



**ETUDE DE L'ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE (BM)
A PARTIR DES SOLUTIONS AQUEUSES SUR UN
BIOSORBANT PREPARE A PARTIR DES NOYAUX DE DATTE
ALGERIENNE**

**STUDY OF METHYLENE BLUE (MB) ADSORPTION FROM
AQUEOUS SOLUTIONS ON BIOSORBENT PREPARED FROM
ALGERIAN DATTE STONES**

***KHELIFI O.^{1,2}, MEHREZ I.¹, BEN SALAH W.¹, BEN SALAH F.¹,
YOUNSI M.¹, NACEF M.², AFFOUNE A.M.²***

¹ Département des sciences de la matière, Faculté des sciences et de la technologie,
Université Africaine Ahmed Draïa Adrar, Algérie.

² Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux, Département de Génie
des Procédés, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université 8 Mai 1945
Guelma, BP 401 Guelma 24000, Algérie.

khelifi_omar@yahoo.fr

RESUME

Dans cette étude, les noyaux de datte algérienne ont été évalués pour la préparation d'un biosorbant dans le but de les utiliser comme support naturel pour l'élimination du bleu de méthylène (BM) à partir des solutions aqueuses. Afin de clarifier le processus d'adsorption, des expériences en batch ont été réalisées pour étudier l'effet des paramètres opératoires sur le processus d'adsorption tel que : la dose d'adsorbant (2-20 g/L), la concentration initiale en BM (10-100 mg/L), le temps de contact (10-120 min) et la température (25-55 °C) ont été étudiés. Pour décrire l'équilibre d'adsorption, les données expérimentales ont été analysées par l'isotherme de Langmuir et l'isotherme de Freundlich. L'équilibre est parfaitement décrit par le modèle de Freundlich dont le coefficient de corrélation est supérieur à 0,99. Les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre de Gibbs (ΔG^0), l'enthalpie (ΔH^0) et l'entropie (ΔS^0) ont été également évalués et ils ont montré que le processus

d'adsorption était spontanément faisable et de nature endothermique. Les résultats de la présente étude montrent que les noyaux de datte peuvent être avantageusement utilisés comme un biosorbant à faible coût pour l'élimination du bleu de méthylène à partir des eaux et eaux usées.

Mots-clés : Adsorption, bleu de méthylène, biosorbant, noyaux de datte.

ABSTRACT

In this study, the Algerian date stones were evaluated to preparing a biosorbent in order to use them as natural support for removal of methylene blue (MB) from aqueous solutions. In order to clarify the adsorption process, the batch experiments were performed to study the effect of operating parameters on the adsorption process such as: the biosorbent dose (2-20 g/L), the initial concentration in BM (10-100 mg/L), the contact time (10-120 min) and temperature (25-55 °C) were studied. To describe the adsorption equilibrium, the experimental data were analyzed by the Langmuir and Freundlich isotherms. Equilibrium is perfectly described by the Freundlich model whose correlation coefficient is greater than 0,99. Thermodynamic parameters such as Gibbs free energy (ΔG^0), enthalpy (ΔH^0) and entropy (ΔS^0) were also assessed and showed that the adsorption process was spontaneously feasible and endothermic. The results of this study show that the date stones can be advantageously used as a biosorbent low cost for removal of methylene blue from water and wastewater.

Keywords: Adsorption, methylene blue, biosorbent, dates stones.

INTRODUCTION

La pollution des eaux issues des rejets industriels est un sérieux problème dans plusieurs pays. Cette pollution peut provoquer des effets nocifs sur l'environnement et sur la santé humaine (*Sakr et al.*, 2015). Les eaux résiduaires industrielles chargées en colorants ont été largement étudiées, en vue de les traiter avant leur rejet dans les milieux naturels. Pour réduire les effets néfastes de ces polluants, plusieurs procédés de traitement des eaux usées, notamment physicochimiques, sont mis en œuvre, en particulier, la technique de l'adsorption sur différents matériaux solides a fait l'objet de beaucoup de travaux (*Belaid et Kacha*, 2011). 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 (Ouakouak et al., 2010). 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).

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant cationique couramment utilisé pour la teinture du papier, le coton, la laine et la soie (Rafatullah et al., 2010 ; Hamed et al., 2014). Les effets nocifs de BM incluent: des difficultés respiratoires, des nausées, des vomissements, la nécrose des tissus, transpiration abondante, la confusion mentale, cyanose et méthémoglobinémie (Mahmoud et al., 2012).

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), coquilles d'œufs (Khelifi et al., 2016), déchets de palmiers (Hazourli et al., 2007) ou encore la sciure de bois (Pekkuz et al., 2008), pour les utiliser en qualité des biosorbants, en vue de remplacer le charbon actif. Ces biosorbants 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. Dans ce contexte, nous nous sommes proposé de tester un biosorbant à base de noyaux de date du sud Algérien.

La présente étude consiste à utiliser les noyaux de datte algérienne en poudre comme biosorbant à faible coût pour l'adsorption du bleu de méthylène à partir de solutions aqueuses. L'influence de différents paramètres opératoires tels que la dose de biosorbant, la concentration initiale du bleu de méthylène, le temps de contact et la température ont été étudiés. Les résultats expérimentaux ont été analysés pour étudier l'équilibre et l'aspect thermodynamique du processus d'adsorption du bleu de méthylène sur le biosorbant préparé.

MATERIELS ET METHODES

Préparation du biosorbant

Pour la préparation du biosorbant, nous avons utilisés comme précurseur les noyaux de datte de la région d'Ouargla (sud d'Algérie). Les noyaux de datte ont été collectés, puis ils ont été grattés avec un couteau pour enlever toutes les fibres présentes à la surface. Ensuite, ils ont été lavés avec de l'eau du robinet plusieurs fois puis avec de l'eau distillée. Après lavage, ils ont été séchés à l'étuve à 105°C pendant 24 heures. Ils sont ensuite broyés et tamisés pour ne retenir qu'une fraction uniforme inférieure à 0,5 mm. La poudre retenue a été

stockée dans un dessiccateur. Quelques propriétés physico-chimiques du biosorbant préparé sont présentées dans le tableau 1.

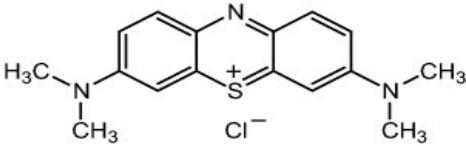
Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques du biosorbant préparé.

Propriétés physico-chimiques	Valeur
pH	6,945
Conductivité ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	380,4
Densité apparente (g cm^{-3})	0,064
Densité absolue	1,367
Humidité (%)	3,661
Taux de cendre (%)	9,946
Taille des particules (mm)	0,02-0,5

Adsorbat utilisé

Le bleu de méthylène (BM) a été utilisé comme adsorbat pour déterminer l'efficacité du biosorbant préparé dans cette étude. Les principales propriétés du BM sont présentées dans le tableau 2. Une solution mère de BM (500 mg L^{-1}) a été préparée par dissolution d'une quantité appropriée de BM déshydraté (qualité analytique, Sigma-Aldrich®). Les solutions expérimentales de concentrations initiales désirées ont été obtenues par dilution de la solution mère BM avec de l'eau distillée.

Tableau 2 : Principales propriétés du bleu de méthylène (BM).

Nomenclature commun	Bleu de méthylène
Nomenclature générique	Basic Blue 9
Couleur index	52015
N° CAS	61-73-4
Formule chimique	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}\text{Cl}$
Masse molaire	319,85 g/mol
Longueur d'onde (λ_{max})	665 nm
Structure chimique	

Etude d'adsorption

Les expériences d'adsorption ont été réalisées en mode discontinu en mélangeant 50 ml d'une solution de BM de concentration connue avec une masse de 1 g de biosorbant sèche. L'effet de la dose d'adsorbant (2-20 g L⁻¹), la concentration initiale en BM (10-100 mg L⁻¹), le temps de contact (10-120 min) et la température (25-55 °C) sur l'adsorption du BM a été étudié sous une agitation de 300 tr min⁻¹. Après adsorption, le biosorbant a été séparé par centrifugation. Les solutions ont été centrifugées à 3000 tr/min pendant 15 min à l'aide d'une centrifugeuse (SIGMA 2-16P, Allemagne). La partie surnageant a été analysée en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible (Cary 60, Malaysia) à une longueur d'onde de 665.0 nm. Le taux d'élimination R (%) et la capacité d'adsorption du BM à l'équilibre q_e (mg g⁻¹) ont été calculés à partir les équations suivantes:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

D'où C_0 (mg L⁻¹) est la concentration initiale du BM; C_e (mg L⁻¹) est la concentration du BM à l'équilibre; V (L) est le volume de la solution; et m (g) est la masse du biosorbant.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Effet de la dose du biosorbant

La dose du biosorbant est l'un des paramètres qui affectent fortement sur le processus d'adsorption. L'effet de la dose du biosorbant a été étudié dans l'intervalle 2-20 g L⁻¹ et l'évolution du taux d'élimination est représentée dans la Figure 1. Les résultats obtenus montrent que le taux d'élimination augmente progressivement avec l'augmentation de la dose du biosorbant, par contre la capacité d'adsorption diminue. Le taux d'élimination augmente de 83,8 jusqu'à 98,8 %, d'autre part la capacité d'adsorption diminue de 41,9 à 4,97 mg g⁻¹. Cette variation du taux d'élimination et de la capacité d'adsorption du bleu de méthylène peuvent être attribués au nombre de sites actifs d'adsorption et aux groupements fonctionnels à la surface du biosorbant. La dose d'adsorbant de 10 g L⁻¹ a été considérée comme la valeur optimale de la dose d'adsorbant.

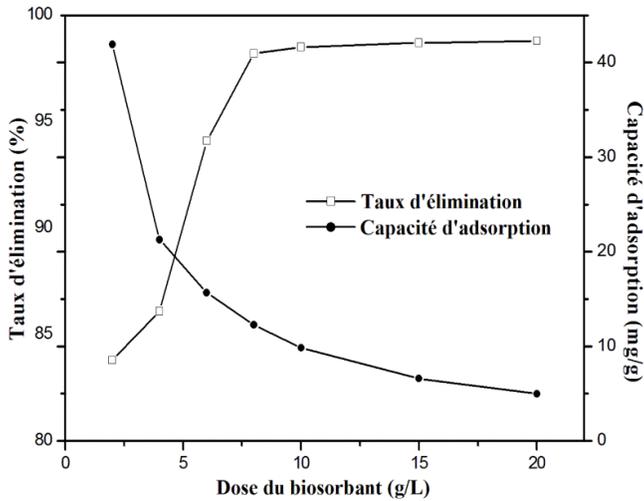


Figure 1 : Effet de la dose du biosorbant sur l'adsorption du BM (C_0 : 100 mg L^{-1} ; pH : 7,5 ; T : $25 \text{ }^\circ\text{C}$; t : 60 min).

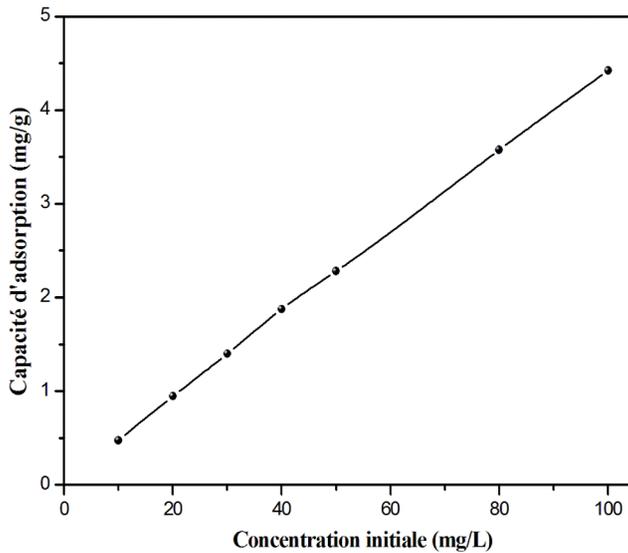


Figure 2 : Effet de la concentration initiale du BM sur la capacité d'adsorption du biosorbant (m : 1 g ; pH : 7,5 ; T : $25 \text{ }^\circ\text{C}$; t : 60 min).

Effet de la concentration initiale

La figure 2 représente l'effet de la concentration initiale du bleu de méthylène (10-100 mg L⁻¹) sur la capacité d'adsorption du biosorbant préparé. Nous remarquons que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du bleu de méthylène. La capacité d'adsorption de 0,475 à 4,42 mg g⁻¹ pourrait être attribuée au rapport entre les sites actifs disponibles d'adsorption et au nombre initial de molécules du BM.

Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact sur le taux d'élimination du BM, a été étudié sur une gamme de 10 à 120 min et la variation de la capacité d'adsorption est représentée sur la figure 3. Avec une concentration initiale de 100 mg L⁻¹, une dose de biosorbant 20 g L⁻¹ et à température ambiante. Les résultats obtenus montrent que le taux d'élimination augmente rapidement pendant les 40 premières minutes, puis augmente lentement jusqu'à 60 minutes, puis il reste quasiment constante. La figure 3 montre que le taux d'élimination du BM a été atteint à 60 min avec 98,8 %, équivalent à une capacité d'adsorption de 4,9 mg g⁻¹. L'augmentation du taux d'élimination dans la première partie pourrait être due au transfert de masse externe qui est rapide. Puis, l'augmentation lente du taux d'élimination du bleu de méthylène jusqu'au temps d'équilibre qui est 60 min. Cela signifie qu'il y a un transfert de masse interne de l'adsorbant, ceci correspond généralement à un phénomène de diffusion dans la porosité interne de l'adsorbant.

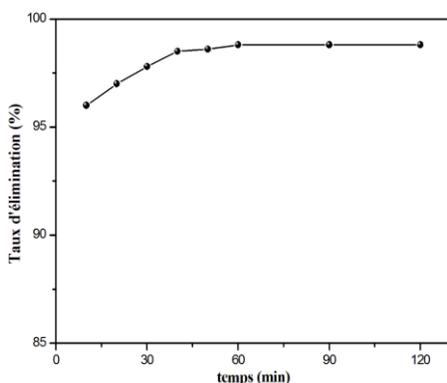


Figure 3 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM par le biosorbant préparé (C_0 : 100 mg L⁻¹ ; m : 1 g ; pH : 7,5 ; T : 25 °C).

Effet de la température

L'effet de la température a été étudié dans l'intervalle 25-55 °C et les résultats sont donnés dans la figure 4. Les expériences ont été réalisées en mélangeant 1g du biosorbant avec la solution du BM (50 ml, 100 mg L⁻¹, pH initial). La figure 4 montre une diminution de la capacité d'adsorption du BM en fonction de l'augmentation de la température, elle augmente de 4,4 jusqu'à 4,29 mg g⁻¹ dans la gamme de température étudiée. L'élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption (Aarfane et al., 2014). Donc les meilleurs résultats sont obtenus dans le domaine de la température ambiante. L'effet de la température sur la capacité d'adsorption du BM est en accord avec les résultats trouvés par l'utilisation d'un biomatériau à base de Cactus (Sakr et al., 2015).

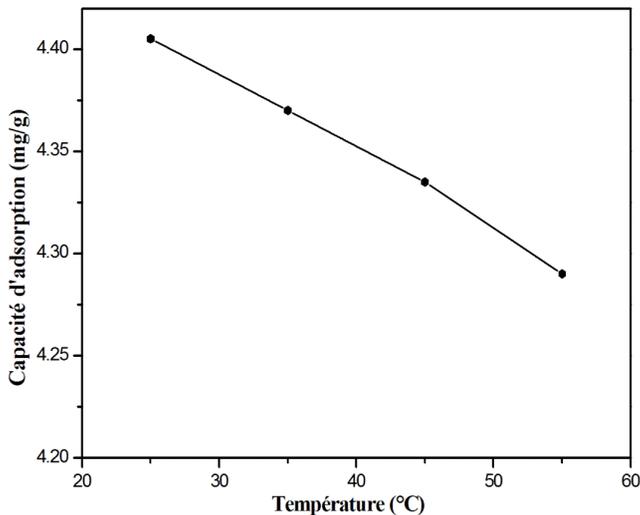


Figure 4 : Effet de la température sur l'adsorption du BM (C_0 : 100 mg L⁻¹ ; m : 1g ; pH : 7,5 ; t : 60 min).

Les paramètres thermodynamiques: énergie libre de Gibbs (ΔG^0), variation d'enthalpie (ΔH^0) et la variation d'entropie (ΔS^0), ont été calculés pour évaluer la faisabilité et la nature du processus d'adsorption. L'énergie libre de Gibbs ΔG^0 (kJ mol⁻¹) de la réaction d'adsorption peut être déterminée à partir de l'équation suivante:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (3)$$

D'où K_c est la constante d'équilibre thermodynamique, T est la température absolue, R est la constante universelle des gaz parfaits ($8,32 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

La relation entre ΔG^0 , ΔH^0 et ΔS^0 peut être exprimé par les équations suivantes:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4)$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (5)$$

Avec ΔH^0 est la variation d'enthalpie (kJ mol^{-1}), ΔS^0 est la variation de l'entropie ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$). Les valeurs de ΔH^0 et ΔS^0 ont été calculés respectivement à partir de la pente et l'interception du graphe de $\ln K_c$ fonction de $1/T$ (Figure 5).

Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption obtenues sont présentées dans le tableau 3. Les valeurs négatives de ΔG^0 indiquent que le processus d'adsorption du BM est faisable et spontané. Les résultats indiquent aussi que le processus d'adsorption favorise la diminution de température.

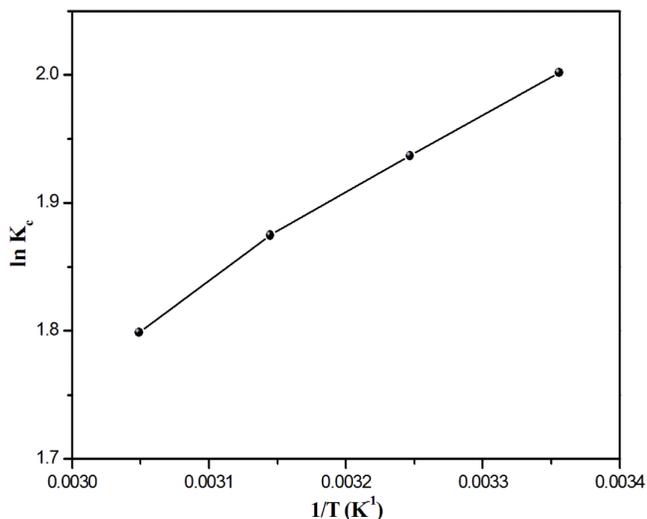


Figure 5 : Tracé thermodynamique du $\ln K_c$ en fonction de $1/T$.

Tableau 3 : Les paramètres thermodynamiques de l’adsorption du BM sur le biosorbant.

Température (K)	Paramètres thermodynamiques		
	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
298	-5,9284	-5,4487	1 ,6079
308	-5,9444		
318	-5,9605		
328	-5,9766		

La valeur positive de ΔH^0 confirme la nature exothermique de l’adsorption des ions du BM sur le biosorbant et la valeur positive de ΔS^0 reflète l’affinité du biosorbant pour le BM et montre le caractère aléatoire de plus en plus à l’interface solide-liquide au cours du processus d’adsorption. D’après le tableau II, les valeurs de ΔG^0 et de ΔH^0 obtenues indiquent que l’adsorption du bleu de méthylène sur le biosorbant est attribuée à un processus d’adsorption physico-chimique.

Isotherme d’adsorption

Pour l’étude des isothermes d’adsorption: les modèles de Langmuir et Freundlich ont été examinés et appliqués pour décrire le processus d’adsorption de nos résultats expérimentaux.

L’isotherme de Langmuir est l’un des modèles qui décrivent une adsorption monocouche. Elle suppose une surface d’adsorption homogène avec des sites de liaison ayant des énergies égales. La forme linéaire de l’isotherme de Langmuir peut être exprimée comme suit (*Langmuir*, 1916):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_{max}} + \frac{1}{K_L Q_{max}} \tag{6}$$

Avec : K_L (L/mg) est la constante de Langmuir, Q_{max} (mg/g) représente la capacité d’adsorption maximale dans les conditions expérimentales. Q_{max} et K_L sont déterminés à partir du tracé de C_e/q_e en fonction de C_e (Figure 6).

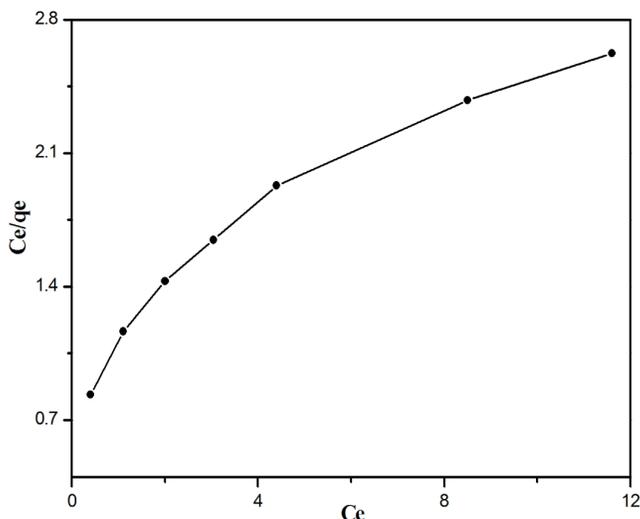


Figure 6 : Isotherme de Langmuir de l'adsorption du BM sur le biosorbant.

L'isotherme de Freundlich est une équation empirique basée sur une distribution exponentielle des sites d'adsorption et des énergies. L'équation linéaire de Freundlich est représentée par l'équation suivante (Freundlich, 1906) :

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

Avec : K_F (mg/g) (L/g)^{1/n} est la constante de Freundlich liée à l'énergie de liaison. n est le facteur d'hétérogénéité. K_F et n sont déterminés à partir du tracé de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ (Figure 7).

Le tableau 4 présente les valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich, extrapolées à partir des équations de ces deux modèles. D'après le tableau 4, on remarque que l'isotherme de Freundlich a la plus valeur élevée du coefficient de corrélation par rapport aux isothermes de Langmuir ; c.-à-d. que l'isotherme de Freundlich décrit mieux le processus d'adsorption. Cela suggère que l'adsorption du bleu de méthylène sur la surface du biosorbant est une adsorption multicouche.

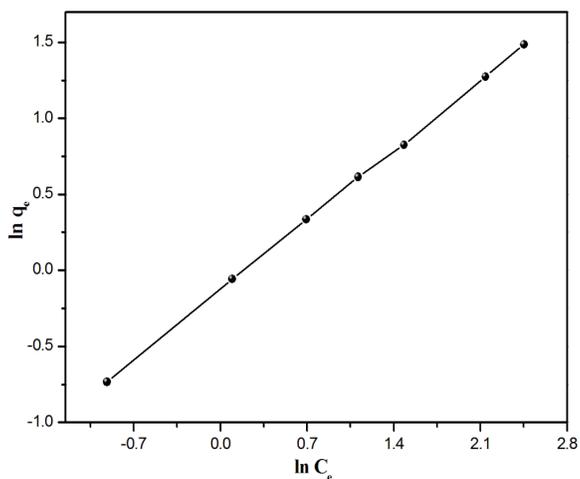


Figure 7 : Isotherme de Freundlich de l'adsorption du BM sur le biosorbant.

Tableau 4 : valeurs des paramètres du modèle de Langmuir et de Freundlich

Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
Q_{max} (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	K_F (mg g ⁻¹) (L g ⁻¹) ^{1/n}	1/n	R^2
6,7010	0,1417	0,9624	0,8816	0,6556	0,9999

CONCLUSION

Dans cette étude, les noyaux de dattes ont été utilisés comme biosorbant pour l'élimination du bleu de méthylène en mode batch. Les paramètres expérimentaux optimaux pour l'adsorption du BM sont : pH initial (7,5), la dose d'adsorbant (10 g L⁻¹), le temps de contact (60 min), la concentration initiale (100 mg L⁻¹) et la température (25 °C). Les résultats expérimentaux d'isotherme d'adsorption sont en bon accord avec le modèle de Freundlich que le modèle de Langmuir. La capacité maximale d'adsorption de la monocouche, Q_{max} , calculée à partir du modèle de Langmuir est 6,7 mg g⁻¹ à 25 °C. Les paramètres thermodynamiques ΔG^0 , ΔH^0 et ΔS^0 ont montré que le processus d'adsorption est spontanément faisable et endothermique. Basant sur les résultats obtenus par la présente étude, nous pouvons conclure que les noyaux de dattes est un biosorbant facilement disponible localement et à faible coût; ils peuvent être considérés comme un moyen rentable et un biosorbant potentiel pour l'élimination du BM à partir de solutions aqueuses.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AARFANE A., SALHI A., EL KRATI M., TAHIRI S., MONKADE M., LHADI E.K., BENSITEL M. (2014). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers, *Journal of Materials and Environmental Science*, 5, 1927-1939.
- ARAMI M., LIMAE N.Y., MAHMOODI N.M., TABRISI N.S. (2005). Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies, *Journal of Colloid and Interface Science*, 288, 371-376.
- BELAID K.D., KACHA S. (2011). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois, *Journal of Water Science*, 24:2, , 131-144.
- FREUNDLICH, H.M.F. (1906). Über die adsorption in lösungen, *Journal of Physical Chemistry*, 57, 385-470.
- HAMED M.M., AHMED I.M., METWALLY S.S. (2014). Adsorptive removal of methylene blue as organic pollutant by marble dust as eco-friendly sorbent, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 2370-2377.
- HAZOURLI S., ZIATI M., HAZOURLI A., CHERIFI M. (2007). Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif - exemple des noyaux de dattes, *Revue des énergies renouvelables, ICRESO 07 Tlemcen*, 187-192.
- KACHA S., DERRICHE Z., ELMALEH S. (2003). Equilibrium and kinetics of color removal from dye solutions with bentonite and polyaluminum hydroxide, *Water Environment Research*, 75, 15-20.
- KHELIFI O., NACEF M., AFFOUNE A. M. (2016). Biosorption of Nickel(II) ions from aqueous solutions by using Chicken eggshells as low-cost biosorbent, *Algerian Journal of Environmental Science and Technology*, 2:1, 12-16.
- LANGMUIR I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 38, 2221-2295.
- MAHMOUD D.K., SALLEH M.A.M., KARIM W.A.W.A., IDRIS A., ABIDIN Z.Z. (2012). Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal*, 181-182, 449-457.
- OOUAKOUAK A.E.K, YUCEF L., ACHOUR S. (2010). Elimination De L'atrazine Par Adsorption Sur Charbon Actif En Poudre, *Larhyss Journal*, 9, 121-129.
- PEKKUZ H., UZUN İ., GÜZEL F. (2008). Kinetics and thermodynamics of the adsorption of some dyestuffs from aqueous solution by poplar sawdust, *Bioresource Technology*, 99, 2009-2017.
- RAFATULLAH M., SULAIMAN O., HASHIM R., AHMAD A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 177, 70-80.

SAKR F., SENNAOUI A., ELOUARDI M., TAMIMI M., ASSABBANE A. (2015).
Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus,
Journal of Materials and Environmental Science, 6(2), 397-406.