



(Adsorption of methylene blue and Red195 dyes in aqueous medium by palm bark and sugarcane bagasse: kinetic and thermodynamic study)

A. Aarfane¹, S. Tahiri¹, A. Salhi¹, G. El Kadiri Boutchich¹, M. Siniti²,
M. Bensitel³, B. Sabour⁴, M. El Krati^{1,*}

¹ Laboratoire de l'Eau et de l'Environnement, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Chouaïb Doukkali, B.P. 20, El Jadida 24000, Maroc.

² Equipe de Thermodynamique, Surface et Catalyse, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Chouaïb Doukkali, B.P. 20, El Jadida 24000, Maroc.

³ Laboratoire de Catalyse et Corrosion des Matériaux, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Chouaïb Doukkali, B.P. 20, El Jadida 24000, Maroc.

⁴ Laboratoire de Biotechnologie Végétale, Ecologie et Valorisation des Ecosystèmes, Faculté des Science, Université Chouaïb Doukkali, B.P. 20, El Jadida 24000, Maroc.

Received 17 Feb 2015, Revised 12 Oct 2015, Accepted 14 Oct 2015

* Auteur correspondant: elkrati1@yahoo.fr; aaarfane@yahoo.com

Abstract

In this work, we study the adsorption in aqueous medium of two organic dyes, Methylene blue (MB) and Red195, on palm bark and sugarcane bagasse. Both plant materials have been first characterized. A series of experiments was then conducted to study the influence of different operating conditions on the adsorption capacity. All results obtained show that the cationic dye "Methylene blue" is well adsorbed on the two studied supports than the anionic dye "Red195" whose adsorption is low. The study of the effect of pH shows that the adsorption of MB dye is affected by too acidic medium. The second-order kinetic model is perfectly applicable in the case of adsorbent/adsorbate systems studied. The adsorption isotherms of MB dye on palm bark and sugarcane bagasse are described satisfactorily by the Langmuir model. The palm bark proved to be the most efficient support for removing MB dye. The maximum adsorption capacity of palm bark and sugarcane bagasse is about 111.11 mg/g and 17.54 mg/g, respectively. Furthermore, the thermodynamic study of the adsorption of MB dye on the two studied plant materials shows that process is spontaneous, exothermic and physical in nature.

Keywords: Palm bark ; Sugarcane bagasse ; Adsorption ; Methylene blue ; Red195.

Adsorption des colorants Bleu de méthylène et Red195 en milieu aqueux par l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre : Etude cinétique et thermodynamique

Résumé

Dans ce travail, nous étudions l'adsorption en milieu aqueux de deux colorants organiques, Bleu de méthylène (BM) et Red195, sur l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre. Les deux supports végétaux ont été préalablement caractérisés. Une série d'expériences a été ensuite réalisée afin d'étudier l'influence de différentes conditions opératoires sur la capacité d'adsorption. L'ensemble des résultats obtenus montrent que le colorant cationique "Bleu de méthylène" s'adsorbe mieux sur les deux supports étudiés que le colorant anionique "Red195" dont l'adsorption est faible. L'étude de l'effet du pH montre que l'adsorption du colorant BM est influencée en milieu trop acide. Le modèle cinétique du second ordre s'applique parfaitement dans le cas des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés. Les isothermes d'adsorption du colorant BM sur l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir. L'écorce de palmier s'est avérée être le support le plus performant pour l'élimination du colorant BM. La capacité d'adsorption maximale de l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre est respectivement d'environ 111,11 mg/g et 17,54 mg/g. D'autre part, l'étude thermodynamique de l'adsorption du colorant BM sur les deux supports végétaux étudiés montre qu'il s'agit d'un processus spontané, exothermique et de nature physique.

Mots clés: Ecorce de palmier ; Bagasse de canne à sucre ; Adsorption ; Bleu de méthylène ; Red195.

1. Introduction

Les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, chimique, papeterie et plus particulièrement le secteur textile. L'affinité entre le textile et les colorants varie selon la structure chimique des colorants et le type des fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Les colorants résiduels dans les bains de teinture ou de délavage doivent être éliminés par des traitements appropriés avant l'évacuation des rejets colorés dans le milieu récepteur. Ces effluents non biodégradables posent un problème esthétique, mais également sanitaire par la présence de micropolluants toxiques [1].

Afin de traiter ces rejets, les procédés de coagulation-floculation, oxydation, adsorption, et de filtration membranaire ont largement été étudiés et ont révélé une grande efficacité de décoloration des eaux [2,3]. Les procédés de traitement biologique sont très peu utilisés dans le traitement des eaux polluées par des colorants à cause de leur faible biodégradabilité. A l'échelle industrielle, on utilise le couplage physicochimie-biodégradation pour éliminer la pollution due aux colorants [4]. D'autres traitements physico-chimiques tels que l'électrocoagulation, l'ozonation et l'osmose inverse sont actuellement utilisés. Toutes ces méthodes sont sensiblement différentes en termes d'élimination de la couleur, le fonctionnement et le coût financier [5,6]. L'élimination de colorants en solutions aqueuses par adsorption sur différents matériaux solides, en particulier sur le charbon actif, a fait l'objet de beaucoup de travaux [7-11]. La recherche des adsorbants alternatifs et efficaces à faible coût, de préférence issus des substances naturelles et déchets locaux, était l'objectif de plusieurs chercheurs. Dans nos travaux antérieurs, nous avons testé les cendres volantes et les mâchefers issus d'une centrale thermique comme adsorbants minéraux pour l'élimination des colorants organiques [12]. Notre présente étude s'inscrit dans le même cadre, mais elle consiste à mettre au point la décoloration des eaux tout en valorisant cette fois des déchets naturels d'origine végétale, à savoir l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre.

Le palmier dattier constitue le pivot de l'agriculture oasienne Marocaine. Il contribue, à hauteur de 40 à 60%, des revenus agricoles pour 1 million d'habitants [13]. Des travaux de recherche ont été réalisés dans le but de réutiliser l'écorce de palmier dans divers domaines : alimentation du bétail [14], préparation des bio-composites à matrice polyépoxyde [15], etc. De même, la bagasse de canne à sucre est un résidu fibreux qui constitue, avec l'éthanol gazeux, un important déchet de l'industrie sucrière [16]. Une étude a montré la possibilité d'utiliser la bagasse de canne à sucre dans la préparation des résines de type phénolique. La lignine de la bagasse de canne à sucre obtenue d'une usine de bioéthanol a été utilisée sans purification excessive dans la préparation des bio-composites lignocellulosiques présentant des propriétés mécaniques élevées [17]. L'utilisation de la bagasse de canne à sucre dans l'alimentation animale a été également étudiée [18]. En plus de ces applications, elle a été utilisée après modification pour l'adsorption du phosphate [19], des métaux lourds [20], Nitrates [21], etc.

L'objectif principal de notre travail est d'évaluer la capacité d'adsorption de l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre vis-à-vis deux colorants organiques, à savoir : le Bleu de méthylène (BM) à caractère cationique et le Red195 à caractère anionique. Nous étudierons l'effet de divers paramètres sur l'efficacité de l'adsorption tels que la masse de l'adsorbant, le pH, le temps de contact, la concentration initiale du colorant, l'effet des sels, la vitesse d'agitation et la température.

2. Matériel et méthodes

2.1 Colorants étudiés

Afin d'étudier les interactions entre les solutés (adsorbats) et les matériaux adsorbants, nous avons mis à l'étude un colorant cationique (Bleu de méthylène) et un colorant anionique (Red195). Leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau 1.

2.2 Matériaux adsorbants

L'écorce de palmier a été récupérée à partir des déchets de jardinage de la Faculté des Sciences d'El Jadida (Maroc). La bagasse de canne à sucre a été collectée, au près des vendeurs des jus, après extraction du sirop de boisson à partir de la canne provenant de la région Gharb (Maroc).

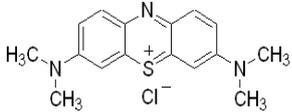
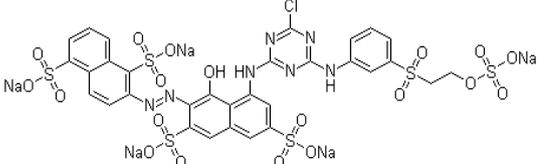
Les deux supports étudiés ont été découpés en morceaux de 1 cm environ. Ils ont été séchés à l'air ambiant puis dans une étuve à 60°C pendant 24 heures. Les matériaux ainsi obtenus ont été broyés, à l'aide d'un broyeur de laboratoire de type POLYMIX, pour avoir une granulométrie bien déterminée inférieure à 2 mm. Avant tout usage, ces matériaux ont été séchés pendant 24 heures à 105 °C.

2.2.1 Analyse de l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre par IRTF

L'analyse de l'écorce de palmier et la bagasse de la canne à sucre par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), a été réalisée en utilisant un spectromètre de type Perkin-Elmer 1720-X. L'analyse a été faite en balayant de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} avec une résolution de 2,00 cm^{-1} . Les échantillons analysés ont été homogénéisés dans une pastille de KBr (1/100 en poids). Les spectres IRTF enregistrés et présentés sur la figure 1 montrent une bande intense à 3417 cm^{-1} attribuée

à la vibration de valence des liaisons O-H. La bande située à 1620 cm^{-1} est attribuée aux groupements acide carboxylique et ester. La bande située à 1060 cm^{-1} dans le cas de la bagasse de canne à sucre est attribuée au groupement C-O-C.

Tableau 1 : Caractéristiques des colorants étudiés.

Colorant	λ_{max}	Masse molaire (g/mol)	Structure chimique
Bleu de méthylène (BM) (cationique)	664 nm	373,9	
Red195 (anionique)	540 nm	1083,5	

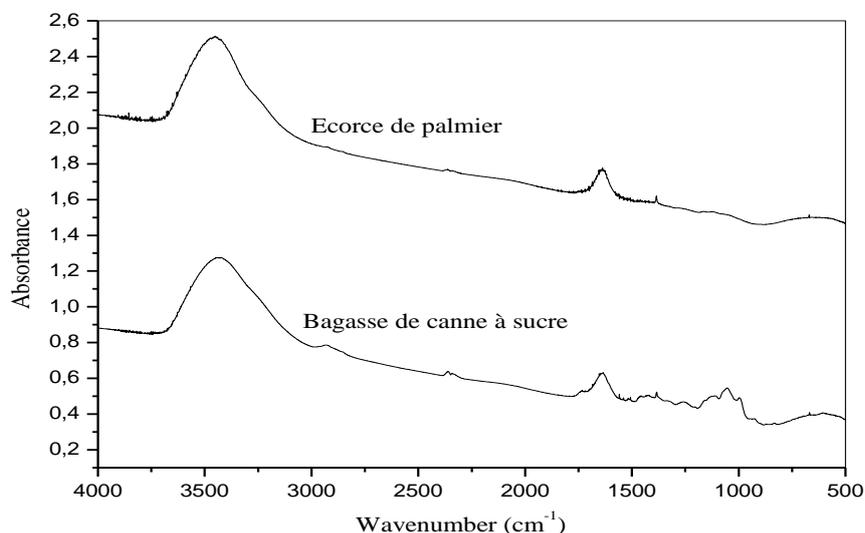


Figure 1 : Spectres IRTF de l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre.

2.2.2 Analyse par microscopie électronique à balayage

L'étude de la morphologie de l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre a été réalisée par un microscope électronique à balayage de type PHILIPS XL 30 ESEM (Eindhoven, Neederlands) équipé d'un système EDAX. Les images MEB (Figure 2) illustrent la structure morphologique des supports étudiés. Les deux substrats végétaux sont poreux mais présentent des structures différentes. Comme nous pouvons le constater, l'écorce de palmier à une structure fibreuse bien ordonnée sous forme lamellaire. Cependant, la bagasse de canne à sucre se présente sous forme de feuilles à différentes orientations.

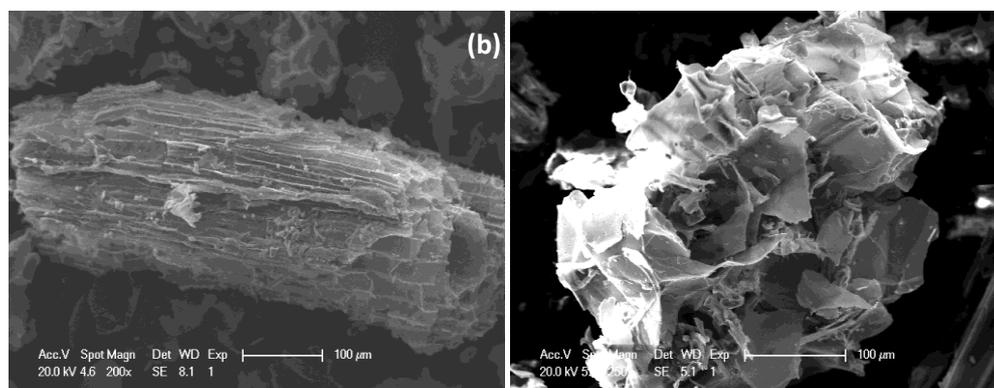


Figure 2 : Images MEB de l'écorce de palmier (a) et la bagasse de canne à sucre (b).

2.2.3 Analyse EDAX

L'analyse EDAX de l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre (Figure 3), montre la présence des éléments majeurs tels que le carbone et l'oxygène. Les résultats de cette analyse montrent également que l'écorce de palmier est plus riche en sels minéraux que la bagasse de canne à sucre.

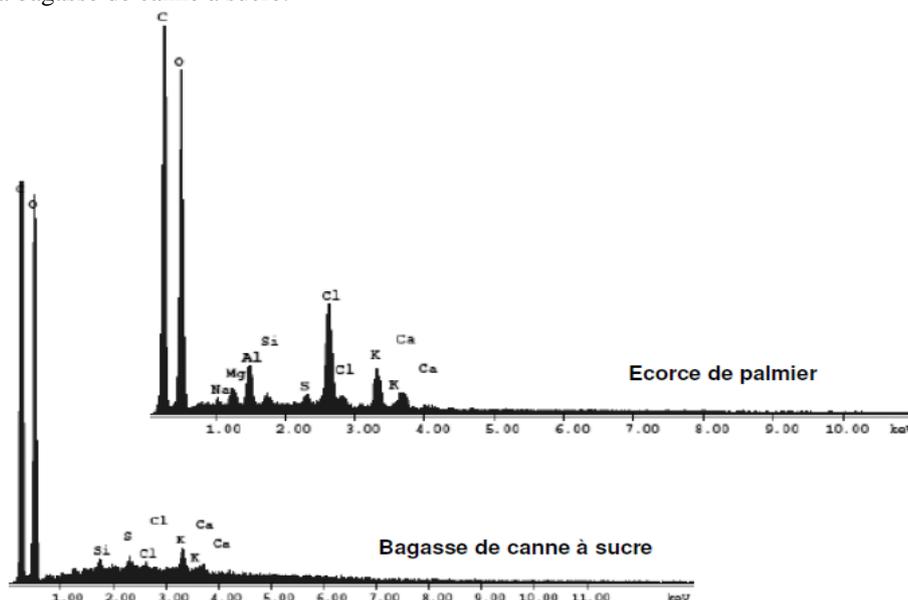


Figure 3 : Analyse EDAX de l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre.

2.2.4 Analyse élémentaire de l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre

Cette analyse a été effectuée à l'aide d'un analyseur élémentaire CHNS THERMOFISHER EA 1110. Les résultats obtenus et regroupés dans le tableau 2 montrent que la bagasse de canne à sucre est plus riche en carbone (42,23%) que l'écorce de palmier (13,79%). Les teneurs en azote et hydrogène sont faibles par rapport à celles du carbone. Elles sont de l'ordre 0,43% et 5,8% respectivement dans le cas de la bagasse de canne à sucre et de l'ordre de 0,27% et 1,7% respectivement dans le cas de l'écorce de palmier. D'autre part, la teneur en soufre est d'environ 0,21% dans l'écorce de palmier, cet élément n'a pas été détecté dans la bagasse de canne à sucre.

2.2.5 Composition chimique de l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre

La composition chimique de l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre est déterminée selon la norme française (T 12 011). Il s'agit de l'extraction des trois principaux constituants : cellulose, lignine et hémicellulose. La cellulose est le premier constituant des deux substrats végétaux, elle représente environ 62% et 59% respectivement de la matière sèche de l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre. D'autre part, l'hémicellulose présente un pourcentage d'environ 10% et 23% et la lignine une teneur d'environ 19% et 12% respectivement dans le cas des deux substrats étudiés.

Tableau 2 : Composition élémentaire de l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre.

Composition	Ecorce de palmier	Bagasse de canne à sucre
N (%)	0,275	0,435
C (%)	13,79	42,23
H (%)	1,70	5,80
S (%)	0,215	n.d.
Cellulose (%)	62	59
Hémicellulose (%)	10	23
Lignine (%)	19	12

n.d.: non détecté

2.3 Tests d'adsorption

Les essais d'adsorption ont été menés en réacteur batch, en agitant les solutions synthétiques colorées en présence de chacun des deux substrats végétaux. Nous avons étudié l'effet des principaux paramètres ayant une influence sur la capacité d'adsorption tels que la masse de l'adsorbant, le pH, le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la vitesse d'agitation et la température. Les isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich ont été mises à l'étude pour avoir une

information précise sur l'efficacité d'adsorption. Les paramètres thermodynamiques relatifs au phénomène d'adsorption ont été également déterminés en variant la température de la solution de 24°C à 83°C.

La concentration résiduelle de chacun des colorants a été déterminée en utilisant un spectrophotomètre UV/visible de types MAPADA V-1200. La mesure de l'absorbance de la solution traitée a été effectuée après centrifugation à 4000 rpm. La teneur résiduelle en colorant a été déterminée par interpolation en utilisant des courbes d'étalonnage préalablement établies.

3. Résultats et discussion

3.1 Effet de la masse de l'adsorbant sur la décoloration

Dans des erlenmeyers contenant 100 mL de la solution colorée à 25 mg/L (pH sans correction = 6,4), nous avons introduit des masses croissantes de l'écorce de palmier ou la bagasse de canne à sucre allant de 0,05 g à 2,4 g. Le mélange ainsi obtenu a été ensuite agité (500 rpm) pendant 2 heures. Les surnageants obtenus ont été analysés pour déterminer la concentration résiduelle du colorant en fonction de la masse de l'adsorbant ajouté. La figure 4 illustre les résultats obtenus qui montrent que la concentration résiduelle de l'adsorbât diminue avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant utilisé. Une masse optimale de 0,5 g de la bagasse de canne à sucre fait diminuer la concentration de la solution de Bleu de méthylène de 25 mg/L à 5,25 mg/L et celle de la solution de Red195 de 25 mg/L à 24,25 mg/L. D'autre part, une masse optimale de 0,1 g de l'écorce de palmier diminue la concentration de la solution de Bleu de méthylène de 25 mg/L à 0,87 mg/L et celle de la solution de Red195 de 25 mg/L à 21,95 mg/L. En effet, l'augmentation de la dose de l'adsorbant fait croître le nombre des sites disponibles pour la fixation des colorants, ce qui favorise par conséquent le phénomène de décoloration [22].

L'ensemble de ces résultats montre bien que les deux supports végétaux ont une grande affinité pour le colorant cationique BM. Ce pendent, l'adsorption du colorant anionique Red195 sur les deux matériaux reste faible. Comme nous pouvons le constater (Tableau 3), le rendement de décoloration d'une solution de BM à 25 mg/L peut atteindre 96,5% et 79% en utilisant respectivement l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre. En revanche, les rendements obtenus dans le cas du colorant anionique Red195 ne dépassent pas 12,2% et 3% respectivement dans le cas de l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre. L'adsorption dépend donc à la fois de la nature de l'adsorbât et celle du matériau adsorbant [23]. La présence dans les colorants de groupes connus sous le nom « auxochromes » influence considérablement sur leur affinité vis-à-vis un adsorbant donné. Les produits lignocellulosiques ont généralement une grande affinité pour les colorants cationiques tels que le bleu de méthylène.

Tableau 3 : Rendements de décoloration obtenus avec les deux substrats végétaux ($C_0 = 25$ mg/L ; $pH_{SC} = 6,4$; Vitesse Agitation= 500 rpm ; Temps de contact= 2h ; $V = 100$ mL ; $T = 24 \pm 2^\circ C$).

Support	Ecorce de palmier		Bagasse de canne à sucre	
Colorants	BM	Red195	BM	Red195
Décoloration (%)	96,5	12,2	79	3

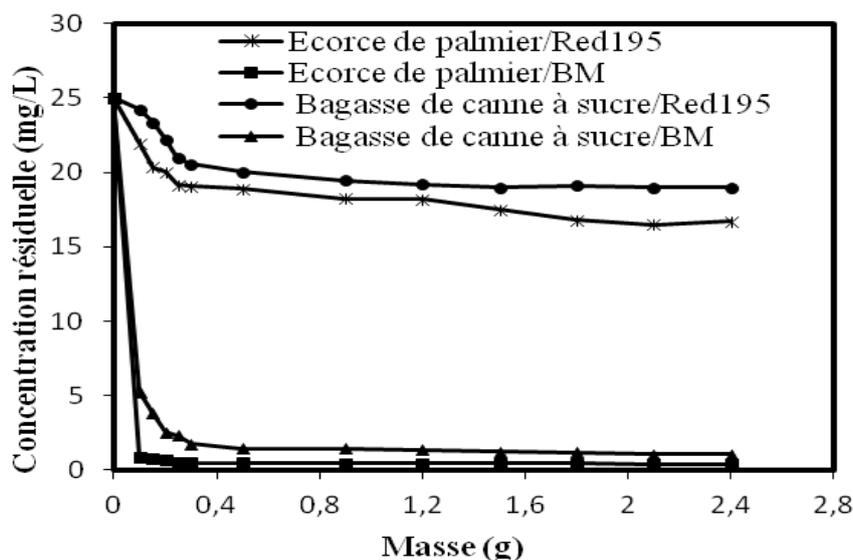


Figure 4 : Concentration résiduelle des colorants BM et Red195 en fonction de la masse de l'adsorbant ($C_0 = 25$ mg/L ; $pH_{SC} = 6,4$; Vitesse d'agitation= 500 rpm ; Temps de contact= 2h ; $V = 100$ mL ; $T = 24 \pm 2^\circ C$).

3.2 Effet du pH sur l'élimination des colorants

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption [24]. Dans ce travail, nous avons étudié l'efficacité d'adsorption des deux colorants à 25 mg/L, en variant le pH de 2 à 12 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,1N) ou de la soude NaOH (0,1N) selon le pH voulu. Une masse de 0,1 g de l'écorce de palmier ou 0,5 g de la bagasse de canne à sucre, a été agitée dans 100 mL de la solution colorée. Les résultats obtenus et présentés sur la figure 5, montrent que l'adsorption du colorant Bleu de méthylène est influencée en milieu trop acide, ceci est dû probablement à la compétition avec les protons H⁺. Cependant, en tenant compte des taux de décoloration atteints, l'influence du pH sur l'adsorption du colorant Red195 reste limitée. Dans ce travail, tous les essais de décoloration sur les deux supports végétaux ont été effectués à pH normal de la solution (sans correction) pour éviter un éventuel effet du pH.

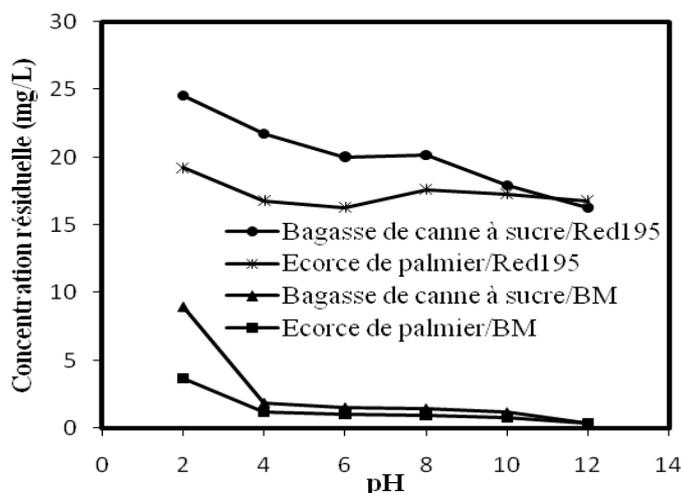


Figure 5 : Décoloration des solutions aqueuses de Bleu de méthylène et Red195 par l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre en fonction du pH (V= 100 mL; C₀= 25 mg/L; Temps de contact= 2h; Vitesse d'agitation= 500 rpm; T= 24±2°C).

3.3 Etude de la cinétique d'adsorption

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption des colorants Bleu de méthylène et Red195 sur l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre, les expériences ont été menées dans les mêmes conditions opératoires décrites précédemment : un volume de 100 mL de la solution colorée à 25 mg/L est agitée à 500 rpm en présence de 0,1 g de l'écorce de palmier ou 0,5 g de la bagasse de canne à sucre à pH normal de la solution sans correction (pH_{SC} = 6,4). Des échantillons pour analyse ont été prélevés à des intervalles de temps réguliers en vue de déterminer les concentrations résiduelles des colorants. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 6.

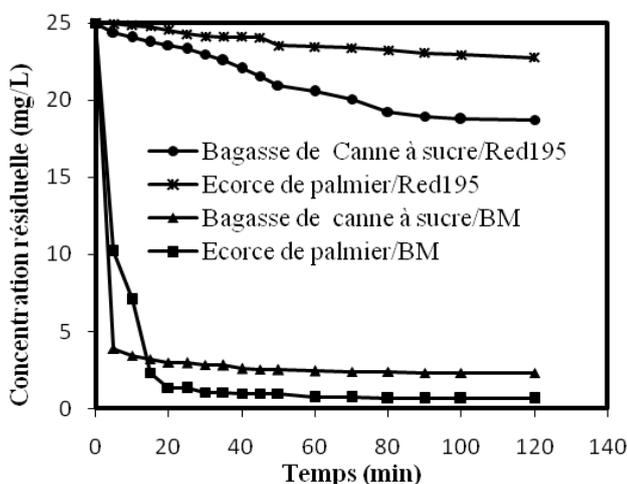


Figure 6 : Effet du temps de contact sur l'adsorption des colorants BM et Red195 par l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre (C₀= 25 mg/L ; pH_{SC}= 6,4 ; Vitesse d'agitation= 500 rpm ; V= 100 mL, T= 24±2°C).

L'étude cinétique de l'élimination des deux colorants par les deux matériaux adsorbants montre que la concentration résiduelle de Bleu de méthylène diminue rapidement avec l'augmentation du temps de contact. L'équilibre est généralement atteint après 20 minutes d'agitation. Après ce temps de contact, le rendement de décoloration de la solution de BM atteint 96% avec l'utilisation de l'écorce de palmier. En revanche, ce rendement ne dépasse pas 4% dans le cas de Red195. La bagasse de canne à sucre permet d'atteindre un taux de décoloration de l'ordre de 89% et 8% respectivement dans le cas de Bleu de méthylène et de Red195. Comme dans le cas de l'étude de l'effet de la masse, nous constatons aussi que l'affinité d'adsorption de l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre est plus grande pour le colorant cationique (BM) que pour le colorant anionique (Red195). Pour cette raison, nous nous sommes intéressés par la suite à l'étude cinétique et thermodynamique, ainsi qu'à l'effet des sels sur la décoloration du colorant BM.

Dans le cas du modèle cinétique du pseudo premier ordre, il a été supposé que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et la quantité Q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [25]. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen [26]. La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1.(Q_e - Q_t) \quad (\text{eq. 1})$$

Avec :

Q_e : Quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

t : Temps de contact (min).

K_1 : Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation 1 donne :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1.t}{2,303} \quad (\text{eq. 2})$$

D'autre part l'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur les adsorbants [27]. Le modèle du pseudo-second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2.(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{eq. 3})$$

L'intégration de l'équation 3 donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \left(\frac{1}{Q_e} \right).t + \frac{1}{K_2 Q_e^2} \quad (\text{eq. 4})$$

Avec :

K_2 : Constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre (mg/g.min).

Q_e : Quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

La quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et la constante du pseudo-second ordre K_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite t/Q_t en fonction de t .

Les résultats de l'étude cinétique sont représentés sur les figures 7a et 7b. Les paramètres relatifs aux deux modèles, pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre, sont regroupés dans le tableau 4.

Dans l'ensemble, les résultats obtenus montrent que la quantité adsorbée à l'équilibre déterminée expérimentalement ($Q_{e,\text{exp}}$) est plus proche de celle calculée ($Q_{e,\text{cal}}$) en utilisant le modèle de la cinétique du second ordre. Ce modèle s'applique parfaitement dans le cas des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés et les valeurs obtenues des coefficients de détermination R^2 sont très proches de l'unité.

3.4 Effet de la concentration initiale du soluté

L'effet de la concentration du soluté sur la décoloration a été étudié en agitant 0,1 g de l'écorce de palmier ou 0,5 g de la bagasse de canne à sucre, pendant 120 minutes, dans des solutions colorées dont la concentration varie de 10 à 250 mg/L. Les tests ont été réalisés à pH normal de la solution ($\text{pH}_{\text{SC}} = 6,4$) sous agitation de 500 rpm à température ambiante. Les concentrations résiduelles et les quantités de colorant adsorbé par unité de masse de l'adsorbant ont été déterminées. L'évolution de Q (mg/g) en fonction de la concentration initiale du colorant est présentée sur la figure 8. Les résultats montrent que la capacité d'adsorption de Bleu de méthylène augmente avec l'augmentation de la concentration initiale pour les deux supports végétaux étudiés. Au-delà d'une concentration

de 150 mg/L pour l'écorce de palmier, et 200 mg/L pour la bagasse de canne à sucre, on observe un palier dû à la saturation des sites actifs des deux adsorbants en présence d'une teneur élevée en colorant [28].

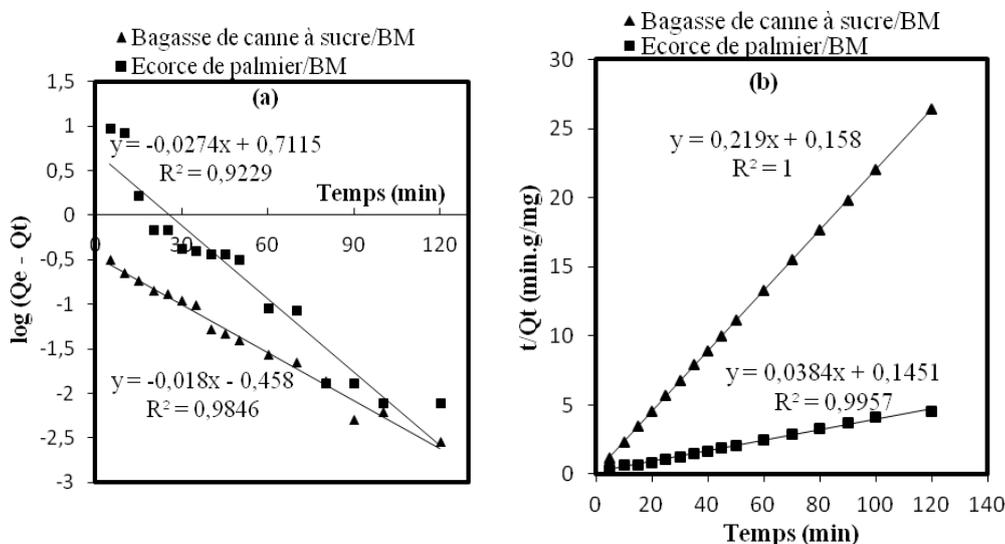


Figure 7 : Modèles cinétiques du pseudo-premier ordre (a) et pseudo-second ordre (b).

Tableau 4 : Paramètres cinétiques selon le premier et le second ordre relatifs à l'adsorption du colorant BM sur les deux supports végétaux.

Support	Pseudo-premier ordre		Pseudo-second ordre	
	Paramètre	Valeur	Paramètre	Valeur
Ecorce de palmier	$Q_{e\text{ exp}}$ (mg/g)	24,37	$Q_{e\text{ exp}}$ (mg/g)	24,37
	$Q_{e\text{ cal}}$ (mg/g)	5,14	$Q_{e\text{ cal}}$ (mg/g)	26,31
	K_1 (min^{-1})	0,062	K_2 (mg/g.min)	0,01
	R^2	0,92	R^2	0,995
Bagasse de canne à sucre	$Q_{e\text{ exp}}$ (mg/g)	4,54	$Q_{e\text{ exp}}$ (mg/g)	4,54
	$Q_{e\text{ cal}}$ (mg/g)	0,49	$Q_{e\text{ cal}}$ (mg/g)	4,56
	K_1 (min^{-1})	0,041	K_2 (mg/g.min)	0,30
	R^2	0,98	R^2	1

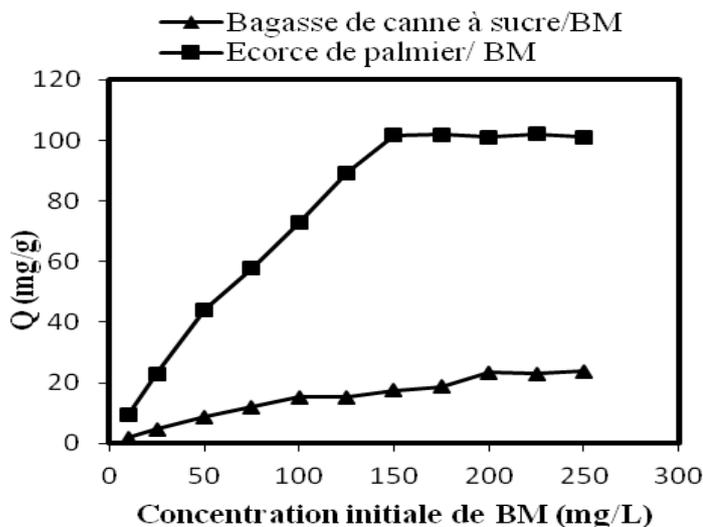


Figure 8 : Effet de la concentration initiale du colorant BM sur la décoloration ($\text{pH}_{\text{SC}} = 6,4$; $V = 100$ mL; Temps de contact = 2 h; Vitesse d'agitation = 500 rpm ; $T = 24 \pm 2^\circ\text{C}$).

3.5 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales de fixation des polluants sur les matériaux adsorbants et dans l'identification du type d'adsorption. Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir (eq. 5) et Freundlich (eq. 6), nous ont permis de calculer la capacité maximale d'adsorption ainsi que les paramètres d'adsorption [29].

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{K_L \cdot Q_{\max} \cdot C_e} + \frac{1}{Q_{\max}} \quad (\text{eq. 5})$$

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{eq. 6})$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{eq. 7})$$

Avec :

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

V : Volume de la solution (mL);

m : Masse de l'adsorbant (g);

C_0 : Concentration initiale d'adsorbât (mg/L);

C_e : Concentration résiduelle d'adsorbât à l'équilibre (mg/L);

Q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg/g);

K_L : Constante d'équilibre d'adsorption pour le couple adsorbât /adsorbant (L/mg);

K_F et n : Constantes caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant vis à vis d'un soluté donné.

Une des caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée en termes d'un paramètre sans dimension R_L (eq. 8) défini comme une grandeur sans unité indiquant la nature de l'adsorption. L'adsorption est dite favorisée quand R_L tend vers zéro et elle est défavorisée quand R_L tend vers l'unité [28-31].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{eq. 8})$$

Les isothermes d'adsorption ont été étudiées en agitant 0,1 g de l'écorce de palmier ou 0,5 g de la bagasse de canne à sucre dans des solutions colorées de différentes concentrations allant de 10 à 250 mg/L. L'adsorbant et l'adsorbât ont été mis en contact pendant 2 heures sous une agitation de 500 rpm. Après analyse des surnageants et détermination des concentrations résiduelles, nous avons étudié d'une part l'évolution de $1/Q_e$ en fonction de $1/C_e$ selon le modèle de Langmuir, et d'autre part, l'évolution de $\log Q_e$ en fonction de $\log C_e$ selon le modèle de Freundlich. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures 9 et 10.

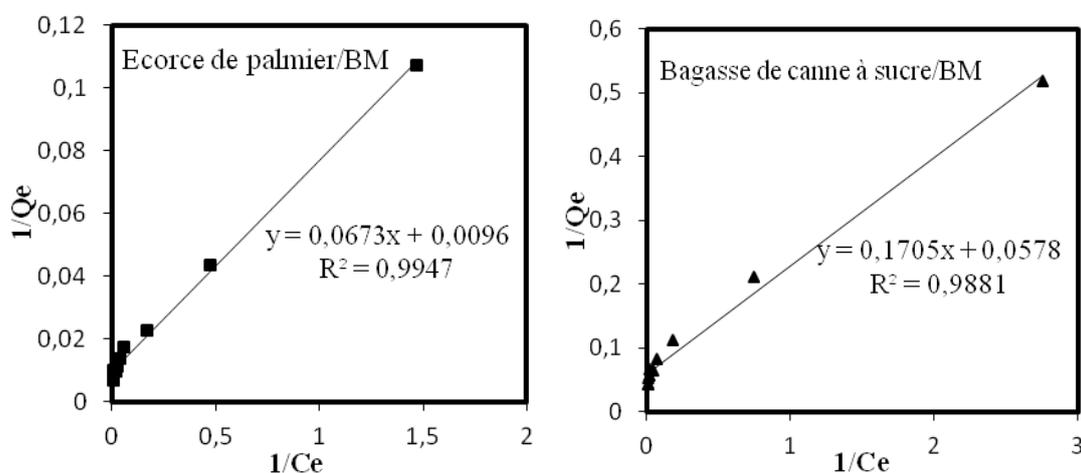


Figure 9 : Linéarisation de l'équation de Langmuir dans le cas des systèmes adsorbât/ adsorbant étudiés ($pH_{SC}=6,4$; $V= 100$ mL; $m= 1,2$ g ; Temps de contact= 2 h; Vitesse d'agitation= 500 rpm; $T= 24\pm 2^\circ C$).

Le tracé des valeurs expérimentales, relatives aux systèmes adsorbât/adsorbant étudiés, nous a permis de déterminer les paramètres d'équilibre et les constantes de Langmuir et de Freundlich (Tableau 5), ainsi que les coefficients de corrélation R^2 . Ces valeurs indiquent que le processus d'adsorption, du colorant Bleu de méthylène

par l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre, est décrit d'une façon favorable par l'isotherme de Langmuir avec d'excellents coefficients de régression linéaire R^2 qui sont très proches de l'unité. Ainsi, les molécules du colorant pourraient être adsorbées en monocouches sans qu'il y ait d'interactions colorant-colorant. Les résultats obtenus montrent que l'écorce de palmier est le support le plus performant pour l'élimination du colorant BM, ceci est dû peut être à sa composition chimique et sa structure très poreuse. La capacité d'adsorption maximale de l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre est respectivement d'environ 111,11 mg/g et 17,54 mg/g. D'autre part, le calcul du paramètre R_L a donné des valeurs inférieures à 1 dans le cas des deux adsorbants. Ceci montre que l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux supports étudiés est favorable à température ambiante [29-32].

Tableau 5 : Paramètres d'équilibres d'adsorption selon le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

Isothermes	Paramètres	Ecorce de palmier	Bagasse de canne à sucre
Langmuir	Q_{max} (mg/g)	111,11	17,54
	K_L (L/mg)	0,134	0,335
	R^2	0,994	0,988
Freundlich	K_f	14,454	3,723
	n	2,07	2,538
	R^2	0,961	0,963

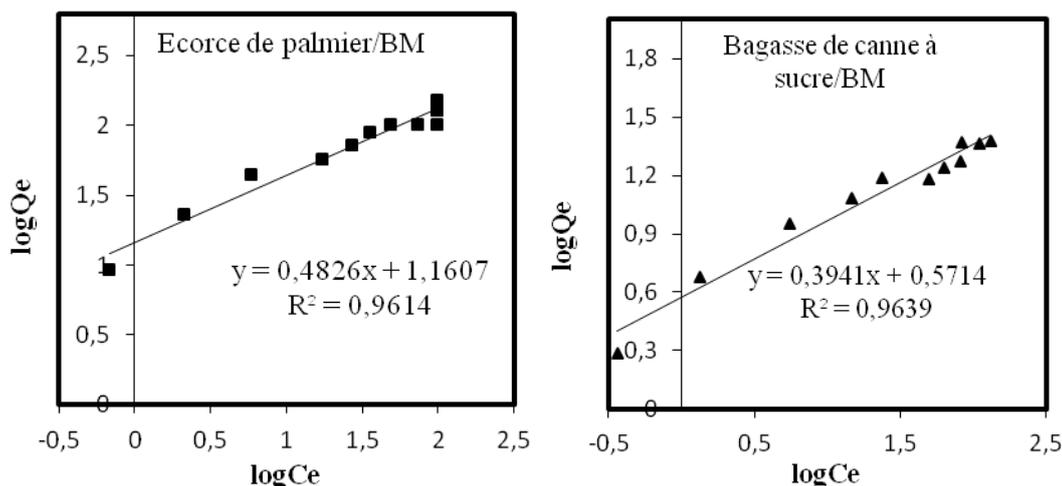


Figure 10 : Linéarisation de l'équation de Freundlich dans le cas des systèmes adsorbât/adsorbant étudiés ($pH_{SC}=6,4$; $V=100$ mL; Temps de contact= 2 h; Vitesse d'agitation= 500 rpm; $T=24\pm 2^\circ C$).

3.6 Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est considérée comme facteur important dans les procédés d'adsorption. Elle contribue à la distribution de l'adsorbât dans le matériau adsorbant et la détermination de la quantité maximale adsorbée [32]. Dans le but de déterminer l'effet de l'agitation sur le rendement de décoloration, nous avons varié la vitesse d'agitation de 100 à 900 rpm. Les résultats représentés sur la figure 11 montrent que la concentration résiduelle du colorant Bleu de méthylène en milieu aqueux, pour les deux supports étudiés, décroît avec l'élévation de la vitesse d'agitation et elle devient constante à partir de 500 rpm. La fixation du Bleu de méthylène sur les mêmes supports est due à un phénomène d'équilibre à l'interface adsorbant-adsorbât [33,34].

3.7 Influence des sels sur la décoloration

Il est connu que les eaux résiduaires de textile contiennent, à des concentrations variables, des ions organiques et inorganiques, principalement des cations et des anions tels que les nitrates, les chlorures, les sulfates, les carbonates et les hydrogénocarbonates [35,36], etc. Ainsi, dans le but de mieux comprendre l'influence de certains ions sur le processus de rétention des colorants par les deux substrats étudiés, des expériences ont été effectuées en ajoutant, au temps $t = 0$, des sels tels que NaCl (0,1M) et $CaCl_2$ (0,1M) à des solutions aqueuses de Bleu de méthylène ayant des concentrations initiales allant de 25 à 100 mg/L. Des solutions témoins ont été également agitées (500 rpm) pendant 2 heures en absence du support adsorbant. Les surnageants obtenus ont été

analysés pour déterminer la concentration résiduelle du colorant en fonction de sa concentration initiale (Figure 12).

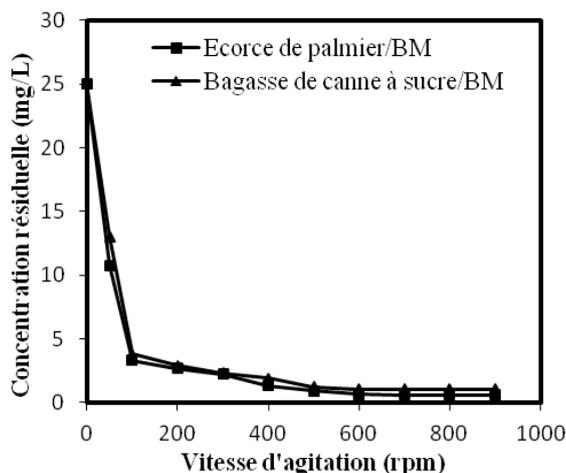


Figure 11 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du colorant Bleu de méthylène par l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre ($C_0 = 25 \text{ mg/L}$; $\text{pH}_{\text{SC}} = 6,4$; Temps de contact= 2 h; $V = 100 \text{ mL}$, $T = 24 \pm 2^\circ\text{C}$).

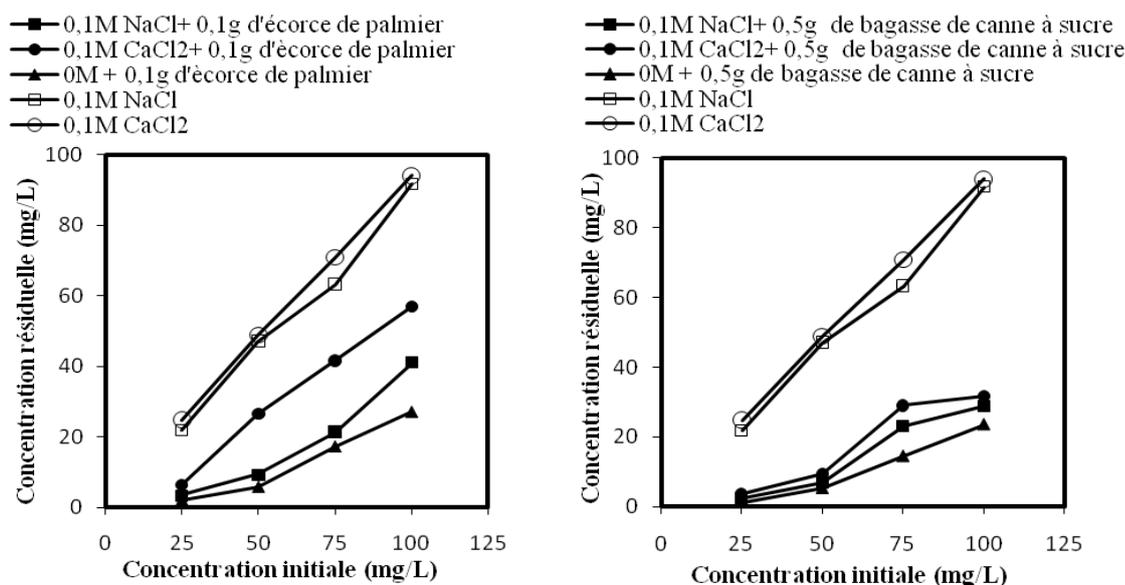


Figure 12 : Influence des sels sur la décoloration des solutions de BM par l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre ($\text{pH}_{\text{SC}} = 6,4$; $V = 100 \text{ mL}$; Temps de contact= 2 h; Agitation= 500 rpm; $T = 24 \pm 2^\circ\text{C}$).

Les résultats obtenus et présentés sur la figure 12 montrent que la présence des sels, NaCl (0,1M) et CaCl₂ (0,1M), engendre généralement une influence négative sur la décoloration par l'écorce de palmier et la bagasse de la canne à sucre. Comme nous pouvons le constater, l'agitation de l'adsorbant dans une solution colorée de concentration 100 mg/L en présence de NaCl et CaCl₂ conduit respectivement à une diminution du rendement de décoloration de 14% et 30% dans le cas de l'écorce de palmier. Cette diminution est respectivement de l'ordre de 5% et 8% dans le cas de l'utilisation de la bagasse de canne à sucre. Ce phénomène peut s'expliquer par la compétition entre les cations hydratés et le colorant BM vis-à-vis les sites actifs des adsorbants. L'atmosphère ionique qui peut être progressivement formé, avec l'augmentation de la concentration des sels, autour des molécules de BM peut également réduire l'adsorption du colorant [37].

3.8 Effet de la température et étude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques sont considérés comme des indicateurs réels pour l'application d'un processus d'adsorption, qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées [38]. Dans le but d'appréhender le phénomène thermodynamique de l'adsorption du colorant BM par

l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre, nous avons suivi la décoloration en variant la température des solutions colorées de 24 à 83°C. Les essais ont été réalisés sur des volumes de 100 mL des solutions colorées à 25 mg/L, à pH normal de la solution (pH_{SC}= 6,4), avec une masse de 0,1 g de l'écorce de palmier ou 0,5 g de la bagasse de canne à sucre. Ces mélanges sont maintenus sous agitation constante de 500 rpm pendant une durée de 30 min. La concentration résiduelle du colorant a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde appropriée. Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard ΔG° , l'enthalpie standard ΔH° et l'entropie standard ΔS° ont été déterminés en utilisant les équations ci-dessous [40] qui nous ont permis d'exploiter les résultats obtenus.

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (\text{eq. 9})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_d \quad (\text{eq. 10})$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{eq. 11})$$

Avec :

K_d : Constante de distribution;

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g);

C_e : Concentration à l'équilibre du soluté en solution (mg/L);

R : Constante des gaz parfaits (J/mol.K);

T : Température absolue (K).

Les résultats obtenus ont révélé que la température a généralement un effet négatif sur le rendement de décoloration. En effet, l'augmentation de la température entraîne une diminution de la capacité d'adsorption des deux supports utilisés. Ce facteur défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption [27]. L'évolution de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$ (Figure 13), nous a permis de déduire les grandeurs thermodynamiques relatives aux systèmes adsorbât/adsorbant étudiés.

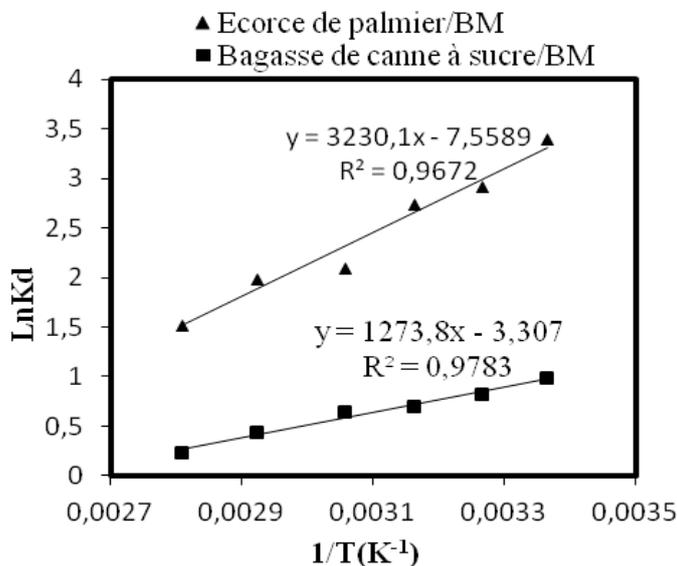


Figure 13 : Effet de la température sur la constante de distribution du phénomène d'adsorption (pH_{SC}= 6,4; V= 100 mL; C₀= 25 mg/L ; Temps de contact= 30 min; Vitesse d'agitation= 500 rpm).

Le tableau 6 illustre les valeurs de l'enthalpie libre standard (ΔG°), l'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°). Nous constatons que la valeur de l'enthalpie libre pour les différentes températures est négative ($\Delta G^\circ < 0$), ce qui prouve que le processus d'élimination du Bleu de méthylène par l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre en solution aqueuse est spontané [40,41]. Les valeurs calculées de l'enthalpie à différentes températures sont aussi négatives ($\Delta H^\circ < 0$), ce qui montre que ce procédé est exothermique. Par ailleurs, l'examen des valeurs de l'enthalpie standard (<40 kJ/mol) montre qu'il s'agit d'une physisorption [38]. Les valeurs négatives de ΔS° montrent aussi que l'adsorption se fait avec augmentation de l'ordre à l'interface solide-solution [42].

Tableau 6 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant Bleu de méthylène sur l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre.

Ecorce de palmier				
T(C°)	ΔS° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH° (Kj.mol ⁻¹)	R ²	ΔG° (Kj.mol ⁻¹)
24	-62,840	-26,85570	0,967	-8,39735
33				-7,41756
43				-7,19010
54				-5,71256
69				-5,66596
83				-4,52338
Bagasse de canne à sucre				
T(C°)	ΔS° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH° (Kj.mol ⁻¹)	R ²	ΔG° (Kj.mol ⁻¹)
24	-14,109	-10,584307	0,978	-6,41866
33				-6,17913
43				-6,07654
54				-6,14523
69				-5,82967
83				-5,44442

Conclusion

Les résultats obtenus à l'issue de cette étude nous ont permis de conclure que le colorant BM s'adsorbe mieux que le colorant Red195 sur les deux matériaux testés. Après 20 minutes d'agitation, le rendement d'élimination de BM des solutions aqueuses à 25 mg/L peut atteindre 96% et 89% respectivement lors de l'utilisation de l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre. Cependant, ce rendement ne dépasse pas 4% et 8% respectivement lors de l'utilisation des deux substrats végétaux pour l'adsorption du colorant anionique Red195. Les résultats obtenus montrent que le modèle cinétique du second ordre s'applique bien dans le cas des systèmes adsorbât/adsorbant étudiés et que l'adsorption du colorant BM sur les deux supports obéit parfaitement à l'isotherme de Langmuir. L'écorce de palmier s'est avérée être le meilleur adsorbant pour l'élimination du colorant BM. La capacité maximale d'adsorption est d'environ 111,11 mg/g et 17,54 mg/g respectivement pour l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre. L'élévation de la température diminue le rendement de fixation du colorant BM sur les deux supports végétaux. En effet, l'adsorption de bleu de méthylène sur l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre est un processus spontané et exothermique. Les interactions entre ces supports et le colorant BM sont de nature physique.

Les écorces de palmier et la bagasse de canne à sucre se sont avérés être des supports naturels ayant une affinité d'adsorption importante vis-à-vis le colorant bleu de méthylène. L'abondance de ces substrats végétaux peut offrir des matériaux d'adsorption à faible coût qui peuvent éventuellement contribuer au traitement des effluents de textile.

Références

1. Singh D., Singh V., Agnihotri A.K., *International Journal of Environmental Sciences* 3 (2013) 1271.
2. Al-kdasi A., Azni I., Katayon S., Chuah Teong G., *Review Globl Nest : the Int. J.* 6 (2004) 222.
3. Holt P.K., Barton G.W., Mitchell C.A., *Chemosphere* 59 (2005) 355.
4. Chebli D., Thèse de Doctorat, *Université Ferhat Abbas, Algérie* (2012).
5. Jarmany A., Kheribech A., Mountadar M., *Phys. Chem. News.* 6 (2002) 101.
6. Ben Mansour H., Boughzala O., Dridi D., Barillier D., Chekir-Ghedira L., Mosrati R., *J. Water Sci.* 24 (2011) 209.
7. Bouchemal F., Achour S., *Larhyss Journal* 6 (2007) 81.
8. Gomez V., Larrechi MS., Callao MP., *Chemosphere* 69 (2007) 1151.
9. Wang L., Zhang J., Zhao R., Li C., Li Y., Zhang C., *Desalination* 254 (2010) 68.
10. Malik P.K., *J. Hazard. Mater.* 113 (2004) 81.
11. Chandra T.C., Mirna M.M., Sudaryanto Y., Ismadji S., *Chem. Eng. J.* 127 (2007) 121.

12. Aarfane A., Salhi A., El Krati M., Tahiri S., Monkade M., Lhadi E.K., Bensitel M., *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (2014) 1927.
13. El Hadrami I., El Bellaj M., El Idrissi A., J'Aiti F., El Jaafari S., Daayf F., *Cah. Agric.* 7 (1998) 463.
14. Chehema A., Longo HF., *Rev. Energ. Ren. : Production et Valorisation – Biomasse* (2001) 59.
15. Sbiai A., Thèse de Doctorat, *Institut National des Sciences Appliquées de Lyon* (2011).
16. Makita-Ngadi J., M'Batchi B., Kilbertus G., *Tropicultura* 11 (1993) 20.
17. Ramires E.C., Megiatto Jr J.D., Gardrat C., Castellan A., Frollini E., *Biotechnology and Bioengineering* 107 (2010) 612.
18. Archimède H., Xande X., Gouridine J-L., Fanchone A., Alexandre G., Boval M., Coppry O., Arquet R., Fleury J., Regnier C., Renaudeau D., *Innovations Agronomiques* 16 (2011) 165.
19. Carvalho W.S., Martins D.F., Gomes F.R., Leite I.R., da Silva L.G., Ruggiero R., Richter E.M., *Biomass Bioenergy* 35 (2011) 3913.
20. Kong W., Ren J., Wang S., Chen Q., *BioResources* 9 (2014) 3184.
21. Schwantes D, Jr A.C.G., Schons D.C., Veiga T.G., Diel R.C., Schwantes V., *Journal of Agriculture and Environmental Sciences* 4 (2015) 51.
22. Makhoul M., Hamacha R., Villières F., Bengueddach A., *International Journal of Innovation and Applied Studies* 3 (2013) 1116.
23. Ouasif H., Yousfi S., Bouamrani M.L., El Kouali M., Benmokhtar S., Talbi M., *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (2013) 1.
24. Tiwari D.P., Singh D.K., Saksena D.N., *J. Environ. Eng.* 121 (1995) 479.
25. Bhattacharya AK., Venkobachar C., *J. Env. Eng. ASCE.* 110 (1984) 110.
26. Lagergren S., *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar* 24 (1898) 1.
27. Chouchane T., Chouchane S., Boukari A., *Revue des Energies Renouvelables* 16 (2013) 313.
28. Dogan M., Alkan M., *J. Colloid. Interf. Sci.* 267 (2003) 32.
29. Langmuir I., *Journal of the American Chemical Society* 38 (1916) 2221,
30. Abu Al-Rub F.A., Kandah M., Al-Dabaybeh N., *Eng. Life. Sci.* 2 (2002) 111.
31. Zhou M.L., Martin G., *Water Treatment* 8 (1993) 403.
32. Wang X.S., Huang J., Hu H.Q., Wang J., Qin Y., *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 468.
33. Figueira M.M., Volesky B., Ciminelli V.S.T., *Biotechnol. Bioeng.* 57 (1997) 344.
34. Sekar M., Sakthi V., Rengaraj S.J., *J. Colloid Interf. Sci.* 279 (2004) 307.
35. Cavet R., *Tome 1 : Edition France Agricole* (2003) 32.
36. El Krati M., Thèse de Doctorat d'Etat, *Université Chouaib Doukkali, Maroc* (2000).
37. Fil B.A., Özmetin C., Korkmaz M., *Bull. Korean Chem. Soc.* 33 (2012) 3184
38. Lakshmi J., Sozhan G., Vasudevan S., *Environ Sci Pollut Res.* 20 (2013) 2184.
39. Nandi B.K., Goswami A., Purkait M.K., *Applied Clay Science* 42 (2009) 583.
40. Tunali S., Akar T., *J. Hazard. Mater.* 131 (2006) 137.
41. Dubey S.P., Gopal K., *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 968.
42. Gherbi N., Thèse de Doctorat, *Université de Constantine, Algérie* (2008).

(2015) ; <http://www.jmaterenvirosci.com>