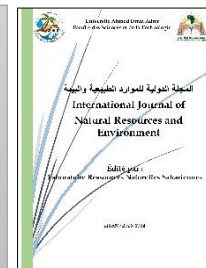




International Journal of Natural Resources and Environment

Journal home page: <https://ijnre.univ-adrar.dz>
ISSN 2710-8724



I
J
N
R
E

Application d'un polymère lignocellulosique porteur de groupements carboxylate pour l'élimination de polluants organiques en solution aqueuses

Meriem Bendjelloul^{1*}, Mehdi Kheira², El Hadj Elandaloussi²

¹Laboratoire de Valorisation des Matériaux, Faculté des Sciences et Technologies, Université Abdelhamid Ibn Badis - Mostaganem, Bp 227, Mostaganem 27000, Algérie,

²Institut des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie, Département de Chimie, Centre universitaire Ahmed Zabana Relizane, 48000 Bourmadia Relizane, Algérie.

* Corresponding author: marybendjelloul@gmail.com (M. Bendjelloul)

Article details: Received: 27 September 2020, Revised: 01 November 2020, Accepted: 20 December 2020.

Résumé:

La démarche mise en place dans le cadre de ce travail consiste à élaborer un matériau adsorbant dérivé d'un déchet lignocellulosique chimiquement fonctionnalisé par l'incorporation de groupements succinyle à sa surface. La capacité du matériau ainsi préparé à éliminer des colorants basiques a été évaluée et s'est avérée très prometteuse. En effet, les colorants, bleu de méthylène et vert de méthyle, sont quantitativement éliminés des solutions aqueuses avec des taux supérieurs à 99 %. De plus, La cinétique est caractérisée par un processus de sorption uniforme et tellement rapide de sorte que l'équilibre est atteint dès que l'adsorbant mouille les solutions de colorants. Les effets de pH, de la force ionique et de la température se sont avérés des facteurs n'influençant nullement l'efficacité d'élimination du matériau. L'étude de l'adsorption des colorants par le matériau à l'interface solide-liquide a montré que les données expérimentales s'accordent parfaitement avec le modèle cinétique de pseudo-second ordre et que le processus d'adsorption est mieux décrit par l'isotherme d'adsorption de Langmuir pour les deux colorants. Nos résultats indiquent que le support adsorbant synthétisé possède une excellente efficacité dans l'élimination des colorants avec des capacités d'adsorption maximales de l'ordre de 166,6 mg/g et 333,33 mg/g, respectivement pour le bleu de méthylène et le vert de méthyle. Ces capacités de sorption sont bien meilleures que celles rapportées dans la littérature. Enfin un dernier volet de notre étude a consisté à vérifier la régénéralité du matériau en le soumettant à trois cycles de réutilisation.

Mots clés : Déchet lignocellulosique ; régénéralité ; adsorption; greffage ; isotherme.

Abstract:

The implemented way set up in this work consists in developing an adsorbent material based on lignocellulosic waste through chemical functionalization by the grafting of succinyl groups on its surface. The ability of the as-prepared material to remove basic dyes has been evaluated and it has been found to be very promising. In fact, methylene blue and methyl green dyes are efficiently removed from aqueous solutions with uptakes greater than 99%. Furthermore, the kinetic for both dyes are featured by a rapid and uniform sorption process so that equilibrium is reached once the adsorbent wets the dyes solutions. The effects of pH, ionic strength, and temperature were found to have no influence on the removal efficiency of the material. The study of the dyes adsorption by the sorbent material at the solid-liquid interface showed that the experimental data are perfectly correlated to the pseudo-second order kinetic model and the adsorption process is well described by the Langmuir adsorption isotherm for both dyes. Our results indicate that the synthesized adsorbent material has a great efficiency in removing dyes with maximum adsorption capacities of 166.6 mg/g and 333.33 mg/g for methylene blue and methyl green, respectively. These sorption capacities are much better than those reported in the literature. Finally, a final part of our study consisted in checking the material regenerability by subjecting it to three reuse cycles.

Keywords: Lignocellulosic waste; regenerability; adsorption; grafting; isotherm.

1. Introduction

La pollution de l'eau par les activités industrielles et agricoles constitue un sujet de préoccupation majeur de nos sociétés développées. De ce fait, un vaste sujet d'étude est entrepris pour réduire cette pollution à la source si possible ou dans les effluents si nécessaire avec des traitements curatifs appropriés (Guendouz et Rezzaz-Yazid., 2016). Actuellement, les rejets de l'industrie du textile sont lourdement chargés en colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture et par conséquent, les eaux de rejets se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement. (Elbariji et al., 2006). Au vu de ces différents problèmes posés à notre environnement, beaucoup de méthodes de traitement des rejets industriels ont été rapportées dans la littérature. Ainsi, des procédés tels que la coagulation-floculation, l'oxydation, l'adsorption et la filtration membranaire ont été largement utilisés dans la décoloration des eaux. Durant ces dix dernières années, l'application de la biosorption dans le traitement des eaux a fait ses preuves à l'échelle du laboratoire et dès lors cette technique est devenue incontestablement l'un des axes de recherche le plus prometteur pour l'avenir. Les déchets végétaux et en particulier les sciures de bois ont des propriétés physico-chimiques et texturales très variées. Ils sont capables d'établir des liaisons avec des molécules organiques ainsi que des métaux lourds.

L'objectif principal de notre travail est de valoriser un déchet lignocellulosique, en l'occurrence, une sciure de bois par un prétraitement chimique permettant la modification chimique des groupements fonctionnels de la matrice lignocellulosique. Notre matériau ainsi préparé a été testé dans des essais d'élimination de colorants Bleu de Méthylène et Vert de Méthyle en solution aqueuse et les résultats obtenus lors de cette étude ont permis d'établir la performance de ce support adsorbant par rapport à d'autres déchets lignocellulosiques.

2. Matériels and Méthodes

2.1. Synthèse du matériau adsorbant (SBSNa)

La sciure de bois utilisée dans ce travail a été gracieusement fournie par une menuiserie locale. Le matériau tel que reçu est directement passé sur un tamis de 250 μm de diamètre. La modification chimique de la sciure de bois par les groupements succinyle notés S a été réalisée par réaction de la sciure de bois mercerisé avec l'anhydride succinique dans la pyridine selon le mode opératoire suivant (la procédure pour la préparation de SBSNa est représentée sur la Figure 1) :

- La forme sodique de la sciure de bois modifiée noté SBO-Na a été préparée par traitement alcalin du matériau SBOH (sciure de bois brute) avec une solution aqueuse de soude à 20% en poids. La suspension est agitée à la température ambiante pendant 4 heures puis filtrée. La phase solide est lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre, puis avec de l'acétone et enfin séchée et tamisée à 250 μm .
- A une suspension de sciure de bois sodée SBO-Na (20g) dans un mélange pyridine/toluène (100/300 mL), on ajoute en une seule fois l'anhydride succinique (60 g) et on porte le mélange réactionnel à 90 °C pendant 16 heures. Après refroidissement, la phase solide est séparée par filtration, lavée à plusieurs reprises avec de l'eau distillée puis avec l'acétone pour éliminer

l'anhydride succinique en excès. Le matériau SBSNa ainsi obtenu est séché à l'air libre. Des travaux similaires ont été rapportés pour la préparation de matériaux à base de cellulose et de noyaux d'olives à l'aide de l'anhydride succinique (Aziz et al., 2009 et Belhalfaoui et al., 2009).

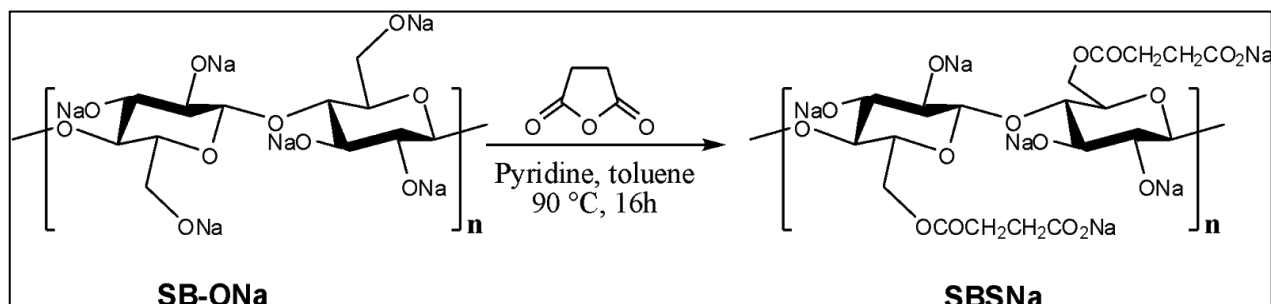


Fig.1. Schéma de synthèse de SBSNa.

2.2. Colorants étudiés

Les molécules choisies sont présentes dans de nombreuses eaux résiduaires issues d'industries diverses, leur toxicité même à faible concentration et leur non-biodégradabilité est un obstacle à leur utilisation ou au recyclage de l'eau. Le bleu de méthylène et le vert de méthyle correspondent à ces diverses caractéristiques. Les deux colorants étudiés ont un caractère cationique, leurs caractéristiques sont présentées dans le Tableau 1.

2.3. Tests de sorption de colorants (BM et VM) par le matériau adsorbant SBSNa

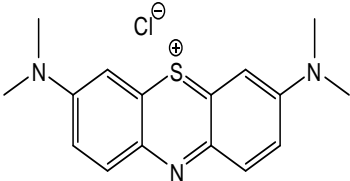
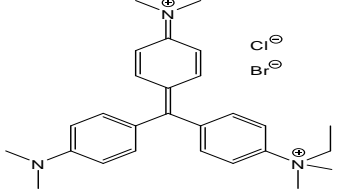
Dans le but de déterminer le pouvoir de sorption de notre matériau synthétisé (SBSNa), nous avons essayé de mettre en évidence l'effet de quelques paramètres physico-chimiques ayant une influence sur la capacité d'adsorption tels que l'effet de pH, effet de temps de contact, effet de concentration, effet de la température, effet de la force ionique et à la fin la possibilité de régénérer ce matériau.

Les solutions mères des colorants VM et BM de concentrations 1g/L ont été préparées par dissolution de 1g de colorant dans 1000 mL d'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées.

Les concentrations résiduelles des colorants ont été mesurées par spectrophotométrie UV-visible sur un appareil de type (JASCO V-730) à des longueurs d'onde de 664 et 632nm, respectivement pour BM et VM, puis déterminées par interpolation à l'aide de courbe d'étalonnage.

L'étude de l'élimination des colorants BM et VM par SBSNa a été réalisée en agitant 25mg de matériau avec 25mL de solution de colorant à pH naturel dans des bouteilles en verre de 200mL à 25°C pendant 1 heure. Des solutions d'acide chlorhydrique (HCl) et l'hydroxyde de sodium NaOH de concentration de 0.1N ont été utilisés pour ajuster le pH, afin d'étudier l'effet de pH sur le mécanisme d'adsorption. Pour réaliser les isothermes, on fixe une masse de matériau SBSNa (25mg), pour des concentrations variables de BM et VM (20 à 500 mg/L) dans des solutions aqueuses de volume de 25mL. L'intérêt de l'étude des isothermes d'adsorption est de déterminer la quantité maximale adsorbée de colorant en milligrammes par gramme d'adsorbant et elle permet aussi de savoir certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches. L'influence de la température sur le processus d'élimination a été étudiée à trois températures (25, 35, 45°C). Les essais ont été réalisés sur des solutions colorées de 25 mL à la concentration de 20 mg/L, avec une masse de 25 mg de SBSNa à pH naturel pendant 1 heure d'agitation.

Tableau 1. Caractéristiques des colorants étudiés.

Colorants	Structure chimique	Masse molaire (g mol ⁻¹)	λ_{\max} (nm)
Bleu de Méthylène (BM)		319,85	664
Vert de Méthyle (VM)		608,79	632

Les eaux usées provenant des industries du textile contiennent habituellement des sels minéraux servant à améliorer le processus de transfert de colorants dans les tissus (Arslan et al., 2000). L'utilisation de sels peut modifier les propriétés de la charge de surface d'adsorbant et l'adsorbat tels que sa solubilité, de la nature ionique, ce qui en fin de compte influe sur le processus d'adsorption, soit en augmentant ou en diminuant la capacité d'adsorption (Arafat et al., 1999; Bautista-Toledo et al., 2008). A cet effet, nous avons établi une étude sur l'influence de la concentration de NaCl sur l'élimination des colorants. Les concentrations en sel utilisées varient de 0.1 à 1 g/L et les expériences ont été réalisées avec une concentration de 20 mg/L dans 25mL de solution, et une quantité de 25mg du matériau (SBSNa) avec un temps de contact de 60 minutes.

2.4. Désorption et réutilisabilité du matériau

La régénération des adsorbants est importante d'un point de vue économique. Le recyclage des adsorbants est considéré comme un aspect important pour minimiser les coûts liés à la synthèse des matériaux. Les cycles répétés de régénération de SBSNa ont été réalisés par adsorption puis désorption des colorants retenus sur le matériau selon le procédé décrit ci-après :

Le matériau SBSNa saturé en colorant a été obtenu en utilisant une suspension de 400 mg de matériau SBSNa dans 400mL de solution à 20 mg/L des deux colorants, avec un rapport solide/solution de 1 g/L. Après 1 heure de temps de contact, les suspensions sont centrifugées. Les solides récupérés sont séchés dans l'étuve à une température de 80 °C puis remis en suspension dans 400 ml de solution de chlorure de sodium (1M) pour BM et une solution d'hydroxyde de sodium (1M) pour VM. Les suspensions sont agitées pendant 60 min. Après centrifugation, les supports solides sont lavés avec de l'eau distillée, ensuite séchés à l'étuve, et puis réutilisés pour la sorption des colorants. La même procédure est appliquée trois fois de suite.

3. Results and Discussions

3.1. Effet du temps de contact

Le tracé des taux d'élimination de colorants VM et BM en fonction du temps de contact (Figure 2) montre que le processus d'élimination est très rapide. Le taux d'élimination est calculé par la relation (1) :

$$T (\%) = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

où C_i est la concentration initiale du soluté (mg/L) et C_e est la concentration résiduelle du soluté à l'équilibre (mg/L).

Les deux colorants (VM et BM) sont entièrement éliminés dans les 5 premières minutes avec un taux d'élimination qui dépasse les 99%. Ainsi au bout de 20 minutes de temps de contact, l'équilibre est établi. Le matériau SBO-SNa permet de réaliser des taux d'élimination de l'ordre de 99.84% pour VM et de 99.64% pour BM. Le processus est si rapide que l'équilibre est pratiquement atteint dès que l'adsorbant mouille les solutions de colorants. Ces observations suggèrent que le mécanisme d'adsorption est un échange ionique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ceci peut être expliqué par la prépondérance de sites favorables à l'adsorption des polluants et qui sont représentés par les groupements carboxylates greffés à la surface du matériau lignocellulosique. Des résultats similaires ont été rapportés sur l'élimination du cadmium par un matériau cellulosique fonctionnalisé avec des groupements succinate (Belhalfaoui et al., 2009).

Néanmoins pour le reste de nos expériences d'adsorption, nous avons préféré perdurer le temps de contact à 1 heure.

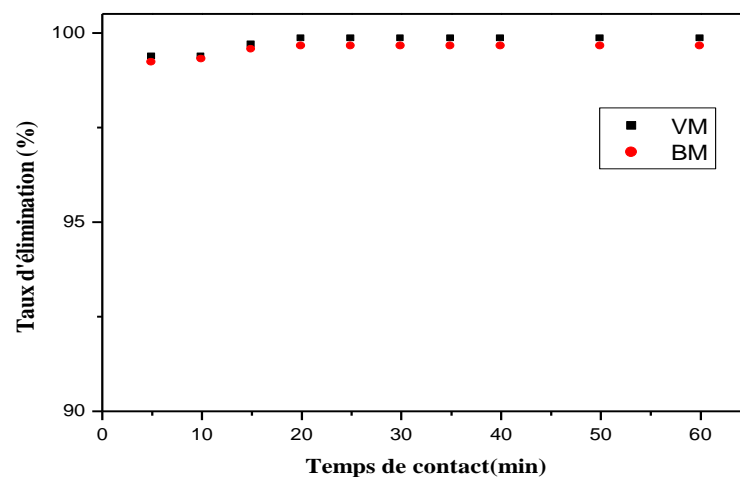


Fig. 2. Cinétique d'élimination de BM et VM par SBSNa.

L'ordre de la réaction est un paramètre très important dans la détermination des mécanismes réactionnels. Les cinétiques d'adsorption du BM et VM en fonction du temps peuvent être analysées selon les deux modèles suivants : la cinétique de pseudo-premier ordre et celle de pseudo-second ordre.

3.1.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

L'expression de ce modèle est donnée par Lagergren (Srivastava et al., 2006) par l'équation (2) :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (02)$$

où q_e et q_t (mg/g) sont respectivement les quantités du soluté adsorbé à l'équilibre et à l'instant t avec q_e est calculé par l'équation (3) :

M. Bendjelloul et al.

$$q_e(\text{mg/g}) = (C_i - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (3)$$

Avec V : Volume de la solution et m : masse du solide (g).

La loi de vitesse intégrée après l'application de la condition initiale $q=0$ à $t=0$ devient une équation linéaire donnée par l'équation (4) :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4)$$

Avec t: temps de contact (min) et k_1 est la constante de vitesse en min^{-1} .

Les valeurs de k_1 et de q_e sont déterminées par extrapolation du tracé de $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps t (Figure 3 a).

3.1.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre

Le modèle pseudo-second-ordre est donné par (Ho et McKay., 1999) l'équation (5) :

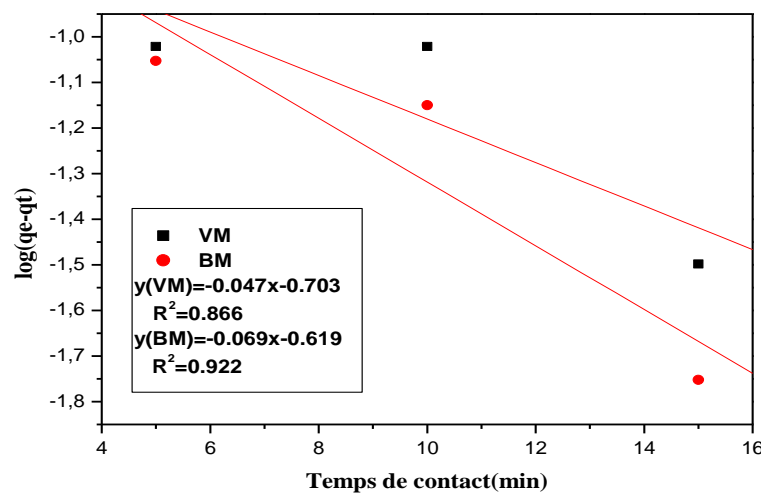
$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

où k_2 : constante de vitesse d'adsorption du pseudo second ordre en $(\text{g/mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$; q_e : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g), q_t : quantité adsorbée au temps t en (mg/g) et t : temps de contact en (min).

La linéarisation de l'équation précédente (5) donne :

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

Les paramètres de ce modèle cinétique q_e et k_2 sont déterminées expérimentalement à partir de la pente $1/q_e$ et de l'ordonnée à l'origine $1/k_2 q_e^2$ du tracé $t/q_t = f(t)$. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 3 b.



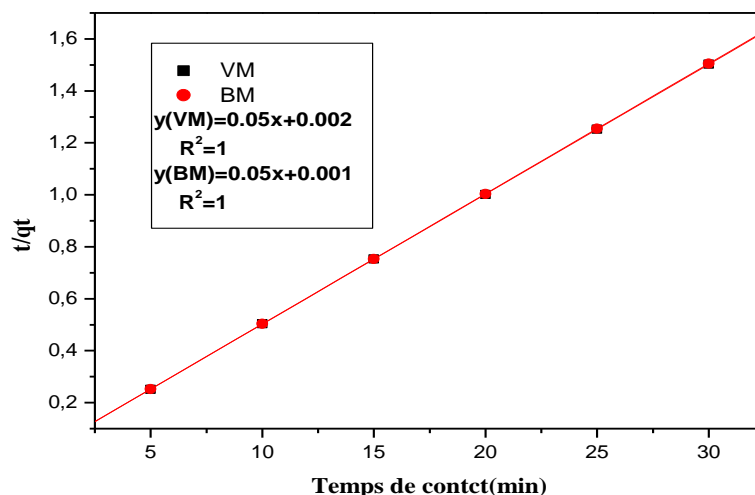


Fig. 3. Cinétique du pseudo-premier ordre (a) et pseudo-second ordre (b) d'élimination de Bleu de méthylène et Vert de méthyle par SBSNa.

D'après l'analyse des résultats cinétiques regroupés dans le tableau 2, il s'est avéré que les valeurs des coefficients de régression obtenus pour le modèle de pseudo-premier ordre sont relativement faibles et varient entre 0,866 et 0,922, respectivement pour VM et BM. En outre, les quantités expérimentales de BM et VM adsorbées à l'équilibre sont différentes de celle calculées. Néanmoins, une parfaite corrélation est observée entre les données expérimentales et le modèle cinétique du pseudo-second ordre, avec des valeurs des coefficients de détermination égaux à l'unité. De plus, les quantités adsorbées à l'équilibre q_e pour les deux colorants (20 mg/g) sont très proches des valeurs trouvées expérimentalement et qui sont de l'ordre de 19,96 et 19,92, respectivement pour VM et BM. Ce constat nous permet de conclure que le processus d'adsorption s'accorde parfaitement avec le modèle de pseudo-second ordre.

Tableau 2. Comparaison des valeurs expérimentales et calculées des paramètres cinétiques du premier et second ordre de sorption de Bleu de méthylène et Vert de méthyle par SBSNa.

Colorants	Pseudo-premier ordre				Pseudo-second ordre		
	$q_{e, exp}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	$q_{e, cal}$ (mg g ⁻¹)	R^2	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	$q_{e, cal}$ (mg g ⁻¹)	R^2
BM	19.92	0.15	30.48	0.851	2.5	20	1
VM	19.96	0.10	32.77	0.75	1.25	20	1

3.2. Effet du pH

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 (Aarfane et al., 2014). L'étude de ce paramètre sur l'évolution des capacités d'adsorption de colorants BM et VM a été étudiée sur un intervalle de pH allant de 2 à 12. Le tracé des taux d'élimination du BM et VM par SBSNa en fonction du pH initial sont représentés dans la Figure 4.

L'examen de la figure 4 permet de constater que dans tout le domaine de pH l'allure des deux courbes est presque identique, et les taux d'élimination des deux colorants par SBSNa sont quasiment constants

au-delà de $\text{pH}=5$. A pH faible ($\text{pH}=2$ et 3), la présence de protons est prépondérante, il y a une protonation excessive du matériau, ce qui provoque la diminution du pourcentage d'élimination du BM et VM.

Cela peut être interprété par l'augmentation de la compétition entre les protons et les colorants cationiques. Ces résultats pourraient s'expliquer par les changements intervenus dans la structure chimique de matériau SBSNa, qui se comporte différemment lorsqu'il est soumis à des pH nettement acides.

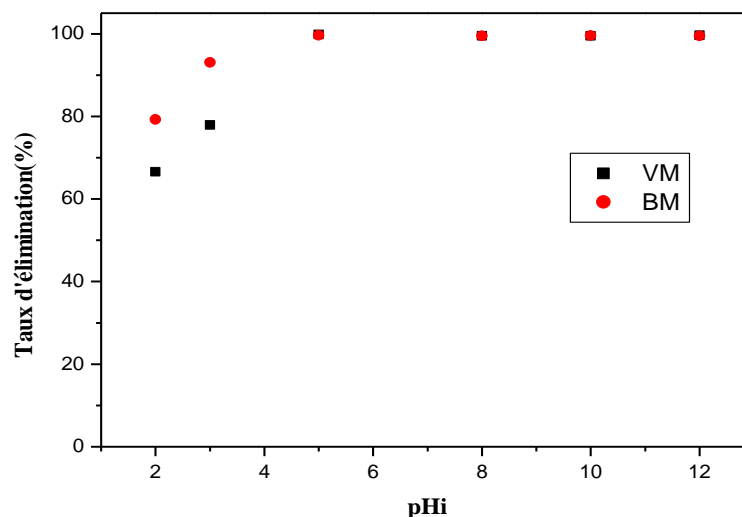


Fig. 4. Effet du pH initial sur l'élimination du Bleu de méthylène et Vert de méthyle par SBSNa.

3.3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes de sorption de colorants BM et VM par SBSNa sont reportés sur la Figure 5. L'allure obtenue montre que les isothermes d'adsorption sont de type L2 dans la classification de Giles et al., 1974. Ce type d'isotherme montre une affinité relativement élevée entre l'adsorbat et le matériau. Le remplissage des sites d'adsorption se fait progressivement jusqu'à atteindre un palier de saturation. Pour la modélisation de l'isotherme, nous avons testé les deux modèles empiriques de Freundlich et celui de Langmuir pour déterminer l'adéquation ou non de nos données expérimentales.

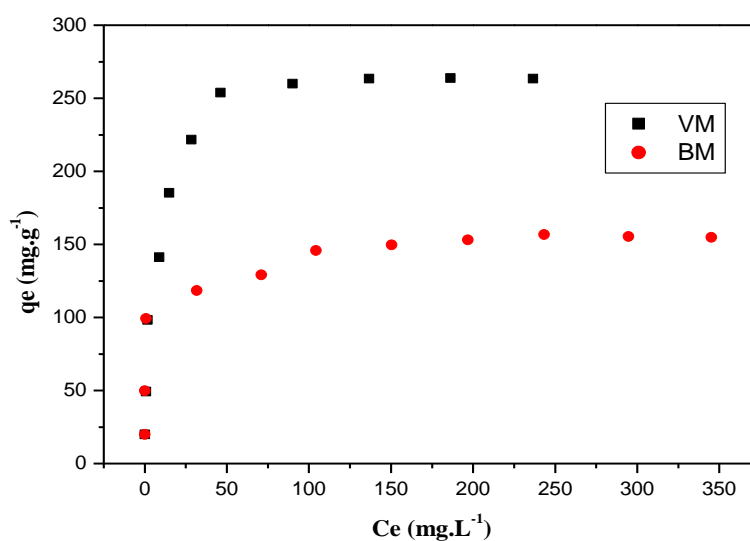


Fig. 5. L'isotherme d'adsorption du Bleu de méthylène et Vert de méthyle par SBSNa.

3.3.1. Isothermes de Langmuir et Freundlich

Le modèle de l'isotherme de Langmuir est basé sur des hypothèses selon lesquelles l'adsorption se produit sur des sites homogènes, l'énergie d'adsorption est constante et il n'y a pas de transmigration d'adsorbant dans le plan de la surface (Hanafiah et al., 2012). La forme linéaire du modèle isotherme de Langmuir est donnée par l'équation (6) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} b} \quad (6)$$

Avec C_e : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/L), q_e : quantité adsorbée du soluté par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g), q_{max} : capacité maximale d'adsorption du solide (mg/g), b : constante de Langmuir est une fonction de l'énergie d'adsorption dépend de la température et croit avec la force de l'interaction entre l'adsorbant et la surface de l'adsorbant (L/mg).

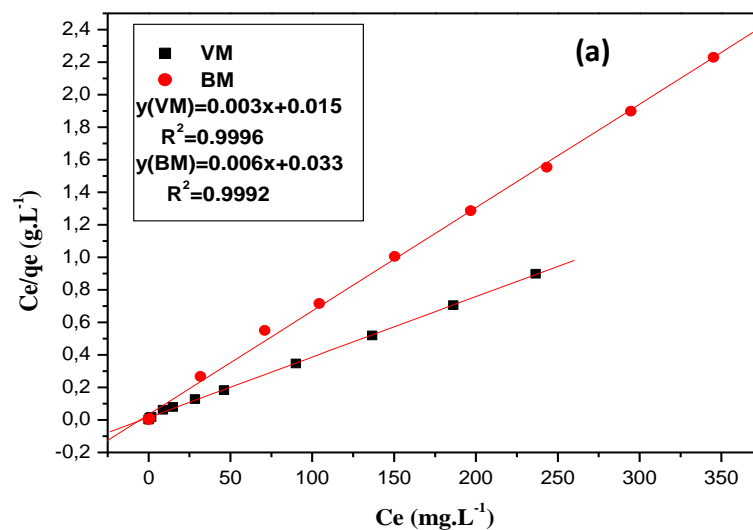
Le tracé de la courbe $C_e/q_e = f(C_e)$ représenté sur la Figure 6 a, permet de déterminer les valeurs de q_{max} et b .

Le modèle de l'isotherme de Freundlich est dérivé pour modéliser l'adsorption à multicouche, il est applicable à des surfaces très hétérogènes (Hanafiah et al., 2012). La forme linéaire du modèle isotherme de Freundlich est donnée par l'équation (7) :

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (7)$$

Avec K_F et n : constantes de Freundlich dépendant de la température, K_F représente la quantité adsorbée (mg/g) pour une concentration unitaire en soluté dans la solution à l'équilibre, $1/n$: est le paramètre d'intensité de la réaction d'adsorption de l'isotherme et reflétant le degré de linéarité de l'isotherme.

Le tracé de la courbe $\log q_e = f(\log C_e)$ représenté dans la figure 6 b, permet de déterminer les valeurs K_F et n de Freundlich.



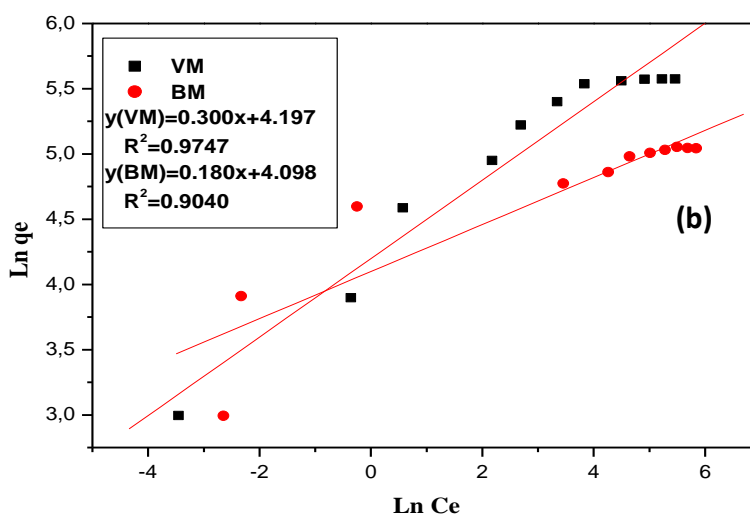


Fig.6. Isotherme de Langmuir (a) et Freundlich (b) de l'adsorption de Bleu de méthylène et Vert de méthyle par SBSNa.

Les tracés des résultats selon les modèles linéaires de Langmuir et de Freundlich sont présentés respectivement dans les Figures 6a et 6b. Les observations faites révèlent que les résultats expérimentaux sont bien décrits par le modèle de Langmuir avec d'excellents coefficients de corrélation 0.9996 et 0.9992, respectivement pour VM et BM. Comme on peut le constater dans le Tableau 3, le matériau adsorbant possède une excellente affinité pour les colorants VM et BM et ceci est bien confirmé par les valeurs des capacités d'adsorption obtenues. Ces capacités sont bien meilleures que celles de nombreux matériaux adsorbants rapportés dans la littérature (Tableau 4). On remarque que la capacité d'adsorption de VM est très élevée par rapport à celle de BM, ces résultats suggèrent que le colorant VM a un accès plus facile à la surface de SBSNa. Enfin, ces résultats confirment également la présence de sites de sorption facilement accessibles et suggèrent fortement la répartition homogène des groupements succinate actifs sur la surface du matériau synthétisé SBSNa.

Tableau 4. Etudes comparatives de l'élimination de Bleu de méthylène et vert de méthyle par différents adsorbants.

Adsorbants	colorants	q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	Reference
SBSNa	BM	166.6	Notre travail
SBSNa	VM	333.33	Notre travail
Charbon actifs	BM	15.79	(Karagoz et al.,2008)
l'eucalyptus	BM	53.47	(Abdallah et al.,2016)
Déchet d'Abricot	BM	102.04	(Basar., 2006)
Le charbon actif en poudre (CAP)	VM	30.70	(Baghriche,Djebbar et Sehili.,2008)
Argile sejnane brute	VM	169.49	(Satlaoui et al., 2019)
Argile sejnane purifiée	VM	175.44	(Satlaoui et al., 2019)

3.4. Effet de température

Le phénomène d'adsorption s'accompagne toujours d'un processus thermique qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées.

L'élimination des colorants BM et VM par l'adsorbant SBSNa a été étudiée à trois températures pour déterminer les paramètres thermodynamiques.

Les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° , ΔS° étaient calculés en utilisant l'équation (8) :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (8)$$

Avec K_d : constante de distribution de sorption qui est défini comme étant le rapport de la quantité de colorant fixée q_e (mg/g) sur la quantité du colorant restante en solution ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$) ; R : constante des gaz parfaits $8,31447 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; T : Température de l'isotherme d'adsorption en K.

Tableau 3. Paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes de sorption de BM et VM par SBSNa.

Colorants	Constantes de Langmuir			Constantes Freundlich		
	q_{max} (mg g^{-1})	b (L mg^{-1})	R^2	K_F (L g^{-1})	n	R^2
BM	166.6	0.18	0.998	60.21	5.55	0.821
VM	333.33	0.20	0.999	66.48	3.33	0.950

Le tracé des droites $\ln k_d = f(1/T)$ présenté sur la Figure 7 permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS° et ΔH° à partir de l'ordonnée ($\Delta S^\circ/R$) et de la pente ($-\Delta H^\circ/R$) respectivement. Les valeurs sont présentées dans le Tableau 5.

D'après la Figure 7 on remarque que le tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ donne des droites linéaires avec des pentes positives.

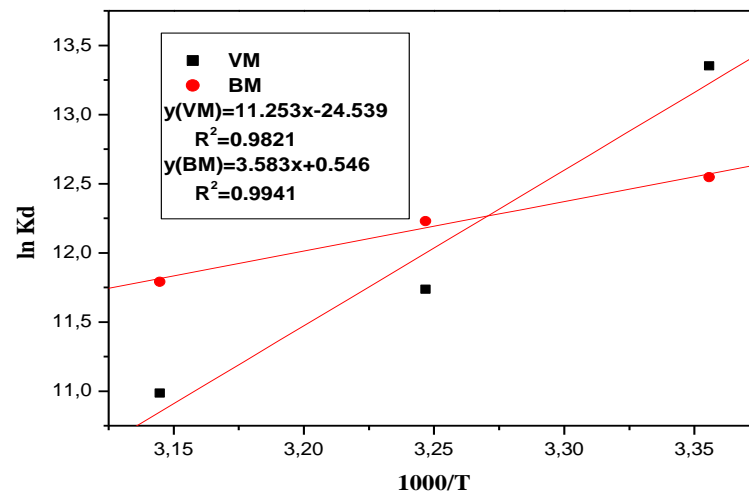


Fig.7. Effet de la température sur la sorption de Bleu de méthylène et Vert de méthyle par SBSNa.

L'analyse des paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption des colorants BM et VM sur le matériau SBSNa est spontané et favorable ($\Delta G^\circ < 0$). Ces résultats confirment l'affinité du matériau SBSNa pour les deux colorants. Les valeurs négatives de ΔH° montrent également que la réaction est exothermique. Il est admis que les forces de liaison variant de -80 à $400 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sont généralement attribuées à celles de la chimisorption, alors que les forces de liaison comprises entre -20 et $0 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sont pour la physisorption (Bendjelloul et al., 2017). Les valeurs trouvées se situent à cheval entre ces valeurs ce qui permet de conclure que le processus d'adsorption de BM et VM par SBSNa est probablement une physisorption renforcée par des interactions chimiques.

Tableau 5. Les valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption de Bleu de méthylène et Vert de méthyle par SBSNa.

Colorants	ΔH° (KJ mol ⁻¹)	ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG° (KJ mol ⁻¹)		
			298 K	308 K	318 K
BM	-29.774	4.537	-31.126	-31.172	-31.217
VM	-93.512	-203.919	-32.744	-30.705	-28.666

3.5. L'influence de la force ionique sur le processus d'adsorption de BM et VM par (SBSNa)

Comme le montre la Figure 8, les deux colorants sont éliminés quantitativement ($R > 75\%$), même lorsque la concentration de NaCl est à 1 mol/L. Les résultats montrent sans ambiguïté que l'adsorption de BM et VM par SBSNa n'est nullement affectée par la présence de NaCl sur l'éventail de concentrations utilisées. Ces résultats confirment l'efficacité et la performance du matériau adsorbant SBSNa utilisé. Des études similaires ont été rapportées par Arafat et al. Sur l'effet de sel lors des études d'adsorption de molécules organiques par un charbon actif.

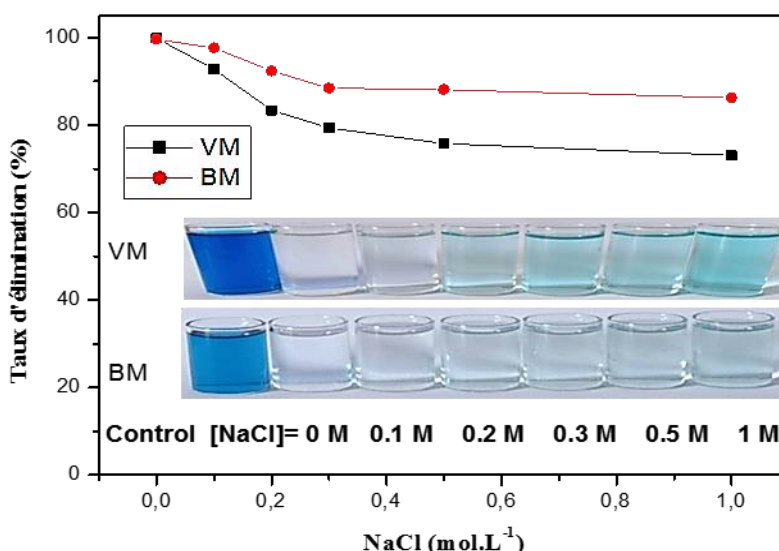


Fig.8. Effet de la concentration de NaCl sur la sorption de Bleu de méthylène et Vert de méthyle par SBSNa.

3.6. Désorption et réutilisabilité du matériau

L'efficacité d'adsorption des colorants par SBSNa a été examinée pour trois cycles de régénération (figure 9). Le matériau synthétisé SBSNa peut être aisément régénéré avec une solution aqueuse de NaOH 1M pour le colorant VM et une solution de NaCl pour le colorant BM. Les matériaux chargés en colorants sont laissés en contact avec les solutions NaCl et NaOH pendant 60 min, une période considérée comme suffisante pour une désorption totale. La soumission subséquente du matériau régénéré à des tests d'élimination de colorants donne des résultats extrêmement prometteurs puisqu'au terme de la troisième réutilisation, le matériau conserve constamment son pouvoir adsorbant et permet d'obtenir des taux d'élimination de colorants avoisinant les 98% pour les deux colorants.

En conclusion, on remarque clairement que les trois tests successifs d'adsorption-désorption et réadsorption ne conduisent qu'à une infime perte des propriétés d'adsorption du matériau SBSNa.

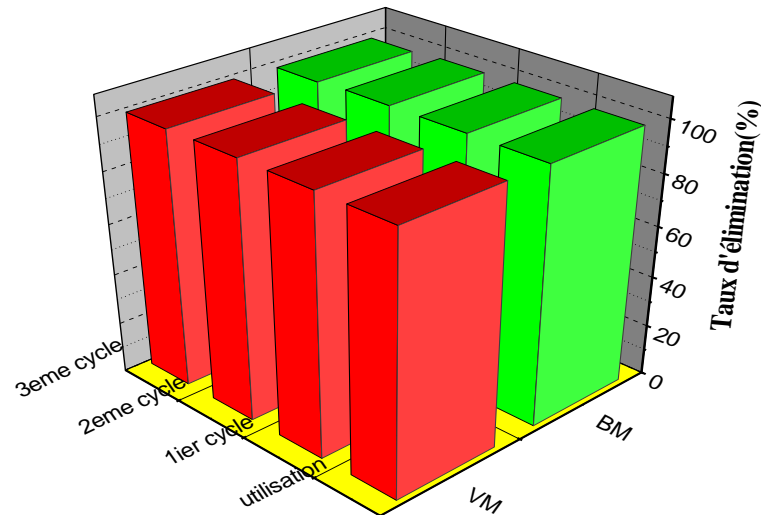


Fig.9. Comparaison du pourcentage d'élimination de BM et VM par (SBSNa) après première utilisation et 3 cycles de régénération.

4. Conclusion

Le monde industriel consomme énormément d'eau. Celle-ci une fois rejetée provoque des troubles très importants du milieu aquatique, à cause de leurs charges en colorants et en produits organiques qui sont très toxiques et faiblement biodégradables. Ce travail a été consacré à l'étude d'élimination des polluants organiques abondamment utilisés dans les industries du textile algériennes, qui sont le Bleu de Méthylène et Vert de Méthyle, par un matériau synthétisé à base d'un biopolymère d'origine végétale (la sciure de bois). La cinétique d'élimination a été très rapide avec un temps de contact optimum de 20 minutes et un taux d'élimination maximale au-delà de 99% pour les deux colorants. Les résultats expérimentaux sont en parfait accord avec le modèle du pseudo second ordre avec des coefficients de corrélation égaux à l'unité. Le tracé des isothermes d'adsorption suit une isotherme du type I. Ces derniers sont bien décrits par le modèle de Langmuir avec des coefficients de détermination de l'ordre de 0.9996 et 0.9992, respectivement pour le Vert de Méthyle et le Bleu de Méthylène. L'examen de ces résultats fait ressortir que les quantités maximales de colorants basiques BM et VM éliminées par SB-SNa sont respectivement de l'ordre de 166.6 mg/g et 333.33 mg/g. Ces capacités sont bien meilleures que celles de bon nombre de matériaux rapportés dans la littérature. Les paramètres thermodynamiques mettent en évidence le processus exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) et spontané $\Delta G^\circ < 0$ lors de l'adsorption des colorants. L'ajout de sel NaCl a montré que la force ionique n'a aucune influence sur les capacités de sorption des deux colorants. La troisième réutilisation du matériau SB-SNa pour l'élimination des colorants n'a montré aucune perte de sa capacité de sorption. Enfin, cette étude permet de démontrer qu'un matériau peu coûteux, tel que la sciure de bois peut être parfaitement valorisé moyennant une simple fonctionnalisation chimique en vue de son utilisation dans le traitement des eaux polluées.

Références

- Aarfane A, Salhi A, El Krati M, Tahiri S, Monkade M, Lhadi E K, Bensitel M** (2015). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium). *J. Mater. Environ. Sci*, vol 5. pp 1927-1939. ISSN : 2028-2508.
- Abdallah M, Hijazi A, Hamieh M, Alameh M, Toufaily J, Rammal H** (2016). Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de l'eucalyptus selon la taille des particules Treatment of industrial wastewater using a natural and biodegradable adsorbent based on Eucalyptus. *J. Mater. Environ. Sci*, Vol 7. Pp.4036-4048. ISSN : 2028-2508.
- Arafat H A, Franz M, Pinto N G** (1999). Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon, *Langmuir*, vol 15. pp 5997–6003. doi.org/10.1021/la9813331.
- Arslan I, Balcioglu A I, Bahnemann D W** (2000). Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂-photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol 26. Pp 193-206. doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00117-X
- Aziz A, Elandaloussi E H, Belhalfaoui B, Ouali M S, De Ménorval L C** (2009). Efficiency of succinylated-olive stone biosorbent on the removal of cadmium ions from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol 73. pp 192–198. doi:10.1016/j.colsurfb.2009.05.017.
- Baghriche O, Djebbar K, Sehili T** (2008). Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert demethyle) sur du charbon actif en milieu aqueux. *Sciences & Technologie*, A – N°27 Volume-B. pp. 57-62.
- Basar C A** (2006). Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot. *Journal of Hazardous Materials B*, vol 135. pp. 232–241. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.055.
- Bautista-Toledo M I, Mendez-Diaz J D, Sanchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, Ferro-Garcia M A** (2008). Adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate on activated carbons: Effects of solution chemistry and presence of bacteria. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 317. pp 11-17. doi.org/10.1016/j.jcis.2007.09.039.
- Belhalfaoui B, Aziz A, Elandaloussi E H, Ouali M S, De Ménorval L S** (2009). Succinate-bonded cellulose: A regenerable and powerful sorbent for cadmium-removal from spiked high-hardness ground water. *Journal of Hazardous Materials*, vol 169. pp 831–837. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.04.021.
- Bendjelloul M, Elandaloussi E H, de Ménorval L C, Bentouami A** (2017). Quaternized triethanolamine-sebacoyl moieties in highly branched polymer architecture as a host for the entrapment of acid dyes in aqueous solutions. *Journal of Water Reuse and Desalination*, vol 7. pp53-65. doi: 10.2166/wrd.2016.191.
- Elbariji S, Elamine M. a, Eljazouli H, Kabli H, Lacherai A, Albourine A** (2006). Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels. *Comptes rendus chimie*. ARTICLE IN PRESS.
- GILES C H., DAVID S** (1974). A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 47, N°3. doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5.
- Guendouz N, Rezzaz-Yazid H** (2016). Etude de la biosorption d'un colorant basique sur un matériau végétal en système dynamique. *Algerian Journal of Environmental Science and Technology*, Vol.2. N°1. ISSN : 2437-1114.
- Hanafiah M, Ngah W, Zolkafly S, Teong L, Zafri Azran A** (2012). Acid Blue 25 adsorption on base treated *Shorea dasyphylla* sawdust: Kinetic, isotherm, thermodynamic and spectroscopic analysis. *Journal of Environmental Sciences*, Vol 24. Pp 261–268. DOI: 10.1016/S1001-0742(11)60764-X.
- Karagoz S, Turgay Tay b, Ucar S, Erdem M** (2008). Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource Technology*, vol 99. Pp. 6214–6222. doi:10.1016/j.biortech.2007.12.019.
- Satlaoui Y, Trifi M, Fkih Romdhane D, Charef A, Azouzi R** (2019). Removal Properties, Mechanisms, and Performance of Methyl Green from Aqueous Solution Using Raw and Purified Sejnane Clay Type. *Hindawi Journal of Chemistry*, Vol 2019. pp15 .doi.org/10.1155/2019/4121864.
- Srivastava V C, Swamy M , Mall I, Prasad B, Mishra I** (2005). Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol 272. pp 89–104 doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.07.016.