



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

Mira Abdallah^{1,2}, Akram Hijazi*¹, Mostafa Hamieh², Mohamad Alameh¹, Joumana Toufaily², Hassan Rammal¹

¹Plateforme de recherche et d'analyse en sciences de l'environnement (EDST-PRASE)

²Laboratoire des Matériaux, Catalyse, Environnement et méthodes analytiques (MCEMA),

Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Libanaise, Liban

Received 08 Feb 2016, Revised 19 Jul 2016, Accepted 24 Jul 2016

*Corresponding author. E-mail: hijazi_akram@hotmail.com Akram Hijazi; Phone: +961 71905768

Abstract

Water pollution from industrial wastewater is a serious problem in the world. This pollution can cause adverse effects on the environment. To reduce the harmful effects of these pollutants, several methods for wastewater treatment, especially physicochemical are implemented, in particular, the technique of adsorption. This study aimed to use a new natural and biodegradable adsorbent based on Lebanese Eucalyptus (South of Lebanon) in a physico-chemical adsorption process for treating colorful industrial discharges. The tests performed on the Methylene Blue, a cationic dye, showed a remarkable elimination in the first 20 minutes. The influences of various experimental parameters such particle size, adsorbent mass, pH, contact time, initial Methylene Blue concentration and temperature were studied. Experimental results have shown that the adsorption of Methylene Blue dye in the Eucalyptus has reached 99.46% at pH=4 and a temperature of $20 \pm 2^\circ\text{C}$. The study of the isotherm showed that the Freundlich model can be used to describe the process of adsorption of Methylene Blue on the Eucalyptus powder.

Keywords: Size, Wastewater, Eucalyptus, Adsorption, Colored discharges, Isotherms.

Résumé

La pollution des eaux issues des rejets industriels est un sérieux problème dans le monde. Cette pollution peut provoquer des effets nocifs sur l'environnement. Pour réduire les effets néfastes de ces polluants, plusieurs procédés de traitement des eaux usées, notamment physicochimiques, sont mis en œuvre, en particulier, la technique de l'adsorption. La présente étude consiste à utiliser un nouvel adsorbant naturel biodégradable à base de l'Eucalyptus Libanais (collecté au Sud du Liban) dans un procédé physico-chimique d'adsorption, pour traiter des rejets colorés d'origine industrielle. Les essais ont été réalisés sur le Bleu de Méthylène qui est un colorant cationique, ils ont montré une élimination remarquable dès les 20 premières minutes. L'influence de différents paramètres expérimentaux comme la taille des particules, la masse d'adsorbant, le pH, le temps de contact, la concentration initiale du Bleu de Méthylène et la température a été étudiée. Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du colorant Bleu de Méthylène sur l'Eucalyptus a atteint 99.46% à pH=4 et à température ambiante ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). L'étude de l'isotherme a montré que le modèle de Freundlich décrit bien le processus de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur la poudre d'Eucalyptus.

Mot clés: Taille, Eaux usées, Eucalyptus, Adsorption, Rejets colorés, Isothermes.

1. Introduction

Les rejets des effluents colorés dans la nature ne sont pas seulement désagréables pour l'environnement mais affectent beaucoup les cycles biologiques [1]. Ils présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité [2, 3]. Plusieurs traitements ont été utilisés pour diminuer les effets néfastes des effluents rejetés. Les procédés traditionnels tels que les procédés biologiques donnent des résultats non satisfaisants du fait de la composition de ces rejets en matières toxiques et colorants qui sont difficilement biodégradables [4]. L'adsorption reste parmi les techniques les plus utilisées et facile à mettre en œuvre. L'élimination des colorants dans les solutions aqueuses par adsorption sur différents matériaux solides, en particulier sur le charbon actif, a fait l'objet de beaucoup de travaux [5-9]. L'adsorption des molécules organiques telles que celles des colorants sur le charbon actif s'est révélée être une technique de traitement très efficace, néanmoins dans le cas de certains colorants récalcitrants, des surdosages de charbon sont exigés pour une meilleure efficacité, ce qui rend excessif le coût de l'opération. Par ailleurs, la régénération du charbon actif est une opération délicate et ne fait pas l'unanimité sur son utilité [10, 11]. Pour cette raison, de nouveaux matériaux font l'objet de plusieurs recherches ces dernières années. Dans ce contexte, nous nous sommes proposé de tester un bioadsorbant à base de l'eucalyptus, collecté de Sud du Liban pour traiter les eaux usées contenant différentes classes de colorants. Les eucalyptus sont généralement considérés comme des arbres typiquement australiens. Cet arbre (*Eucalyptus globulus*), de la famille des Myrtacées, s'appelle également « gommier bleu », « arbre au koala » et « arbre à la fièvre ». Elle est capable d'emmagasiner une grande quantité d'eau et ne présente aucun danger vis-à-vis de la santé humaine [12]. Elle présente également des valeurs considérables dans les domaines cosmétiques, médicinale et alimentaire [13, 14]. Le but de cette étude était de démontrer la capacité de l'eucalyptus libanais pour enlever le bleu de méthylène (BM) (colorant organique) des eaux usées. Différents paramètres expérimentaux ont été analysés tels que la taille des particules, la masse d'adsorbant, le pH, le temps de contact, la concentration initiale du BM et la température. La caractérisation de l'adsorbant a été faite en utilisant la technique XRF, FT-IR, la granulométrie et la zétamétrie. L'adsorbant a été testé par la moyenne des UV-visible. La capacité d'adsorption de l'eucalyptus a été étudiée en utilisant les isothermes de Langmuir et Freundlich. Les études cinétiques et thermodynamiques ont été menées aussi.

2. Experimental

2.1. Colorant et adsorbant utilisés

Le BM (colorant cationique) (figure 1), pris comme polluant modèle est utilisé sans aucune purification préalable. Les solutions sont préparées en dissolvant les quantités du colorant dans de l'eau ultra pure.

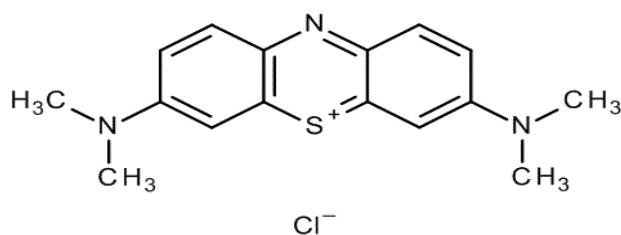


Figure 1 : Structure chimique du BM

Les plantes brutes ont été soigneusement rincées avec de l'eau pour éliminer les matières solubles, la poussière et les impuretés, puis elles sont séchées à température ambiante pendant 2 semaines. Enfin elles sont essuyées dans l'étuve à 60°C et ont été broyées en poudre fine dans un broyeur pour obtenir une taille de 0.25 ; 0.5 et 1 mm.

2.2. Méthodes d'analyse

A l'issue de chaque expérience d'adsorption, l'adsorbant a été éliminé par filtration Büchner. Ensuite le filtrat obtenu a été analysé par spectrophotométrie UV-visible en surveillant les changements d'absorbance à $\lambda_{\max} = 663.5$ nm pour le BM. La quantité adsorbée est calculée en utilisant la formule suivante :

$$Q_{\text{ads}} = (C_0 - C_t) \cdot V/M$$

Où :

Q_{ads} : quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g).

V : volume de la solution en (ml).

C_0 et C_t : sont respectivement, la concentration initiale et la concentration à l'instant t du colorant en (mg/l).

M : masse de l'adsorbant en (g).

2.3. Caractérisation du matériau

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) a été réalisée dans l'intervalle 400-4000 cm^{-1} . L'eucalyptus a été broyé en 3 tailles de 0,25 ; 0,5 et 1 mm et a été testé par le granulométrie. Le potentiel zêta de l'eucalyptus en présence du BM a été également étudié.

3. Résultats et discussion

3.1. Caractérisations physico chimiques du matériau

3.1.1. Analyse chimique du matériau:

Les spectres infrarouges (400-4000 cm^{-1}) de la poudre d'eucalyptus sont représentés sur la figure 2. Le spectre présente deux pics à 3500 cm^{-1} et 3420 cm^{-1} dues à la vibration de valence du groupe amino N-H stretching (amine primaire) et du groupe hydroxyle (OH). Le pic d'absorption à 2915 cm^{-1} pourrait être attribué à la vibration de valence de C-H (stretching). Le pic d'absorption à 1736 cm^{-1} confirme la présence du groupe carboxyle C=O et celui à 1600 cm^{-1} correspond à la vibration de valence de C=C, alors que celui à 1140 cm^{-1} correspond à la vibration de valence du C-O. Le décalage du nombre d'ondes correspond à la variation de l'énergie des groupes fonctionnels, ceci indique l'existence d'un processus de liaison du BM fait sur la surface de la poudre d'Eucalyptus.

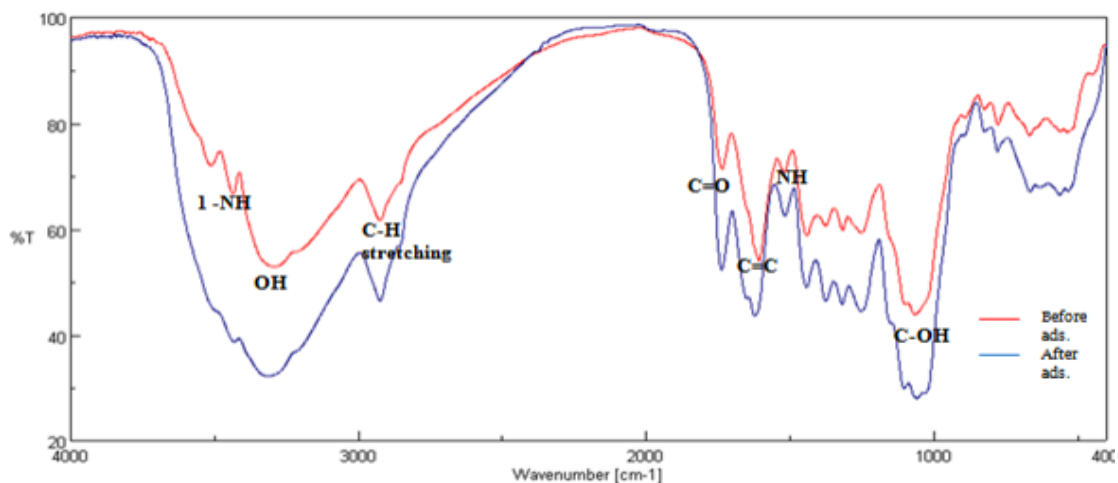


Figure 2 : Spectre infrarouge de l'eucalyptus

3.1.2. Morphologie des particules

La granulométrie conditionne la vitesse d'adsorption, plus la graine est petite, plus le transfert vers le centre est rapide. Le résultat obtenu de l'analyse de la taille des particules est représenté dans les figures 3, 4 et 5 ci-dessous et présenté sous la forme de courbe de gradation.

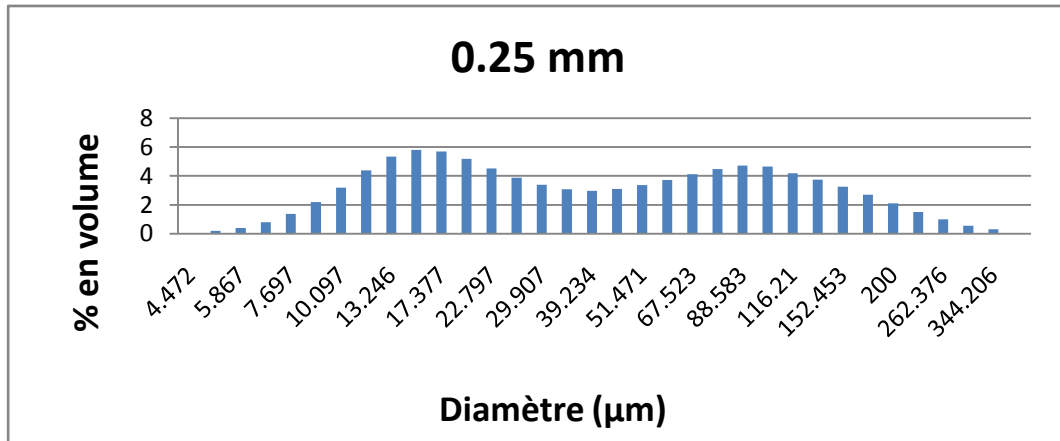


Figure 3 : Distribution de taille (0.25 mm)

La figure 3 représente une distribution hétérogène de diamètres des particules de l'eucalyptus et montre deux diamètres : 15.172 et 88.583 microns.

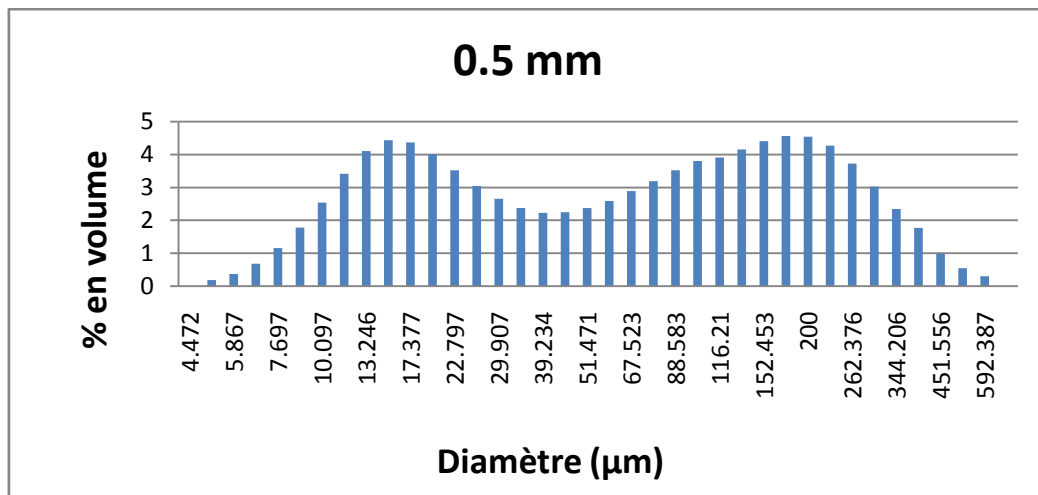


Figure 4 : Distribution de taille (0.5 mm)

La figure 4 représente une distribution hétérogène de diamètres des particules de l'eucalyptus et montre deux diamètres : 15.172 et 174.616 microns.

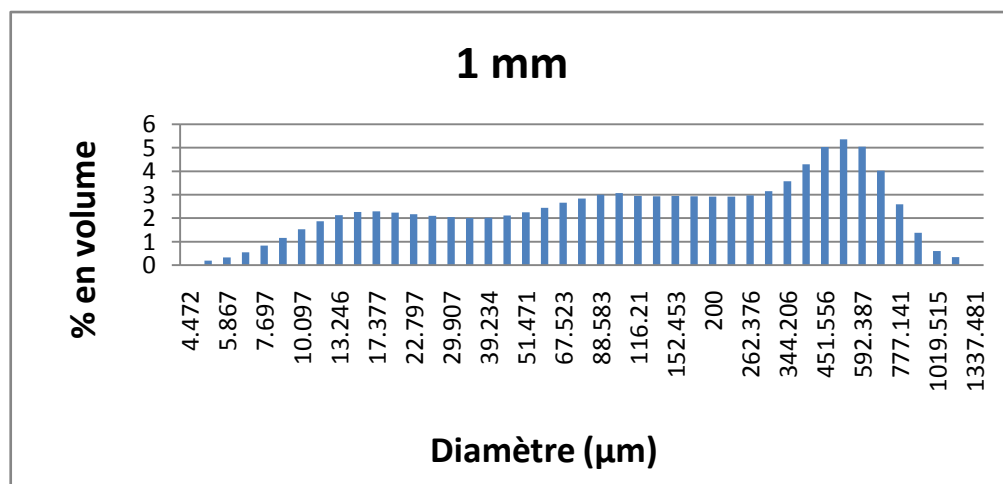


Figure 5 : Distribution de taille (1 mm)

La figure 5 représente une distribution hétérogène de diamètres des particules de l'Eucalyptus et montre deux diamètres : 17.377 et 517.2 microns.

3.1.3. Charge des particules

D'après les courbes de la figure 6, on remarque que les valeurs du potentiel zêta sont négatives quelque soit le pH, alors les particules de l'eucalyptus sont chargées négativement en présence du BM.

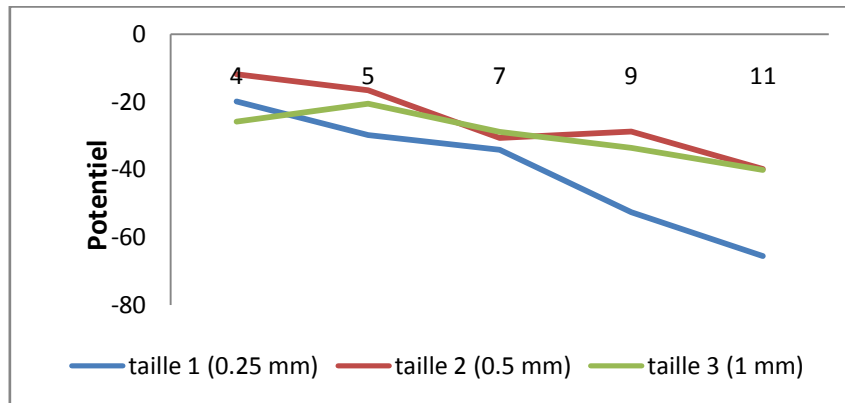


Figure 6 : Potentiel Zêta de l'Eucalyptus en présence du bleu de méthylène

3.2. Mécanisme d'adsorption du BM sur l'eucalyptus

Le procédé d'adsorption résulte des interactions entre la surface de l'adsorbant (Eucalyptus) et l'adsorbat (BM). En se basant sur l'analyse XRF, nous avons constaté que l'eucalyptus contient une variété d'ions métalliques tels que Ti^{3+} , Zn^{2+} , Mo^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Nb^{3+} , etc ..., ce qui favorise le mécanisme d'échange de cations. En outre, l'analyse IR nous a permis de confirmer que l'eucalyptus englobe certains groupes d'atomes (NH_2 , $COOH$, $OH...$), qui sont responsables de l'apparition du mécanisme de complexation de surface. Par conséquent, les deux analyses citées ci-dessus, nous laissent conclure que le processus d'adsorption du BM sur l'eucalyptus se déroule simultanément à travers les mécanismes d'échange d'ions et de complexation de surface.

3.3. Effet de la taille des particules

D'après la figure 7, nous remarquons que les plus grands pourcentages d'adsorption sont obtenus en utilisant une taille de 0.25 mm de l'eucalyptus.

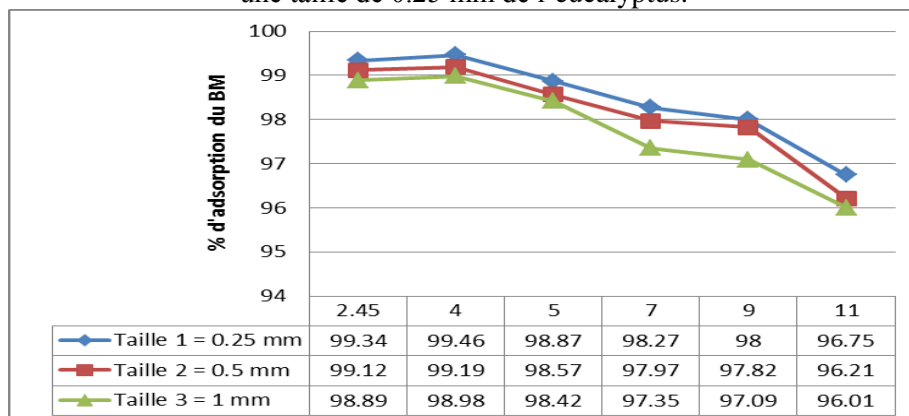


Figure 7 : Le pourcentage d'élimination en fonction du pH

De même, la figure 8 montre qu'en fonction de la dose d'adsorbant, le plus grand pourcentage d'adsorption est observé pour la plus petite taille (0.25 mm) avec un pourcentage maximal de 99.64%, alors que les pourcentages maximums adsorbés par les deux autres tailles 0.5 et 1 mm, sont de 99.36 et 99.2% respectivement.

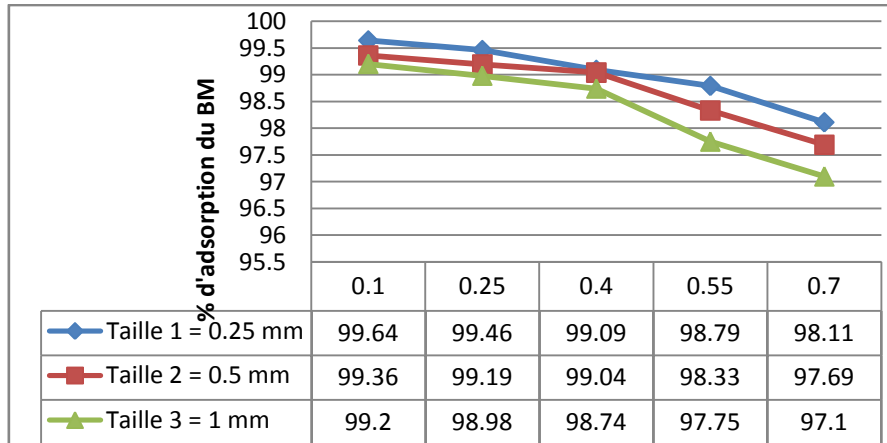


Figure 8 : Le pourcentage d'élimination en fonction de la dose de l'adsorbant

Comme on a vu précédemment, en fonction de la concentration initiale d'adsorbat, nous observons aussi des pourcentages d'adsorption maximums pour la plus petite taille (figure 9).

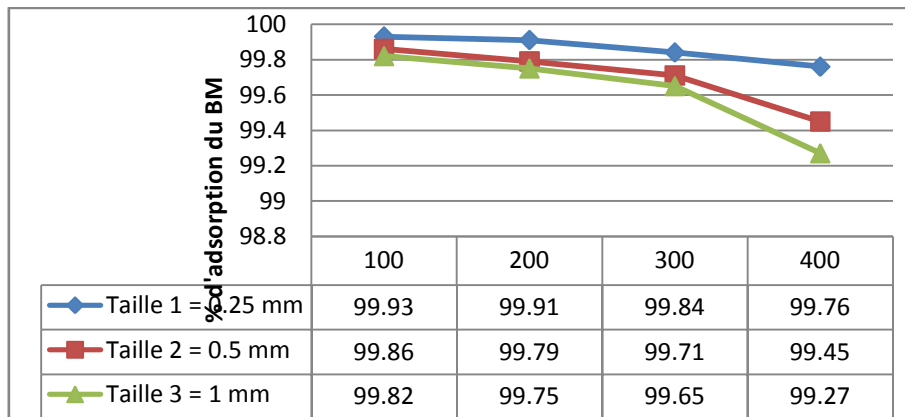


Figure 9 : Le pourcentage d'élimination en fonction de la concentration initiale du BM

La figure 10 montre qu'en augmentant la température, 99.29% du BM ont été adsorbés par la plus petite taille (0.25mm), tandis que 98.82 et 98.54% sont éliminés par les deux autres tailles 0.5 et 1mm respectivement.

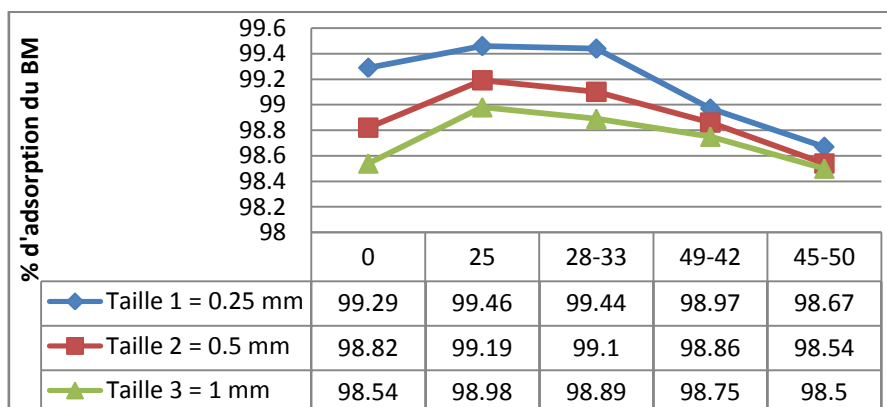


Figure 10 : Le pourcentage d'élimination en fonction de la température

Pareillement, nous avons remarqué que, tout en variant le temps de contact, les pourcentages d'adsorption maximums sont atteints en utilisant la plus petite taille de l'eucalyptus (0.25 mm) (figure 11).

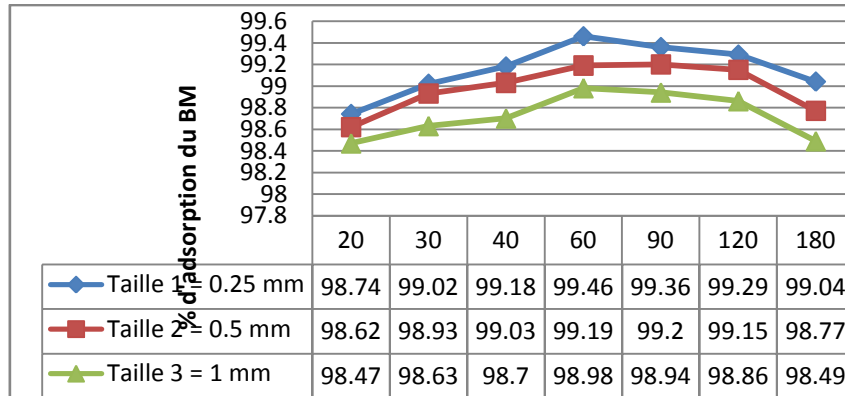


Figure 11: Le pourcentage d'élimination en fonction du temps de contact en secondes

Comme conclusion, la taille de la particule est un facteur important, qui affecte la capacité de l'adsorption. La cinétique d'adsorption a été étudiée pour les différentes granulométries de la poudre allant de 0.25 à 1 mm. Les figures 7-11 montrent que la quantité du BM augmente quand la taille de la particule diminue. Ceci s'explique que plus la granulométrie des particules est fine plus la surface spécifique augmente plus l'adsorption augmente [15].

3.4. 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'adsorbant ainsi que le mécanisme d'adsorption. En effet, il agit aussi bien sur la charge de surface du matériau que sur la répartition et la spéciation des cations.

En général, le colorant cationique dissous est chargé positivement en solution aqueuse. L'effet du pH sur le taux d'adsorption du BM, a été étudié sur une large gamme de pH= 2-11. Avec une concentration initiale de 50 mg/L, une masse de l'adsorbant de 0.25 g et à température ambiante. Le pH de la solution a été ajusté aux valeurs désirées par l'addition de HNO₃ ou de NaOH. Les mélanges sont soumis à une agitation constante pendant 1h. Après filtration, le filtrat est récupéré et analysé par UV-Visible. La figure 12 montre une augmentation de la quantité adsorbée de BM entre pH=2.45-4 de 99.34% à 99.46%. Pour le domaine du pH=4-11 on remarque une diminution de la quantité adsorbée pour atteindre un minimum de 96.75%. Cela peut être expliqué par le fait qu'à des faibles valeurs du pH, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions H⁺ ce qui diminue l'interaction des ions du BM (polluant cationique) avec les sites de l'adsorbant et empêche la formation de liaisons entre le BM et le site actif, en raison de la répulsion électrostatique et la compétition entre les ions H⁺ et le colorant cationique pour les sites d'adsorption. Par contre au pH élevé, la concentration en H⁺ diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface [16]. Une observation similaire a été précédemment rapportée pour l'adsorption du BM sur le son de blé [17].

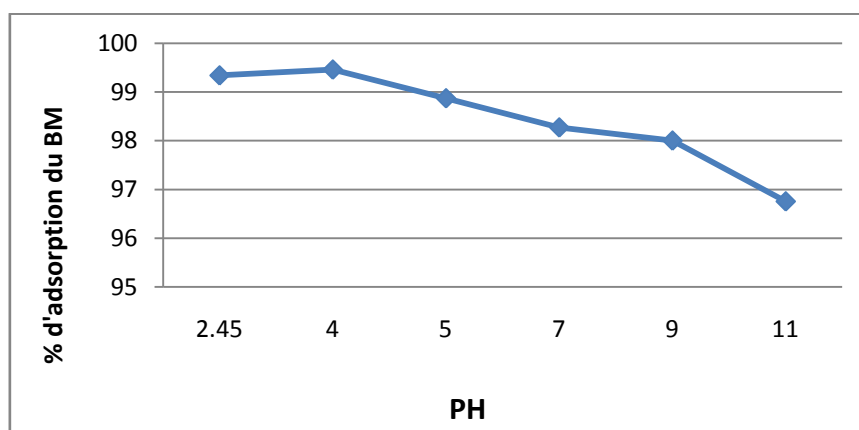


Figure 12: Effet de la variation du PH sur l'adsorption

3.5. Effet de la concentration initiale du BM

Pour étudier les effets de la concentration du BM sur la capacité d'adsorption, le processus a été effectué avec une concentration initiale du BM entre 100 et 400 mg/L tout en maintenant constantes les quatre autres paramètres. Comme le montre la figure 13, le rendement d'adsorption a montré une tendance à la baisse lorsque la concentration initiale du BM a été augmentée. A des concentrations plus faibles, tous les BM présents dans le milieu d'adsorption peuvent interagir avec les sites de liaison sur la surface de l'adsorbant, donc des rendements plus élevés d'adsorption ont été obtenus. A des concentrations plus élevées, des rendements d'adsorption plus faibles ont été observés en raison de la saturation des sites d'adsorption [18].

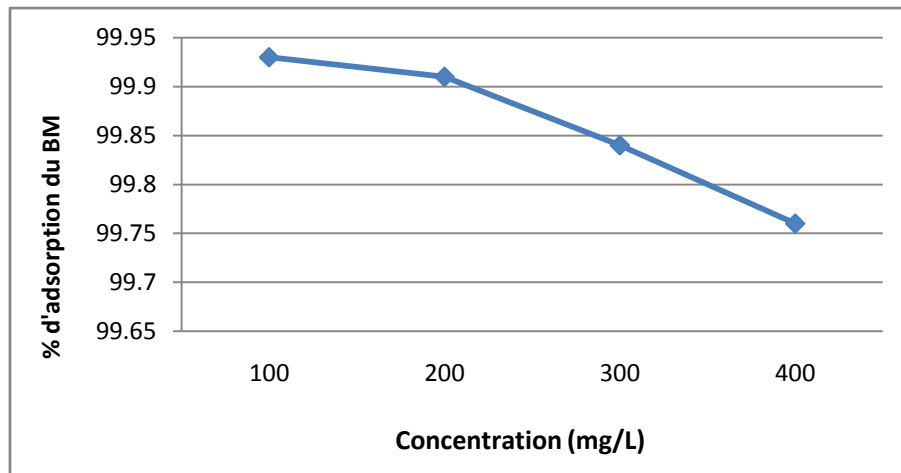


Figure 13: Effet de la variation de la concentration initiale du BM sur l'adsorption

3.6. Effet de la température

La température est un facteur important qui peut affecter le processus d'adsorption. L'adsorption du BM d'une solution aqueuse à différentes températures a été étudiée dans un intervalle de température allant de 0 à 50°C. Comme il est clair dans la figure 14, la capacité d'adsorption augmente pour atteindre un maximum à une température de 25°C. Au-delà de cette température, on remarque une diminution progressive de l'efficacité d'élimination du colorant de 99,46 à 98,67% lorsque la température augmente de 25 à 50°C, révélant que l'adsorption du BM sur l'eucalyptus est de nature exothermique, et la basse température favorise l'adsorption. Toutefois, une surchauffe défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption et peut entraîner l'augmentation de la cinétique de désorption. Donc les meilleurs résultats sont obtenus dans le domaine de la température ambiante [19].

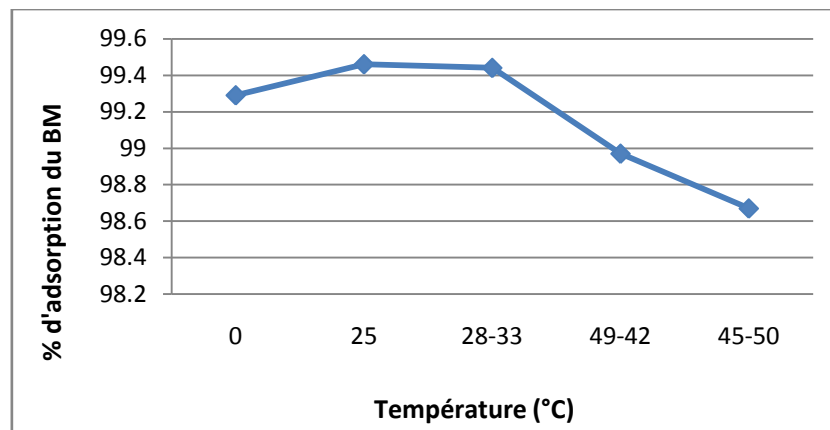


Figure 14: Effet de la variation de la température sur l'adsorption

3.7. Effet du temps de contact

L'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur l'eucalyptus en solution implique: la détermination du temps de contact qui correspond à l'équilibre d'adsorption/désorption ou à un état d'équilibre de saturation du support par le substrat. Les expériences d'adsorption pour évaluer l'effet de temps de contact sur l'adsorption du BM sur l'adsorbant choisi ont été réalisées sur des solutions de BM de concentration initiale de 50 mg/L et à une température de 25°C pour une durée qui varie de 20 à 180 minutes. La détermination du temps de contact, correspondant à l'équilibre d'adsorption, a permis l'établissement des isothermes d'adsorption pour l'adsorbant. La connaissance de ce temps est essentielle pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption et pour l'identification du type d'adsorption pouvant se produire en mono ou en multicouches.

Les résultats présentés dans la figure 15 montrent que la quantité adsorbée du BM augmente rapidement dans les 60 premières minutes pour atteindre un optimum de 99.46% et reste à peu près constante après 30 minutes, indiquant un état d'équilibre. Cela montre que l'équilibre d'adsorption du colorant par l'adsorbant utilisé est très rapide. Puis, l'adsorption se ralentit progressivement. Cela est dû à la disponibilité du nombre élevé de sites d'adsorption vacants sur la surface de l'eucalyptus au stade initial de l'adsorption. Cependant, les sites extérieurs inoccupés restants sont difficiles à occuper comme laps de temps, cela est dû à la formation des forces répulsives entre les molécules de BM à la surface du solide (adsorbées) et celles de la phase aqueuse (libres). En outre, les molécules de BM sont de moyenne taille et peuvent être facilement diffusées dans les pores internes jusqu'à leur saturation, ce qui réduira le transfert de masse entre la phase liquide et la phase solide avec le temps. Ceux-ci mènent à une diminution de la vitesse d'adsorption et on observe un plateau qui correspond à l'état d'équilibre après 60 minutes.

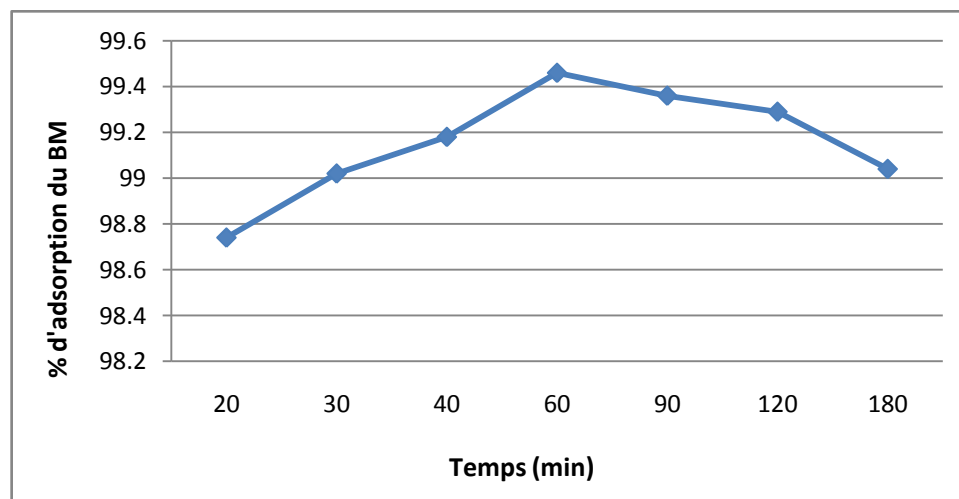


Figure 15: Effet de la variation du temps de contact sur l'adsorption

3.8. Isothermes d'adsorption du BM

Les données de fixations du colorant sur l'eucalyptus sont traitées selon les équations linéaires de Langmuir et Freundlich. Le but de cette linéarisation est de pouvoir vérifier le modèle selon lequel se fait l'adsorption et d'en déduire les quantités maximales adsorbées ainsi que l'affinité de l'adsorbant vis-à-vis de l'adsorbant

3.8.1. L'isotherme de Langmuir

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation suivante [20,21]:

$$C_e/Q_e = 1/K_L \cdot Q_{\max} + C_e/Q_{\max} \quad (2)$$

Avec C_e (mg/L) est la concentration à l'équilibre, Q_e (mg/g) est la quantité adsorbée à l'équilibre, Q_m (mg/g) est la quantité maximale adsorbée et K_L (L/mg) est la constante de Langmuir.

La droite est obtenue en traçant C_e/Q_e en fonction de C_e .

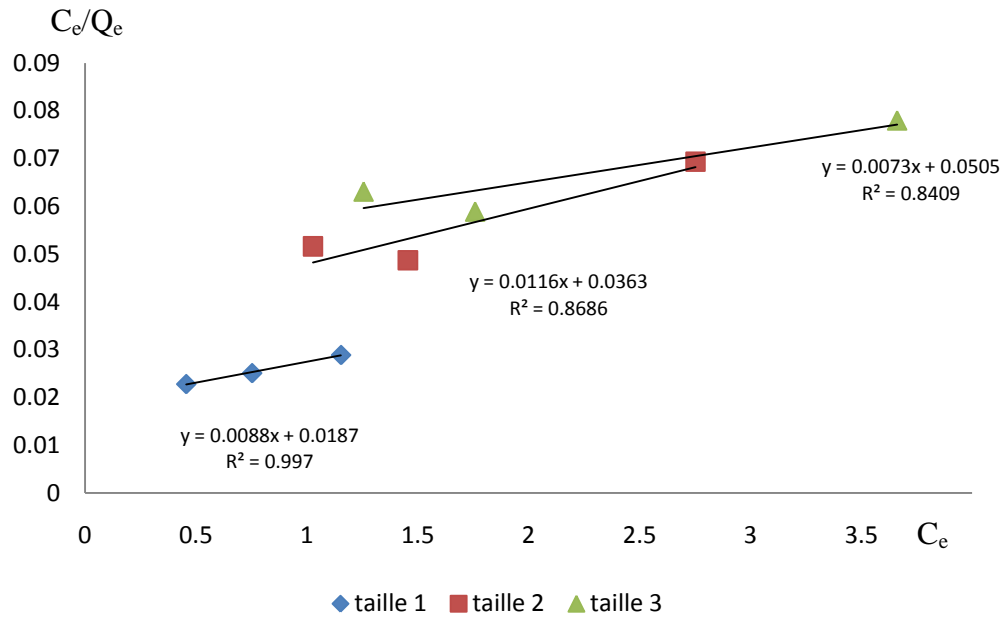


Figure 16 : Forme linéaire du modèle de Langmuir du bleu méthylène sur l’Eucalyptus (0.25, 0.5 et 1 mm) (conditions expérimentales : 0.25 g d’adsorbant, PH=4, T=25°C, 1h d’agitation)

Les capacités d’adsorption maximale et les constantes d’équilibre de Langmuir peuvent être calculées à partir de l’interception et de la pente, respectivement. Les valeurs sont indiquées dans le tableau 1. Le tracé linéaire de C_e/Q_e par rapport à C_e avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.997$, $R^2 = 0.8686$, $R^2 = 0.8409$ pour les trois différentes tailles de l’eucalyptus montre que le processus étudié obéit à l’isotherme d’adsorption de Langmuir. En outre, Q_{max} calculée à partir de l’isotherme de Langmuir est plus grande que les valeurs expérimentales. Par conséquent, le modèle de Langmuir ne décrit pas l’adsorption du bleu de méthylène.

Tableau 1: Constantes d’équilibre de Langmuir du BM adsorbée par l’Eucalyptus

Taille	Q_{max}	K_L	R_L	R^2	Type d’adsorption
0.25 mm	53.47	2.125	0.009	0.997	Favorable
0.5 mm	86.20	0.319	0.058	0.8686	Favorable
1 mm	136.98	0.144	0.121	0.8409	Favorable

Puisque R_L est comprise entre 0 et 1 alors la biosorption est favorable.

3.8.2. L’isotherme de Freundlich

La forme linéaire de l’isotherme de Freundlich est donnée par l’équation suivante [22] :

$$\ln Q_e = \ln K_f + 1/n \cdot \ln C_e \quad (3)$$

K_f , n : Constantes empiriques de Freundlich

La représentation graphique de $\log(Q_e)$ en fonction de $\log(C_e)$ est une droite de coefficient directeur $1/n$ et d’ordonnée à l’origine $\log(K_f)$.

Les capacités d’adsorption (n) et les constantes de Freundlich peuvent être calculées à partir de la pente et l’interception, respectivement. Et les valeurs sont représentées dans le tableau 2. Le tracé linéaire de $\ln Q_e$ par rapport à $\ln C_e$ avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.9974$, $R^2 = 0.9304$, $R^2 = 0.9057$ pour les trois différentes tailles de l’eucalyptus indique que le procédé est compatible avec l’isotherme de Freundlich.

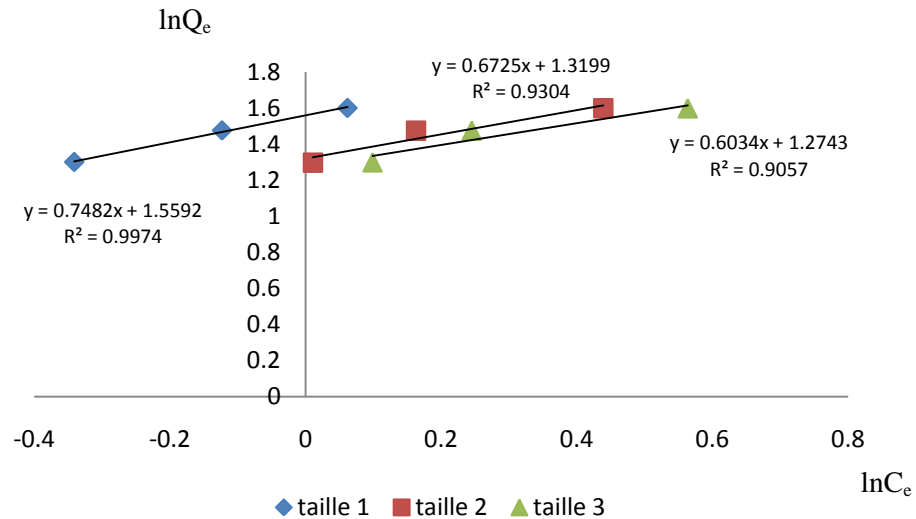


Figure 17 : Forme linéaire du modèle de Freundlich du BM sur l'Eucalyptus (0.25, 0.5 et 1 mm) (conditions expérimentales : 0.25 g d'adsorbant, PH=4, T=25°C, 1h d'agitation)

Tableau 2: Constantes d'équilibre de Freundlich du BM adsorbée par l'Eucalyptus

n	K_f	R^2
1.336	36.24	0.9974
1.486	20.88	0.9304
1.657	18.80	0.9057

Comme $n > 1$, alors il s'agit d'une adsorption physique.

3.9. Les modèles cinétiques d'adsorption

Deux modèles cinétiques ont été étudiés, leurs paramètres et les coefficients de corrélation du BM ont été calculés à partir de la figure 18 et Figure 19 et énumérés dans le tableau 3.

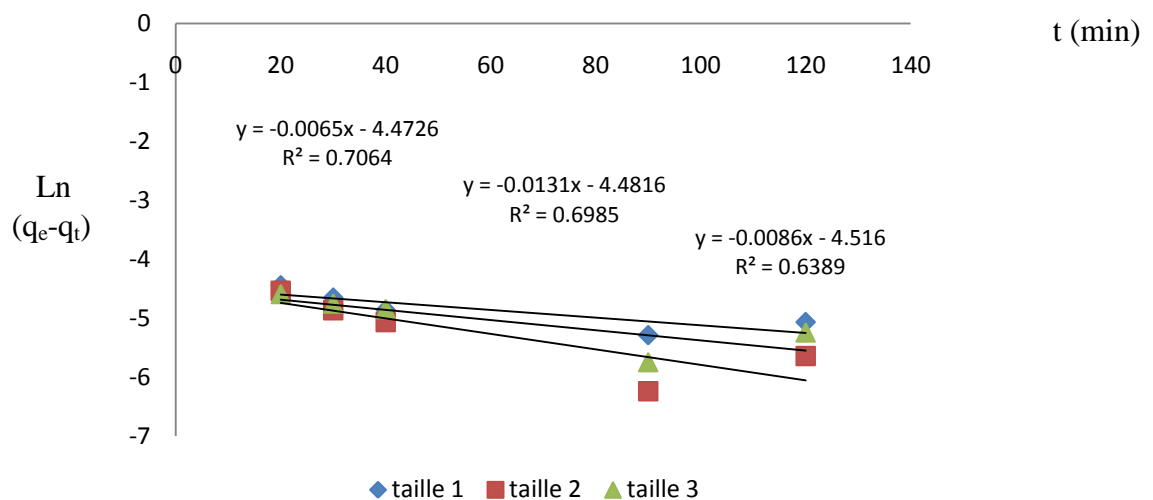


Figure 18: Pseudo premier ordre du BM adsorbée par l'Eucalyptus (0.25, 0.5 et 1 mm). Conditions expérimentales: 0.25 g d'adsorbant, PH=4, T=25°C, $C_0=50\text{mg/L}$.

3.9.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{log } q_e - (K_1/2.303).t \quad (4)$$

Avec : K_1 ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$) : constante de vitesse d'adsorption de la cinétique du pseudo premier ordre.

3.9.2. *Modèle de la cinétique du pseudo second ordre :*

$$t/q_t = 1/K_2 \cdot q_e^2 + (1/q_e) \cdot t \quad (5)$$

Avec : K_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}$) : constante de vitesse d'adsorption de la cinétique du pseudo second ordre.

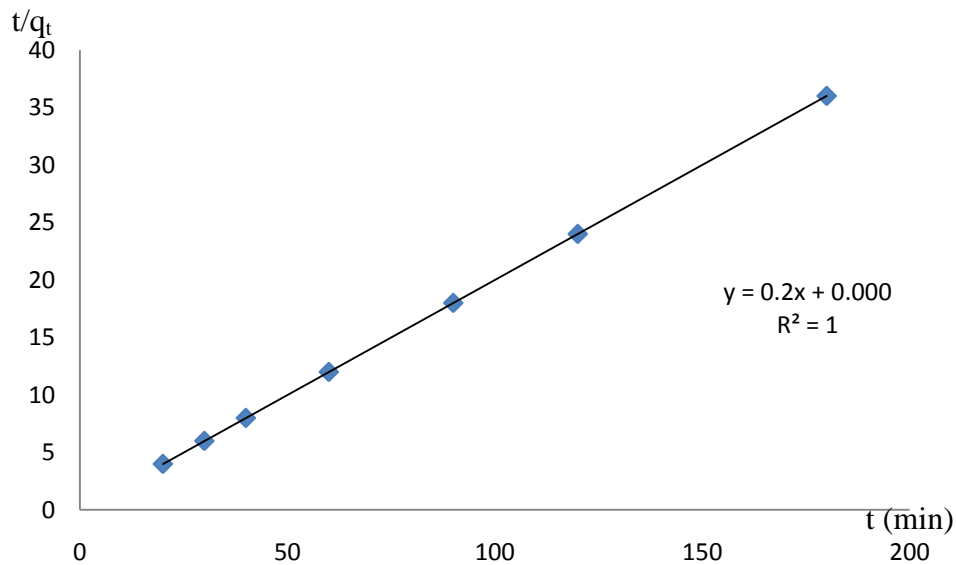


Figure 19: Pseudo deuxième ordre du BM adsorbée par l'Eucalyptus (0.25, 0.5, 1mm) Conditions expérimentales: 0.25 g d'adsorbant, PH=4, T=25°C, C₀=50mg/L

D'après la figure 18 on observe que pour le modèle cinétique du premier ordre le coefficient de corrélation R^2 est égal à 0.7064, 0.6985, 0.6389 pour les trois tailles respectivement, et la capacité d'adsorption est beaucoup plus faible que celle obtenue expérimentalement. D'autre part, le coefficient de corrélation pour le modèle cinétique du second ordre est montré dans la figure 19, et les valeurs obtenues sont comparables avec les valeurs expérimentales. Cette observation suggère l'applicabilité du modèle cinétique du deuxième ordre sur le processus d'adsorption dans cette étude.

Tableau 3: Paramètres cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène sur l'Eucalyptus

	Taille	K_1	Q_e	R^2
Pseudo premier ordre	0.25 mm	10.3	0.985	0.7064
	0.5 mm	0.028	3.29×10^{-5}	0.6985
	1 mm	0.019	3.04×10^{-5}	0.6389
Pseudo second ordre	0.25, 0.5 et 1 mm	K_2	5	1
		5×10^{-3}		

3.10 *Paramètres thermodynamiques:*

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du bleu de méthylène sur la surface de l'Eucalyptus ont été déterminés à différentes températures avec une concentration initiale de colorant de 50 mg/L en utilisant les équations suivantes [23] :

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \Delta S_{ads}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c$$

Où T est la température en degrés Kelvin, R ($8.314 \times 10^{-3} \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) est la constante des gaz parfaits et K_c est le coefficient de distribution déterminé comme suit: $K_c = Q_e/C_e$

Avec :

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

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

ΔH^0 et ΔS^0 sont déterminées à partir de la pente et de l'interception du tracé de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$ en utilisant l'équation de Van't Hoff suivante [24]:

$$\text{Log } K_c = \Delta S^0 / 2.303 \cdot R - \Delta H^0 / 2.303 \cdot RT$$

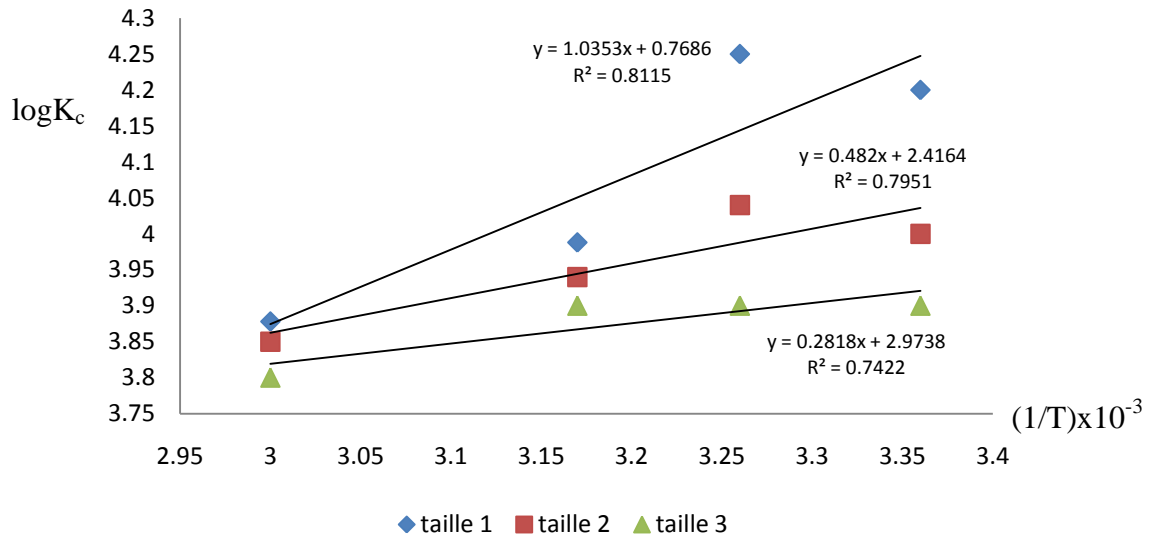


Figure 20: Courbe de Van't Hoff pour le BM (0.25, 0.5 et 1 mm). Conditions expérimentales: 0.25 g d'adsorbant, PH=4, 1H d'agitation, $C_0=50\text{mg/L}$

ΔH^0 et ΔS^0 ont été calculés à partir de la pente et l'interception du tracé de $\log K_c$ par rapport à $1/T$. Leurs valeurs sont indiquées dans les tableaux 4, 5 et 6 ci-dessous pour les trois tailles de l'eucalyptus respectivement.

Tableau 4: Paramètres thermodynamiques d'adsorption du bleu de méthylène sur l'Eucalyptus (0.25mm)

T (K)	$\Delta H^0 \times 10^{-3} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^0 \times 10^{-2} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta G^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
298	-19.8	1.47	-4.40
306	-19.8	1.47	-4.51
315	-19.8	1.47	-4.65
323	-19.8	1.47	-4.76

Tableau 5: Paramètres thermodynamiques d'adsorption du bleu de méthylène sur l'Eucalyptus (0.5mm)

T (K)	$\Delta H^0 \times 10^{-3} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^0 \times 10^{-2} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta G^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
298	-9.22	4.62	-13.77
306	-9.22	4.62	-14.14
315	-9.22	4.62	-14.56
323	-9.22	4.62	-14.93

Tableau 6: Paramètres thermodynamiques d'adsorption du bleu de méthylène sur l'Eucalyptus (1mm)

T (K)	$\Delta H^0 \times 10^{-3} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^0 \times 10^{-2} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta G^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
298	-5.39	5.69	-16.96
306	-5.39	5.69	-17.41
315	-5.39	5.69	-17.92
323	-5.39	5.69	-18.38

La valeur négative de ΔH confirme la nature exothermique de l'adsorption de BM sur la surface d'eucalyptus. Et la valeur négative de ΔG révèle la spontanéité du processus d'adsorption ($\Delta H < 0$ et $\Delta S > 0$).

Conclusion

Les résultats de l'adsorption du bleu de méthylène sur l'eucalyptus ont montré que sa rétention est rapide. La taille des particules joue un rôle très important. Plus la taille est très fine, plus il adsorbe. Le pH initial et la température ambiante donnent des pourcentages importants de la rétention du colorant. Le modèle de Freundlich décrit mieux le phénomène d'adsorption du bleu de méthylène sur l'eucalyptus. La poudre de l'eucalyptus est un biomatériau ayant des capacités d'adsorption intéressantes et pouvant être une alternative aux autres supports commerciaux.

Acknowledgments-The authors are thankful to Lebanese University for the financial support of this work. Also the Director, Professor Fouad El Hajj Hassan is gratefully acknowledged for his kind permission to use the different needed equipments in the platform.

Références

1. Moursli A., Bengueddach A., *JIMP10 Recueil. Journées internationales sur les matériaux poreux. Université d'Oran du 09 au 10 Mars 2010* ; 155-164
2. Kadriavelu K., Kavipriya M., Karthika C., Radhika M., Vennilamani N., Pattabhi S., *Bioresource Technology*, 87 (1) (2003) 129-32.
3. Jain A.K., Gupta V.K., Bhatnagar A., Suhas., *J. Hazard. Mater.* 101(1) (2003) 31-42.
4. Dali-Youcef Z., Bouabdasselem H., Bettahar N. C. R., *Chimie*. 9 (2006) 1295-300
5. Choy K.K.H., Mckay G., Porter J.F., *J. Resour. Conserv. Recycl.* 27(1999) 57-71.
6. Faria PCC., Orfao JJM., Pereira MFR., *Water Res.*, 38 (8) (2004) 2043-2052.
7. Gomez V., Larrechi MS., Callao MP., *Chemosphere.*, 69 (7)(2007) 1151-1158.
8. John Kennedy L., Judith Vijaya J., Sekaran G., Kayalvizhi K., *J. Hazard. Mater.*, 149 (1) (2007), 134-143.
9. Kannan N., Sundaram MM., *Water Air Soil Pollut.* 138 (2002) 289-305.
10. Kacha S., Derriche Z., Elmaleh S., *Water Environ. Res.* 75(1) (2003) 15-20.
11. Yeh YRL., Thomas A., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 63(1) (1995) 48-55.
12. Habibi Y., *Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, France* (2004).
13. Arba M., *2^{ème} Journée Nationale sur la Culture du Cactus, El kalaa des Sraghna, Maroc*, 30 Mai 2000.
14. Boujghagh M., Chajia L., *Terre et Vie*, N°52, pp. 1 – 7 (2001).
15. Barka N., Ouzaouit K., Abdennouri M., Makhfouk M., *J.Taiwan Inst. Chem. Eng.* 44 (2013) 52-60
16. Khalfaoui A., *Thèse de doctorat, Univ, Mentouri de Coustantine* (2012) p119.
17. Hamdaoui O. and Chiha M., "Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Wheat Bran" *Acta Chimica Slovenica*, 54 (2007) 407-418.
18. Ozer A. and Dursun G., Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon. *J. Hazard. Mater.*, 146 (2007), 262-269.
19. Aarfane A., Salhi A., El Krati M., Tahiri S., Monkade M., Lhadi E.K., Bensitel M., *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (2014) 1927-1939.
20. Langmuir I., *J Chem Soc*, 38 (1916) 2221-2295.
21. Weber J.R., Moriss J.C., *Journal of sanitary Engineering division*, American society Civil Engineering, 89 (1963) 31.
22. Chafai H., Lotfi H., Bazzaoui M., Albourine A., *J. Mater. Environ. Sci.* 5(2) (2013) 285-292.
23. Senthil Kumar P et al., "Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions," *Desalination*, 261, no. 1-2 (2010) 52-60.
24. Min L.U., Yue-ming Z., Xiao-hui G., Xiao-hui X., Ting-ting G., *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24 (2014) 1912-1917.

(2016); <http://www.jmaterenvirosci.com/>