

Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un
colorant basique sur la sciure de bois
Study of the kinetics and thermodynamics of the adsorption of
a basic dye on sawdust

Kumar Djamel Belaid and Smaïl Kacha

Volume 24, Number 2, 2011

URI: <https://id.erudit.org/iderudit/1006107ar>

DOI: <https://doi.org/10.7202/1006107ar>

[See table of contents](#)

Publisher(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (print)

1718-8598 (digital)

[Explore this journal](#)

Cite this article

Belaid, K. D. & Kacha, S. (2011). Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 24(2), 131–144.

<https://doi.org/10.7202/1006107ar>

Article abstract

The adsorption of a basic dye (Neutral red RBNR) on wood sawdust was studied. The kinetics, thermodynamics and isotherms of the adsorption were used to identify the retention mechanisms. For the kinetics study, perfectly stirred batch experiments were carried out after adjustment of the parameters influencing the system, such as the pH, adsorbent dosage and initial dye concentration. Experimental results were modelled according to kinetic equations representing pseudo-first order, pseudo-second order reactions, as well as equations for external and intra-particle diffusion. The chemical surface reaction was fitted to a pseudo-second order equation, with very high regression coefficients. Intra-particle diffusion is the rate-limiting step in the process of adsorption beyond 60 min contact time. The adsorption thermodynamics and isotherms are consistent with a spontaneous exothermic chemisorption reaction, leading to an organized monolayer of the dye molecules on the sorbent surface.

ÉTUDE CINÉTIQUE ET THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION D'UN COLORANT BASIQUE SUR LA SCIURE DE BOIS

Study of the kinetics and thermodynamics of the adsorption of a basic dye on sawdust

KUMAR DJAMEL BELAID, SMAÏL KACHA*

Laboratoire de Matériaux et Systèmes Réactifs (LMSR), Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes,
BP 89, 22000 Sidi Bel Abbes, Algérie

Reçu le 8 janvier 2010, accepté le 6 juillet 2010

RÉSUMÉ

L'adsorption du colorant textile rouge basique *Neutral Red* (RBNR) sur la sciure du bois a été étudiée. La cinétique, la thermodynamique et les isothermes d'adsorption ont été utilisés pour identifier les mécanismes de la rétention. Les expériences, menées en réacteur fermé et parfaitement agité, pour la détermination de la cinétique, ont été réalisées après réglage des paramètres influençant le système, tels le pH, la masse d'adsorbant et la concentration initiale en colorant. Les résultats obtenus ont été modélisés suivant les équations cinétiques du pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, ainsi que ceux liés à la diffusion externe et intraparticulaire. Les résultats expérimentaux de la réaction globale sont parfaitement ajustables au pseudo-second ordre, avec de très grands coefficients de régression. La diffusion intraparticulaire est l'étape déterminante dans le processus d'adsorption au-delà de 60 min de contact. La thermodynamique et les isothermes d'adsorption prédisent le passage d'une réaction de surface exothermique spontanée, de type chimiosorption, avec

rétention des molécules de RBNR en monocouches organisées sur la surface de l'adsorbant.

Mots clés : rouge basique RBNR, sciure de bois, adsorption, cinétique, mécanismes.

ABSTRACT

The adsorption of a basic dye (*Neutral red* RBNR) on wood sawdust was studied. The kinetics, thermodynamics and isotherms of the adsorption were used to identify the retention mechanisms. For the kinetics study, perfectly stirred batch experiments were carried out after adjustment of the parameters influencing the system, such as the pH, adsorbent dosage and initial dye concentration. Experimental results were modelled according to kinetic equations representing pseudo-first order, pseudo-second order reactions, as well as equations for external and intra-particle diffusion. The

*Auteur pour correspondance :

Téléphone : +213 567 577

T.élecopieur : +213 544 344

Courriel : smail_k@yahoo.fr

chemical surface reaction was fitted to a pseudo-second order equation, with very high regression coefficients. Intra-particle diffusion is the rate-limiting step in the process of adsorption beyond 60 min contact time. The adsorption thermodynamics and isotherms are consistent with a spontaneous exothermic chemisorption reaction, leading to an organized monolayer of the dye molecules on the sorbent surface.

Key words: *Basic red dye, sawdust, adsorption, kinetics, mechanisms.*

1. INTRODUCTION

Les eaux résiduaires industrielles chargées en colorants ont été largement étudiées, en vue de les traiter avant leur rejet dans les milieux naturels. L'élimination de 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 (CHOY *et al.*, 1999; FARIA *et al.*, 2004; GOMEZ *et al.*, 2007; JOHN KENNEDY *et al.*, 2007; KANNAN *et al.*, 2002). L'adsorption de 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 le coût de l'opération excessif. Par ailleurs, la régénération du charbon actif est elle aussi une opération délicate et ne fait pas l'unanimité sur son utilité (KACHA *et al.*, 2003; YU *et al.*, 1995).

Durant les deux dernières décennies, de nombreux chercheurs se sont focalisés sur la préparation de certains adsorbants à partir de déchets naturels d'arbres fruitiers (ARAMI *et al.*, 2005; FORGACS *et al.*, 2004), de palmiers (HAZOURLI *et al.*, 2007) ou encore la sciure de bois (PEKKUZ *et al.*, 2008), pour les utiliser en qualité d'adsorbants, en vue de remplacer le charbon actif. Ces bioadsorbants qui sont disponibles, avec un coût de revient très faible, se sont avérés efficaces vis-à-vis de molécules organiques à l'échelle de laboratoire. À ce titre, nous citons les noyaux de dattes (HAZOURLI *et al.*, 2007), la pulpe d'olive traitée (BANAT *et al.*, 2007), le bois (HO et MCKAY, 1998), la fougère d'arbres (HO *et al.*, 2005), le kudzu (ALLEN *et al.*, 2005) et la fibre des palmiers (OFOMAJA, 2007).

Pour que l'utilisation de ces adsorbants devienne plus effective, les recherches se sont orientées vers l'étude des mécanismes régissant la fixation des molécules de colorants sur les grains (fibres) des adsorbants. Il est évident que l'interaction entre les colorants et ces adsorbants dépend du type de groupements réactifs sur la molécule du colorant, ainsi que les fonctions de surface que renferme le solide. L'étude des

isothermes d'adsorption, d'une part, et la cinétique, d'autre part, permet de contrôler la conception et le dimensionnement des ouvrages assurant l'épuration des eaux usées colorées par adsorption. Le taux de transfert du colorant à partir de la solution jusqu'à l'adsorbant nécessite de savoir la nature de rétention des molécules du colorant : adsorption sur la surface ou diffusion dans les espaces internes de l'adsorbant (HO et MCKAY, 1998).

La sciure de bois est récupérée en général dans les rejets des menuiseries dans l'industrie de fabrication de meubles de maisons ou ébénisterie. Elle est composée essentiellement de cellulose, de polysaccharides et de lignine. PEKKUZ *et al.* (2008) ont utilisé la sciure de bois dans l'élimination de colorants en solution aqueuse et ont montré qu'elle pourrait être utilisée en tant qu'adsorbant économique et efficace. À noter tout de même que la sciure de bois contient des groupements fonctionnels tels que les hydroxyles des alcools, et des acides carboxyliques (ELBARIJI *et al.*, 2006).

Dans ce travail, nous avons utilisé la sciure de bois de sapin africain dans l'élimination d'un colorant textile basique : le rouge basique *Neutral Red C.I.50040*. Nous nous sommes intéressés particulièrement à étudier les équilibres relatifs à la cinétique et la thermodynamique de l'adsorption pour prévoir le mode de fixation.

2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Matériaux

La sciure de bois utilisée dans ce travail est obtenue à partir de sapin africain, employé par des artisans d'ébénisterie du marché local Elgraba (Sidi Bel Abbes en Algérie). Elle se présente sous forme de copeaux ondulés et de longueurs variables. La fibre brute a été séchée à l'air libre avant d'être broyée et tamisée pour extraire la fraction de particules de longueur comprise entre 500 et 750 μm . La fraction ainsi sélectionnée a été lavée avec de l'eau distillée pendant 2 h pour éliminer les impuretés, séparée de la solution par filtration sous vide, ensuite séchée à 75 °C pendant 48 h. L'opération est répétée plusieurs fois jusqu'à ce que le pH de la solution devienne neutre, avant d'être stockée dans des sachets étanches en plastique.

Le colorant considéré dans cette étude est le rouge basique dénommé *Neutral Red C.I.50040* (Sigma-Aldrich), de très haut degré de pureté (98 %); il a été fourni par la société Biochem Chemopharma, Grande-Bretagne. La figure 1 présente sa structure moléculaire et ses principales caractéristiques sont présentées sur le tableau 1. Il a été utilisé tel qu'il a été fourni sans aucune purification préalable. La solution mère de 400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

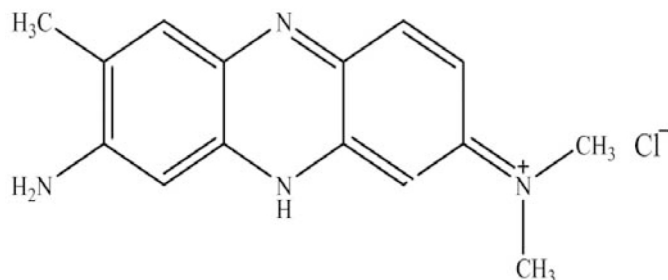


Figure 1. Structure chimique du colorant rouge basique RBNR.
Chemical structure of the basic red dye RBNR.

Tableau 1. Principales caractéristiques du colorant rouge basique RBNR.
Table 1. Main characteristics of the basic dye RBNR.

Synonyme	Basic red 5
Formule	C ₁₅ H ₁₇ ClN ₄
Poids moléculaire (g•mol ⁻¹)	288,78
Indice de couleur	50040
pK _a	6,4 – 7,5
Nombre d'enregistrement Beilstein	3918740
Nombre EC	209-035-8
Identification de substance Pubchem	24886369

a été préparée en dissolvant 400 mg de colorant dans l'eau distillée. Les solutions colorées de différentes concentrations, utilisées dans cette étude, ont été préparées en procédant par dilution à l'aide de l'eau distillée.

2.2 Méthodes

2.2.1 Principales caractéristiques de la sciure de bois

La composition chimique des cellules de bois montre qu'elles sont constituées, d'une part, des substances non saccharidiques comme les composés extracellulaires qui représentent les extractibles simples et les tannins (5 %) et les lignines (20-25 %) et, d'autre part, les substances saccharidiques comme les pectines qui jouent le rôle de ciment intercellulaire (environ 1 %), les hémicelluloses qui sont des polysaccharides (30-35 %) et enfin la cellulose (40 %) (JOLY, 2003).

Le spectre infrarouge IRTF de la sciure de bois montre des bandes d'absorption liées aux liaisons suivantes : H₂O adsorbée (1 628•cm⁻¹), COOH (3 300, 1 000-1 200•cm⁻¹), -OH (3 410•cm⁻¹), C-H (2 900•cm⁻¹)

2.2.2 Effet de la masse de l'adsorbant

Les essais ont été réalisés par agitation de 100 mL de solutions de colorant à 20 mg•L⁻¹, avec différentes masses de sciure de bois, dans des béchers de 250 mL, sous une agitation constante de 150 tr•min⁻¹, pendant 60 min, à 25 °C, au pH initial de 6,9. Des volumes de 2 mL de chaque échantillon ont été soutirés, centrifugés et la concentration résiduelle du colorant a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre (Spectrophotomètre Fisher Bioblock Scientific 1100, doté de cellules en tube cylindrique, Ø = 10 mm) à la longueur d'onde appropriée ($\lambda_{\max} = 462 \text{ nm}$).

2.2.3 Effet du pH

L'effet du pH a été étudié en utilisant un pH-mètre « InoLab pH Level 1, D-82362 Weillheim, Allemagne ». Des échantillons de sciure de bois de masses toutes égales à 0,1 g ont été mélangés avec des volumes 100 mL de solutions de rouge basique à 20 mg•L⁻¹, dans des béchers de 250 mL. Le pH des solutions a été ajusté sur les valeurs suivantes : 3,08; 4,20; 5,09; 7,12; 9,11 et 10,53 en ajoutant soit quelques gouttes de solutions concentrées de HCl ou NaOH 0,1 M. Les mélanges ont été ensuite agités pendant 150 min à 150 tr•min⁻¹, à 25 °C. Les concentrations résiduelles du colorant ont été déterminées par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde $\lambda_{\max} = 462 \text{ nm}$.

2.2.4 Cinétique d'adsorption

Les essais de cinétique ont été réalisés en mélangeant des volumes de 100 mL de solutions de colorant à des concentrations de 20 à 400 mg•L⁻¹, avec des masses de 0,1 g de sciure de bois dans des béchers de 250 mL à 25 °C au pH de 6,9. L'homogénéisation des mélanges est assurée par un agitateur à barreau magnétique avec une agitation constante de 150 tr•min⁻¹. Des prélèvements ont été effectués à différents intervalles de temps et après séparation adsorbant-adsorbat, la concentration du colorant a été déterminée par spectrophotométrie.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Effet de la masse de l'adsorbant

L'influence de la masse de l'adsorbant a été étudiée dans l'intervalle 0,025 – 0,400 g. La courbe de la figure 2 montre qu'une masse de 0,2 g de sciure est capable de fixer un maximum de colorant de l'ordre de 85 %. Les quantités de colorant fixées doivent être en accord avec les doses d'adsorbant en solution pour assurer un nombre équivalent de sites d'adsorption. Au-delà d'une certaine masse, le taux de rétention diminue légèrement indiquant probablement la présence d'un autre

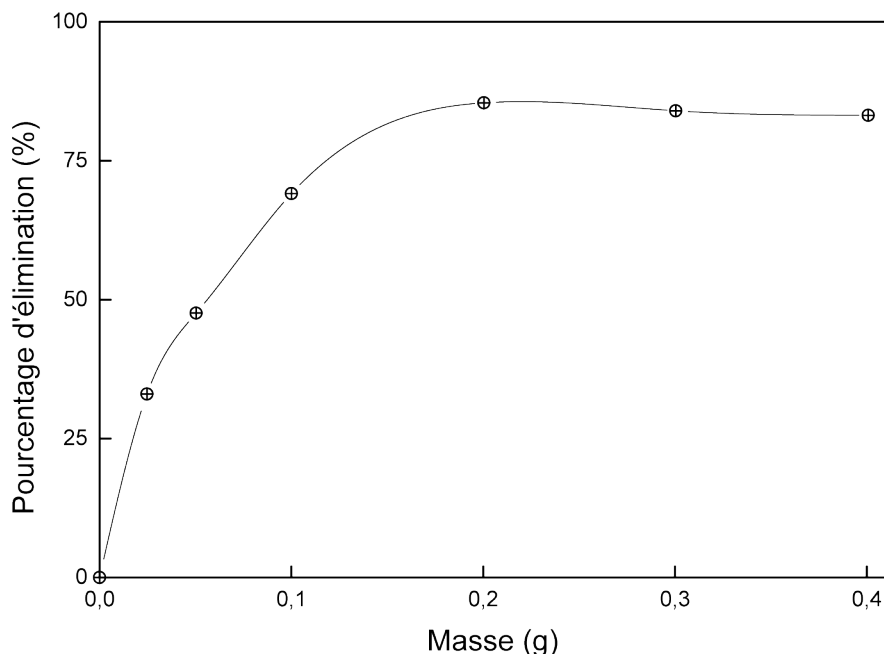


Figure 2. Effet de masse de la sciure de bois sur l'adsorption du rouge basique en solution aqueuse. Volume de solution = 100 mL; Concentration = 20 mg•L⁻¹; Temps = 60 min; Vitesse d'agitation = 150 tr/min; pH = 6,9; Température = 298 °K.
Effect of the sawdust dosage on the adsorption of the basic red dye in aqueous solution.

type d'interaction entre colorant et sciure de bois. Il s'agirait peut-être d'une compétition entre les fibres retenant des fractions de colorant et les fibres libres de l'adsorbant qui attirent celui-ci, le faisant revenir en solution. Il est donc utile de travailler avec des doses d'adsorbant $\leq 0,2$ g et d'éviter un surdosage inefficace. Dans la suite du travail et pour déterminer les capacités d'adsorption en saturant tous les sites probables, nous avons choisi de travailler avec des masses d'adsorbant de 0,1 g.

3.2 Effet du pH sur l'élimination du colorant

L'influence du pH initial des solutions sur l'adsorption a été étudiée dans l'intervalle de pH3 à pH11. Les quantités de colorant retenues par l'adsorbant à partir de différentes solutions ont été trouvées en relation étroite avec la valeur du pH initial de la solution (Figure 3). Les taux de rétention sont appréciables entre les valeurs de pH comprises entre 4 et 9, avec un pic de rétention vers pH5, puis une légère diminution d'efficacité est observée avec l'augmentation du pH jusqu'à pH9; le taux diminue de ~78 à ~64 % entre ces deux valeurs. Au-delà de pH10, une diminution dramatique de l'efficacité a été observée. Le même phénomène est observé pour les valeurs inférieures à pH4. Pour élucider le rôle de la charge nette portée par la surface de l'adsorbant dans la fixation du colorant, nous avons procédé à la détermination du point de

charge zéro ou pH_{PZC} . Celui-ci correspond à la valeur de pH du milieu pour laquelle la résultante des charges positives et négatives (charge nette) de la surface est nulle. Le pH_{PZC} est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec les biomasses. Ainsi, pour déterminer le pH_{PZC} , des essais de pH ont été réalisés par une méthode simple et rapide (CRINI et BADOT, 2007). La méthode consiste à placer 50 cm³ de solution de NaCl 0,01 M en matras fermés et d'ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl 0,1 M. Dans chaque matras, nous ajoutons 0,15 g d'adsorbant. Les suspensions doivent être maintenues en agitation constante, à température ambiante, pendant 48 h, afin de déterminer le pH final. Le pH_{PZC} est le point où la courbe pH_{final} vs. $\text{pH}_{\text{initial}}$ intercepte la ligne $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$.

La figure 4 montre que le pH_{PZC} de la sciure de bois est égal à 5,6. La charge globale de la surface est positive pour les solutions de pH inférieur à cette valeur et elle est négative lorsque les pHs sont supérieurs au pH_{PZC} . Comme le colorant utilisé est basique, sa dissolution dans l'eau fait libérer des ions colorés de charge positive (cations). La sciure de bois contient des groupements polaires tels que les hydroxyles et les carboxyles. Aussi, la charge électrique du bioadsorbant dépend du pH du milieu, du fait de l'ionisation de ces groupements fonctionnels de surface. OFOMAJA (2007) a remarqué que

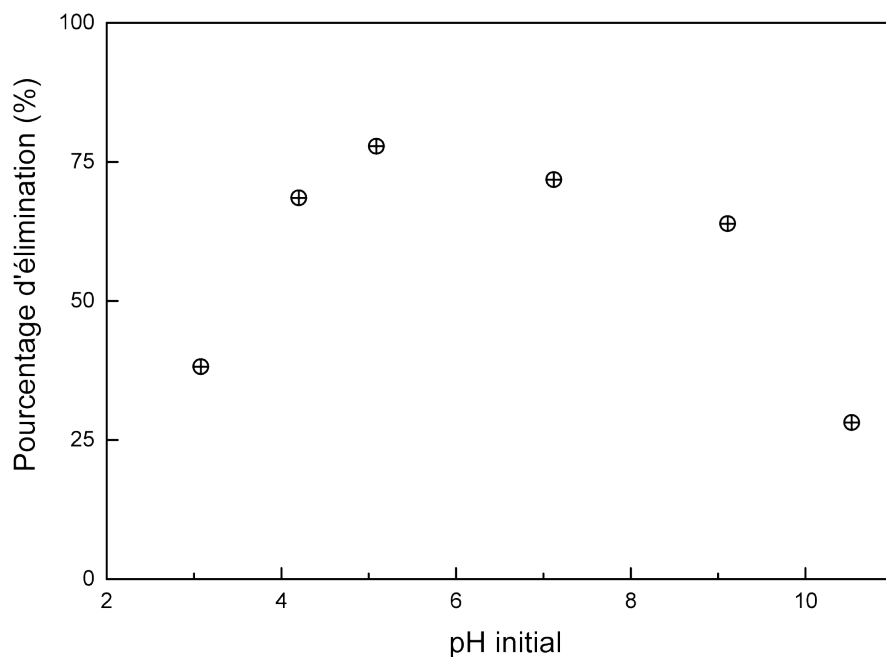


Figure 3. Effet de pH sur l'adsorption du rouge basique par la sciure de bois. Masse d'adsorbant = 0,1 g; Volume de solution = 100 mL; Concentration = 20 mg•L⁻¹; Temps = 150 min; Vitesse d'agitation = 150 tr/min; Température = 298 °K.
Effect of pH on the adsorption of the basic red dye on sawdust.

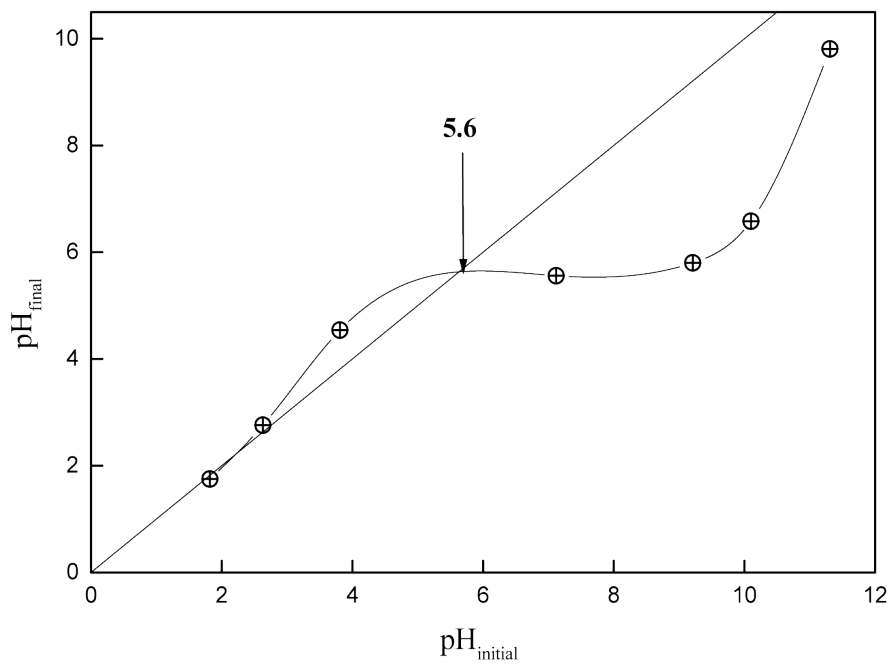
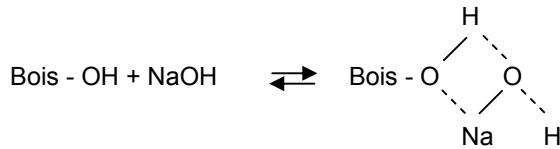


Figure 4. Le point charge zéro (pH_{PZC}) de la sciure de bois.
The point of zero charge (pH_{PZC}) of sawdust.

la rétention du bleu méthylène sur un bioadsorbant augmente avec l'augmentation de la charge négative de la surface. Cela explique que la rétention est plus remarquable quand le pH dépasse la valeur de 5, néanmoins, cette perte d'efficacité, au fur et à mesure que le pH augmente, montre que la réaction est plutôt complexe et loin d'être une simple attraction électrostatique entre espèces de charge opposées. ELBARIJI *et al.* (2006) ont rapporté que les fonctions alcools primaires de la cellulose et de la lignine, en présence de NaOH, se transforment en fonctions alcoolates suivant le schéma suivant :



Cette hypothèse laisse à supposer que dans le cas où le milieu devient très basique, une compétition est probable entre les cations Na^+ de NaOH, plus petits et plus mobiles que ceux du colorant, les empêchant ainsi d'accéder à la surface de l'adsorbant.

3.3 Cinétique de l'adsorption

Il a été rapporté dans la bibliographie que la chimisorption est un processus fréquent dans l'adsorption des colorants sur les biosorbants (HO et MCKAY, 1998; HO *et al.*, 2005; OFOMAJA, 2007). La réaction se passe entre les groupements fonctionnels de la surface du bioadsorbant et les ions du colorant basique portant une charge positive (cations) en solution aqueuse, à travers la complexation ou l'échange cationique avec les charges négatives de la surface de l'adsorbant. La réaction chimique est donc une étape importante dans la détermination du taux de transfert de masse. Cette hypothèse n'empêche pas d'envisager d'autres processus régissant l'interaction entre les molécules du colorant et l'adsorbant, qui pourraient se dérouler simultanément en faisant intervenir le transport du colorant à partir du volume de la solution vers la surface du solide, la diffusion du film liquide entourant les particules de l'adsorbant ou encore la diffusion intraparticulaire (HO et MCKAY, 1998).

L'ordre de la réaction est un paramètre très important dans la détermination des mécanismes réactionnels. Les ordres concernant l'adsorption sur les biomasses les plus cités dans la littérature sont :

1) Le pseudo-premier ordre exprimé par l'équation de Lagergren (SRIVASTAVA *et al.*, 2006) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Après intégration entre $t = 0$ et t , d'une part, et $q_t = 0$, l'équation devient :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2)$$

Le tracé de $\log(q_e - q_t)$ vs. t donne la droite avec la pente égale à $-\frac{k_1}{2,303}$ et l'ordonnée à l'origine égale à $\log(q_e)$.

2) Le pseudo-second ordre exprimé par l'équation (HO et MCKAY, 1999) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Après intégration entre $t = 0$ et t , d'une part, et $q_t = 0$ et q_t , on obtient la forme linéaire :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

Les constantes peuvent être déterminées en traçant la droite $\frac{1}{q_t}$ vs. t .

Avec q_t et q_e : les quantités adsorbées aux temps t et à l'équilibre.

k_1 , k_2 : constantes de vitesse du processus d'adsorption de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

La figure 5 montre l'effet de la concentration initiale en colorant sur le taux de rétention à différents temps de contact. Pour les trois concentrations utilisées, le taux de rétention croît avec l'augmentation du temps de réaction en suivant deux pentes différentes. La première est rapide et se situe dans les 60 premières minutes, tandis que la seconde est lente et pourrait exprimer l'équilibre entre les fractions de colorant retenues et celles désorbées. La rétention globale est comparable pour les trois concentrations avec un rendement qui diminue lorsque la concentration augmente, avec des ordres de grandeurs de 75, 73 et 69 % respectivement pour les concentrations 20, 30 et 40 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. La majeure partie du colorant transféré sur l'adsorbant est obtenue dans la première heure avec des quantités de l'ordre de 67, 61 et 59 % respectivement pour les concentrations 20, 30 et 40 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. La capacité d'adsorption augmente, elle aussi, avec l'augmentation de la concentration de la solution pour atteindre les valeurs d'environ 15, 22 et 28 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ pour des concentrations respectives de 20, 30 et 40 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

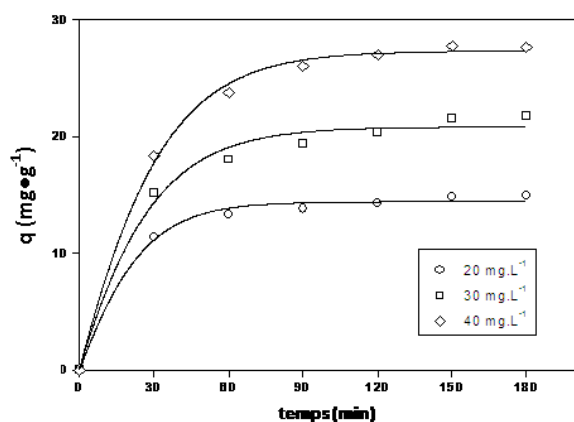


Figure 5. Effet du temps de contact sur l'adsorption du rouge basique en solution aqueuse par la sciure de bois. Masse d'adsorbant = 0,1 g; Volume de solution = 100 mL; Vitesse d'agitation = 150 tr/min; pH = 6,9; Température = 298 °K; Temps = 0-180 min.

Effect of contact time on the adsorption of the basic red dye on sawdust.

3.3.1 Cinétique de pseudo-premier ordre

Les constantes du pseudo-premier ordre ont été déterminées par extrapolation du tracé de $\log(q_e - q_t)$ vs. t . Les valeurs des quantités adsorbées q_e , les constantes de pseudo-premier ordre k_1 et les coefficients de régression r^2 pour les trois concentrations utilisées sont données sur le tableau 2. Les valeurs de r^2 ont été trouvées relativement faibles et comprises entre 0,9571 et 0,9648. Le calcul de q_e pour les trois concentrations montre que les quantités de colorant adsorbées sont plutôt faibles par rapport aux quantités expérimentales. Ces observations nous mènent à dire que l'adsorption du rouge basique RBNR n'exprime pas un processus de diffusion contrôlée puisqu'il

ne suit pas l'équation du pseudo-premier ordre, donnée par Lagergren.

3.3.2 Cinétique de pseudo-second ordre

La figure 6 montre l'application du modèle de cinétique de pseudo-second ordre aux résultats obtenus pour l'adsorption du rouge basique RBNR. Les valeurs des quantités adsorbées q_e , les constantes de pseudo-second ordre k_2 et les coefficients de régression r^2 pour les trois concentrations utilisées sont données sur le tableau 2. Au vu de ces résultats, il apparaît que la quantité adsorbée à l'équilibre q_e augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, tandis que la constante k_2 diminue. Par ailleurs, les valeurs de r^2 sont très élevées et sont toutes supérieures à 0,99 et dépassent de loin celles obtenues avec le modèle du pseudo-premier ordre. Les quantités fixées à l'équilibre q_e sont de l'ordre de 16, 24 et 31 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ respectivement pour les concentrations 20, 30 et 40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et sont très proches des valeurs retrouvées expérimentalement de l'ordre de 15, 22 et 28 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Ces deux dernières constatations nous amènent à penser que le processus d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre. Les tracés des droites $\frac{t}{q_t}$ vs. t , pour les trois concentrations initiales en colorant, permet de déterminer, par extrapolation, les constantes du pseudo-second ordre, à différents temps de contact :

$$\frac{t}{q_t} = 0,78939 + 0,06263xt \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = 0,82625 + 0,04140xt \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = 0,59404 + 0,03233xt \quad (7)$$

Ainsi, la quantité adsorbée à l'équilibre ne dépendra que de la concentration initiale en colorant et le temps appliqué,

Tableau 2. Constantes de la cinétique de l'adsorption du rouge basique sur la sciure de bois.
Table 2. Values of the kinetic constants for the adsorption of the basic red dye on sawdust.

C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre			Diffusion intra particule		
	k_1 (min^{-1})	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	r^2	k_2 ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	r^2	k_{id} ($\text{m}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-0,5}$)	C	r^2
20	0,02231	09,88	0,965	0,004969	15,97	0,999	0,30167	10,997	0,985
30	0,02770	22,19	0,957	0,002074	24,15	0,999	0,70012	12,693	0,981
40	0,02661	22,59	0,961	0,001759	30,93	0,999	0,69187	19,040	0,887

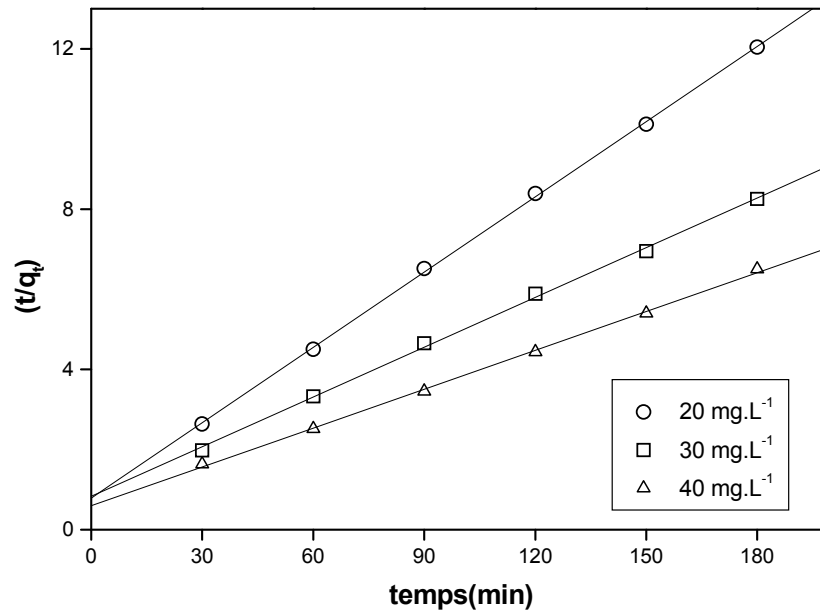


Figure 6. Application du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du rouge basique par la sciure de bois.

Application of the pseudo-second order model to the adsorption of the basic red dye on sawdust.

comme a été rapporté par certains auteurs (HO et MCKAY, 1999).

3.3.3 Processus de diffusion

Le transfert d'un soluté d'une phase aqueuse (le colorant dans notre cas) sur une phase solide suit généralement quatre étapes, qui peuvent être soit indépendantes les unes des autres, ou simultanées. La première représente la migration du soluté à partir de la phase aqueuse vers la surface du solide. La deuxième représente la diffusion à travers les espaces interparticulaires (diffusion externe). La troisième concerne la diffusion intraparticulaire, et enfin, la réaction chimique de surface entre les fonctions de surface de l'adsorbant et les groupements actifs du colorant. Il est à noter que la première étape peut être maîtrisée à partir d'une bonne agitation, alors que la dernière est plutôt rapide, ce qui laisse supposer que les processus de diffusion sont les plus susceptibles d'être des étapes limitatives qui contrôlent l'adsorption.

3.3.3.1 Processus de diffusion externe

La modélisation du transfert d'un soluté d'une phase liquide vers une phase solide, pour exprimer la diffusion externe, est souvent donnée par l'expression :

$$-\frac{dC_t}{dt} = k \left(\frac{a}{V} \right) \cdot (C_t - C_e) \quad (8)$$

C_e : concentration à l'équilibre du soluté en solution;
 a : aire de l'interface solide/liquide;

V : volume de solution.

La forme intégrée est :

$$\ln \left[\frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)} \right] = k \left(\frac{a}{V} \right) \cdot t = k' \cdot t \quad (9)$$

Le tracé de $\ln \left[\frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)} \right]$ en fonction du temps de réaction t devrait donc permettre d'évaluer si l'étape de diffusion externe est déterminante pour l'ensemble de la réaction. La figure 7 présente les tracés de ce modèle pour les trois concentrations utilisées en colorant (20, 30 et 40 mg•L⁻¹). Les valeurs de la constante de diffusion externe k' , ainsi que celles de r^2 , ne reflètent pas une bonne corrélation (Tableau 3). À partir de la figure 7, il est facile de constater que la diffusion externe du colorant entre les particules de l'adsorbant ne représente pas une étape déterminante dans le processus d'adsorption; les points expérimentaux ne s'ajustent pas sur l'équation de ce modèle (les valeurs de r^2 ne sont pas très élevées), en plus les droites ne passent pas par l'origine. La réaction de surface de pseudo-second ordre, plus rapide, devrait l'emporter sur la diffusion externe aux alentours des particules de l'adsorbant.

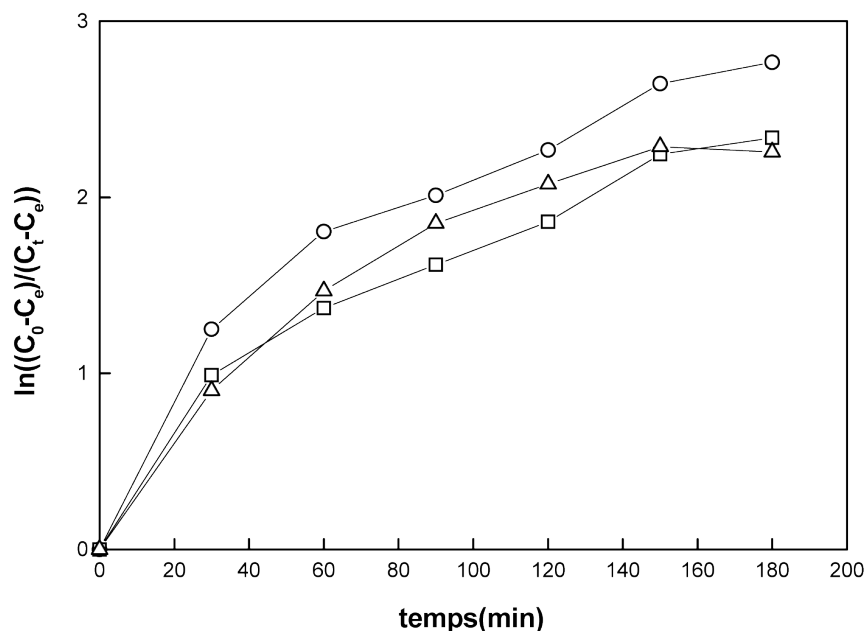


Figure 7. Application du modèle de diffusion externe pour l'adsorption du rouge basique par la sciure de bois.
Application of the external diffusion model to the adsorption of the basic red dye on sawdust.

Tableau 3. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du rouge basique sur la sciure de bois.
Table 3. Thermodynamic parameters for the adsorption of the basic red dye on sawdust.

$\ln K_d$	T	ΔS (J \cdot mole $^{-1}$)	ΔH° (KJ \cdot mole $^{-1}$)	ΔG° (KJ \cdot mole $^{-1}$)	r^2
4,15	304			-10,49	
3,06579	314			-08,00	
2,63529	324			-07,10	
1,80909	334	-132,02	-49,944	-05,02	0,95
1,36782	353			-04,01	

3.3.3.2 Processus de diffusion intra-particulaire

Conformément aux travaux de SRIVASTAVA *et al.* (2006), l'expression cinétique de diffusion intraparticulaire est souvent présentée simplement par l'équation :

$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C \quad (10)$$

k_{id} : constante de vitesse de diffusion intraparticulaire;
C : constante.

La figure 8 présente les tracés de ce modèle pour les trois concentrations utilisées en colorant (20, 30 et 40 mg \cdot L $^{-1}$). Les valeurs de la constante de diffusion externe k_{id} , ainsi que celles de r^2 sont données sur le tableau 4. À partir de cette figure, il est aisé de voir que la diffusion intraparticulaire est une étape non négligeable dans le processus de l'adsorption du rouge basique RBNR sur la sciure de bois, en particulier après les 60 premières minutes. Ce temps de latence peut être expliqué par le déplacement des molécules de colorant

dans les canaux des fibres celluloseuses de l'adsorbant, avant d'arriver à la surface où elles seront arrangées en couches le long des fibres. Néanmoins, la réaction chimique de surface, qui commence dès les premières minutes de contact et dont les points expérimentaux s'alignent au pseudo-second ordre avec de très hauts coefficients de régression r^2 , indique que l'étape la plus influente dans l'adsorption du colorant sur la sciure de bois reste le processus de diffusion intraparticulaire, puisqu'il peut être considéré comme étape limitative qui contrôle le taux de transfert du colorant à chaque instant t.

3.4 Effet de la température. Thermodynamique

L'influence de la température a été étudiée dans l'intervalle 30 - 80 °C. Les essais ont été réalisés sur des mélanges de 100 mL de solutions de colorant à la concentration de 20 mg \cdot L $^{-1}$, avec

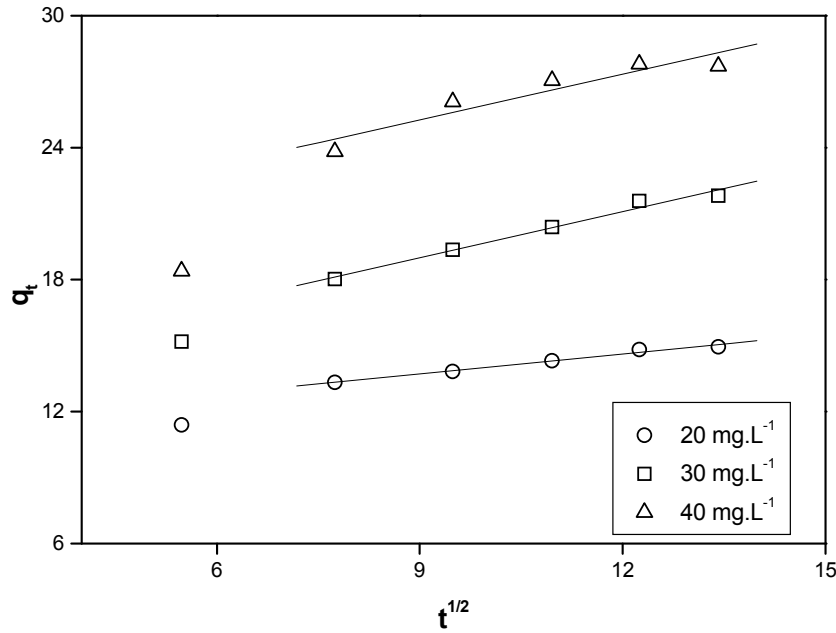


Figure 8. Application du modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du rouge basique par la sciure de bois.
Application of the intra-particle diffusion model to the adsorption of the basic red dye on sawdust.

Tableau 4. Paramètres de Langmuir et Freundlich de l'adsorption du rouge basique sur la sciure de bois.

Table 4. Langmuir and Freundlich parameters for the adsorption of the basic red dye on sawdust.

Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
q_m (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	r^2	K_F (mg ⁽¹⁻ⁿ⁾ .Ln.mg ⁻¹)	n	r^2
64,06	0,1208	0,93	43,72	16,64	0,80

des masses 0,1 g de sciure de bois dans des béchers de 250 mL à 25 °C au pH initial de 6,9. Ces mélanges sont maintenus à des agitations constantes de 150 tr.min⁻¹, pendant une durée de 18 h. La concentration résiduelle du colorant a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde appropriée.

La figure 9 présente l'influence de la température sur le taux de rétention du colorant sur l'adsorbant. À partir de la figure, nous remarquons que ce taux diminue avec l'augmentation de la température du réacteur. Ce phénomène, en accord avec la loi d'Arrhenius, laisse supposer que la réaction de surface est exothermique et dont chaque augmentation de la température défavorise son déroulement. Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard (ΔG°), l'enthalpie standard

(ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°) ont été déterminés en utilisant les équations suivantes (BOUBERKA *et al.* 2005) :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (11)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_d \quad (12)$$

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{R} \right) \frac{1}{T} \quad (13)$$

où K_d : constante de distribution;
 R : constante des gaz parfaits [J.mol⁻¹.K⁻¹];
 T : température absolue [K].

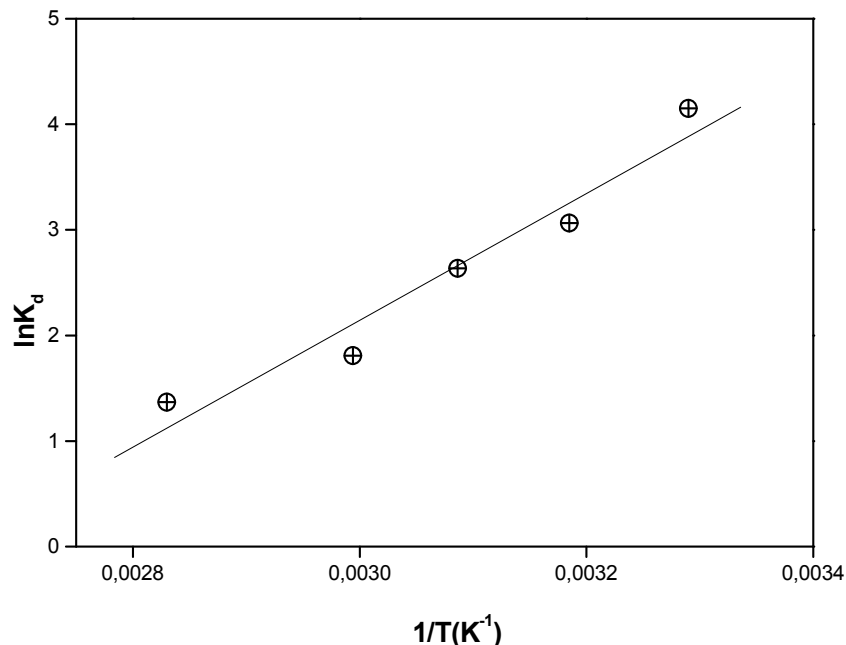


Figure 9. Effet de la température sur l'adsorption du rouge basique en solution aqueuse par la sciure de bois. Masse d'adsorbant = 0,1 g; Volume de solution = 100 mL; Concentration = 20 mg•L⁻¹; Temps = 18 h; Vitesse d'agitation = 150 tr/min; pH = 6,9.
Effect of temperature on the adsorption of the basic red dye on sawdust.

Le tableau 3 donne les valeurs de l'enthalpie libre standard, l'enthalpie standard et l'entropie standard, extrapolées à partir de la droite $\ln K_d$ vs. $\frac{1}{T}$. Les valeurs négatives des trois paramètres indiquent que la réaction est spontanée, exothermique et que l'ordre de distribution des molécules du colorant sur l'adsorbant augmente par rapport à celui dans la solution. Le rapprochement des molécules de la phase solide, à travers les canaux des fibres, crée donc une distribution plus organisée. Par ailleurs, la valeur élevée de l'enthalpie standard (-49,944 kJ•mol⁻¹) indique de manière claire qu'il s'agit bien d'une chimisorption.

3.5 Isothermes d'adsorption

La figure 10 présente l'isotherme de l'adsorption du rouge basique en solution aqueuse par la sciure de bois. Les modèles qui ont été les plus utilisés par les chercheurs dans l'expression des isothermes d'adsorption des colorants sur les biomasses sont celui de Langmuir et celui de Freundlich (MITTAL *et al.*, 2007); ils sont donnés par les équations suivantes :

1) Modèle de Langmuir

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (14)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad (15)$$

où q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg•g⁻¹);
 q_m : capacité d'adsorption de saturation (mg•g⁻¹);
 K_L : constante de Langmuir.

Le tracé de $\frac{C_e}{q_e}$ vs. C_e permet de déterminer q_m et K_L .

2) Modèle de Freundlich

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (16)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (17)$$

où q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg•g⁻¹);
 n, K_F : constantes de Freundlich.

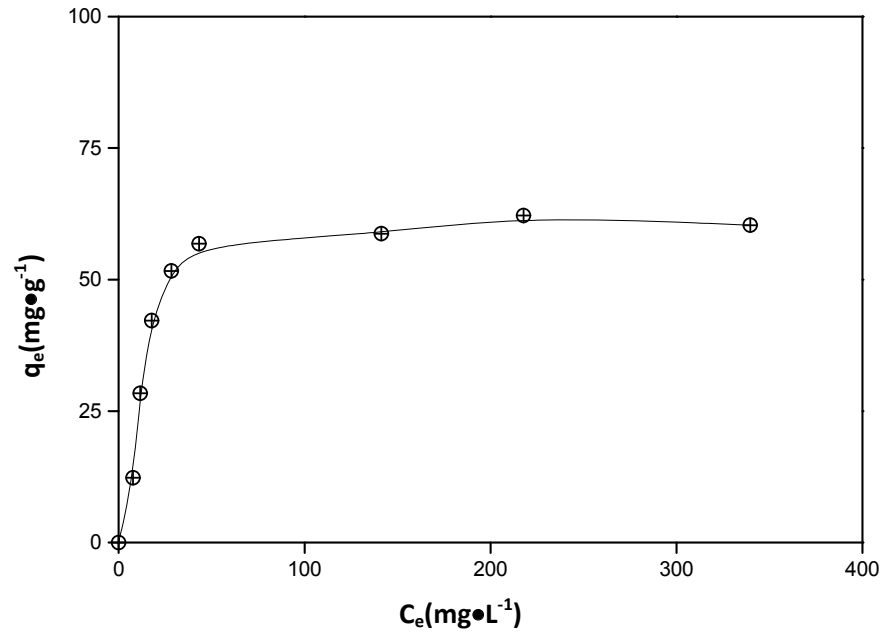


Figure 10. Isotherme de l'adsorption du rouge basique en solution aqueuse par la sciure de bois. Masse d'adsorbant = 0,1 g; Volume de solution = 100 mL; Temps = 18 h; Vitesse d'agitation = 150 tr/min; pH = 6,9; Température = 298 °K.
Adsorption isotherm of the basic red dye on sawdust.

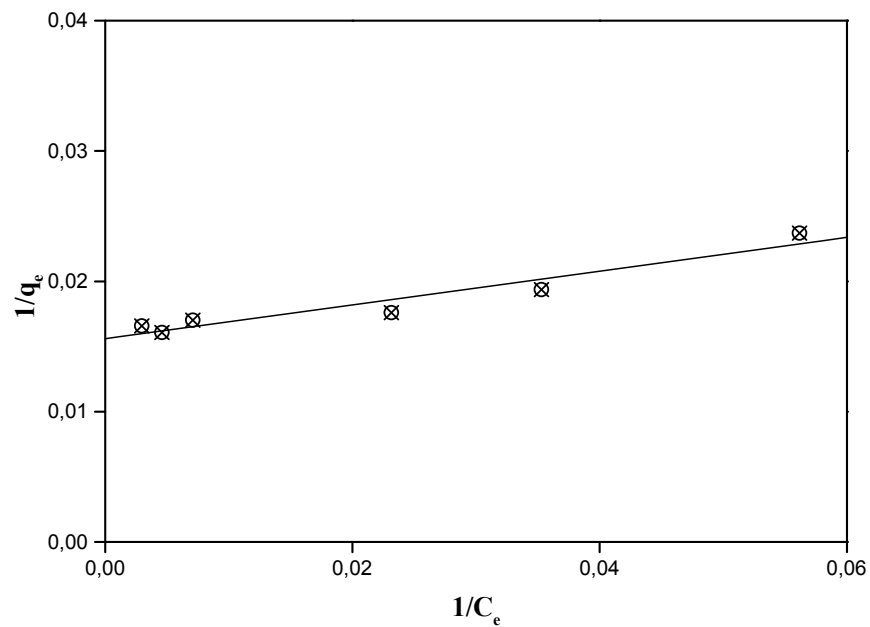


Figure 11. Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du rouge basique par la sciure de bois.
Application of the Langmuir model to the adsorption of the basic red dye on sawdust.

Le tracé de $\log q_e$ vs. $\log C_e$ permet de déterminer n et K_F .

Le tableau 4 présente les valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich, extrapolées à partir des équations de ces deux modèles. En ajustant les points expérimentaux sur les deux modèles, et en se basant sur les valeurs du coefficient r^2 , il apparaît que celui de Langmuir (Figure 11) exprime mieux le type d'adsorption ($r^2 = 0,939$). Ainsi, les molécules du colorant pourraient être adsorbées en monocouches, sans qu'il y ait d'interactions colorant-colorant. Cette hypothèse est renforcée par les résultats de thermodynamique qui indiquent que l'ordre augmente pendant l'adsorption pour donner, en fin de compte, une distribution bien organisée des molécules du colorant au niveau des sites d'adsorption.

4. CONCLUSION

L'étude des mécanismes de l'adsorption du rouge RBNR sur la sciure de bois a fait l'objet de ce travail. Les résultats obtenus relatifs à la cinétique, la thermodynamique et les isothermes d'adsorption ont été exploités pour éclaircir le mode de fixation du colorant sur l'adsorbant. L'étude de l'influence de la concentration initiale sur la cinétique a montré que le processus d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre. La capacité d'adsorption d'une masse de sciure de bois augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant dans la solution. Par ailleurs, la diffusion intraparticulaire semble être une étape non négligeable dans le processus de l'adsorption, en particulier après les 60 premières minutes de la réaction. Les valeurs négatives des trois paramètres thermodynamiques indiquent que la réaction est une chimisorption spontanée, exothermique et que l'ordre de distribution des molécules du colorant sur la sciure de bois augmente par rapport à celui dans la solution. Le modèle de Langmuir exprime mieux le type d'adsorption; les molécules du colorant sont alors adsorbées en monocouches, sans qu'il y ait d'interactions colorant-colorant, ce qui fait augmenter l'ordre de leur distribution sur la surface du bioadsorbant.

5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ALLEN S.J., Q. GAN, R. MATTHEWS et P.A. JOHNSON (2005). Kinetic modeling of the adsorption of basic dyes by kudzu. *J. Colloid Interface Sci.*, 286, 101-109.

ARAMI M., N.Y. LIMAEE, N.M. MAHMOODI et N.S. TABRISI (2005). Removal of dyes from colored textile

wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies. *J. Colloid Interface Sci.*, 288, 371-376.

- BANAT F., S. AL-ASHEH, R. AL-AHMAD et F. BNI-KHALID (2007). Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal. *Bioresour. Technol.*, 98, 3017-3025.
- BOUBERKA Z, S. KACHA, M. KAMECHE, S. ELMALEH et Z. DERRICHE (2005). Sorption study of an acid dye from aqueous solutions using modified clays. *J. Hazard. Mater.*, B119, 117-124.
- CHOY K.K.H., G. MCKAY et J.F. PORTER (1999). Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. *Resour. Conserv. Recycl.*, 27, 57-71.
- CRINI G. et P.M. BADOT (2007). *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*. Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon, France, 352 p.
- ELBARIJI S., M. ELAMINE, H. ELJAZOULI, H. KABLI, A. LACHERAI et A. ALBOURINE (2006). Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels. *C.R. Chimie*, 9, 1314-1321.
- FARIA P.P.C., J.J.M. ÓRFÃO et M.F.R. PEREIRA (2004). Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Res.*, 38, 2043-2052.
- FORGACS E., T. CSERHATI et G. OROS (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters, a review. *Environ. Int.*, 30, 953-971.
- GOMEZ V., M.S. LARRECHI et M.P. CALLAO (2007). Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. *Chemosphere.*, 69, 1151-1158.
- HAZOURLI S., M. ZIATI, A. HAZOURLI et M. CHERIFI (2007). Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif - exemple des noyaux de dattes. *Rev. Ener. Renouv.*, ICRESO 07 Tlemcen, 187-192.
- HO Y.S., G. MCKAY (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Proc. Biochem.*, 34, 451-465.
- HO Y.S. G. MCKAY (1998). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Trans IChemE*, 76, 183-191.

HO Y.S., TH. CHIANG et YU. HSUEH (2005) Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent. *Proc. Biochem.*, 40, 119-124.

JOHN KENNEDY L., J. JUDITH VIJAYA, G. SEKARAN et K. KAYALVIZHI (2007). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of m-cresol onto micro- and mesoporous carbon. *J. Hazard. Mater.*, 149, 134-143.

JOLY N. (2003). *Synthèse et caractérisation de nouveaux films plastiques obtenus par acylation et réticulation de la cellulose*. Thèse de Doctorat, Univ. Limoges, France, 215 p.

KACHA S., Z. DERRICHE et S. ELMALEH (2003). Equilibrium and kinetics of color removal from dye solutions with bentonite and polyaluminum hydroxide. *Water Environ. Res.*, 75, 15-20.

KANNAN N., M.M. SUNDARAM (2002). Adsorption of congo red on various activated carbons. *Water Air Soil Pollut.*, 138, 289-305.

MITTAL A., A. MALVIYA, D. KAUR, J. MITTAL et L. KURUP (2007). Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials. *J. Hazard. Mater.*, 148, 229-240.

OFOMAJAA.E. (2007). Kinetics and mechanism of methylene blue sorption onto palm kernel fibre. *Proc. Biochem.*, 42, 16-24.

PEKKUZ H., İ. UZUN et F. GÜZEL (2008). Kinetics and thermodynamics of the adsorption of some dyestuffs from aqueous solution by poplar sawdust. *Bioresour. Technol.*, 99, 2009-2017.

SRIVASTAVA V.C., M.M. SWAMY, D. MALLI, B.PRASAD et I.M. MISHRA (2006). Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.*, 272, 89-104.

YU R., L. YEH et A. THOMAS (1995). Color removal from wastewater by adsorption using powdered activated carbon: mass transfer studies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 63, 48-55.

6. NOMENCLATURE

	Symboles	Unité
1/n	Paramètre de Freundlich	
a	Aire de l'interface solide liquide	(m ²)
C	Constante	
C ₀	Concentration initiale du soluté en solution	(mg•L ⁻¹)
C _e	Concentration à l'équilibre du soluté en solution	(mg•L ⁻¹)
C _t	Concentration à un temps t du soluté en solution	(mg•L ⁻¹)
k'	Constante de diffusion externe	
k ₁	Constante de vitesse de pseudo-premier ordre	(min ⁻¹)
k ₂	Constante de vitesse de pseudo-second ordre	(L•mg ⁻¹ •min ⁻¹)
k _d	Coefficient de distribution = q _e /C _e	(L•g ⁻¹)
K _F	Constante de Freundlich	(mg ⁽¹⁻ⁿ⁾ •Ln•g ⁻¹)
k _{id}	Constante de vitesse de diffusion intraparticulaire	(m•L ⁻¹ •min ^{-0.5})
K _L	Constante de Langmuir	(L•mg ⁻¹)
q _e	Quantité adsorbée à l'équilibre	(mg•g ⁻¹)
q _m	Capacité d'adsorption de saturation	(mg•g ⁻¹)
q _t	Quantité adsorbée à un temps t	(mg•g ⁻¹)
R	Constante des gaz parfaits	(J•mol ⁻¹ •K ⁻¹)
r ²	Coefficient de corrélation	
T	Température absolue	(K)
V	Volume de solution	(L)
ΔG°	Enthalpie libre standard	(kJ•mol ⁻¹)
ΔH°	Enthalpie standard	(kJ•mol ⁻¹)
ΔS°	Entropie standard	(J•mol ⁻¹)