



RESEARCH ARTICLE

ÉVALUATION DE LA CAPACITÉ D'ADSORPTION DU NAPHTALÈNE SUR UNE MOUSSE DE TANNIN

Seyhi Brahim^{*1}, Sangaré Kassoum², Franck Maxime Gnamba¹ and Yao Salomon Kouakou¹

¹Département de Géosciences, UFR des Sciences Biologiques, Université Péléforo Gon Coulibaly, BP 1328, Korhogo, Côte d'Ivoire; ²Département des Sciences et Technologies Agro-Industrielles, UFR Agriculture, Ressources Halieutiques et Agro-Industrie, Université de San – Pédro, BP 1800, San – Pédro, Côte d'Ivoire

ARTICLE INFO

Article History:

Received 18th April, 2024

Received in revised form

19th May, 2024

Accepted 25th June, 2024

Published online 30th July, 2024

Key words:

Tannin foam, Naphthalene Adsorption, Isotherm, Kinetic, Water Treatment, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon.

*Corresponding author: Seyhi Brahim

Copyright©2024, Seyhi Brahim et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Citation: Seyhi Brahim, Sangaré Kassoum, Franck Maxime Gnamba and Yao Salomon Kouakou, 2024. "Évaluation de la capacité d'adsorption du naphthalène sur une mousse de tanin.". *International Journal of Current Research*, 16, (07), 29367-29373.

ABSTRACT

The aim of the present study was to synthesize a tannin foam from white spruce bark and to evaluate its capacity to adsorb naphthalene, a polycyclic aromatic hydrocarbon which is very often found in contaminated soils and groundwater underlying these contaminated soils. The adsorption tests were carried out in batch mode. Adsorption process of naphthalene reached equilibrium after 1 hour of contact and was well described by Freundlich and Langmuir isotherms, with a slight advantage for the Langmuir model. Maximum adsorption capacity of naphthalene was determined ($q_m = 12.77$ mg/g) and pseudo second order model described very well the process. The reaction rate constant for naphthalene removal was $k_2 = 0.036$ g/mg.min. The relatively low enthalpy value ($\Delta adH^0 < 200$ kJ/mol) indicated that during adsorption process, very low interactions occurred between naphthalene and tannin foam, such as Van Der Waals attraction or electrostatic strengths.

INTRODUCTION

L'industrialisation galopante, l'urbanisation rapide et la croissante démographique contribuent à polluer les différentes matrices environnementales (Chowdhury et Balasubramanian 2014; Larsen *et al.*, 2016; Alshabib, 2021). En effet, plusieurs polluants chimiques, d'origine anthropique, sont détectés dans les matrices environnementales, notamment dans les eaux souterraines et les eaux de surface. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) en sont un exemple. Ce sont un vaste éventail de composés organiques de sources géologiques dont la toxicité, la mobilité et la persistance peuvent entraîner toute une gamme de problèmes de toxicité pour la santé humaine et l'environnement. De ce fait, les HAP sont inscrits sur la liste des polluants prioritaires au niveau des États-Unis, de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et de la Communauté Européenne. Le naphthalène ($C_{10}H_8$) est un HAP largement utilisé pour de nombreuses applications, telle que la production des phtalates, des surfactants, des pigments, etc (Jia et Batterman, 2010; Sharma et Lee, 2015). Bien qu'il soit utile, le naphthalène est cancérigène, mutagène et perturbateur des systèmes olfactif et immunitaire, etc (Jia et Batterman 2010; Ghasemi et Nematollahzadeh 2018; Aisien *et al.* 2014; Jarjoui *et al.* 2000). Aussi, il se retrouve très souvent dans les sols contaminés et les réserves d'eaux douces sous-jacentes à ces sols contaminés (De Lima, 2015; Güzel et Canlı 2020).

La pollution des eaux par le naphthalène est souvent directe ou indirecte. La pollution directe étant lorsque le polluant est déversé directement dans l'eau, tandis que la pollution indirecte est le passage du polluant de l'air ou du sol vers l'eau. Le traitement des eaux contaminées par le naphthalène peut se faire à l'aide des méthodes physiques (filtration membranaire...), physico-chimiques (coagulation-floculation, adsorption, oxydation chimique...) et/ou biologiques (boues activées, phytoremédiation...) (Bibi *et al.* 2015; Ghasemi et Nematollahzadeh 2018; Rani et Karthikeyan 2019; Fatemeh *et al.* 2011; Sharma et Lee 2015; Ramteke et Gogate 2015; Derikvand *et al.* 2013; Yu *et al.* 2015). Cependant, l'adsorption sur charbon actif (CA) est la technique largement utilisée. Elle est onéreuse. Par conséquent, ces dernières années, de plus en plus de travaux de recherche s'orientent vers le développement de matériaux adsorbants économiquement viables et facilement disponibles. Les tanins sont un exemple de matières premières peu coûteuses issues de la biomasse forestière qui peuvent être facilement extraits des écorces et utilisés pour la synthèse de matériaux adsorbants. La littérature rapporte que les mousses de tanins sont capables d'adsorber des polluants, tels que des colorants, des métaux, des composés pharmaceutiques et bien d'autres (Sánchez-Martin *et al.*, 2013a, 2013b, Alshabib, 2021). Toutefois, la capacité d'adsorption des polluants sur les mousses de tanins est à la fois liée aux propriétés physicochimiques desdits polluants, mais aussi aux structures chimiques, à la pureté et

aux modifications du tanin (Pulkkinen et Mikkonen, 1992; Steiner, 1989; Ozacar et sengil, 2002). La structure chimique et la pureté sont liées à l'essence de bois, tandis que le degré de modifications est lié aux conditions de synthèse, tels que la nature et la concentration des réactifs utilisés, le pH, la température, etc. La présente étude a eu pour objectif principal de synthétiser une mousse de tanin à partir d'écorces d'épinette blanche et d'évaluer sa capacité à adsorber le naphthalène. Le processus d'adsorption a été modélisé à l'aide de modèles mathématiques non complexes. L'épinette blanche est une essence de bois d'importance industrielle au Québec (Canada), massivement utilisée pour la production de bois d'œuvre et générant d'importantes quantités de sous-produits dont des écorces qui sont exclusivement brûlées pour combler les besoins énergétiques des usines de production de bois et de divers clients sans aucune autre forme de valorisation. La présente étude offre une nouvelle piste de valorisation des écorces d'épinettes blanches.

MATÉRIELS ET METHODES

Produits chimiques: Les produits chimiques utilisés dans le cadre de cette étude, à savoir l'alcool furfurylique, le formaldéhyde, la soude et l'acide sulfurique, sont tous de grade analytique et fournis par Sigma Aldrich (Canada). Des solutions mères d'alcool furfurylique, de soude et d'acide sulfurique ont été préparées et stockées à 4°C, puis des solutions filles ont été préparées par dilution.

Synthèse de la mousse de tannin: La synthèse de la mousse de tanin s'est faite conformément à la méthode proposée par Sánchez-Martin *et al.* (2013a). Dans un premier temps, l'alcool Furfurylique (65%), l'eau distillée et le formaldéhyde ont été introduits dans un réacteur thermiquement isolé. Le mélange a été homogénéisé et un extrait de tannin (5 g) a été ajouté à la mixture. L'éther diéthylique et l'acide p-toluène sulfonique ont été également ajoutés à la mixture, puis le tout a été mélangé pendant 10 – 15 s. Le mélange a été stoppé et la mixture laissée au repos pour la condensation de l'alcool furfurylique et de l'extrait de tanin. Ensuite, la mixture a été évaporée à 35°C pour permettre la formation et l'extension de la mousse de tanin. L'évaporation a été enfin stoppée au bout de 30s, et la mousse formée découpée en petits morceaux et laissée à l'air libre pendant 24 h pour permettre l'élimination du solvant non évaporé. Les morceaux de mousse de tanin ont été enfin réduits en poudre dans un mixeur, lavés abondamment à l'eau distillée et séchés à 60°C pendant une nuit.

Montage expérimental: Les essais d'adsorption ont été réalisés en béchers sur une rampe de jar-test à 6 positions (Phipps & Bird, USA). Ces essais ont consisté à mettre en contact 100 ml d'une solution synthétique de naphthalène avec différentes masses de mousse de tanin réduite en poudre pour améliorer le contact lors des essais. L'ensemble a été mis sous une agitation de 125 tr/min pour permettre de réaliser une bonne homogénéisation des béchers (Seyhi *et al.*, 2011) et la température a été maintenue à 20 ± 2 °C.

Essais préliminaires: Une série d'essais préliminaires a été réalisé afin d'évaluer de manière grossière la capacité d'adsorption du naphthalène sur la mousse de tanin. Pour ce faire, un volume de 100 ml d'eau synthétique à 50 mg/l de naphthalène a été mis en contact avec deux masses différentes

de mousse de tanin (2 g/l et 4 g/l). L'ensemble a été mis sous une agitation de 125 tr/min, à 20 ± 2 °C, pendant une période de 3 h, sans ajustement du pH initial. À la fin des essais, les échantillons ont été retirés, filtrés et des analyses ont été effectuées sur la phase liquide (Seyhi *et al.*, 2011).

Détermination de l'équilibre du processus d'adsorption du naphthalène: Les essais ont consisté à déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre du processus d'adsorption du naphthalène sur la mousse de tanin. Les essais ont été réalisés en erlenmeyers avec 100 ml d'une solution de naphthalène à 50 mg/l et 4 g/l de mousse de tanin. Les erlenmeyers ont été agités pendant une période de 6 h, à 20 ± 2 °C, 125 tr/min, sans aucun ajustement du pH. À un intervalle de temps régulier (0 h, 0,5 h, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 6 h), des échantillons ont été retirés, filtrés et des analyses ont été effectuées sur la phase liquide.

Évaluation de l'effet du pH initial: Une série d'essais a consisté à évaluer l'effet du pH initial de l'eau sur la capacité de la mousse de tanin à éliminer le naphthalène. Pour ce faire, un volume de 100 ml d'eau synthétique à 50 mg/l de naphthalène a été mis en contact avec 4 g/l de mousse de tanin, pendant une période de 1 h, sous une agitation de 125 tr/min et une température de 20 ± 2 °C. Différentes valeurs de pH initial ont été appliquées (2,7; 7,0, 9,0). Ensuite, les échantillons ont été filtrés et des analyses ont été effectuées sur la phase liquide.

Cinétique du processus d'adsorption: Des essais de cinétique ont été réalisés pour déterminer la vitesse à laquelle le naphthalène s'adsorbe sur la mousse de tanin. Pour ce faire, un volume de 100 ml d'eau synthétique à 50 mg/l de naphthalène a été mis en contact avec 4 g/l de mousse de tanin. L'ensemble a été mis sous une agitation de 125 tr/min, à 20 ± 2 °C, pH 2,7, pendant 1 h. À un intervalle de temps régulier (5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 25 min, 30 min, 40 min, 50 min, 60 min), des échantillons ont été retirés, filtrés et des analyses ont été effectuées sur la phase liquide. Deux modèles cinétiques ont été utilisés pour le traitement des données : modèle de pseudo-ordre 1 et modèle de pseudo-ordre 2. Le modèle de pseudo-ordre 1 est basé sur l'hypothèse que la vitesse réactionnelle est proportionnelle au nombre de sites de fixation disponible. Il est décrit par l'équation 1 (Lagergren, 1898 ; Bhattacharya et Venkobachar, 1984):

$$\text{Équation 1 : } \frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Où, k_1 représente la constante cinétique de pseudo ordre 1 (1/min), q_e (mg/g) est la quantité de naphthalène éliminée à l'équilibre par unité de gramme de boue, et q_t (mg/g) est la quantité de naphthalène éliminée en un instant t quelconque.

Le modèle de pseudo-ordre 2 est décrit par l'équation 2 :

$$\text{Équation 2 : } \frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

Où, k_2 (g/mg/min) est la constante cinétique de pseudo-ordre 2, q_e (mg/g) est la quantité de naphthalène éliminée à l'équilibre par unité de gramme de boue, et q_t (mg/g) est la quantité de naphthalène adsorbée à un instant t quelconque.

Détermination des isothermes d'adsorption: Une série d'essais a été réalisé pour déterminer les isothermes du processus d'adsorption du naphthalène. Pour ce faire, des

volumes de 100 ml d'eau synthétique à différentes concentrations de naphthalène (13,0 – 87,4mg/L) ont été mis en contact avec 4 g/L de mousse de tanin, pendant une période de 1 h, sous une agitation de 125 tr/min, à 20 ± 2 °C et un pH de 2,7. Ensuite, les échantillons ont été filtrés et des analyses ont été effectuées sur la phase liquide. Deux modèles mathématiques d'isothermes d'adsorption (Freundlich et Langmuir) ont été testés, afin de déterminer certains paramètres inhérents au processus d'adsorption du naphthalène.

Le modèle de Freundlich est décrit par l'équation 3 (Freundlich, 1906) :

$$\text{Équation 3: } q_e = k_f * c_e^{1/n}$$

Où, n est l'exposant de Freundlich et k_f est la constante de Freundlich.

Le modèle de Langmuir est décrit par l'équation 4 (Langmuir, 1918) :

$$\text{Équation 4 : } q_c = q_e = \frac{K_L C_e}{1 + b C_e}$$

Dans cette équation, q_e (mg/g) est la quantité de naphthalène adsorbée à l'équilibre par gramme de tanin. C_e (mg/l) est la concentration résiduelle de naphthalène à l'équilibre en phase liquide. K_L (l/g) et b (l/mg) sont les constantes de Langmuir. À partir des constantes K_L (l/g) et b (l/mg) de Langmuir, on déduit la constante adimensionnelle (R_L) (équation 5) qui permet de prédire si l'adsorption est favorable ou non (Gao *et al.*, 2009 ; Shokoohi *et al.*, 2009).

$$\text{Équation 5: } R_L = \frac{1}{1 + b C_0}$$

Caractérisation thermodynamique du processus d'adsorption: Des essais ont consisté à déterminer les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du naphthalène sur la mousse de tanin, tels que l'énergie libre de Gibbs (ΔG^0), l'enthalpie (ΔH^0) et l'entropie (ΔS^0). Ces paramètres fournissent des informations sur la nature du processus d'adsorption (processus de type physique ou chimique ou une combinaison des deux, processus spontané ou non). Pour ce faire, un volume de 100 ml d'eau synthétique à 50 mg/l de naphthalène a été mis en contact avec 4 g/l de mousse de tanin, pendant un temps de contact de 1 h, sous une agitation de 125 tr/min et un pH de 2,7. Différentes températures ont été appliquées (7 °C, 22 °C, 40 °C). À la fin des essais, les échantillons ont été retirés, filtrés et des analyses ont été effectuées sur la phase liquide.

La variation d'énergie libre ($\Delta_{ad}G^0$) est calculée à partir de l'équation suivante (Seyhi *et al.*, 2011):

$$\text{Équation 6 : } \Delta_{ad}G^0 = -RT \ln K_D$$

Où, R est la constante des gaz (8,314 J/mol.K), T est la température (°K), et K_D (l/g) est le coefficient spécifique d'adsorption (coefficient de distribution de phase).

La relation entre $\Delta_{ad}G^0$, $\Delta_{ad}H^0$ et $\Delta_{ad}S^0$ est décrite par l'équation ci-dessous (Seyhi *et al.*, 2011):

$$\text{Équation 7 : } \Delta_{ad}G^0 = \Delta_{ad}H^0 - T\Delta_{ad}S^0$$

L'équation 7 pourrait être réécrite comme suit:

$$\text{Équation 8 : } \frac{\ln K_D}{dt} = \frac{\Delta_{ad}S^0}{R} - \frac{\Delta_{ad}H^0}{RT}$$

$\Delta_{ad}H^0$ et $\Delta_{ad}S^0$ sont déterminées respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la représentation graphique de $\ln K_D$ en fonction de $1/T$, respectivement.

Reproductibilité des essais et calculs: Tous les essais de la présente étude ont été réalisés en duplicata, afin de vérifier leur reproductibilité. Les estimations des paramètres des différents modèles mathématiques ont été faites par un traitement Excel des résultats expérimentaux. La quantité de naphthalène adsorbée à un instant (t) (q_t , mg/g) et l'efficacité d'adsorption (E, %) ont été calculées selon les équations 9 et 10 ci – dessous (Seyhi *et al.*, 2011):

$$\text{Équation 9 : } q_t = \frac{C_0 - C_t}{M} x V$$

$$\text{Équation 10 : } E(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} x 100$$

Où, C_0 and C_t (mg/L) sont respectivement, la concentration initiale et la concentration résiduelle de naphthalène en phase liquide, V (l) est le volume de la solution synthétique de naphthalène et M (g) est la masse de mousse de tanin. Par analogie, la quantité de naphthalène adsorbée sur la mousse de tanin, à l'équilibre (q_e , mg/g) et l'efficacité d'adsorption ont été déterminées à partir des équations 9 et 10 énoncées plus haut. La constante spécifique d'adsorption (K_D) a été calculée, à partir de l'équation 11 (Seyhi *et al.*, 2011). Cette constante K_D est le ratio entre la quantité adsorbée de naphthalène à l'équilibre (q_e) et la concentration résiduelle de naphthalène en phase liquide à l'équilibre (C_e).

$$\text{Équation 11 : } K_D = \frac{q_e}{C_e}$$

MÉTHODES ANALYTIQUES

Mesure du pH et de la température: Un pH-mètre (pH meter/Ion meter Acumetexcel XL2, modèle S/N XL 94005507, Fisher Scientific Co.) équipé d'une électrode Cole-Palmer à double jonction (référence Ag/AgCl) a servi à la mesure du pH et un thermomètre pour la mesure de la température des échantillons.

Analyse du naphthalène: L'analyse du naphthalène a été réalisée en phase liquide, après filtration et à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Fisher Scientific, Évolution 201). Tout d'abord, un scan a permis de déterminer la longueur d'onde de lecture (276 nm), puis une courbe de calibration a été obtenue par utilisation de différentes concentrations de naphthalène. Enfin, une corrélation entre l'absorbance et la concentration de naphthalène a été établie, avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,9901$. La limite de détection de la méthode d'analyse est égale à 5 mg/l et la précision est estimée à 98%.

Tableau 1. Paramètres cinétiques d'adsorption du naphthalène

Modèles	Équations	Paramètres	Valeurs	R ²
Pseudo ordre 1	$\frac{dq_t}{dt} = k_1 * (q_e - q_t)$	q _e (mg/g) K ₁ (g/mg.min)	5,87 0,102	0,810
Pseudo ordre 2	$\frac{dq_t}{dt} = k_2 * (q_e - q_t)^2$	q _e (mg/g) K ₂ (g/mg.min)	8,474 0,036	0,908

Tableau 2. Évolution de la capacité d'adsorption du naphthalène en fonction de sa concentration initiale en solution

Concentration de naphthalène			
Initiale (C ₀ , mg/l)	Résiduelle à l'équilibre (C _e , mg/l)	(%) adsorbé à l'équilibre	LogK _D (l/kg)
0	0	0	-
13,1	3,8	70,5	2,777
19,1	5,5	70,9	2,785
27,4	7,6	72,3	2,815
35,8	12,1	66,3	2,690
46,7	17,4	62,7	2,624
55,7	23,2	58,4	2,544
68,5	33,4	51,2	2,418
79,8	43,2	45,9	2,325
87,4	48,3	44,7	2,305

Tableau 3. Paramètres d'équilibre des isothermes d'adsorption du naphthalène

Isothermes	Équations	Paramètres	Valeurs	R ²
Freundlich	$q_e = k_f * C_e^{1/n}$	k _f (mg ^(1-1/n) · L ^{1/n} /g)	1,439	0,922
		Log k _f	0,58	
		n	1,92	
		n ⁻¹	0,521	
Langmuir	$q_e = \frac{K_L * C_e}{1 + b * C_e}$	q _m (mg/g)	12,77	0,965
		b(mg/L)	0,069	
		K _L (L/g)	0,89	
		R _L	0,14	

Tableau 4. Paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du naphthalène

Température (°K)	K _D	Δ _{ad} G ⁰ (kJ.mol ⁻¹)	Δ _{ad} H ⁰ (kJ.mol ⁻¹)	Δ _{ad} S ⁰ (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
280,15	1,7161	-1,258	-6,128	-0,01738
295,15	1,5023	-0,999		
313,15	1,3006	-0,684		

RÉSULTATS

Aptitude de la mousse de tannin à éliminer le naphthalène:

Les essais réalisés en absence de mousse de tannin, ont démontré que seulement 1,3% de naphthalène est éliminé au bout de 3h de contact. En revanche, les résultats des essais réalisés en présence de mousse de tannin, montrent une élimination significative du naphthalène (Figure 1), soit 44,2% à 2g/l de mousse de tannin et 60,4% à 4 g/l. L'élimination du naphthalène suit deux phases principales. La première phase s'étend sur les 60 premières minutes de contact et se caractérise par un taux d'élimination de naphthalène qui croit pour atteindre 62,6%, soit une diminution de la concentration de naphthalène en solution de 46,5 mg/l à 17,4mg/l. La seconde phase démarre juste après la première, et se présente sous forme d'un plateau pseudo-stationnaire, caractérisé par une faible évolution de la concentration de naphthalène de 17,4 mg/l à 17,0 mg/l, soit un taux d'abattement d'environ 2,1%. L'équilibre du processus d'élimination du naphthalène sur la mousse de tannin (adsorption) est atteint au bout de 60 min de temps de contact.

Effet du pH initial: La capacité d'adsorption du naphthalène en fonction du pH initial est présentée à la Figure 3. On observe que le pH initial de la solution affecte la capacité

d'adsorption du naphthalène sur la mousse de tannin. Le taux d'abattement du naphthalène diminue lorsque le pH initial augmente 2,7 à 7. En effet, il diminue de 58,6% à pH = 2,7 à 27,4% à pH = 7. Le taux d'abattement devient quasiment nul à pH = 9. On en déduit que le pH optimal pour l'adsorption du naphthalène sur la mousse de tannin est de 2,7. Pour la suite de l'étude, le pH a été fixé à 2,7.

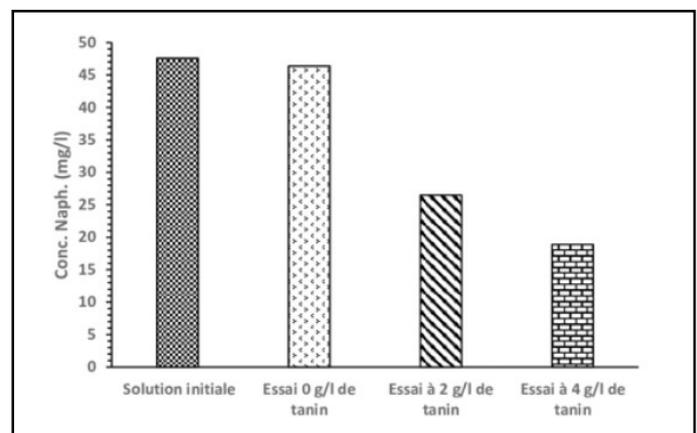


Figure 1. Évolution de la concentration de naphthalène en présence ou absence de mousse de tannin (temps de contact = 3h).

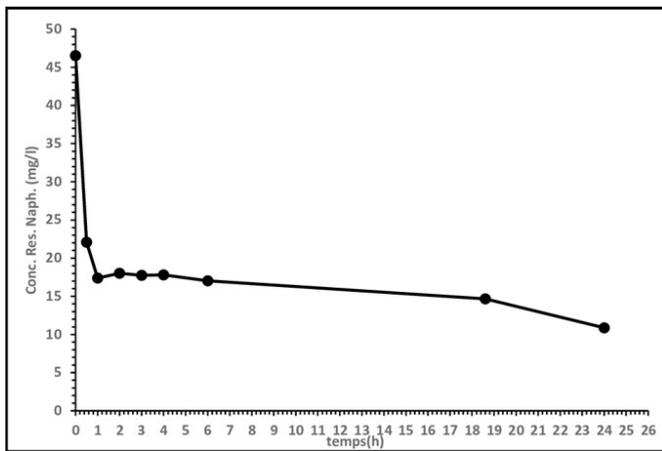


Figure 2. Évolution de la concentration de naphthalène au cours du temps (mousse de tanin = 4g/l)

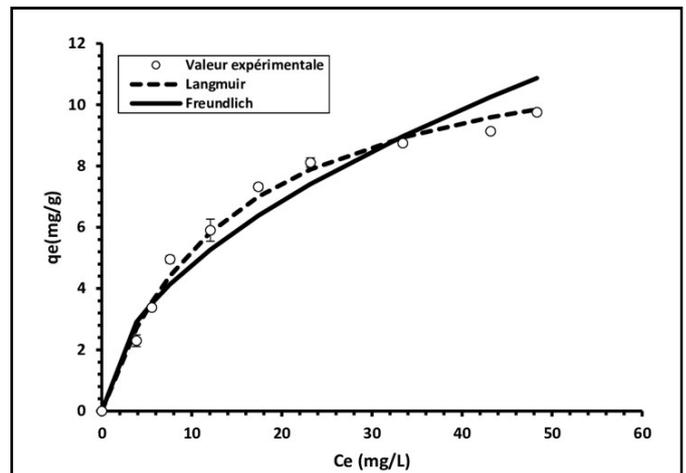


Figure 5 Isothermes d'adsorption ($V = 100$ ml; $C_{\text{tanin}} = 4$ g/l; temps de contact = 1 h; pH = 2,7; agitation : 125 tr/min)

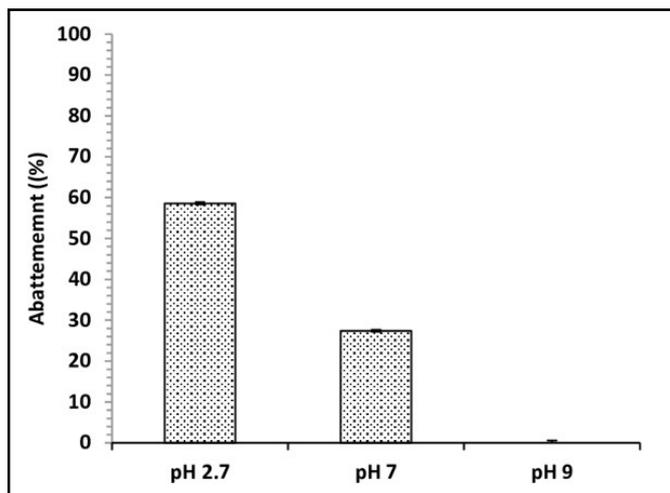


Figure 3. Taux d'abattement de naphthalène en fonction du pH initial

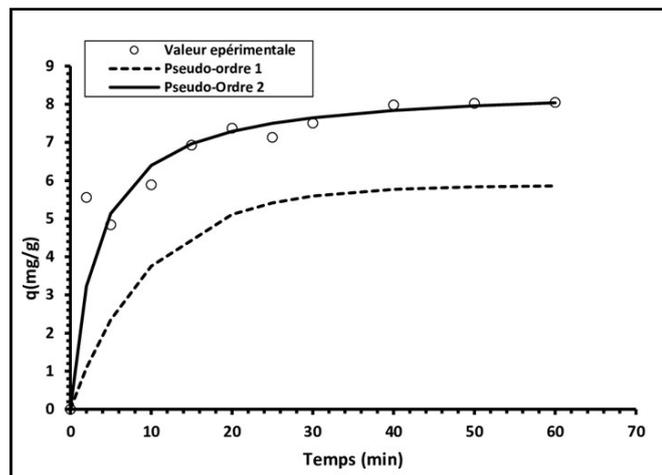


Figure 4. Représentation graphique des modèles cinétiques d'adsorption

Cinétique d'adsorption: Les données expérimentales décrivant la cinétique d'adsorption du naphthalène sur la mousse de tanin sont présentées à la figure 4 et les coefficients des modèles cinétiques testés sont présentés au tableau 1. Le modèle cinétique de pseudo ordre 2 décrit mieux la cinétique d'adsorption du naphthalène, avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,908$ et une constante cinétique $k_2 = 0,036$ g/mg.min. Le modèle de pseudo ordre 1 a un coefficient de détermination $R^2 = 0,810$ et la constante cinétique $k_1 = 0,102$ g/mg.min.

Isothermes d'adsorption: La capacité d'adsorption du naphthalène en fonction de sa concentration initiale est présentée au tableau 2. Elle diminue de 70,5% à 44,7%, lorsque la concentration initiale de naphthalène augmente de 13,1 mg/l à 87,4 mg/l. Le ratio entre la quantité de naphthalène adsorbée à l'équilibre (q_e) et la concentration résiduelle en solution à l'équilibre (C_e), aussi appelé coefficient de distribution de phase ($\text{Log}K_D$), varie entre 2,30 et 2,81 l/kg mousse. Les données expérimentales d'adsorption ont été reliées aux modèles mathématiques d'isothermes de Freundlich et Langmuir. Les coefficients des équations décrivant les modèles de Langmuir et de Freundlich sont résumés au tableau 3, et la figure 4 présente les représentations graphiques des modèles d'isothermes par rapport aux données expérimentales. Les deux modèles testés décrivent bien les isothermes d'adsorption du naphthalène, avec des coefficients de détermination $R^2 = 0,965$ pour le modèle de Langmuir et $R^2 = 0,922$ pour le modèle de Freundlich. La capacité maximale d'élimination du naphthalène (q_m) sur la mousse de tanin (q_m) est de 12,77 mg/g et la constante adimensionnelle R_L est de 0,14.

Thermodynamique du processus d'adsorption du naphthalène: Le coefficient de distribution de phase K_D à différentes températures et les variations des paramètres thermodynamiques, tels que l'énergie libre de Gibbs ($\Delta_{\text{ad}}G^0$), l'enthalpie ($\Delta_{\text{ad}}H^0$) et l'entropie d'adsorption ($\Delta_{\text{ad}}S^0$) ont été calculés et sont présentés au tableau 4. Les énergies sont négatives et l'énergie libre diminue lorsque la température augmente de 313,15 °K (40 °C) à 280,15 °K (7 °C).

DISCUSSION

Les résultats expérimentaux démontrent que la mousse de tanin a une bonne capacité d'adsorption du naphthalène. Cela serait lié aux propriétés de surface de la mousse de tanin, et également aux propriétés physico-chimiques du naphthalène, qui faciliteraient les interactions. La courbe d'évolution du naphthalène au cours du temps présente deux zones, dont la première est la phase d'adsorption et la deuxième est la phase d'équilibre. La première phase est caractérisée par l'existence de sites actifs, facilement accessibles à la surface de la mousse de tanin (Bouaza, 2012). La seconde phase est l'atteinte de l'équilibre d'adsorption. Au cours de cette deuxième phase, la

vitesse d'adsorption du naphthalène est nulle (Bouras, 2003). L'équilibre d'adsorption du naphthalène sur la mousse de tanin est atteint plus rapidement que celui de d'autres matériaux adsorbants. En effet, certains auteurs ont rapporté un temps d'équilibre d'adsorption du naphthalène sur le charbon actif compris entre 24 h et 72 h (Yakout *et al.*, 2013; Cabal *et al.*, 2009). Le pH initial de l'eau affecte les performances d'adsorption du naphthalène. Comme l'indique les résultats, l'augmentation du pH a tendance à diminuer l'efficacité d'adsorption. En effet, le pH affecte l'état ionique du composé, les groupements fonctionnels de surface et/ou les charges (Seyhi *et al.*, 2014), contribuant ainsi à modifier les interactions adsorbant – adsorbant. L'analyse des données cinétiques fait ressortir que le modèle cinétique de pseudo ordre 2 décrit le mieux la cinétique d'adsorption du naphthalène sur la mousse de tanin ($R^2 = 0,908$).

Cela met en évidence l'hétérogénéité de la surface de contact de la mousse de tanin. Aussi, la cinétique serait la résultante de deux processus : i) la fixation rapide du naphthalène sur les sites les plus réactifs, et ii) la fixation lente du naphthalène sur les sites d'énergie faible. L'augmentation de la concentration initiale de naphthalène en solution, entraîne une diminution des performances d'adsorption, due à la diminution graduelle du nombre de groupements fonctionnels et de sites actifs. Les données expérimentales d'isothermes sont bien décrites par les modèles mathématiques de Freundlich et Langmuir, avec un léger avantage pour le modèle de Langmuir. Selon le modèle de Langmuir, la constante R_L tient compte du facteur de séparation des paramètres d'équilibre et permet de prédire si l'adsorption est favorable ou non (Gao *et al.*, 2009 ; Shokoohi *et al.*, 2009). Lorsque $R_L > 1$, l'adsorption n'est pas favorable, alors qu'elle est favorable lorsque R_L se situe entre 0 et 1 ($0 < R_L < 1$). Pour des valeurs de R_L très proches de 0, l'adsorption est considérée comme irréversible, alors que l'adsorption est linéaire lorsque R_L est égale à 1 (Langmuir, 1918 ; Gao *et al.*, 2009 ; Shokoohi *et al.*, 2009). La valeur de R_L obtenue dans la présente étude étant de 0,14. On en déduit que l'élimination du naphthalène est favorable dans les conditions expérimentales testées.

L'exposant n de non-linéarité du processus d'adsorption est de 1,92, indiquant que le naphthalène se lie faiblement à la mousse de tanin. Aussi, l'adsorption du naphthalène sur la mousse de tanin est monocouche avec une capacité maximale (q_m) d'adsorption de 12,77 mg/g. Lorsque $n > 1$, l'adsorbant est faiblement lié à l'adsorbant, avec une faible variation d'énergie libre d'adsorption. Lorsque $n < 1$, cela indique que la majorité d'adsorbats fixés sur l'adsorbant améliore les énergies libres pour les adsorptions à venir. La capacité maximale (q_m) d'adsorption semble être plus faible que ce qui est rapporté dans la littérature sur le charbon actif (Ge *et al.*, 2015, Yakout *et al.*, 2013). La variation d'énergie libre est négative pour chaque température testée. Cela indique que l'adsorption du naphthalène sur la mousse de tanin est spontanée (Atkins et de Paula, 2010; Seyhi *et al.*, 2011). Aussi, la diminution de variation d'énergie libre lorsque la température diminue, indique que l'adsorption du naphthalène est favorable avec la baisse de température. La variation d'enthalpie est relativement faible et négative ($\Delta_{ad}H^0 = - 6,128 \text{ kJ/mol} < 200 \text{ kJ/mol}$), indiquant d'une part le caractère exothermique du processus d'adsorption du naphthalène, et d'autre part les faibles interactions naphthalène – mousse de tanin. Ces interactions sont de type Van Der Waals ou électrostatiques. L'adsorption du naphthalène sur la mousse de tanin est donc

physique (physisorption) (Seyhi *et al.*, 2011; Ge *et al.*, 2015 Wu et Li 2009).

CONCLUSION

La mousse de tanin est capable d'adsorber de manière significative le naphthalène. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption est de 60 min (1h) et le pH optimal d'adsorption est de 2,7. Le taux d'adsorption dans les conditions optimales est compris entre 58,6 – 60,4%. La cinétique d'adsorption du naphthalène est bien décrite par le modèle de pseudo-ordre 2, avec une constante cinétique k_2 de 0,036 g/mg.min et un coefficient de détermination $R^2 = 0,963$. L'adsorption du naphthalène est parfaitement décrite par les isothermes de Freundlich et Langmuir dans l'intervalle de concentrations testées (13.02 à 87.39 mg/l), avec un léger avantage pour le modèle de Langmuir. L'adsorption du naphthalène sur la mousse de tanin est monocouche et la capacité maximale d'adsorption est de $q_m = 12,77 \text{ mg/g}$. L'adsorption du naphthalène est favorable aux faibles températures et le naphthalène se lie faiblement à la mousse de tanin.

RÉFÉRENCES

- Aisien, F.A., Amenaghawon, A.N. & Adinkwuye, A.I. (2014). Batch study, equilibrium and kinetics of adsorption of naphthalene using waste tyre rubber granules. *J Xenobiotics*. <https://doi.org/10.4081/xeno.2014.2264>
- Alshabib, M. (2021). Removal of naphthalene from wastewaters by adsorption: a review of recent studies. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 1 – 32. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03428-6>
- Atkins P.W., de Paula J., Physical Chemistry, 9th ed., W. H. Freeman and Co, New York, 2010, ISBN 9781429218122, 972 p
- Baaka, N., Ammar, M., Saad, M.K., &Khiari, R. (2017). Properties of Tannin-Glyoxal Resins Prepared from Lyophilized and Condensed Tannin. *J Textile Eng Fashion Technol* 3(4):
- Bhattacharya, A.K., & Venkobachar, C. (1984). Removal of cadmium (II) by low cost adsorption, *J. Env. Eng.* 110 (1), 110 – 122.
- Bibi, S., Yasin, T., Hassan, SM, Riaz, M., & Nawaz, M. (2015). Chitosan/CNTs green nanocomposite membrane: Synthesis, swelling and polyaromatic hydrocarbons removal. *Mater Sci Eng C* 46:359–365. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.10.057>
- Bouaza, F., (2012). Élimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées. Mémoire de Magister. Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen. P115.
- Bouras, O. (2003). "Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation". Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, ID du corpus : 91771042.
- Cabal, B., Budinova, T., Ania, C.O., Tsyntarski, B., Parra, J.B., & Petrova, B. (2009). Adsorption of naphthalene from aqueous solution on activated carbons obtained from bean pods. *J. Hazard. Mater.* 161, 1150–1156.
- Chowdhury, S., & Balasubramanian, R. (2014). Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. *Adv Colloid Interface Sci* 204:35–56
- Da Lima, A.C., Heleno, F.F., de Afonso, R.J.C.F., & Coutrim, M.X. (2015). Determination of PAHs in surface waters from

- the doce and piracicaba rivers in Brazil. *J Water Resour Prot* 07:422–429. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2015.75034>
- Derikvand, E, Borghei, S.M, Hassani, A.H., Mirbagheri, S.A., & Javid, A.H. (2013). Comparison of ozonation and aeration methods in removal of naphthalene from aqueous solution. *Asian J Chem* 25:9135–9137. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.15053>
- Fatemch, S., Allahbakhsh, R. & Masumcli, K. (2011). Photo degradation and removal of naphthalene and its derivatives from the petroleum refinery wastewater by nanoparticles of TiO₂. *Res J Chem Environ* 15:387–392
- Freundlich, H. Z. (1906). Over the adsorption in solution. *J Phys Chem*, 57: 385-470.
- Ghasemi, S., & Nematollahzadeh, A. (2018). Molecularly imprinted polymer membrane for the removal of naphthalene from petrochemical wastewater streams. *Adv Polym Technol* 37:2288–2293. <https://doi.org/10.1002/adv.21904>
- Güzel, B., & Canlı, O. (2020). Applicability of purge and trap gas chromatography- mass spectrometry method for sensitive analytical detection of naphthalene and its derivatives in waters. *J Mass Spectrom*, 55:e4672. <https://doi.org/10.1002/jms.4672>
- Huang, C. H. & Sedlak, D.L. (2001). Analysis of estrogenic hormones in municipal wastewater effluent and surface water using enzyme linked immunosorbent assay and gas chromatography/tandem mass spectrometry. *Environ Toxicol Chem* 20:133–139.
- Jarjoui, M., Geahchan, A., Boutros, E., & Abou-Kaïs, A. (2000). Pollution des eaux souterraines par les hydrocarbures aromatiques polycycliques et évaluation du risque. *La houille blanche* 7/8, 1 – 4.
- Jia, C., & Batterman, S. (2010). A critical review of naphthalene sources and exposures relevant to indoor and outdoor air. *Int J Environ Res Public Health* 7:2903–2939.
- Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substance. *Kung Sven Vetén Hand* 24:1–39.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *J Am. Chem. Soc.*, 40: 1361-1403.
- Larsen, T.A, Hoffmann, S., Lüthi, C., Truffer, B., & Maurer, M. (2016). Emerging solutions to the water challenges of an urbanizing world. *Science* (80-) 352:928–933.
- Malekzadeh, M., Nejaei, A., Baneshi, M.M., Kokhdan, E.P., & Bardania, H. (2018). The use of starchmodified magnetic Fe₀ nanoparticles for naphthalene adsorption from water samples: adsorption isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Appl Organomet Chem*. <https://doi.org/10.1002/aoc.4434>.
- Nesterenko-Malkovskaya, A., Kirzhner, F., Zimmels, Y., & Armon, R. (2012). Eichhornia crassipes capability to remove naphthalene from wastewater in the absence of bacteria. *Chemosphere* 87:11861191. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.01.060>
- Ozacar, M., & Sengil, I.A. (2002). The Use of Tannins from Turkish Acorns (Valonia) in Water Treatment as a Coagulant and Coagulant Aid. *Turkish J. Eng. Env. Sci.* 26 , 255 -263.
- Pulkkinen, E., & Mikkonen, H. (1992). Preparation and Performance of Tannin-Based Flocculants, In: Plant Polyphenols, (eds., Hemingway R.W. and Laks P.E.), Plenum Press, New York, 953-966.
- Ramteke, LP., & Gogate, PR. (2015). Treatment of toluene, benzene, naphthalene and xylene (BTNXs) containing wastewater using improved biological oxidation with pretreatment using Fenton/ultrasound based processes. *J Ind Eng Chem* 28:247–260.
- Rani, C.N., & Karthikeyan, S. (2019). Investigation of naphthalene removal from aqueous solutions in an integrated slurry photocatalytic membrane reactor: effect of operating parameters, identification of intermediates, and response surface approach. *PolycyclAromat Compd*.
- Sánchez-Martín, J., Beltrán-Heredia, J., Delgado-Regaña, A., Rodríguez-González, M.A., & Rubio-Alonso, F. (2013). Adsorbent tannin foams: New and complementary applications in wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 228, 575–582 (a)
- Sánchez-Martín, J., Beltrán-Heredia, J., Delgado-Regaña, A., Rodríguez-González, M.A., & Rubio-Alonso, F. (2023). Optimization of tannin rigid foam as adsorbents for wastewater treatment. *Industrial Crops and Products* 49 (2013) 507–514 (b)
- Seyhi, B., Drogui, P., Buelna, G., & Blais, J-F. (2011). Modeling of sorption of bisphenol A in sludge obtained from a membrane bioreactor process. *Chemical Engineering Journal* 172, 61–67.
- Sharma, A., & Lee, B.K. (2015). Adsorptive/photo-catalytic process for naphthalene removal from aqueous media using in-situ nickel doped titanium nanocomposite. *J Environ Manage* 155:114–122.
- Shokoohi, R., Saghi, M. H., Ghafari, H.R., & Hadi, M. (2009). Biosorption of iron from aqueous solution by dried biomass of activated sludge. *Iran J Environ Health Sci Eng* 6:107–114.
- Steiner, P.R. (1989). Tannins as Specialty Chemicals: An Overview, In: Chemistry and Significance of Condensed Tannins, (eds., Hemingway R.W. and Karchesy J.J.), Plenum Press, New York, 517-523.
- Wu, Z.S., & Li, C. (2009). Kinetics and thermodynamics of β-carotene and chlorophyll adsorption onto acid-activated bentonite from Xinjiang in xylene solution, *J. Hazard. Mater.* 171, 582–587.
- Xiao, X.M., Tian F., Yan, Y.J., & Wu, Z.S., (2014). Adsorption behavior of pyrene from onto coal-based activated carbons prepared by microwave activation, *J. Shihezi Univ.* 32 485–490.
- Xu, X., Wu, Z., Sun, Z., Wei, X., Wu, Z., Ge, X., & Cravotto G. (2018). A novel hybrid of β-cyclodextrin grafted onto activated carbon for rapid adsorption of naphthalene from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*. Volume 255. P 160-167.
- Xue, S.W., Tang, M.Q., Xu, L., & Guo, S.Z. (2015). Magnetic nanoparticles with hydrophobicity and hydrophilicity for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples. *J Chromatogr A* 1411:9–16.
- Yazdanpanah, M., & Nojavan, S. (2019). Micro-solid phase extraction of some polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples using magnetic β-cyclodextrin-carbon nano-tube composite as a sorbent. *J Chromatogr A* 1585:34–45. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.11.066>
- Yu, B., Jin, X., Kuang, Y., Yu, B., Jin, X., Kuang, Y., Megharaj, M., Naidu, R., & Chen, Z. 2015. An integrated biodegradation and nano-oxidation used for the remediation of naphthalene from aqueous solution. *Chemosphere* 141:205–211.
- Zhang, H., Low, W.P., & Lee, H.K. (2012). Evaluation of sulfonated graphene sheets as sorbent for micro-solid-phase extraction combined with gas chromatography-mass spectrometry. *J Chromatogr A* 1233:16–21.
