



## Elimination d'un colorant cationique dans une solution aqueuse par un déchet alimentaire : Epluchure de pomme de terre [Removal of cationic dye from aqueous solution by a food waste: Potato peel]

S. Boumchita<sup>1\*</sup>, A. Lahrichi<sup>2</sup>, Y. Benjelloun<sup>1</sup>, S. Lairini<sup>1</sup>, V. Nenov<sup>3</sup>, F. Zerrouq<sup>1</sup>

<sup>1</sup>QHSE Research Group, Laboratory LCME, University SMBA of Fez, EST, BP 2427 Fez – Morocco

<sup>2</sup>Laboratory of chemistry, University of Fez, Faculty of Medicine and Pharmacy of Fez– Morocco

<sup>3</sup>Asen Zlatarov University, Dept. Water Treatment, Y.Yakimov str.1, Burgas 8010, Bulgaria

\*Corresponding Author. E-mail: [s.boumchita@hotmail.fr](mailto:s.boumchita@hotmail.fr); Tel: (+212641778748)

### Abstract

In this study, the adsorption of methylene blue dye from aqueous solution, on low cost adsorbent, potato peel, was studied using batch experiments. The characterization of the adsorbent was performed by scanning electron microscope (SEM) coupled with EDX and Fourier transforms infrared spectrometer (FTIR). The effect of adsorbent dose, initial dye concentration, contact time, pH and temperature was investigated. The kinetic data were fitted to the pseudo-first order and pseudo-second order models, and it is revealed that the adsorption of methylene blue onto potato peel follows the pseudo-second order model for all investigated initial dye concentration. The isotherms of adsorption data were analyzed by Langmuir and Freundlich models. It was found that the adsorption process could be described by the Langmuir isotherm ( $R^2=0.995$ ), the maximum adsorption capacity, obtained from the Langmuir isotherm plot was  $32.70 \text{ mg.g}^{-1}$ . The thermodynamic parameters such as enthalpy  $\Delta H^\circ$ , entropy  $\Delta S^\circ$  and free energy  $\Delta G^\circ$  have also been evaluated to predict the nature of adsorption. The results indicate that the adsorption process is an exothermic, spontaneous physisorption.

**Keywords:** Adsorption, dye, potato peel, isotherm, kinetic, thermodynamic.

### Résumé

Dans cette étude, l'adsorption du colorant bleu de méthylène dans une solution aqueuse, sur un adsorbant de faible coût, Epluchure de pomme de terre, a été étudiée en utilisant des expériences en batch. La caractérisation de l'adsorbant a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à EDX et Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Différents paramètres ont été analysés en particulier : la masse d'adsorbant, la concentration initiale du colorant, le temps de contact, le pH et la température. Les données cinétiques ont été modélisées par les équations de pseudo-première ordre et pseudo-second ordre, et révélaient que l'adsorption du bleu de méthylène sur les épluchures de pomme de terre suit le modèle de pseudo-second pour toute concentration initial en colorant. Les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les épluchures de pomme de terre ont été analysées par des modèles de Langmuir et de Freundlich. Il a été constaté que le processus d'adsorption pourrait être décrit par l'isotherme de Langmuir ( $R^2=0.995$ ) et la quantité maximal d'adsorption est  $32.70 \text{ mg.g}^{-1}$ . Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie  $\Delta H^\circ$ , l'entropie  $\Delta S^\circ$  et l'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$  ont été également évalués pour prédire la nature d'adsorption. Les résultats indiquent que le procédé d'adsorption est une physisorption spontanée et exothermique.

*Mots-cléfs:* Adsorption, colorant, isotherme, cinétique, thermodynamique.

## 1. Introduction

Depuis la plus haute antiquité l'homme à tenter d'inclure des colorants dans de nombreux industries tel que : textile, papèterie, cosmétique et alimentaire.

Due à leur facilité de synthèse et leur rapidité de production, les colorants synthétiques sont les plus utilisés. En outre la majorité de ces colorants sont toxiques et provoquent beaucoup de problèmes sur l'environnement et sur la santé humaine, d'où l'intérêt de traitement des eaux usées issues de ces industries [1].

Il existe de nombreux procédés de traitement qui peuvent être utilisé pour l'élimination des colorants des eaux usées on peut citer : L'adsorption [2], échange ionique [3,4], coagulation-floculation [5], oxydation [6,7]...

Parmi Ces procédés de traitement, l'adsorption reste une des techniques les plus prometteuses en raison de sa commodité et de sa simplicité d'utilisation.

Certainement le coût est un paramètre important pour l'application de ce procédé, de ce fait, au cours des dernières années de nombreux chercheurs s'intéressent de plus en plus sur l'utilisation des adsorbants qui seront à la fois efficace et de faible coût.

Bon nombre d'études se focalisent sur l'utilisation de certains adsorbants à partir de déchets naturels on cite à titre d'exemple : la sciure de bois [8], les coquilles de noix [9], la peau d'orange [10], ou encore déchets de blé [11], ces adsorbants sont des matériaux naturels disponibles en grandes quantités et à bas prix.

Le présent travail vise à étudier une méthode pratique et économique pour l'enlèvement du colorant bleu de méthylène de l'eau par adsorption sur des épiluchures de pomme de terre utilisé comme un nouvel adsorbant naturel.

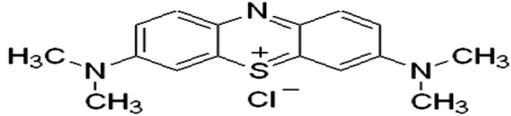
Des études d'influence de certains paramètres ont été réalisées tels que, la concentration initiale de colorant, la masse d'adsorbant, le pH et la température. Afin de mieux comprendre le mode de fixation du colorant nous nous sommes intéressés particulièrement à étudier la cinétique, la thermodynamique et les isotherme d'adsorption.

## 2. Matériel et méthodes

### 2.1. Adsorbat

Le colorant considéré dans cette étude est le bleu de méthylène (BM) d'indice Ci 52015, de très haut degré de pureté (99 %), il a été utilisé tel qu'il a été fourni sans aucune purification préalable. Ses caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 1.

**Tableau 1:** Quelques caractéristiques du bleu de méthylène

Colorant	Bleu de méthylène
Structure	
Formule chimique	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S
Masse molaire (g/mol)	319,85
Longueur d'onde maximale λ <sub>max</sub> (nm)	664

### 2.2. Adsorbant

Les épiluchures de pomme de terre (EPT) utilisées dans cette étude ont été lavées jusqu'à l'élimination de toutes impuretés, ensuite séchées à l'air libre pendant 72 heures, puis broyées et tamisées afin d'avoir des particules de même taille (<125nm).

### 2.3. Caractérisation des EPT

#### 2.3.1. Analyse morphologique

Pour plus de détails sur l'état de surface d'adsorbant, on a effectué une l'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (Quanta 200 FEI équipé de sonde EDAX pour microanalyse de surfaces).

#### 2.3.2. Analyse quantitative

L'analyse quantitative, de la composition élémentaire des EPT, a été réalisée par spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X (EDX), associée à un microscope électronique à balayage.

#### 2.3.3. Analyse fonctionnelle

Afin d'identifier les fonctions chimiques des molécules présentes dans le matériau (EPT), ce dernier a été analysé par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, de la société BRUKER (Vertex70). Les spectres IR ont été balayés sur une gamme de longueur d'onde 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.4. Procédure d'adsorption

Les essais d'adsorption ont été menés en réacteur batch, en agitant la solution synthétique colorée de BM en présence d'adsorbant (EPT) à température constante. L'homogénéisation des mélanges a été assurée par un agitateur à barreau magnétique avec une agitation constante pendant 60 min. Des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps réguliers et après séparation adsorbant adsorbé, à l'aide d'un filtre à seringue de diamètre 0,45 $\mu\text{m}$  (Minisart, sartorium stedim biotech), l'absorbance de la solution du surnageant a été mesurée par un spectrophotomètre UV-visible (Jasco V530), à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale du BM ( $\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ nm}$ ), ensuite la concentration en colorant résiduelle est donnée par la loi de Beer Lambert, à partir d'une courbe d'étalonnage. La quantité du colorant adsorbée à l'instant t est calculée par de l'équation (1):

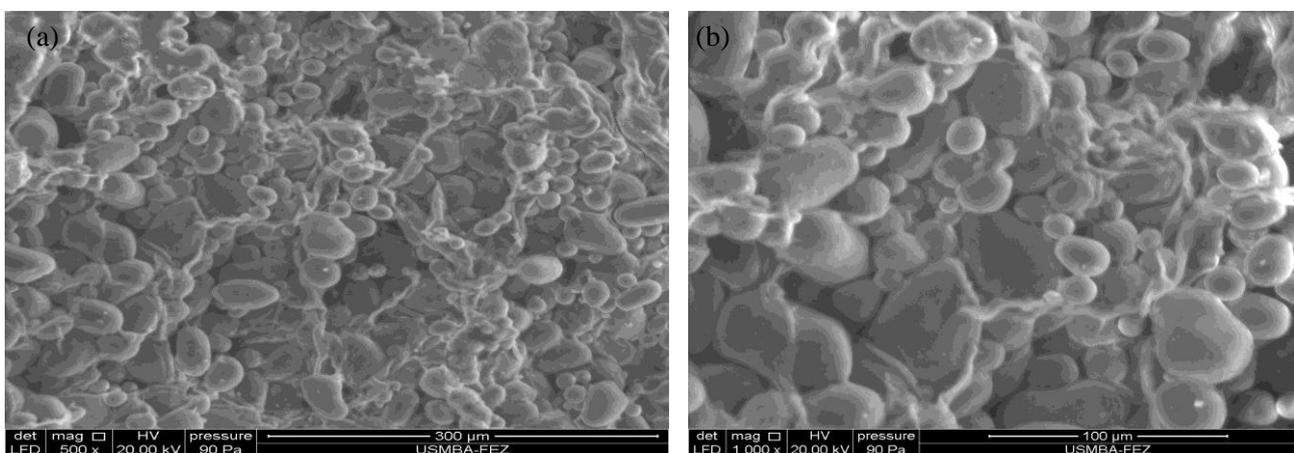
Avec  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) est la quantité  $q_t = \frac{(C_i - C_t) V}{m}$  e à l'instant t,  $C_i$  et  $C_t$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) sont la concentration initiale et la concentration à l'instant t en colorant, V (L) est le volume de la solution et m (g) est la masse d'adsorbant. (1)

## 3. Résultats et discussions

### 3.1. Caractérisation de l'adsorbant

#### 3.1.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

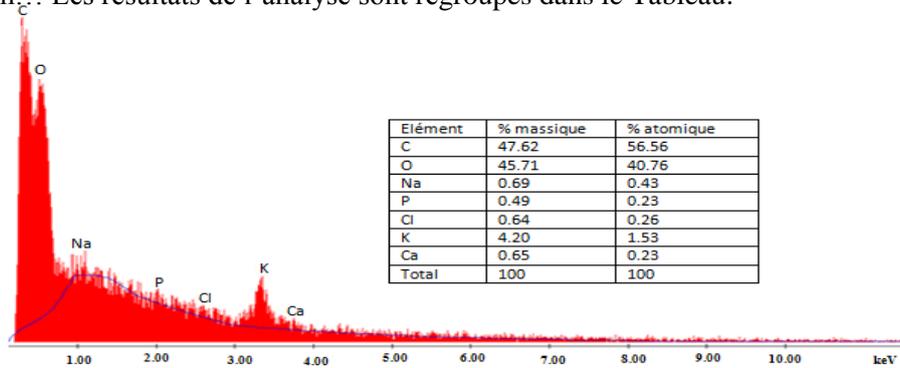
Les observations au microscope électronique à balayage, faites sur les EPT (Figure1), montrent la présence des agrégats de grains d'amidon gonflés, de forme elliptique et de dimension hétérogène (15-100  $\mu\text{m}$ ). De nombreux auteurs notent la présence de pores à la surface du grain dont le diamètre peut varier entre (0,05 et 0,1  $\mu\text{m}$ ) [12,13].



**Figure 1:** Image de MEB des EPT : (a) grandissement x500 ; (b) grandissement x1000.

### 3.1.2. Spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X (EDX)

Le spectre EDX (Figure 2) montre la présence de différents éléments tels que carbone, oxygène, sodium, potassium... Les résultats de l'analyse sont regroupés dans le Tableau.

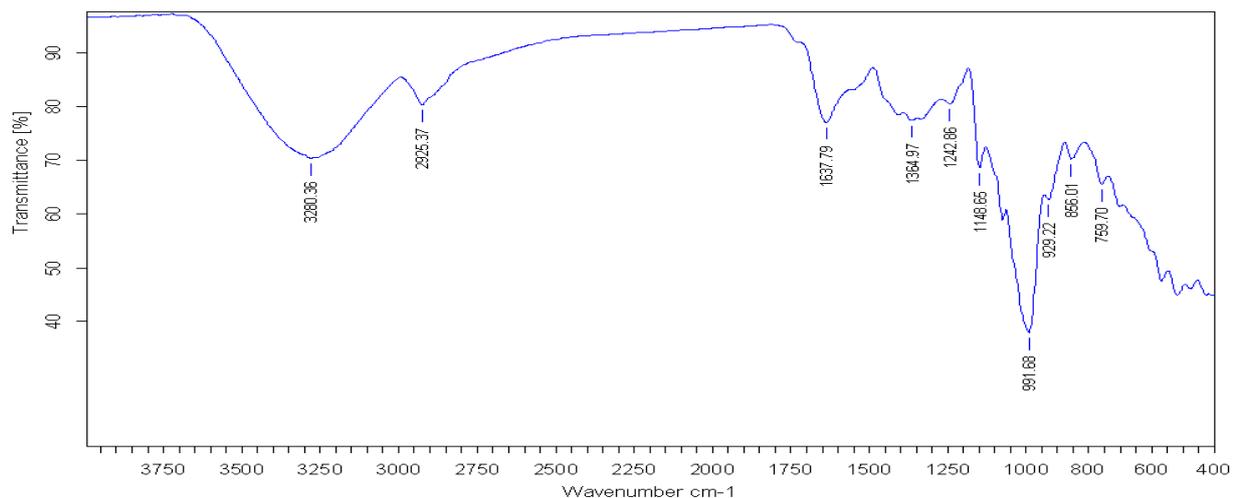


**Figure 2:** Spectre EDX des EPT

A la vue du tableau, il est clair que les proportions de carbone et d'oxygène sont les plus élevées, ce qui confirme la nature organique du matériau adsorbant.

### 3.1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Le spectre des EPT obtenue par spectroscopie infrarouge est présenté dans la figure 3



**Figure 3:** Spectre infrarouge des EPT

La figure montre une large bande près de 3280  $\text{cm}^{-1}$  qui indique la présence d'un groupe hydroxyle, la bande à 2925 est due aux vibrations d'élongation C-H du groupement  $\text{CH}_2$ , la bande située à 1637  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation du groupe C=C aromatique, la bande près de 1364  $\text{cm}^{-1}$  est due aux vibrations de déformation du groupement C-H aliphatique. Les bandes 991, 992, 856 et 759  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations de déformation de C-H aromatique. [14,15]

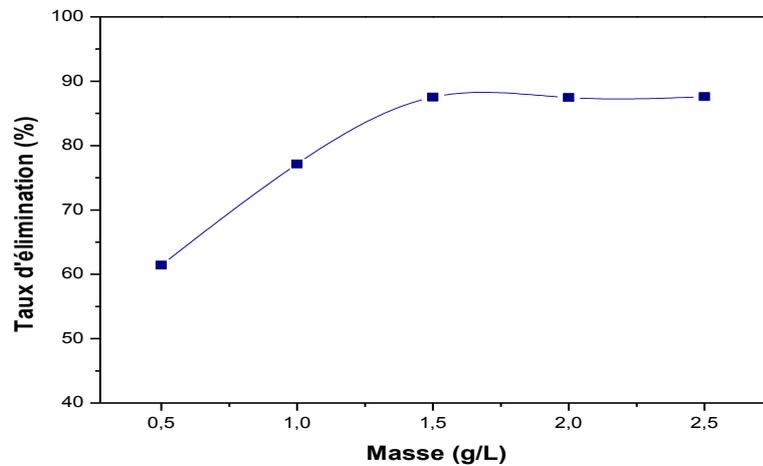
## 3.2. Effet de différents paramètres sur l'adsorption

### 3.2.1. Effet de la masse d'adsorbant

L'influence de la masse d'adsorbant a été étudiée en agitant 200 mL de solution de BM à 30  $\text{mg.L}^{-1}$ , avec différentes masses d'adsorbant (EPT) allant de 0,5 à 2,5  $\text{g.L}^{-1}$ , sous une agitation constante pendant 60 min, à température ambiante et pH initial de la solution (Figure 4).

La figure montre que le pourcentage d'élimination du BM augmente rapidement, lorsqu'on passe d'une masse d'EPT de 0,5  $\text{g.L}^{-1}$  à 1,5  $\text{g.L}^{-1}$ . Cela est dû à l'augmentation de la surface spécifique et les sites d'adsorption attribués à l'augmentation de la masse d'adsorbant [16]. Au-delà de 1,5  $\text{g.L}^{-1}$ , on

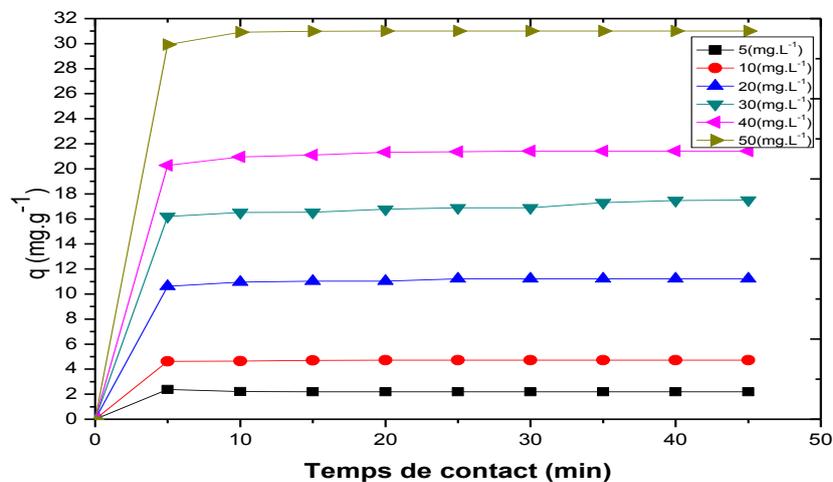
n'observe aucun changement significatif puisque le pourcentage d'élimination reste inchangé. Ainsi, la masse d'adsorbant a été fixée à  $1.5 \text{ g.L}^{-1}$  pour les expériences ultérieures.



**Figure 4:** Effet de la masse des EPT sur l'élimination du BM

### 3.2.2. Effet de temps de contact

L'évolution de la courbe de la quantité adsorbée du BM par gramme d'EPT en fonction du temps de contact, à différentes concentrations initiales (de 5 à  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ ) en colorant, est représentée par la figure 5.

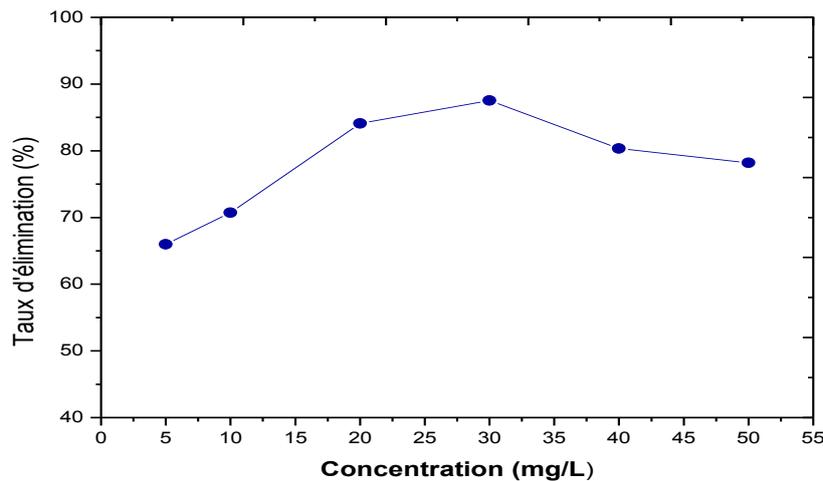


**Figure 5:** Effet de temps de contact sur l'élimination du BM

On remarque que le temps d'équilibre est indépendant de la concentration initiale et que la quantité adsorbée du BM augmente avec le temps de contact en suivant deux pentes: Au début, dans les premières 5 minutes l'adsorption est très rapide, mais par la suite elle continue avec un rythme très lent pour enfin atteindre un équilibre dans un délai de 15 min. Ceci peut expliquer par le fait que les sites d'adsorption sont ouverts et aisément accessibles au début donc les molécules de BM interagissent facilement avec ces sites.

### 3.2.3. Effet de la concentration initiale en colorant

L'effet de la concentration initiale de BM a été étudié à une masse constante d'EPT de  $1.5 \text{ g.L}^{-1}$  et à différentes concentrations initiales de BM variant entre 5 et  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  à température ambiante et pendant 60 min. (Figure 6).

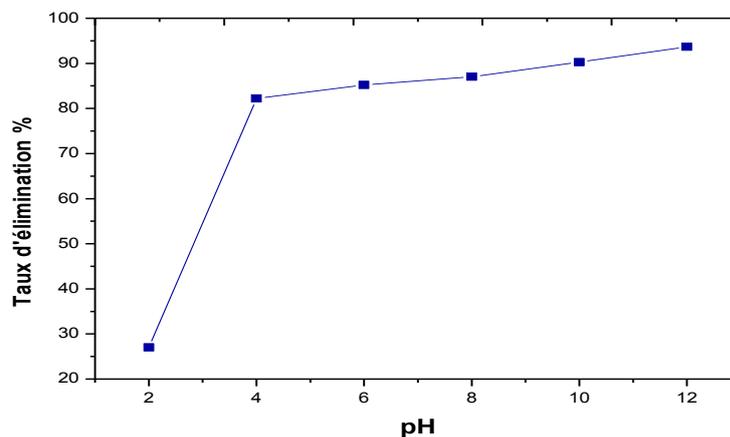


**Figure 6:** Effet de la concentration initiale en BM sur l'élimination

Les résultats révèlent qu'après une augmentation du pourcentage d'élimination entre les concentrations 5 et 30 mg.L<sup>-1</sup>, ce dernier subit une diminution en raison de la saturation de la surface adsorbant.

#### 3.2.4. Effet de pH

L'influence du pH sur le taux d'élimination du BM sur les EPT (figure 7), a été étudiée en utilisant un pH-mètre «Jenway pH meters, models 3310, type n° PHe1-GB1-001 ». Les expériences ont été réalisées en mélangeant des masses de 1,5 g.L<sup>-1</sup> d'EPT avec des solutions de BM à 30 mg.L<sup>-1</sup>. Le pH des solutions a été ajusté à des valeurs précises de : 2 ; 4; 6; 8; 10 et 12 par l'addition de quelques gouttes de HCl (0,1M) et de NaOH (0,1 M).



**Figure 7:** Effet du pH du milieu sur l'élimination du BM

La figure montre une grande augmentation du pourcentage d'élimination du colorant, lorsque le pH de la solution passe de 2 à 4, en passant de 27% à 87%. Au-delà du pH= 4 on remarque toujours l'augmentation du pourcentage mais avec un rythme plus faible pour atteindre 93% à pH=12.

Pour mieux illustrer ces résultats nous avons procédé à la détermination du point de charge nulle (PCN) qui correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface d'adsorbant est nulle, puisque l'adsorption dépend non seulement des forces de van der waals mais aussi d'attractions électrostatiques.

Le PCN a été déterminé par une méthode électrochimique simple [17], en ajoutant dans une série de béchers 50 ml de NaCl (0.05M), le  $pH_i$  de chacun a été ajusté à des valeurs précises de 2 à 12 (par addition de NaOH et HCl 0.1M) ensuite 0.5g d'adsorbant ont été ajoutés à chaque bécher. Les suspensions ont été maintenues en agitation constante à température ambiante pendant 48 h, afin de déterminer le pH final. Le point de charge nulle (PCN) correspond à l'intersection de la courbe portant  $\Delta pH = pH_f - pH_i$  en fonction de  $pH_i$  avec l'axe des abscisses (Figure 8).

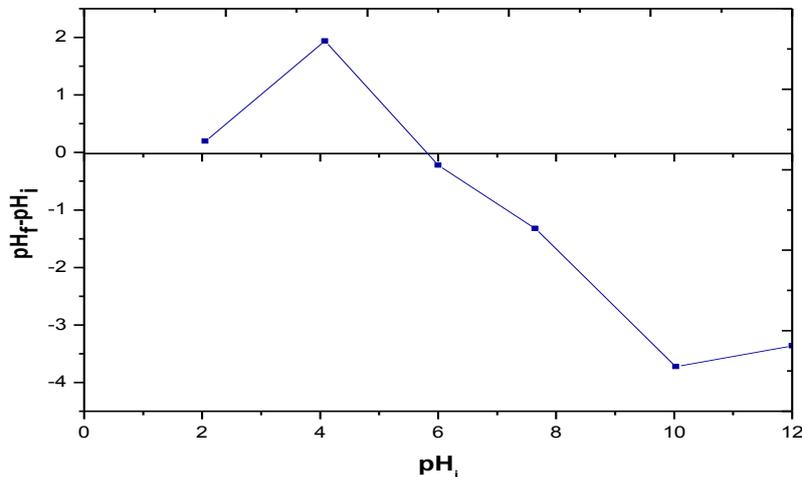


Figure 8: Point de charge nulle des EPT

Le PCN des EPT est de 5.8, ce qui signifie que la surface d'adsorbant est chargée positivement au pH inférieur à 5.8, et négativement à un pH supérieur à 5.8. Plus le pH augmente vers PCN, plus la densité d'ions négative sur la surface de EPT augmente à son tour, permet de plus l'adsorption des cations du BM. Ceci est confirmé par la faible fixation des molécules de BM à un milieu fortement acide  $pH = 2$  due à la répulsion des molécules cationiques BM, ce qui entraîne la réduction d'adsorption du colorant, et un maximum d'adsorption du BM sur EPT a été atteint au-dessus du PCN, puisque les charges négatives sont beaucoup plus que celle positive ce qui entraînant de meilleures adsorption des cations BM par le phénomène d'attraction électrostatique.

### 3.2.5. Effet de la température

Les expériences ont été réalisées en ajoutant 1,5 g.L<sup>-1</sup> d'EPT à une solution du bleu de méthylène de concentration 30 mg.L<sup>-1</sup>, à des températures variant entre 20 et 50°C (Figure 9). La figure montre qu'une augmentation de la température de 20°C à 50°C s'accompagne par une diminution du pourcentage d'élimination du colorant BM qui passe de 88% à 74%. Ce phénomène, laisse supposer que la réaction est exothermique dont l'augmentation de la température défavorise le mécanisme d'adsorption.

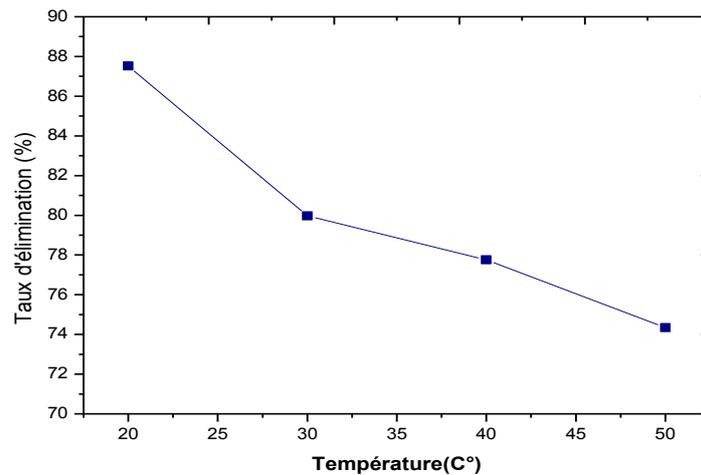
### 3.3. Cinétique d'adsorption

Dans la littérature différents modèles cinétiques ont été utilisés pour évaluer le processus d'adsorption [18]. Dans le même cadre, afin de modéliser la cinétique impliquée dans l'adsorption du BM sur les EPT et de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre, deux modèles ont été étudiés : pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

Le modèle de pseudo-premier ordre présenté par la relation de Lagergren [19], est la première équation de vitesse établie pour décrire la cinétique d'adsorption. Il est décrit par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (2)$$

Où  $q_e$  et  $q_t$  (mg.g<sup>-1</sup>) sont les quantités adsorbées à l'équilibre et à temps  $t$ ;  $k_1$  (min<sup>-1</sup>) est la constante de vitesse d'adsorption du modèle pseudo - premier ordre.



**Figure 9:** Effet de la température sur l'élimination du BM

L'intégration de l'équation pour les conditions aux limites  $q_t=0$  à  $t=0$  et  $q_t=q_t$  à  $t=t$ , devient :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

Les valeurs de la constante de vitesse  $k_1$  et de la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  sont déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps  $t$ .

Le modèle de pseudo-second ordre proposé par Ho et Mckay [20] est fréquemment utilisé en adsorption. Ce modèle est exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

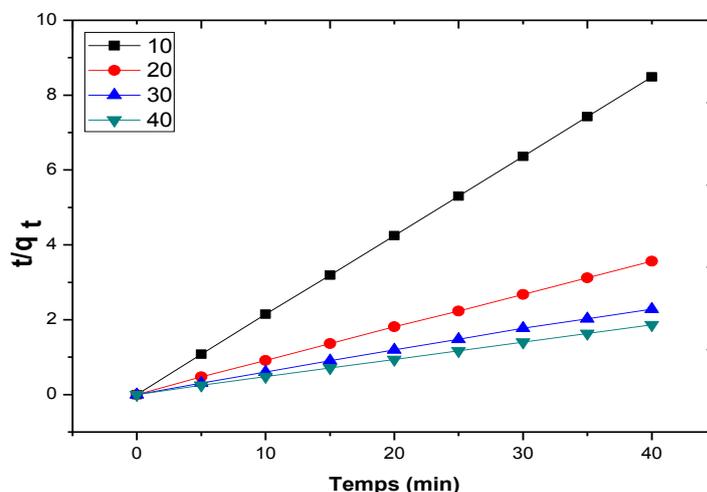
Où  $k_2$  est la constante de vitesse d'adsorption du modèle pseudo second ordre ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

En intégrant l'équation pour les conditions aux limites  $q_t=0$  à  $t=0$  et  $q_t=q_t$  à  $t=t$ , on trouve :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (5)$$

La pente et l'ordonnée à l'origine en fonction de  $t$ , ont été utilisés pour calculer la valeur de la constante de vitesse du pseudo-second ordre  $k_2$  et la quantité adsorbée à l'équilibre.

La non linéarité de  $\ln(q_e - q_t) = f(t)$  indique l'invalidité de l'équation Lagergren pour la cinétique d'adsorption du BM par les EPT, donc le processus ne suit pas le modèle de pseudo premier ordre. Une meilleure linéarité a été obtenue pour le modèle de pseudo second ordre, comme le montre la figure 10.



**Figure 10:** Modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption de BM par les EPT

De plus, d'après le tableau 2, les valeurs calculées de la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_{e,cal}$  du modèle de pseudo-second ordre sont en accord avec les données expérimentales  $q_{e,exp}$  quelle que soit la concentration initiale de BM, et les valeurs des coefficients de corrélation se rapproche de l'unité ( $R^2= 0.999$ ).

**Tableau 2:** Constantes cinétiques du modèle de pseudo-second ordre

$C_i$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$q_{e,exp}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	Modèle de pseudo-second ordre		
		$q_{e,cal}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$k_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$R^2$
10	4,714	4.720	3.030	0.999
20	11,215	11.275	0.379	0.999
30	17,504	17.446	0.114	0.999
40	21,423	21.528	0.234	0.999

### 3.4. Isotherme d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption, nous permet de mieux comprendre la façon dont les molécules de BM adsorbées interagissent avec l'adsorbant (EPT), lorsque le processus d'adsorption se rapproche à un état d'équilibre. Les isothermes d'adsorption assurent de nombreuses données physico-chimiques fondamentales pour estimer l'applicabilité du processus d'adsorption, exprimer les propriétés de surface et l'affinité de l'adsorbant et peuvent également être utilisé pour trouver la capacité maximale d'adsorption d'une masse [21].

Dans la littérature de nombreux modèles d'isotherme sont disponibles. Les modèles de Freundlich et de Langmuir sont les modèles les plus fréquemment utilisés pour décrire les données expérimentales d'isotherme d'adsorption, en raison de leur simplicité.

#### 3.4.1. Modèle de Langmuir

Le modèle d'isotherme de Langmuir prévoit la formation d'une seule couche de molécules adsorbées (monocouche moléculaire) sur des sites spécifiques, et sans interaction entre elles avec une chaleur d'adsorption indépendante de la surface. Le modèle de Langmuir est défini par l'équation suivante [22]:

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

Avec  $C_e$  (mg.L<sup>-1</sup>) est la concentration à l'équilibre,  $q_e$  et  $q_m$  (mg.g<sup>-1</sup>) sont la quantité adsorbée à l'équilibre et la quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche,  $K_L$  (L.mg<sup>-1</sup>) est la constante d'équilibre d'adsorption qui dépendant de la température.

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L C_e} \quad (7)$$

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, en portant  $1/q_e$  en fonction de  $1/C_e$ , on obtient une droite de pente  $1/q_m K_L$  et d'ordonnée à l'origine  $1/q_m$ , ce qui nous permet la détermination  $q_e$  et  $K_L$ . La présentation graphique de l'isotherme de Langmuir est représentée sur la figure 11.

Le paramètre adimensionnel de Hall  $R_L$  peut vérifier la favorabilité de l'isotherme de Langmuir qui se présente sous la forme suivante [23]:

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

Avec  $C_0$  la concentration initiale en mg L<sup>-1</sup>.

Si  $R_L < 1$  Isotherme favorable,  $R_L > 1$  Isotherme défavorable et si  $R_L = 1$  Isotherme linéaire

#### 3.4.2. Modèle de Freundlich

Le modèle d'isotherme de Freundlich suppose une hétérogénéité de la surface d'adsorption avec des sites de différentes énergies d'adsorption, ainsi que la possibilité de formation de multicouches des

molécules adsorbées avec des interactions entre elles [24]. Le modèle de Freundlich est décrit par l'équation suivante :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

Où  $q_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) est la quantité adsorbée à l'équilibre,  $K_L$  et  $n$  sont les constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné,  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) est la concentration du soluté à l'équilibre.

Le passage en échelle logarithmique de cette équation permet de vérifier sa transformée linéaire :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (10)$$

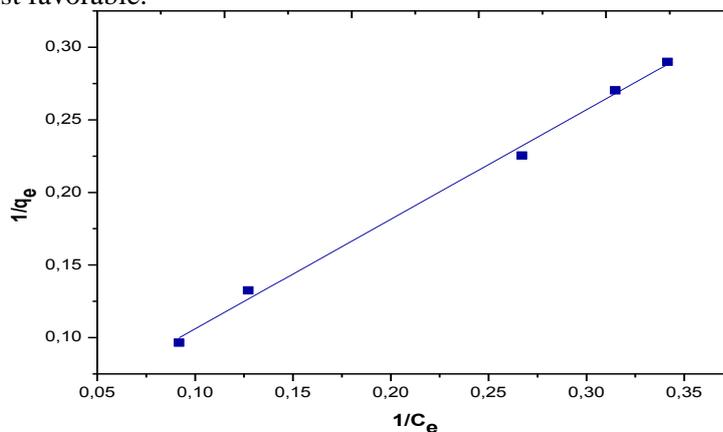
En traçant  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ , on obtient une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_F$ .

Le tableau 3 présente les valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich, extrapolées à partir des droites de ces deux modèles.

**Tableau 3:** Les paramètres des isothermes d'adsorption du BM sur les EPT

Modèle de Langmuir				Modèle de Freundlich		
$q_m$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	$R_L$	$R^2$	$K_F$ ( $\text{mg/g})(\text{L/mg})^{(1/n)}$	$1/n$	$R^2$
32.70	0.0406	0.450	0.995	1.352	1.344	0.879

On se basant sur les coefficients de corrélation, présentés dans le tableau 3, on peut dire que le modèle de Langmuir (la figure 11), décrit mieux l'isotherme d'adsorption du BM sur les EPT, avec un coefficient de corrélation  $R^2=0.995$  et une constante de Hall  $R_L < 1$  impliquant que l'adsorption du BM sur les EPT est favorable.



**Figure 11:** L'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du BM sur les EPT

### 3.5. Thermodynamique d'adsorption

Les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du BM sur les EPT, tel que l'enthalpie  $\Delta H^\circ$ , l'entropie  $\Delta S^\circ$  et l'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$  ont été déterminés par une mise en œuvre de l'adsorption à quatre différentes températures (20, 30, 40 et 50°C) et en utilisant les équations suivante :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (11)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (12)$$

Avec  $K_d=q_e/C_e$  est le coefficient de distribution,  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $T(K)$  est la température de la solution. Sachant que;  $q_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) est la quantité adsorbée à l'équilibre et  $C_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) est la concentration à l'équilibre.

Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  sont calculées à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  (Figure 12), à l'aide de ces valeurs on peut calculer  $\Delta G^\circ$  par l'équation (12). Les paramètres thermodynamiques obtenues sont regroupés dans le tableau 4.

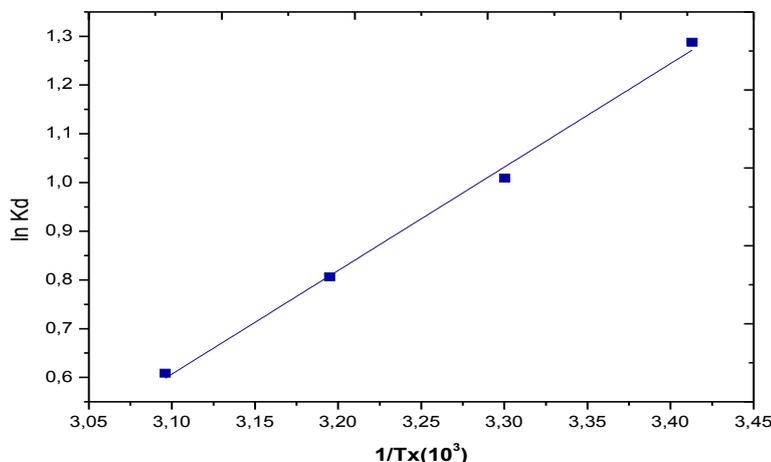


Figure 12: Droite de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  pour l'adsorption du BM sur les EPT

Tableau 4: Paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du BM sur les EPT

Température (K)	$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
293	-17,65	- 49,67	-3096,63	0,994
303			-2599,94	
313			-2103,25	
323			-1606,56	

A partir du tableau 4, on peut conclure d'après la valeur négative  $\Delta H^\circ$  que le processus d'adsorption du BM sur les EPT est de nature exothermique, et sa faible valeur (<40 kJ.mol<sup>-1</sup>) indique qu'il s'agit d'une physisorption. La valeur négative de  $\Delta S^\circ$  suggère une diminution du désordre à l'interface adsorbant/solution pendant l'adsorption, pour donner en fin de compte, une distribution bien organisée des molécules du colorant au niveau des sites d'adsorption. Les valeurs de  $\Delta G^\circ$  sont négatives et augmentent lorsque la température augmente, ceci indique que la réaction est spontanée et que la faisabilité d'adsorption diminue à des températures élevées.

### Conclusion

L'étude du processus d'adsorption du bleu de méthylène sur les épiluchures de pomme de terre a fait l'objet de ce travail. Les résultats ont montré que le pourcentage d'élimination passe de 61,4% à 87,6% lors d'une augmentation de la masse d'adsorbant de 0,5 à 1,5 g.L<sup>-1</sup>, en raison d'augmentation de la surface spécifique. L'effet de temps de contact a indiqué que le temps d'équilibre est indépendant de la concentration initiale du BM et que l'adsorption est très rapide, puisque 92 % de la quantité adsorbée du colorant est atteinte pendant les cinq premières minutes. Le maximum d'adsorption du BM a eu lieu à un pH >PCN signifiant que les forces électrostatiques influencent sur le pouvoir de fixation du colorant. En outre la température a eu un effet défavorable sur le pourcentage d'élimination de colorant ce qui suggère que l'adsorption du BM sur les EPT était un processus exothermique. La modélisation des résultats d'adsorption a démontré que le modèle de pseudo-second-ordre offre une meilleure corrélation des données cinétiques et que le modèle de Langmuir décrit mieux l'isotherme d'adsorption, ainsi les molécules du colorant s'adsorbent en monocouches et sans aucunes interactions entre elles. Les valeurs négatives des trois paramètres thermodynamiques ont caractérisé la réaction comme une physisorption exothermique et spontanée, durant laquelle l'ordre de distribution des molécules du colorant sur les épiluchures de pomme de terre augmente par rapport à celui dans la solution. De plus l'augmentation des valeurs de  $\Delta G^\circ$

lorsque la température augmente a prouvé que la faisabilité d'adsorption diminution à des températures élevées.

Tous ces résultats révèlent que les épluchures de pomme de terre pourraient être utilisé efficacement comme un adsorbent à faible coût, pour l'élimination du colorant bleu de méthylène d'une solution aqueuse.

## Références

1. Saquib M., Muneer M., *Dyes and Pigments*, 56(1) (2003) 37- 49.
2. Miyah Y., Idrissi M., Zerrouq F., *J. Mater. Environ. Sci.*, 6(3)(2015) 699-712.
3. Perineaux F., Molinier J., Ladisch M.R., *Enzyme and Microbial Technology*, 10 (1988), 632.
4. Yang Y., Ladisch C., Ladisch M.R., *Enzyme and Microbial Technology*, 10 (1988) 632.
5. Lisheng Z., Dobias B., *Watertreatment*, 7 (1992), 221-232.
6. Idrissi M., Lamonier J.F., Chlala D., Giraudon J.M., Chaouch M., Miyah Y., Zerrouq F., *journal of Materials and Environmental Science*, 5 (S1) (2014) 2303-2308.
7. Idrissi M., Miyah Y., Chaouch M., El Ouali Lalami A., Lairini S., Nenov V., Zerrouq F., *J. Mater. Environ. Sci.*, 5 (S1) (2014) 2309-2313.
8. Pekkuz H., Uzun I., Guzel F., *Bioresource Technology*, 99(6) (2008) 2009-2017.
9. De Oliveira Brito S.M., Andrade H.M., Soares L.F., de Azevedo R.P., *Journal of Hazardous Materials*, 174(1) (2010) 84-92.
10. Khalfaoui A., Bendjamaa I., Bensid T., Meniai A. H., Derbal K., *Chemical engineering transactions*, 38 (2014) 361- 366.
11. Sulak M.T., Dermirbas E., Kobya M., *Bioresource Technology*, 98(13) (2007) 2590-2598
12. Buléon A., Colonna P., Planchot V., Ball S., *International journal of Biological Macromolecules*, 23(2) (1998) 855-112.
13. LEVEQUE E., HAYE B., BELARBI A., *Collection Bio Campus, Editions scientifiques et médicales Elsevier SAS*, (2000) P 14.
14. Senthil Kumar P., Ramalingam S., Senthamarai C., Niranjanaa M., Vijayalakshmi P., Sivanesan S., *Desalination*, 261(2010) 52-60.
15. Aguayo-Villarreal I.A., Ramirez-Montoya L.A., Hernandez-Montoya V., Bonilla-Petriciolet A., Montes-Moran M.A., Ramirez-Lopez E.M., *Industrial Crops and Products*, 48 (2013) 89-97.
16. Lui R., Zhang B., Mei D., Zhang H., Lui J., *Desalination*, 268 (2011) 111-116.
17. El Haddad M., Slimani R., Mamouni R., El Antri S., Lazar S., *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 14(1) (2013) 51-59.
18. Li Y., Wu Gao. T., Sun D., Li X., Wang B., Lu F., *Water Research*, 43 (2009) 3067-3075.
19. Lagergren S., *KungligaSvenkaVetenspsakademiens, Handlingar*, 24 (1898) 1-39.
20. Ho Y. S., McKay G., *Water Research* 34 (2000) 735-742.
21. Senturk H. B., ozdes D., Duran C., *Desalination*, 252 (2010) 81-87
22. Langmuir I., *Journal of the American Chemical Soc.*, 38 (1916) 2221-2295.
23. Hall K. R., Eagleton L. C., Acrivos A., and Vermeulen T., *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(2) (1966) 212-223.
24. Freundlich H.M.F., *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 57 (1906) 385- 470.

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