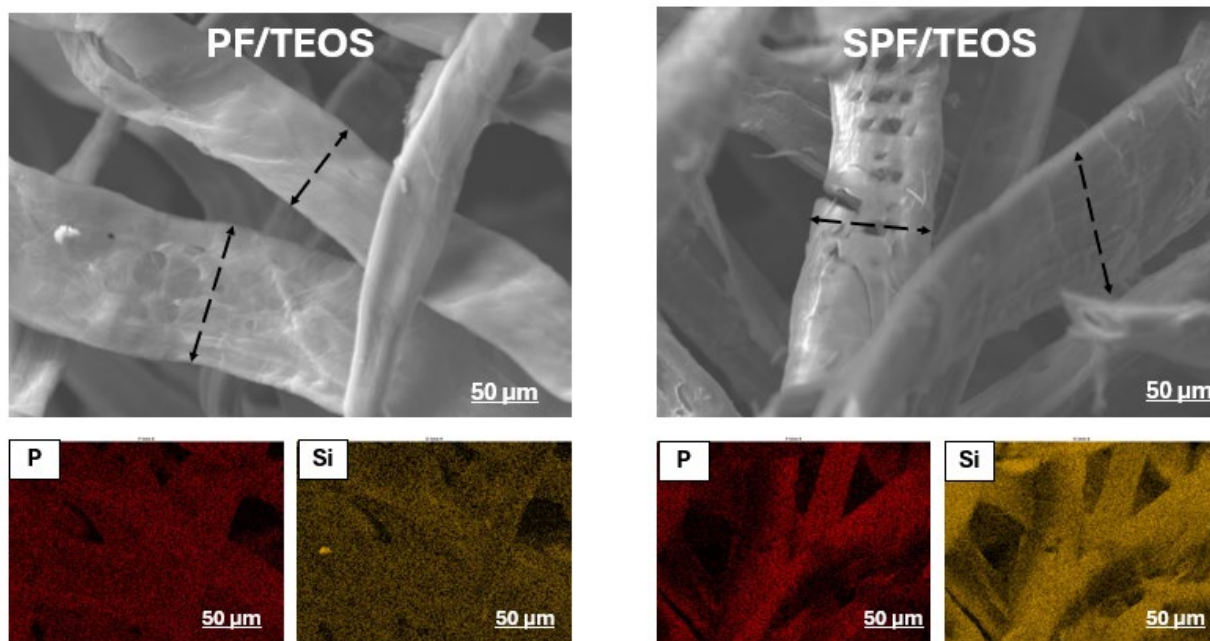


Figure A-1 : SEM figures and EDX maps of P and Si of PF/TEOS and SPF/TEOS after pyrolysis. The SEM images clearly show that the various samples retain their fibrous structure. The fibre structure was not destroyed, despite the high pyrolysis temperatures, which is attributed to the high thermal resistance of SPF and PF. Phosphorus and silicon cover the surface of the fibres with a uniform distribution. TEOS forms a sort of envelope around the surface of the fibres without filling the inter-fibre spaces. This has a beneficial effect on the overall porosity of the final material.

Table A-2 : Elemental composition of PF/TEOS and SPF/TEOS determined by EDX

Element	C	O	Si	P	Na
PF/TEOS	82.6	11.6	2.0	3.0	0.9
At. %					
SPF/TEOS	44.6	35.9	14.8	3.9	0.8

Based on the elemental composition of PF/TEOS and SPF/TEOS samples as determined by EDX (table 2), phosphorylated fibres functionalised with APTES definitely adsorbed a higher amount

of TEOS. Indeed, the atomic percentage of Si in PF/TEOS is 2.0%, whereas in SPF/TEOS it is of 14.8%. Although the SPF/TEOS material already contains Si from APTES molecules grafted onto the SPF surface, the atomic percentage of Si in the **SPF** is approximately of 5.6 % (table A-1). The presence of APTES functionality on phosphorylated fibres facilitated the attachment of a greater quantity of TEOS to the fibre, five times more than on phosphorylated fibres without APTES functionality. In fact, SPF fibres are more hydrophobic (Sayadi et Brouillette, 2024), and therefore allow for a greater affinity towards TEOS in comparison with PF fibres

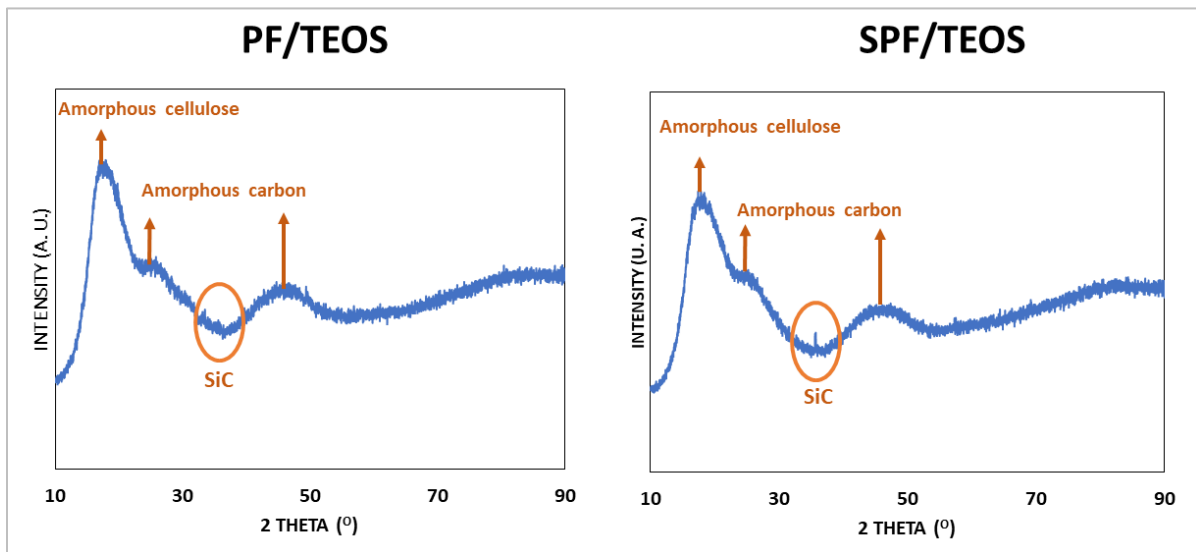


Figure A-2 : XRD patterns of PF/TEOS and SPF/TEOS

XRD is used to confirm the phase and structure of the prepared samples. Figure A-2 shows the XRD patterns of PF/TEOS and SPF/TEOS materials without copper. As can be seen, the broad and diffuse nature of the peaks indicates the amorphous nature of the samples in both PF/TEOS and SPF/TEOS materials. The broad peak at around 18.0° corresponds to amorphous cellulose, while the two peaks at around 25.1° and 45.3° indicate the presence of amorphous carbon (Dasgupta *et al.*, 2014; Rajan *et al.*). A small peak around 35.6° reveals the formation of SiC ceramics, which is more pronounced in the case of SPF/TEOS materials. This is due to the presence of the amino-silane APTES, which facilitates the formation and crystallization of ceramics. Indeed, polysiloxane networks, in which Si-O and Si-C bonds are present, constitute the most important group of SiCO ceramic precursors, facilitating the formation of ceramics resulting (Nyczyk-

Malinowska *et al.*, 2014). Furthermore, the quantity of TEOS retained in SPF fibres is greater than that retained in PF fibres (according to atomic percentages determined by EDX, Table A-2). The amorphous nature of the material is entirely justified, given that the pyrolysis temperature did not exceed 1000°C. In this temperature range, the SiC ceramic remains amorphous in a single-phase state (Haseen et Kroll, 2023). The cellulose peak remains despite the high processing temperatures, as both PF and SPF fibres exhibit high thermal resistance (Sayadi et Brouillette, 2024). Given the disproportion between the percentages of carbon and silicon, the excess of carbon in the material composition, and the appearance of the characteristic peak of amorphous carbon, we hypothesize that a free carbon phase may form in the PF/TEOS and SPF/TEOS materials. Consequently, C/SiC forms earlier than pure SiC. Indeed, it has been reported that when additional carbon is present in the material, a free carbon phase in which carbon bonds almost exclusively with other carbon atoms can be formed (Haseen et Kroll, 2023).

The diffraction peaks of the ceramic SiC phase in the SPF-based sample were narrow and sharp, indicating that the SiC phase had begun to form and crystallize. This is of considerable interest because it is well known that SiC formation via *in situ* carbothermal reduction on biomass carbon materials is only possible at temperatures above 1200°C. Before this temperature, it is generally difficult to detect the SiC diffraction peak when using biomass-based precursors (Huang *et al.*, 2023). Consequently, APTES functionalisation of cellulose lowers the crystallization and formation temperatures of cellulose based SiC ceramics.

Characterisation of PF/TEOS/Cu and SPF/TEOS/Cu Materials

To clearly track the evolution of the PF/TEOS/Cu and SPF/TEOS/Cu materials at different copper concentrations, we used SEM and X-ray mapping to analyse their morphology and the distribution of chemical elements on their surfaces. The primary elements of interest were Si, P, and Cu, which were monitored during various stages of characterization. Carbon images were excluded to streamline the content, as carbon was uniformly present in all samples. The mappings did not provide highly significant insights but offered a general overview of the elemental distribution. The analysis focused on tracking the elements across different preparation stages, specifically: Fibres after copper addition (without TEOS): PF/Cu and SPF/Cu; Fibres loaded with copper after TEOS addition (before pyrolysis): PF/TEOS/Cu and SPF/TEOS/Cu; Fibres loaded with copper

after TEOS addition and subsequent pyrolysis: PF/TEOS/Cu_pyr and SPF/TEOS/Cu_pyr after pyrolysis. Each sample was analysed at two copper concentrations: 10% and 30% (w/w). The resulting images are presented in Figure A-3, A-4 and A-5.

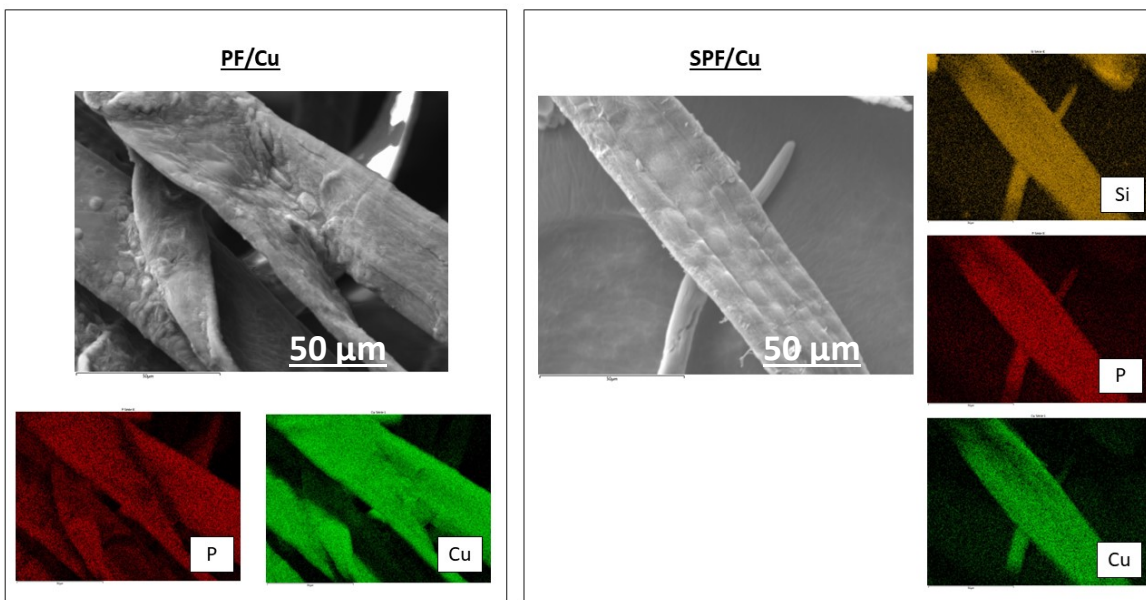


Figure A-3 : SEM figures and EDX maps of Cu, P and Si of PF/Cu and SPF/Cu

The surface of copper-loaded fibres without the addition of TEOS exhibits a fibrous structure with a homogeneous distribution of chemical elements (Figure A-3). No particles or agglomerates were detected in this case, which is understandable, as copper ions are adsorbed onto the surface of phosphorylated cellulose fibres in ionic form through ion-exchange and chelation reactions. This mechanism has been extensively discussed in our previous study on the adsorption properties of these functionalised fibres. However, we observed some surface roughness on the fibres, which is rarely seen for this type of material under SEM. We are confident that this roughness is primarily due to the high concentration of copper ions adsorbed on the surface.

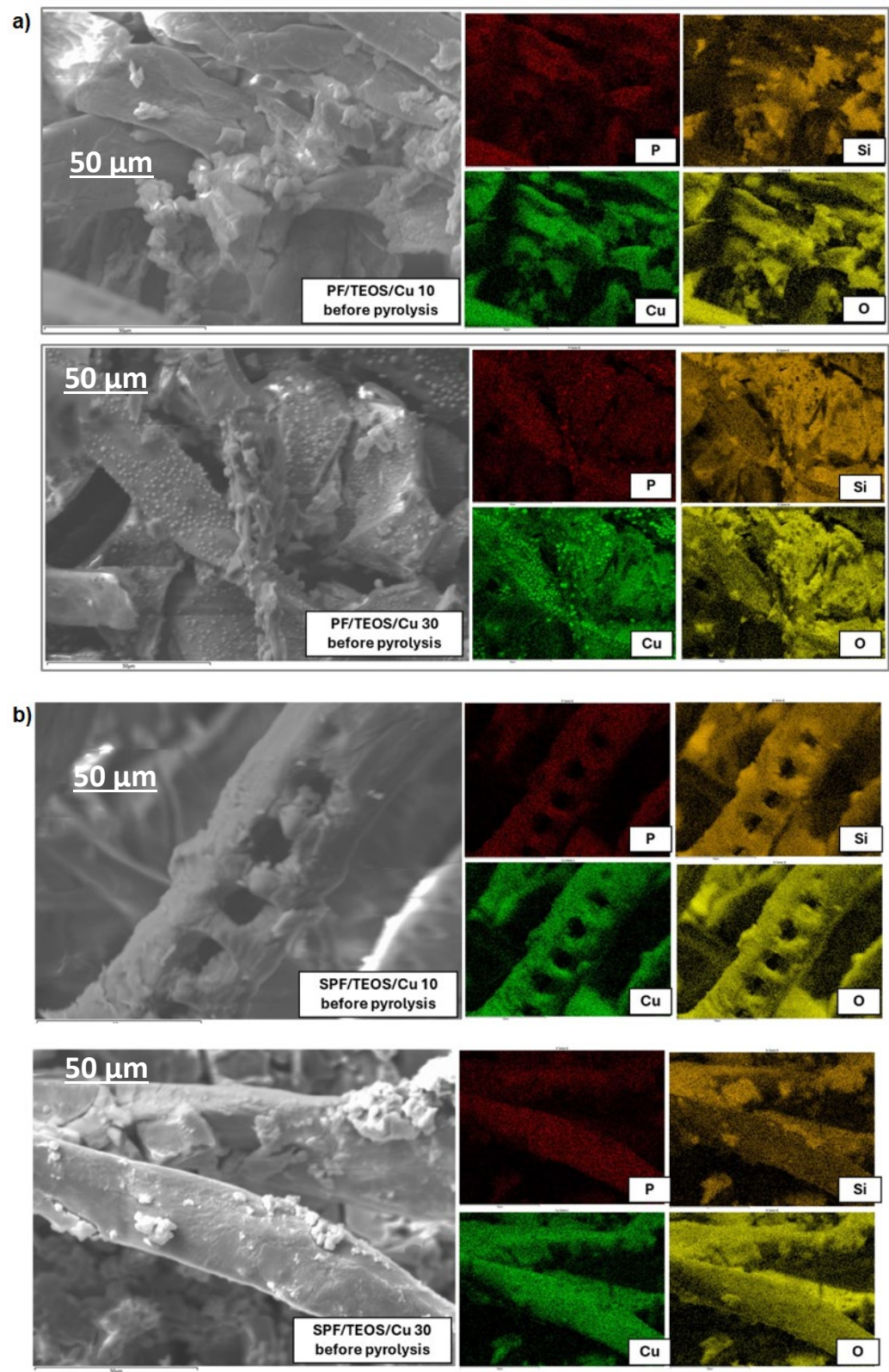


Figure A-4 : SEM figures and EDX maps of Cu, P, Si and O of a) PF/TEOS/Cu 10 and PF/TEOS/Cu 30 and b) S PF/TEOS/Cu 10 and SPF/TEOS/Cu 30 before pyrolysis

After the addition of TEOS and copper, and before pyrolysis, TEOS forms a solid envelope on the surface of the fibres. This is due to the ability of TEOS to undergo hydrolysis and condensation reactions to form a gel network (Fu *et al.*, 2018). The gel envelops the lignocellulosic fibres, creating a visible coating, especially in materials based on SPF fibres (Figure A-4b). Additionally, APTES allows the fibres to retain a larger quantity of TEOS, a phenomenon previously observed in TEOS-modified fibres without copper (SPF/TEOS sample).

Comparing SEM images of PF-based materials, an increase of the copper concentration was observed in SPF/TEOS/Cu 30 and led to the formation of small spherical particles that cover the fibres and are embedded in the silicon-based network (Figure A-4a). EDX mapping of these particles reveals two types: particles primarily composed of P and Cu, and others containing only Cu. The Cu-containing particles are likely either copper ion aggregates or copper nanoparticles. Indeed, Cu^{2+} ions adsorbed on the fibre surfaces may undergo nucleation and partial precipitation, forming spherical particles. The P and Cu particles are probably amorphous copper phosphates, as the phosphorylated groups on the fibres can complex copper ions, resulting in precipitated structures. The formation of these particles is attributed to the locally high concentration of copper ions, promoting nucleation as micro-droplets or solid particles. However, such particles are absent in SPF-based materials, even at high copper concentrations. This is likely due to the presence of additional functionalities with phosphate groups, such as amine groups on the surface of SPF fibres, that enables a higher tolerance for copper ions in dispersed ionic form without aggregation or precipitation. A unique feature of SPF/TEOS/Cu 30 is the appearance of aggregates on the TEOS envelope coating the fibres. According to X-ray mappings, these aggregates are composed of Si and O, from hydrolysis and partial condensation of TEOS, forming spherical particles that adhere to the fibre surfaces. These silica fragments are also visible in PF/TEOS/Cu 10, albeit to a lesser extent.

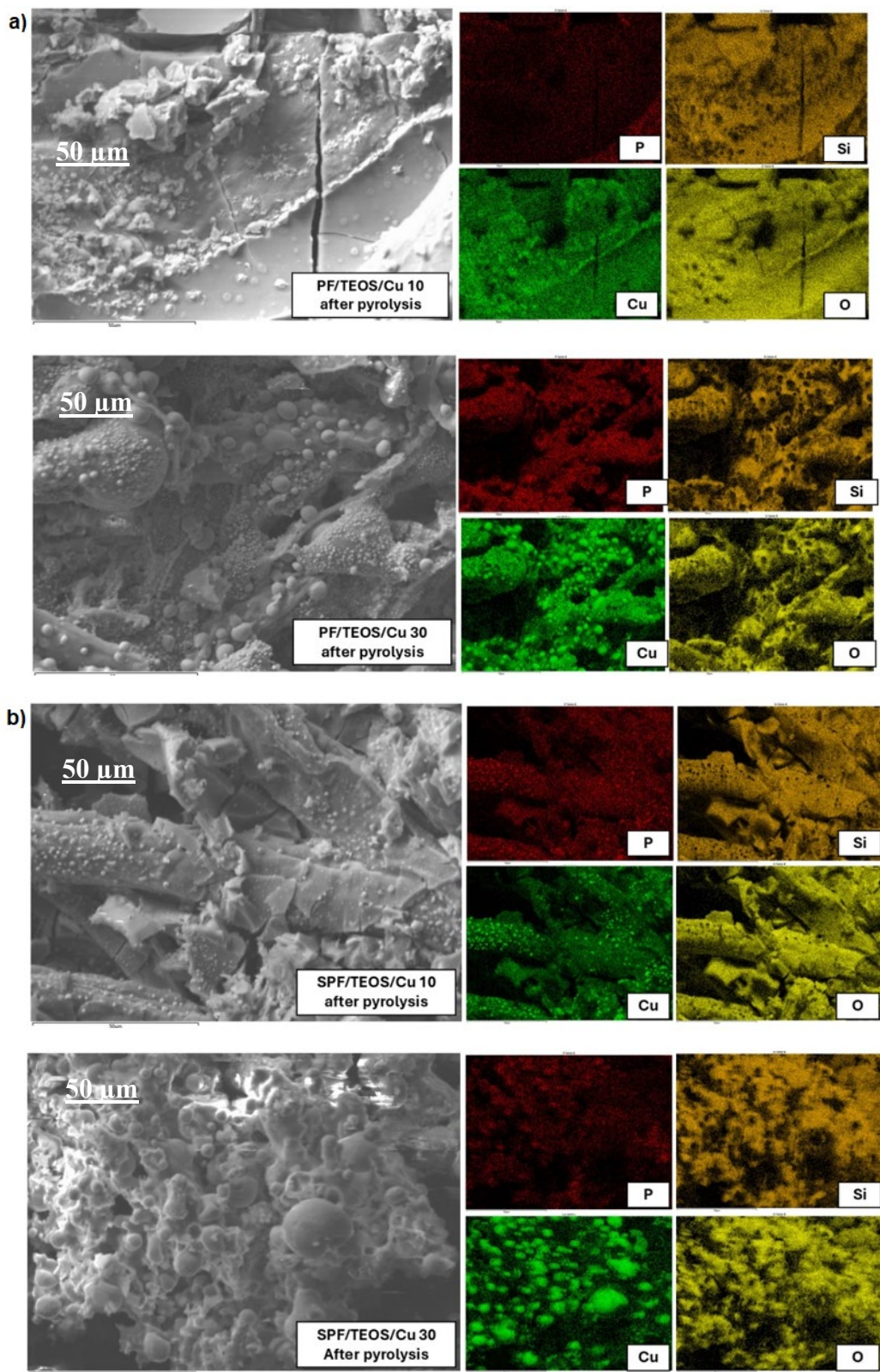


Figure A-5 : SEM figures and EDX maps of Cu, P, Si and O of a) PF/TEOS/Cu 10 and PF/TEOS/Cu 30 and b) S PF/TEOS/Cu 10 and SPF/TEOS/Cu 30 after pyrolysis

After pyrolysis, the formation of spherical particles was observed across the surface of all samples. These particles primarily consist of solid copper and Cu_3P . The particle size varies, and their distribution is heterogeneous. Notably, as the copper concentration increases in the samples, the quantity and size of the particles increase, while their distribution becomes less uniform. Larger particles are predominantly solid copper. Therefore, copper concentration has a greater influence on the formation of copper particles than on Cu_3P particles. Increasing the copper concentration in materials based on phosphorylated fibres functionalised with APTES leads to the formation of large copper particles. On the other hand, a very low copper content in non-functionalised phosphorylated fibres results in a more prominent SiO_2 or SiCO phase with fewer Cu and Cu_3P particles on the surface. The Cu_3P particles were most uniform and smallest in size in the cases of PF/TEOS/Cu 30 and SPF/TEOS/Cu 10.

In our earlier study on the formation of such materials, we successfully achieved fibres decorated with small, evenly distributed Cu_3P and Cu particles (forming linear patterns on the surface of phosphorylated cellulose fibres functionalised with APTES). Although the same protocol was followed in both studies, two critical differences likely explain the variation in results. First, the copper concentration in the earlier study was significantly lower than in the present study. Second, the source of copper differed between the studies. In the previous study, copper sulfate was used, whereas in this study, copper nitrate was employed. It has been demonstrated that the choice of the copper source has a direct impact on the size and distribution of the formed particles. According to existing research, the exact composition and clustering of particles depend on annealing temperatures and the selected copper precursor (Tohidi *et al.*, 2014). Therefore, it is crucial to optimize these parameters according to the intended application. For instance, in catalytic applications, the ideal material should feature small copper particles uniformly distributed across a high-surface-area substrate (Mohanan et Brock, 2003).

The EDX mappings of phosphorus indicate that the phosphorus effectively phosphorylates both the fibrous matrix and the various particles. This demonstrates that phosphorus is well integrated into both phases. Another crucial observation is that Cu and Cu_3P particles are embedded within the silicon-based matrix, likely corresponding to phases of SiO_2 or SiCO in this study. This is particularly evident in the silicon images, where visible voids suggest the embedding of these particles.

We propose that the concept of synthesising SiCO ceramics with a surface decorated by Cu and Cu₃P particles has been successfully achieved. However, further confirmation of the crystalline phases via XRD is necessary.

The atomic percentages of the various chemical elements constituting the samples PF/TEOS/Cu 10, PF/TEOS/Cu 30, SPF/TEOS/Cu 10, and SPF/TEOS/Cu 30, both before and after pyrolysis, are summarized in Table A-3.

Table A-3 : Elemental composition of PF/TEOS/Cu 10, FP/TEOS/Cu 30, SPF/TEOS/Cu 10 and SPF/TEOS/Cu 30 before and after pyrolysis determined by EDX

Element		At. %					
		C	O	Si	P	Cu	N
PF/TEOS/Cu 10	Before pyrolysis	18.5	41.8	11.9	5.0	22.0	-
	After pyrolysis	11.7	50.2	14.5	0.5	23.2	-
PF/TEOS/Cu 30	Before pyrolysis	24.7	32.9	20.0	2.0	19.7	-
	After pyrolysis	15.1	24.6	11.4	5.1	43.8	-
SPF/TEOS/Cu 10	Before pyrolysis	20.1	49.0	10.7	1.4	12.2	6.6
	After pyrolysis	28.4	35.3	17.0	1.7	17.5	-

SPF/TEOS/Cu 30	Before	44.6	13.0	8.3	2.0	25.8	6.5
	pyrolysis						
	After	6.5	37.3	20.2	1.6	32.8	-
	pyrolysis						

Although the experimental protocol aimed to achieve copper mass percentages of 10% and 30% in the samples, the EDX results show different values. This is understandable, as the amount of copper adsorbed by the fibres is challenging to control. Additionally, a slight leaching of copper may occur during the addition of TEOS to the copper-loaded modified fibres.

The relative copper percentages remain high after pyrolysis, confirming the strong retention of copper ions within the fibres, even after the addition of ethanol and TEOS solutions. This highlights the efficient copper retention by the functionalised fibres.

The nitrogen detected in SPF based samples originates from the APTES molecules grafted onto the fibres. Interestingly, similar nitrogen levels are observed across all samples, regardless of the copper ion concentration or TEOS addition. This suggests the stability of the SPF fibres under the experimental conditions.

After pyrolysis, the organic phase decreases while the inorganic phases increase. This is expected, as the elevated temperatures degrade the carbon chains, while inorganic phases crystallize and become more apparent on the surface. In all samples, regardless of the copper concentration, the phosphorus percentage decreases, and the silicon percentage increases after pyrolysis except for the PF/TEOS/Cu 30 sample. In this specific sample, Cu_3P and Cu particles had already begun forming before pyrolysis and crystallized further afterward. SEM images clearly show these particles before and after pyrolysis.

The increase in the atomic percentage of phosphorus in PF/TEOS/Cu 30 suggests that this sample developed the most extensive Cu_3P particles among all samples. The size, distribution, and quantity of these particles were superior in this case. Conversely, the SPF/TEOS/Cu 30 material exhibited

many oversized copper particles in SEM images, a trend also supported by the atomic copper percentages determined by EDX.

For PF/TEOS/Cu 10 and SPF/TEOS/Cu 30 samples, a significant increase in oxygen and silicon percentages was observed, reflecting the development of a substantial Si/O-containing phase in both materials.

The effect of copper addition on PF/TEOS and SPF/TEOS ceramic materials was studied using two copper mass percentages, namely 10% and 30% (w/w). The various materials were characterized by XRD and SEM/EDX. XRD patterns were recorded after the pyrolysis step, and the results are presented in Figure 6.

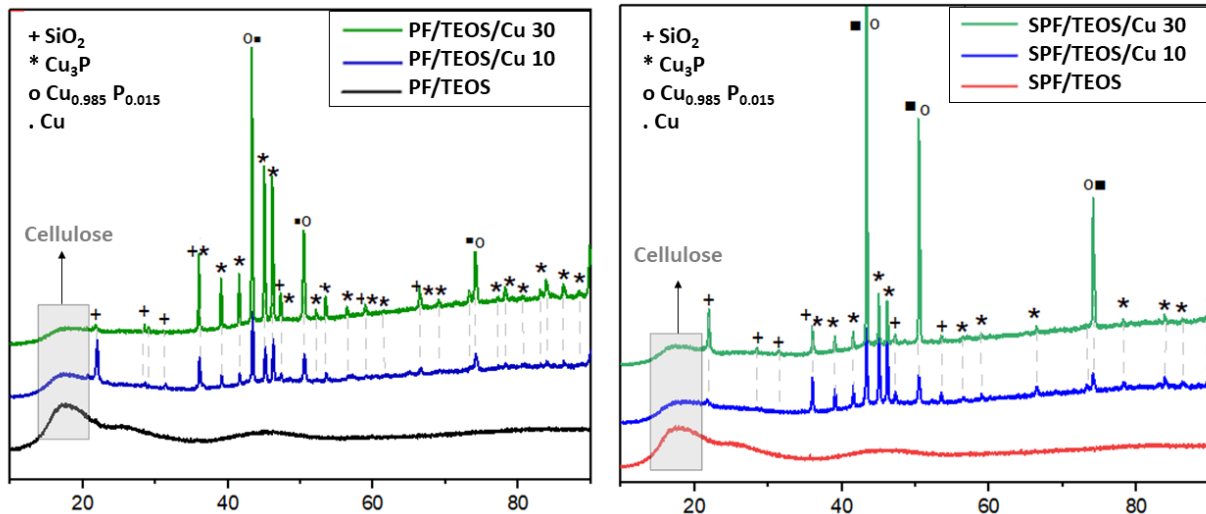


Figure A-6 : XRD patterns of PF/TEOS/Cu 10, PF/TEOS/Cu 30, SPF/TEOS, SPF/TEOS/Cu 10 and SPF/TEOS/Cu 30 after pyrolysis

The addition of copper allowed for the formation of more crystallized materials, comparable to the PF/TEOS and SPF/TEOS samples without copper. XRD patterns for different samples PF/TEOS/Cu 10, PF/TEOS/Cu 30, SPF/TEOS/Cu 10 and SPF/TEOS/Cu 30 shows almost the same crystalline phases. The most important crystallized phases are Copper phosphite Cu_3P ((PDF 01-071-2261) at 36.0° , 39.0° , 41.5° , 45.1° et 46.2°), copper Cu ((PDF 04-009-2090) at 43.3° et 50.5° and Orthorhombic Silicon Oxide SiO_2 ((PDF 04-013-9484) at 22.0° , 28.5° (doublet), 31.3° , 36.2°). As there are several crystalline phases, several peaks of different phases overlap. In addition, there

is a probability that a $\text{Cu}_{0.985}\text{P}_{0.005}$ phase has also been formed. The XRD patterns shows that the same phases were developed whether the phosphorylated fibres were functionalised without or with APTES. The difference between samples resides in the ratio of each phase. We are waiting well the formation of SiC ceramics. We have found that it has formed, on all that we have well seen its formation in the samples without copper. However, their characteristic peak at around 35.6° is not very visible. This may be for two reasons: the first is the low intensity that can be formed under our experimental conditions, and the other is the overlap with other peaks of other crystalline phases.

The crystallized Cu_3P is found in the highest quantities in the PF/TEOS/Cu 10 sample. The Si/O-containing phase is more developed in the PF/TEOS/Cu 10 and SPF/TEOS/Cu 30 samples. The amount of solid copper is highest in the SPF/TEOS/Cu 30 sample. These conclusions confirm the results determined by EDX.

Thermal study

The PF, SPF, PF/TEOS/Cu 30 and SPF/TEOS/Cu 30 samples were chosen for the thermal study. The PF/TEOS/Cu 30 and SPF/TEOS/Cu 30 composites will be the model samples for the thermal evolution of ceramic composites. The thermal decomposition and stability of the various samples were studied using TGA and DTA analyses. The thermal study was carried out according to the same thermal program used during the pyrolysis step for material synthesis: a temperature increases of $5^\circ\text{C}/\text{min}$ from 30°C to 300°C , with a 2 hour hold at 300°C . The temperature was then ramped up at $10^\circ\text{C}/\text{min}$ to 1000°C , with an additional 10-minute hold at this final temperature, in an argon atmosphere. The TGA curves for PF and SPF fibres were carried out in our previous study (Sayadi et Brouillette, 2024). The various data are reported in Table A-1 in the chemicals and materials section. For reasons of comparison, the TGA curves have been redone using the new thermal program with DTA curve tracking. The results are shown in Figure A-7.

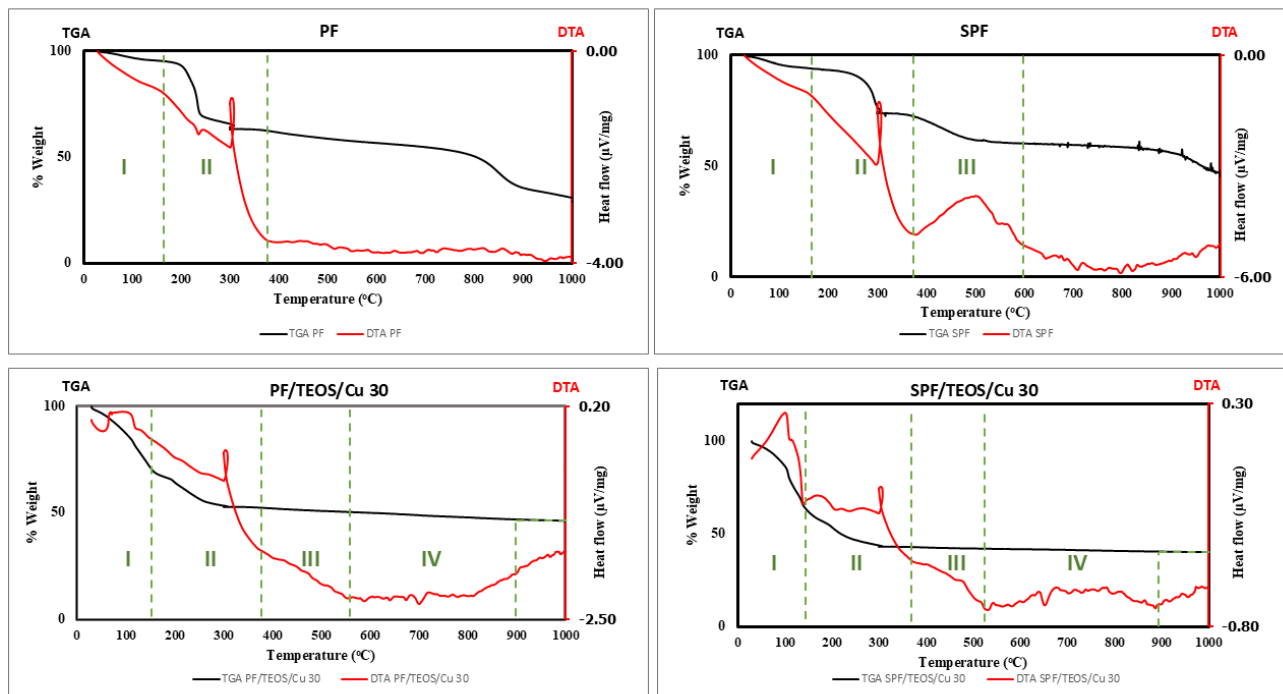


Figure A-7 : TGA and DTA curves of PF, SPF, PF/TEOS/Cu 30 and SPF/TEOS/Cu 30 samples. The thermal decomposition of PF fibres takes place in two stages. The first stage is characterized by a loss of adsorbed water at 107°C. On the DTA curve, this transition is presented by an endothermic peak. The second mass loss is characterized by two peaks on the DTA curve, one endothermic and the second exothermic. The first endothermic peak at around 235°C is linked to the thermal dissociation of phosphorylated groups present on the cellulose surface, followed by an exothermic thermal transition with significant mass loss at around 300°C, indicating the start of cellulose pyrolysis. This involves the breaking of glycosidic bonds and the formation of volatile products (CO, CO₂, H₂O, etc.). Above 300°C a more gradual loss of mass is present without any thermal transition on the DTA curve. At this stage, the residues are thermally stable and degrade slowly with no detectable energy release on the DTA. The phosphate groups stabilize the cellulose chains by acting as flame retardants. At around 800°C, a loss of mass can be seen on the TGA curve, with no thermal transition on DTA. This loss of mass may be linked to final decomposition of the residues formed during pyrolysis of phosphorylated cellulose. These include carbonaceous residues from cellulose degradation and condensed phosphates or pyrophosphates, which may volatilize slowly. These processes are often gradual and not accompanied by strong energy variations, which explains the absence of a peak on the DTA. The characteristic thermal transitions

for SPF were achieved mainly in three stages. Evaporation of adsorbed water is observed for SPF at around 114°C. Phosphorylated cellulose fibres functionalised with APTES show no peak on the DTA curve between 200 and 250°C, where decomposition of the phosphate groups is expected. The grafted APTES molecules stabilized the phosphate groups on the surface of the cellulose fibres. In fact, APTES molecules bond to the surface of phosphorylated fibres through the formation of hydrogen bridges, Si-O-P bonds and additional cross-linking with the polysaccharide network (Sayadi et Brouillette, 2024). These chemical and physical interactions stabilize phosphate groups by reducing their mobility or thermal decomposability. Furthermore, during functionalisation, some of the phosphate groups become less accessible for decomposition. This leads to a reduction in the quantity of free phosphates likely to decompose in this temperature range. Rather than causing a sharp peak on the DTA curve, decomposition may become more gradual or energetically less important. This can mask the characteristic peak. A sharp exothermic peak at around 300°C indicates thermal degradation of the cellulose. A broad exothermic peak appears between 400 and 500°C. The absence of this peak in PF curve confirms that this peak is directly linked to functionalisation with APTES. This peak is large, which may indicate several thermal phenomena occurring simultaneously. The amine function and silanol groups of APTES can react thermally, notably by forming siloxane networks or degrading APTES, leading to exothermic thermal photos. The SPF sample appears to have superior thermal stability in the higher temperature region, with milder degradation and slower mass loss. APTES groups in SPF form more robust structures at high temperatures, affecting the thermal degradation of organic materials. These observations were confirmed in our previous study of phosphorylated cellulose fibres functionalised with APTES (Sayadi et Brouillette, 2024). The DTA curves produced in this study validate the previous interpretations.

The addition of TEOS and copper ions modified the thermal degradation of the fibres. PF/TEOS/Cu 30 and SPF/TEOS/Cu 30 showed thermal transitions and mass losses that can be divided into four stages: The first stage of thermal decomposition (50-150°C) is linked to the removal of adsorbed water and the resulting water during the silanol polycondensation reaction. (Pouroutzidou *et al.*, 2019) and solvent evaporation in the sol-gel process (Yaseen *et al.*, 2022). Typically, these phenomena are indicated on the DTA curve by a broad endothermic peak, typically around 100°C. In our case, however, a broad exothermic peak is obtained in this temperature range. This could be

due to the release of water in a process of dehydration of hydroxyl groups on material surfaces. The second stage of thermal transition is observed between 200 and 350 °C. In this zone, successive mass loss steps were observed for both samples. These plateaus in the TGA curve are linked to exothermic peaks on the DTA curve. Condensation of silanol groups to siloxane and siloxane decomposition could be generally observed in this temperature range (150-250 °C). This step is crucial for the formation of activated SiO₂ (Zheng *et al.*, 2024). The thermal program is followed by heating for 2 hours at 300 °C, where the cellulose chains undergo pyrolysis (Qi *et al.*, 2022) resulting in an exothermic peak at around 300°C. The third thermal transition stage is observed between 350 and 550 °C. This zone is characterized by very progressive mass loss, with a broad exothermic peak centred at around 470 °C for both SPF/TEOS/Cu 30 and PF/TEOS/Cu 30 samples. This zone is associated with the conversion of polymer to ceramic, which is relatively similar for both samples. Indeed, polymer-ceramic conversion can take place with little mass loss, with a major exothermic event at around 450 to 550°C (Bouzat *et al.*, 2021). This phase would lead to the creation of hybrid amorphous SiC, including retained organic fractions (Mrówka *et al.*, 2024). This exothermic peak is very broad in the case of both samples, which is due to the formation of other compounds, namely Cu₃P and Cu particles. Indeed, Cu₃P synthesis is strongly favoured at 400°C (Pfeiffer *et al.*, 2005). In addition, the small peaks indicate multiple transformations in the inorganic phases, such as the crystallization of the various uncoiled phases. From 550°C, only a slight change in mass can be detected up to 900°C, after which there is virtually no loss. This temperature range is accompanied by a drop in the DTA signal. This is attributed to the crystallization processes taking place in the ceramic composite material (Essmeister *et al.*, 2022). There is almost no weight loss between 900 and 1000 °C, demonstrating the full polymer-to-ceramic transformation (Yu *et al.*, 2020). However, the DTA curve shows the start of an exothermic peak. This indicates the start of crystallization of SiC ceramics, which is generally observed at high temperatures. Ceramic yields of 46% and 40% were achieved for PF/TEOS/Cu 30 and SPF/TEOS/CU 30, respectively.

Thermal results agree with DRX, EDX and SEM results. In addition, the formation of SiC ceramics was detected by TGA/DTA, which could not be confirmed by DRX due to overlapping peaks.

Conclusions

The synthesis of SiC/Cu₃P/Cu ceramic composites from phosphorylated lignocellulose fibres copper was studied. TEOS was chosen as the silicium source, and a sol-gel process followed by pyrolysis under argon was used to fabricate the target materials. The results of structural characterization by DRX, SEM and EDX show that the composite material could be formed and the Cu₃P and Cu particles generated *in situ* on the surface of the material. The concentration of copper adsorbed in the functionalised fibres has a direct effect on the size, quantity and distribution of Cu and Cu₃P particles. Grafting APTES molecules onto the surface of phosphorylated cellulose fibres accelerates the formation and early crystallization of SiC ceramics at moderate temperatures. The thermal behaviour of ceramic precursors has been studied. A four-step mechanism has also been proposed to explain the evolution of mass changes during thermal treatment.

This approach to preparing composite ceramics is highly promising, given its simplicity, low cost and respect for the environment. Optimization according to the desired application is necessary for outstanding composite materials.

References

- Ahmad, H., Rauf, A. et Muhammad, S. (2022). Theoretical investigation of the optoelectronic response of highly correlated Cu₃P photocatalyst. *RSC advances*, 12(32), 20721-20726.
- Bouzat, F., Lucas, R., Leconte, Y., Foucaud, S., Champavier, Y., Coelho Diogo, C. et Babonneau, F. (2021). Formation of ZrC–SiC Composites from the Molecular Scale through the Synthesis of Multielement Polymers. *Materials*, 14(14), 3901.
- Cai, F., Ni, D., Bao, W., Chen, B., Lu, J., Zou, X., Dong, S. (2022). Ablation behavior and mechanisms of Cf/(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}) C–SiC high-entropy ceramic matrix composites. *Composites Part B: Engineering*, 243, 110177.

Cai, F., Ni, D., Chen, B., Ye, L., Sun, Y., Lu, J., Zhao, T. (2021). Fabrication and properties of Cf/(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}) C-SiC high-entropy ceramic matrix composites via precursor infiltration and pyrolysis. *Journal of the European Ceramic Society*, 41(12), 5863-5871.

Chalia, S., Naagar, M., Thakur, P., Thakur, A. et Sridhara, S. (2021). An overview of ceramic materials and their composites in porous media burner applications. *Ceramics International*, 47(8), 10426-10441.

Cramer, C. L., Ionescu, E., Graczyk-Zajac, M., Nelson, A. T., Katoh, Y., Haslam, J. J., Wang, H. (2022). Additive manufacturing of ceramic materials for energy applications: Road map and opportunities. *Journal of the European Ceramic Society*, 42(7), 3049-3088.

Dasgupta, K., Prakash, J. et Tripathi, B. (2014). Novel low Wigner energy amorphous carbon–carbon composite. *Journal of nuclear materials*, 445(1-3), 72-77.

Del Rio, D. D. F., Sovacool, B. K., Foley, A. M., Griffiths, S., Bazilian, M., Kim, J. et Rooney, D. (2022). Decarbonizing the ceramics industry: A systematic and critical review of policy options, developments and sociotechnical systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 157, 112081.

Dodevski, V., Pagnacco, M. C., Radović, I., Rosić, M., Janković, B., Stojmenović, M. et Mitić, V. V. (2020). Characterization of silicon carbide ceramics obtained from porous carbon structure achieved by plant carbonization. *Materials Chemistry and Physics*, 245, 122768.

Egelja, A., Gulicovski, J., Devečerski, A., Ninić, M., Radosavljević-Mihajlović, A. et Matović, B. (2008). Synthesis of biomorphic SiC ceramics. *J Optoelectron Adv Mater*, 10(12), 3447-3449.

Essmeister, J., Altun, A. A., Staudacher, M., Lube, T., Schwentenwein, M. et Konegger, T. (2022). Stereolithography-based additive manufacturing of polymer-derived SiOC/SiC ceramic composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 42(13), 5343-5354.

Faraji, S., Rahim, A. A., Mohamed, N. et Sipaut, C. S. (2011). Electroless copper-phosphorus coatings with the addition of silicon carbide (SiC) particles. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 18, 615-622.

Fu, J., He, C., Wang, S. et Chen, Y. (2018). A thermally stable and hydrophobic composite aerogel made from cellulose nanofibril aerogel impregnated with silica particles. *Journal of materials science*, 53, 7072-7082.

Haseen, S. et Kroll, P. (2023). Analyzing the effect of composition, density, and the morphology of the “free” carbon phase on elastic moduli in silicon oxycarbide ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 43(4), 1432-1441.

Huang, F., Han, H., Wang, F., Cai, H. et Qin, X. (2023). In-situ synthesis of SiC nanowires on biomass carbon materials derived from cherry stones. *Materials Research Bulletin*, 167, 112402.

Ibn-Mohammed, T., Randall, C., Mustapha, K. B., Guo, J., Walker, J., Berbano, S., Reaney, I. (2019). Decarbonising ceramic manufacturing: A techno-economic analysis of energy efficient sintering technologies in the functional materials sector. *Journal of the European ceramic society*, 39(16), 5213-5235.

Indulekha, K., Thomas, D., Rajeev, R., Ninan, K. et Gouri, C. (2018). Growth of SiOC/SiC nanostructures from cured polysiloxane-silica composite. *Ceramics International*, 44(3), 3231-3239.

Laadel, N.-E., El Mansori, M., Kang, N., Marlin, S. et Boussant-Roux, Y. (2022). Permeation barriers for hydrogen embrittlement prevention in metals—a review on mechanisms, materials suitability and efficiency. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(76), 32707-32731.

Li, G.-Q., Yu, M., Luo, H., Huang, Z.-Y., Fu, R.-L., Gucci, F., Zhang, D. (2023). Low-temperature thermally modified fir-derived biomorphic C–SiC composites prepared by sol-gel infiltration. *Ceramics International*, 49(6), 9523-9533.

Li, J., Yu, S., Ge, M., Wei, X., Qian, Y. et Zhang, W. (2015). Fabrication and characterization of biomorphic cellular C/SiC–ZrC composite ceramics from wood. *Ceramics International*, 41(6), 7853-7859.

Li, S., Cui, H., Ma, Q., Liu, X. e., Wang, Y., Shang, L. et Zheng, Y. (2021). The one-step pyrolysis process of rattan-based silicon carbide multiphase ceramics prepared by sol–gel method. *Journal of Wood Science*, 67, 1-11.

Liu, D., Shi, B., Wang, C., Li, Z., Wang, X., Xu, B. et Qu, L. (2022). Polymer-derived SiC ceramic aerogels with in-situ growth of SiC nanowires. *Ceramics International*, 48(7), 9157-9163.

Liu, H., Gao, J., Xu, X., Jia, Q., Yang, L., Wang, S. et Cao, D. (2022). Oriented construction Cu₃P and Ni₂P heterojunction to boost overall water splitting. *Chemical Engineering Journal*, 448, 137706.

Majid, A., Rani, N., Malik, M. F., Ahmad, N., Hussain, F. et Shakoor, A. (2019). A review on transition metal doped silicon carbide. *Ceramics International*, 45(7), 8069-8080.

Medvedovski, E. (2024). Advanced ceramics and coatings for wear and corrosion related applications in modern high-efficient coal production and processing: A technical review. *Ceramics International*.

Mohanan, J. L. et Brock, S. L. (2003). Influence of synthetic and processing parameters on the surface area, speciation, and particle formation in copper oxide/silica aerogel composites. *Chemistry of materials*, 15(13), 2567-2576.

Mrówka, J., Kosydar, R., Kornaus, K., Partyka, J. et Hasik, M. (2024). Macroporous Poly (hydromethylsiloxane) Networks as Precursors to Hybrid Ceramics (Ceramers) for Deposition of Palladium Catalysts. *Molecules*, 29(16), 3808.

Nikitin, D. S., Shanenkov, I. I., Yeletsky, P. M., Nassyrbayev, A., Tabakaev, R. B., Shanenkova, Y. L., Sivkov, A. A. (2024). Agricultural waste derived silicon carbide composite nanopowders as efficient coelectrocatalysts for water splitting. *Journal of Cleaner Production*, 442, 140890.

Nyczyk-Malinowska, A., Wójcik-Bania, M., Gumuła, T., Hasik, M., Cypryk, M. et Olejniczak, Z. (2014). New precursors to SiCO ceramics derived from linear poly (vinylsiloxanes) of regular chain composition. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(4), 889-902.

Ojha, G. P., Kang, G. W., Kuk, Y.-S., Hwang, Y. E., Kwon, O. H., Pant, B., Park, M. (2022). Silicon Carbide nanostructures as potential carbide material for electrochemical supercapacitors: A review. *Nanomaterials*, 13(1), 150.

Omoriyekomwan, J. E., Tahmasebi, A., Dou, J., Tian, L. et Yu, J. (2021). Mechanistic study on the formation of silicon carbide nanowhiskers from biomass cellulose char under microwave. *Materials Chemistry and Physics*, 262, 124288.

Pfeiffer, H., Tancret, F. et Brousse, T. (2005). Synthesis, characterization and electrochemical properties of copper phosphide (Cu₃P) thick films prepared by solid-state reaction at low temperature: a probable anode for lithium ion batteries. *Electrochimica acta*, 50(24), 4763-4770.

Pouroutzidou, G. K., Theodorou, G. S., Kontonasaki, E., Tsamesidis, I., Pantaleo, A., Patsiaoura, D., Lioutas, C. B. (2019). Effect of ethanol/TEOS ratios and amount of ammonia on the properties of copper-doped calcium silicate nanoceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 30, 1-13.

Qi, L., Qiu, S., Xi, J., Yu, B., Hu, Y. et Xing, W. (2022). Construction of super-hydrophobic, highly effective flame retardant coating for cotton fabric with superior washability and abrasion resistance. *Journal of Colloid and Interface Science*, 607, 2019-2028.

Rajan, A. S., Sampath, S. et Shukla, A (2013). An *in situ* graphite-grafted alkaline iron electrode for iron-based accumulators. *ECS Meet. Abstr.* MA2013-02 284

- Raju, M., Sen, S., Sarkar, D. et Jacob, C. (2021). Synthesis of 3C-silicon carbide 1D structures by carbothermal reduction process. *Journal of Alloys and Compounds*, 857, 158243.
- Saleh, M. R. et El-Bery, H. M. (2022). Unraveling novel Cu/CuxP@ N-doped C composite as effective cocatalyst for photocatalytic hydrogen production under UV and visible irradiation. *Applied Surface Science*, 580, 152280.
- Sayadi, S. et Brouillette, F. (2024). Silylation of phosphorylated cellulosic fibers with an aminosilane. *Carbohydrate Polymers*, 343, 122500.
- Shin, Y., Wang, C., Samuels, W. D. et Exarhos, G. J. (2007). Synthesis of SiC nanorods from bleached wood pulp. *Materials Letters*, 61(13), 2814-2817.
- Sohor, M. A. H. M., Mustapha, M. et Kurnia, J. C. (2017). *Silicon carbide-from synthesis to application: a review, vol. 131*. EDP Sciences.
- Stabler, C., Ionescu, E., Graczyk-Zajac, M., Gonzalo-Juan, I. et Riedel, R. (2018). Silicon oxycarbide glasses and glass-ceramics:“All-Rounder” materials for advanced structural and functional applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 101(11), 4817-4856.
- Tohidi, S. H., Gholamzadeh, S., Shirazi, M. A. Z. et Novinrooz, A. J. (2014). Characterization of sol-gel derived CuO/SiO₂ nanostructure on temperature. *International Journal of Industrial Chemistry*, 5(3), 63-68.
- Van Opendenbosch, D. et Zollfrank, C. (2014). Cellulose-Based Biotemplated Silica Structuring. *Advanced Engineering Materials*, 16(6), 699-712.
- Xiang, Y., Peng, Z.-h., Wang, Y., Xing, Z.-f. et Cao, F. (2018). ZrB₂-SiC ceramics coating for Cf/SiC composites: Microstructure and anti-ablation mechanism. *Journal of Alloys and Compounds*, 750, 857-862.

Xu, M., Girish, Y. R., Rakesh, K. P., Wu, P., Manukumar, H. M., Byrappa, S. M. et Byrappa, K. (2021). Recent advances and challenges in silicon carbide (SiC) ceramic nanoarchitectures and their applications. *Materials Today Communications*, 28, 102533.

Yaseen, M., Humayun, M., Khan, A., Idrees, M., Shah, N. et Bibi, S. (2022). Photo-assisted removal of rhodamine B and Nile blue dyes from water using CuO–SiO₂ composite. *Molecules*, 27(16), 5343.

Yu, Z., Yang, Y., Mao, K., Feng, Y., Wen, Q. et Riedel, R. (2020). Single-source-precursor synthesis and phase evolution of SiC-TaC-C ceramic nanocomposites containing core-shell structured TaC@C nanoparticles. *Journal of Advanced Ceramics*, 9, 320-328.

Zhang, K., Zhang, L., He, R., Wang, K., Wei, K. et Zhang, B. (2018). Joining of Cf/SiC ceramic matrix composites: a review. *Advances in materials science and engineering*, 2018(1), 6176054.

Zhang, X., Zhang, L., Zhang, W., Xue, S. et Tang, Y. (2022). A fast and stable sodium-based dual-ion battery achieved by Cu₃P@P-doped carbon matrix anode. *Journal of Power Sources*, 518, 230741.

Zheng, C., Li, X., Yu, J., Huang, Z., Li, M., Hu, X. et Li, Y. (2024). Biomass-derived lightweight SiC aerogels for superior thermal insulation. *Nanoscale*, 16(9), 4600-4608.

Zhu, H., Qin, G., Zhou, W., Li, Y. et Zhou, X. (2024). Constructing flake-like ternary rare earth Pr₃Si₂C₂ ceramic on SiC whiskers to enhance electromagnetic wave absorption properties. *Ceramics International*, 50(1), 134-142.

Zhu, J., Jia, J., Kwong, F.-I. et Ng, D. H. (2013). Synthesis of 6H-SiC nanowires on bamboo leaves by carbothermal method. *Diamond and related materials*, 33, 5-11.

Zhu, W., Fu, H., Xu, Z., Liu, R., Jiang, P., Shao, X., Yan, C. (2018). Fabrication and characterization of carbon fiber reinforced SiC ceramic matrix composites based on 3D printing technology. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(14), 4604-4613.

Zinkle, S., Terrani, K. et Snead, L. (2016). Motivation for utilizing new high-performance advanced materials in nuclear energy systems. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 20(6), 401-410.

**ANNEXE B : SUPPORTING INFORMATION FOR MAGNETIC
PHOSPHORYLATED LIGNOCELLULOSIC FIBERS: A HYBRID MATERIAL
FOR WATER PURIFICATION – PART I MATERIAL SYNTHESIS**

Sabrine Sayadi^{1,2} and François Brouillette^{2*}

*1. Université du Québec à Montréal (UQAM), Faculty of Science, Chemistry Dpt., Montréal,
Québec, Canada*

*2. Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), Innovations Institute in Ecomaterials,
Ecoproducts, and Ecoenergies (I2E3), Trois-Rivières, Québec, Canada*

*Corresponding author email: francois.brouillette@uqtr.ca

Table B-1 : Characterization of ATR-FTIR spectra of untreated PKF (PKF NT), pretreated PKF (PKF T), PKF@Fe₃O₄ composite and pure Fe₃O₄

Group	Vibration mode	Wavenumber (cm ⁻¹)			
		PKF NT	PKF T	PKFT@Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄
Cellulose	O-H stretching	3300	3300	3360	3366
	C-H stretching	2900	2906	2906	-
	CH ₂ bending of pyranose ring	1430	1430	1430	-
	C-H bending	1370	1370	1370	-
	C-O-C pyranose ring vibration	1030	1060	1060	-

Group	Vibration mode		Wavenumber (cm ⁻¹)			
			PKF NT	PKF T	PKFT@Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄
Water	H-OH		1650	1656	1652	-
Phosphate	P=O asymmetric stretching		1230	1257	1250	-
	P-OH stretching		920	970	970	-
	P-O-C C stretching in phosphate ester		827	810	815	-
Ammonium	N-H stretching		3040			-
	N-H bending		1440			-
Fe₃O₄	Fe-O-Fe stretching		-	-	560 / 607	560 / 615

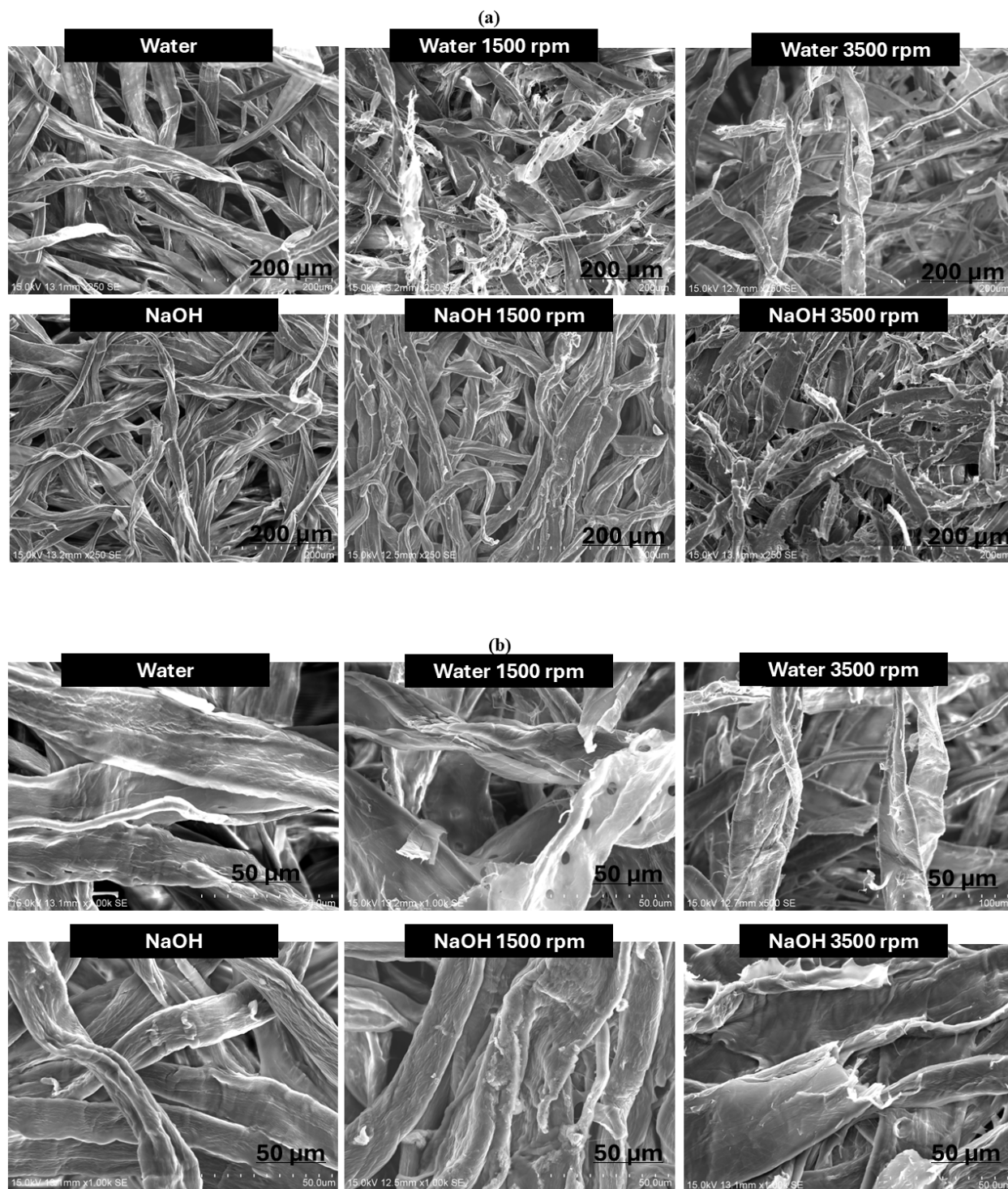


Figure B-1 : SEM images of PKF at 0, 1500 and 3500 rpm in water or in 1M sodium hydroxide at (a) 200 μm and (b) 50 μm