

ELIMINATION DU BLEU NYLOSANE EN SOLUTION AQUEUSE SYNTHETIQUE PAR CERTAINS MATERIAUX DECHETS SORBANTS

NYLOSANE BLUE REMOVAL FROM SYNTHETIC AQUEOUS SOLUTION USING CERTAIN SORBENT WASTE MATERIALS

BENAISSA Hocine. Laboratoire de Matériaux Sorbants et Traitement des Eaux,
Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, B.P. 119.
13000 Tlemcen. DZ. Tél./Fax : 213 43 28 63 08, ho_benaissa@yahoo.fr

Résumé : L'aptitude de différents matériaux déchets d'origine naturelle: peau d'amande, peau d'orange et des écorces d'eucalyptus pour l'élimination par sorption d'un colorant acide : le bleu nylosane en solution aqueuse synthétique, a été étudiée. Des études de cinétique et d'équilibre de sorption du colorant par ces matériaux ont été réalisées, en conditions batch. Les cinétiques de sorption du colorant ont été rapides et la quantité fixée de colorant à l'équilibre était fonction du type de matériau sorbant utilisé. La concentration initiale en colorant avait un effet sur sa cinétique de sorption quel que soit le matériau sorbant testé : plus la concentration initiale en colorant augmentait, plus sa quantité fixée à l'équilibre augmentait. Le modèle de pseudo-second ordre s'était avéré adéquat pour décrire les cinétiques de sorption du colorant par les divers matériaux sorbants utilisés. Les données d'équilibre de sorption du colorant ont été décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir. Les affinités des matériaux sorbants vis-à-vis du colorant étaient dans l'ordre suivant : peau d'oranges > peau d'amandes > écorces d'eucalyptus.

Mots clés : élimination, bleu nylosane, matériaux déchets sorbants.

Abstract: The ability of different natural origin waste materials: almond peel, eucalyptus bark and orange peel to remove an acid dye : nylosane blue, from synthetic aqueous solution by sorption was performed. Studies of dye sorption kinetics and equilibrium by these materials were carried out in batch conditions. The kinetics of dye sorption were fast and the amount of dye sorbed at equilibrium was type of sorbent material used dependent. Dye initial concentration had an effect on its sorption kinetics whatever the sorbent material tested: as it increased as the amount of dye sorbed at equilibrium increased. Pseudo-second-order model was appropriate to describe the kinetics of dye sorption by the different sorbent materials used. Sorption equilibrium data were satisfactory described by Langmuir's model. The affinities of sorbent materials towards the dye were in the following order: orange peel > almond peel > eucalyptus bark.

Key words: removal, nylosane blue, sorbent waste materials

INTRODUCTION

Les rejets de l'industrie textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine. Les différents colorants utilisés dans ce type d'industrie, causent de sérieux problèmes, en raison de leur stabilité et leur faible biodégradabilité (Zollinger et al, 1991 ;

Garg et al, 2003). Ainsi, il est nécessaire de traiter ces rejets avant qu'ils soient déversés dans le réseau d'assainissement. Les procédés actuels de traitement des eaux polluées par les colorants de l'industrie textile tels que: le traitement biologique, l'adsorption sur charbon actif,...se sont révélés efficaces mais pour la plupart des cas très onéreux (Garg et al, 2003 ; Kapdan et al, 2000). Les recherches sont alors orientées vers des procédés de traitement de faible coût utilisant de nouveaux matériaux tels que ceux d'origine naturelle et biologique (déchets agricoles, etc...).

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination d'un colorant "le bleu nylosane" en solution aqueuse synthétique à l'aide de trois matériaux déchets d'origine naturelle: peau d'amande, peau d'orange et des écorces d'eucalyptus. Des études de cinétique et d'équilibre de sorption du colorant par ces matériaux ont été réalisées, en conditions batch. Différents modèles très utilisés dans la littérature, ont été testés pour leurs aptitudes à décrire les données de cinétique et d'équilibre de sorption ainsi obtenues.

PARTIE EXPERIMENTALE

Colorant

On a utilisé un colorant acide: le bleu nylosane, (SANDOZ, Suisse).C'est un colorant industriel de synthèse très utilisé dans l'industrie textile (Soitex de Tlemcen) destiné à la teinture des textiles chimiques et surtout pour les polyamides [8] et qui pose des problèmes quant à son élimination des effluents liquides. Pour réaliser les différentes expériences de sorption, on a préparé une solution mère en colorant de concentration 1g/L à partir de laquelle des solutions de différentes concentrations ont été préparées par dilution. La mesure de $\lambda_{\max} = 591.3$ nm à l'aide d'un appareil UV-visible (modèle Beckan 35) à double faisceau, a été obtenue avec une solution diluée de colorant 20 mg/L. Sur la base de ce résultat, la courbe d'étalonnage de cet appareil a été établie afin de déterminer le domaine de concentrations pour lequel la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite).

Matériaux sorbants utilisés

Les déchets utilisés comme matériaux sorbants étaient les suivants: une peau d'oranges, peau d'amandes et des écorces d'eucalyptus. Ces déchets d'origine agricole et forestier ont été collectés sous forme de solide dans la région de BENSEKRANE-Tlemcen. Avant leur utilisation, ils avaient subi un même traitement préalable choisi de manière arbitraire. Après séchage au soleil à l'air libre pendant quelques jours et découpage en petits morceaux, 10 g de chacun des déchets ont été mis en contact avec 2L d'eau distillée. Le mélange obtenu a été agité pendant 4 heures à une vitesse de 400 tr/min et une température de $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Le pH de l'eau distillée a été mesuré en début et à la fin du traitement. Quand la durée du traitement était atteinte, le mélange solution - sorbant a été filtré et le matériau sorbant a été lavé avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le filtrat était devenu clair et son pH s'était stabilisé autour de 5.66-6.00. Ensuite, on avait fait sécher les matériaux sorbants dans une étuve à une température de 80°C pendant 24 heures puis broyés et tamisés à l'aide d'un tamiseur (modèle RETSCH – Allemagne). Les échantillons de granulométrie 0,125 – 1,60 cm ont été utilisés durant toutes les expériences de sorption.

Cinétique de sorption

Pour déterminer la cinétique de sorption du bleu nylosane par les différents matériaux sorbants utilisés, on a mis en contact 1L de solution contenant le colorant à une concentration de 100 mg/L avec 1 g de sorbant, dans un bécher. Le mélange ainsi obtenu a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse de 400 tr/min et à une température de $25 \pm 1^\circ\text{C}$. L'évolution du pH de la solution au cours du phénomène de sorption a été suivi en continu et des prélèvements de solution ont été réalisés à des temps bien déterminés afin de suivre l'évolution de la concentration du colorant en fonction du temps. Ces échantillons avaient subi une dilution suivie d'un dosage à l'aide du spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde (λ_{max}) déjà déterminée précédemment. La quantité de colorant fixé par gr de sorbant a été obtenue comme suit :

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot V/m \quad (1)$$

où : q_t : la quantité fixée de colorant par gr de sorbant,
 C_0 : la concentration initiale en colorant,
 C_t : la concentration en colorant au temps t ,
 V : volume utilisé de la solution,
 m : la masse utilisée de sorbant (g).

Pour étudier l'effet de la concentration initiale en colorant sur la cinétique de sorption par chacun des sorbants, on a refait la même procédure que précédemment mais en ajoutant trois concentrations initiales en colorant: 50, 300 et 500 mg/L

Equilibre de sorption

On a refait la même chose que dans l'étude cinétique de sorption mais en utilisant diverses concentrations initiales en colorant: 5 – 800 mg/L. Après avoir mesuré leurs pH initiaux, des volumes de 50 mL de ces solutions ont été mis en contact avec 0,050 g de sorbant dans une série de béchers placés dans un bain marie à une température de $25^\circ \pm 1^\circ\text{C}$ et agités à 400 tr/min pendant 24 heures. A l'équilibre, on avait mesuré le pH des solutions et on avait prélevé des échantillons de solutions pour les analyser à l'aide du spectrophotomètre UV-visible. La quantité de colorant sorbé à l'équilibre a été déterminée par différence entre les concentrations initiales et d'équilibres.

Notons que toutes les expériences de sorption du colorant par les divers matériaux sorbants utilisés ont été réalisées en double et que les résultats utilisés étaient leurs moyennes.

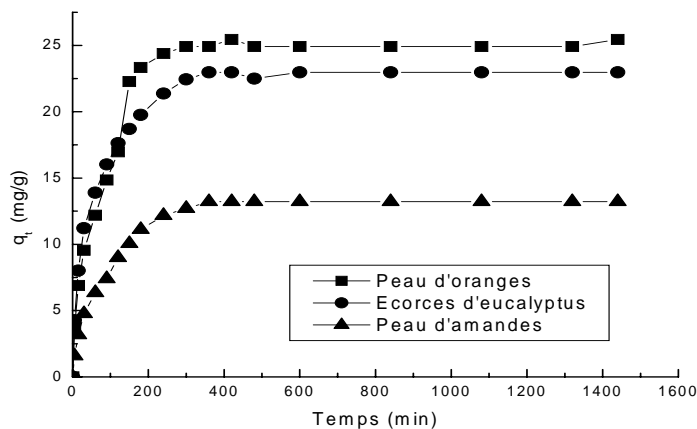
RESULTATS ET DISCUSSIONS

Avant d'étudier l'équilibre de sorption du bleu nylosane par les trois matériaux sorbants choisis, on a déterminé la cinétique de sorption afin de déterminer le temps nécessaire pour son obtention.

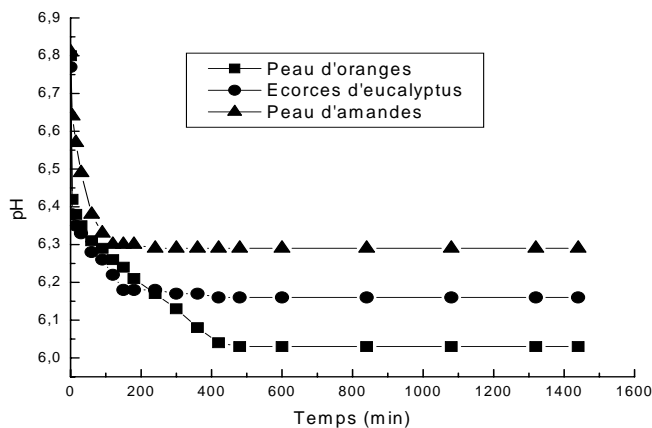
Cinétique de sorption

Effet du temps de contact : La figure 1 représente les cinétiques de sorption du bleu nylosane, à une concentration initiale de 100 mg/L, par les trois matériaux choisis. Les

courbes ainsi obtenues présentent une même allure caractérisée par une forte sorption du colorant pour les premiers temps de contact solution- matériau sorbant pour atteindre en fin un état d'équilibre. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de sorption est d'environ 6 h indépendamment du matériau sorbant utilisé contrairement à la quantité en colorant fixé à l'équilibre. Concernant l'évolution du pH initial des solutions durant le phénomène de sorption, on a observé une diminution dans sa valeur quel que soit le sorbant utilisé. Pour comprendre ce phénomène, on a aussi étudié l'évolution du pH d'une eau distillée en contact avec les divers matériaux sorbants étudiés (figure non montrée ici) qui a montré toujours une faible diminution dans sa valeur quel que soit le type de matériau sorbant testé. A l'heure actuelle, on ne peut s'aventurer dans l'explication de ce phénomène observé.



(a)



(b)

Fig. 1 : Cinétique de sorption du bleu nylosane par différents matériaux sorbants.

(a) $q = f(\text{temps})$; (b) $\text{pH} = f(\text{temps})$

($C_o = 100 \text{ mg/L}$, $m = 1 \text{ g/L}$, $dp = 0.125 - 1.60 \text{ mm}$, $w = 400 \text{ tr/min}$, $T = 25^\circ\text{C}$)

Pour modéliser la cinétique de sorption du bleu nylosane par les différents matériaux sorbants testés, on a utilisé trois modèles différents issus de la littérature: pseudo-premier ordre [Lagergren], pseudo-second ordre [Ho, Ho & McKay] et second ordre et qui sont indiqués ci-dessous:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - k_L.t/2.3 \quad (2)$$

$$t/q_t = 1/k'.q_e^2 + t/q_e \quad (3)$$

$$1/(q_e - q_t) = 1/q_e + k.t \quad (4)$$

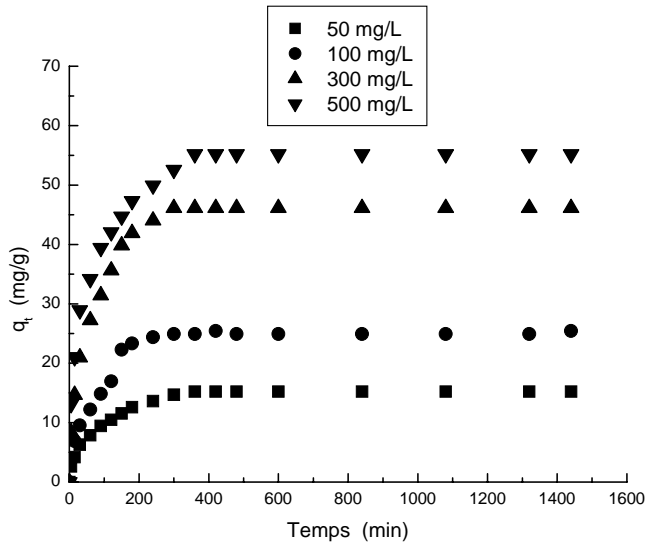
où : k_L (min^{-1}) ; k' et k ($\text{g}/\text{mg}/\text{min}$) sont respectivement les constantes de vitesses des différents modèles; q_e et q_t représentent respectivement les quantités de colorant sorbé (mg/g) à l'équilibre et au temps t . Les constantes issues des différents essais de linéarisation des données de cinétique de sorption du bleu nylosane par les différents matériaux sorbants (Figures non montrées ici) sont indiquées dans le tableau 1.

Tableau 1. Constantes de vitesse des différents modèles utilisés pour la sorption du bleu nylosane par les différents sorbants utilisés pour $C_0 = 100 \text{ mg/L}$

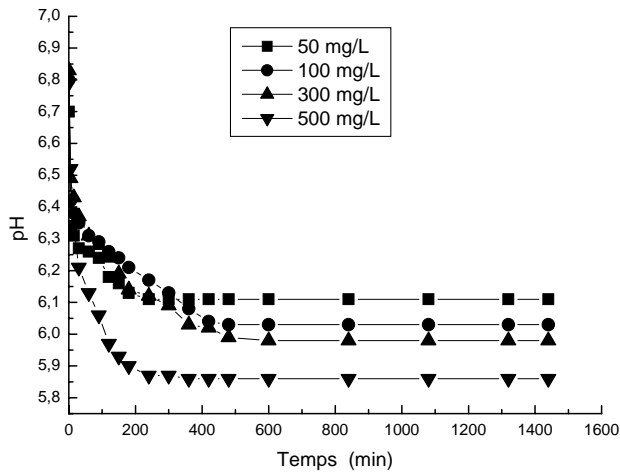
Sorbants	$k_L.10^3$ (min^{-1})	R^2	$k'.10^4$ ($\text{g}.\text{mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	R^2	$k.10^3$ ($\text{g}.\text{mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	R^2
Brous d'amande	10.28	0.99	16.10	0.99	4.94	0.78
Peaux d'orange	15.16	0.95	10.68	0.99	5.81	0.68
Ecorces d'eucalyptu	11.11	0.98	14.83	0.99	4.43	0.68

On remarque que le modèle du pseudo - second ordre est le plus adéquat pour décrire la cinétique de sorption du bleu nylosane avec un bon coefficient de corrélation ($R^2 > 0.998$). De ce fait, il a été utilisé dans la suite du travail.

Effet de la concentration initiale en colorant: Comme exemple typique des résultats obtenus, la figure 2 représente l'effet de la concentration initiale en bleu nylosane sur sa cinétique de sorption par la peau d'oranges. Pour un matériau sorbant donné, la concentration initiale en bleu de nylosane avait un effet certain sur sa cinétique de sorption. Plus la concentration initiale en colorant augmentait, plus sa quantité fixée à l'équilibre augmentait. Quant au temps nécessaire d'équilibre, à l'exception des écorces d'eucalyptus pour lesquels on avait remarqué une augmentation dans sa valeur avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant, les tendances observées avec les deux autres matériaux sur son évolution n'étaient pas variables: environ 5 – 6 h. Concernant l'évolution du pH initial des solutions durant le phénomène de sorption, on avait observé (voir Fig.2b comme exemple typique) une diminution dans sa valeur quel que soit le matériau sorbant utilisé et pour toutes les concentrations initiales utilisées en colorant.



(a)



(b)

Fig. 2 : Cinétique de sorption du bleu nylosane par la peau d'oranges : Effet de la concentration initiale en bleu nylosane. $q = f(\text{temps})$; (b) $\text{pH} = f(\text{temps})$ ($m = 1 \text{ g/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, granulométrie : $0.125 - 1.60 \text{ mm}$, $W = 400 \text{ tr/min}$)

La modélisation des cinétiques de sorption du bleu nylosane ainsi obtenues a été aussi réalisée en utilisant uniquement le modèle du pseudo-second ordre. Les paramètres de linéarisation (Figures non montrées ici) ainsi déduits et indiqués dans le tableau 2,

montrent que le modèle pseudo-second ordre est adéquat pour décrire les cinétiques de sorption du bleu nylosane par les trois matériaux sorbants testés.

Tableau 2. Effet de la concentration initiale en colorant sur les constantes de vitesse du modèle pseudo-second ordre pour la sorption du bleu nylosane par les différents matériaux sorbants utilisés.

Concentration Initiale en colorant C_0 (mg/l)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$k' \cdot 10^4$ ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g} / \text{mg}$)	R^2
Peau d'amandes				
50	7.17	6.93	39.19	0.99
100	13.81	13.22	16.10	0.99
300	33.32	31.95	6.76	0.99
500	43.99	42.73	7.64	0.99
Ecorces d'eucalyptus				
50	14.37	13.86	17.73	0.99
100	23.60	22.97	14.83	0.99
300	43.82	42.47	6.97	0.99
500	52.60	50.99	6.02	0.99
Peau d'oranges				
50	15.80	15.22	16.12	0.99
100	26.02	24.92	10.68	0.99
300	47.35	46.12	7.97	0.99
500	56.66	55.20	6.43	0.99

Equilibre de sorption

Ayant déterminé précédemment le temps nécessaire pour l'obtention de l'équilibre qui se situe entre 5 et 6 h, on a fixé ce dernier à 24 h pour éviter toute obtention d'un état de pseudo-équilibre. Comme le montre la figure 3, les courbes d'isothermes obtenues présentent une même allure caractérisée par une forte augmentation dans la quantité sorbée pour les faibles concentrations en colorant à l'équilibre, suivie d'un état stationnaire. Leur allure ressemble à celle de type I rencontrée dans l'adsorption gaz-solide (Brunauer et al, 1945) et de type L d'après la classification de Giles et al. L'affinité d'un sorbant donné vis-à-vis du bleu nylosane est variable: la peau d'orange fixe plus le bleu nylosane que les autres sorbants.

Ayant obtenu des isothermes de sorption semblables au type I d'après la classification de B.E.T, on a utilisé deux modèles couramment utilisés dans la littérature: ceux de Langmuir et Freundlich respectivement, pour décrire les résultats de sorptions du colorant par les divers sorbants utilisés. Comme l'avaient montré les différentes représentations des résultats (fig. non montrées ici), et le montrent ici les valeurs des constantes ainsi déduites des deux modèles (Tableau 3), il apparaît que le modèle de

Langmuir est acceptable pour décrire les résultats d'équilibre de sorption du colorant dans tout le domaine de concentrations étudiées, comparé au modèle de Freundlich.

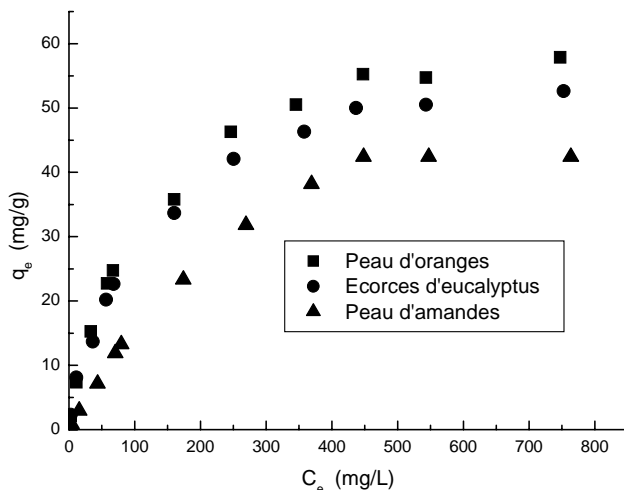


Fig. 3 : Isothermes de sorption du bleu nylosane par différents matériaux sorbants à 25°C.

Tableau 1. Paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich issus de la linéarisation des isothermes de sorption du bleu nylosane par les différents matériaux sorbants testés

Sorbants	Langmuir			Freundlich		
	q _m (mg/g)	A (L/mg)	R ²	K	n	R ²
Peau d'amandes	63.45	0.003	0.97	0.38	0.77	0.97
Ecorces d'eucalyptus	59.56	0.010	0.99	1.87	0.54	0.96
Peau d'oranges	65.88	0.010	0.99	1.72	0.58	0.95

Les tendances de sorption observées précédemment dans l'étude cinétique sont confirmées à savoir que la capacité maximale de sorption du bleu nylosane est fonction de la nature du matériau sorbant utilisé. Ainsi leurs affinités vis-à-vis du colorant sont dans l'ordre suivant: peau d'oranges > peau d'amandes > écorces d'eucalyptus. Cette différence observée dans la sorption du colorant par ces divers matériaux sorbants peut être attribuée à des différences d'accessibilité du colorant aux sites de fixation présents sur leurs surfaces.

CONCLUSION

Dans ce travail, l'aptitude des différents matériaux déchets choisis pour l'élimination d'un colorant acide: le bleu nylosane en solution aqueuse a été démontrée. Les cinétiques de sorption du colorant sont rapides et la quantité fixée de colorant à l'équilibre est fonction du type de matériau sorbant utilisé. La concentration initiale en

colorant a un effet sur sa cinétique de sorption quel que soit le matériau sorbant testé : plus la concentration initiale en colorant augmente, plus sa quantité fixée à l'équilibre augmente. Le modèle de pseudo-second ordre s'est avéré adéquat pour décrire les cinétiques de sorption du colorant par les divers matériaux sorbants utilisés. Le modèle de Langmuir s'est aussi avéré adéquat pour décrire de manière satisfaisante les courbes d'isotherme de sorption du colorant. Les affinités des matériaux sorbants vis-à-vis du colorant sont dans l'ordre suivant : peau d'orange > peau d'amande > écorces d'eucalyptus.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Brunauer, S., 1945 *The adsorption of gases and vapors*, Princeton U. P., Princeton, NY.
- Freundlich, H., 1926 *Colloid and capillary Chemistry*. Methuem, London, 883-.
- Garg, V.K., Gupta, R., Yadav, A. B., Kumar R., 2003, Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, *Bioresource Technology*, 89, 121-124.
- Giles, C. H., Mac Ewan, T. H., Nakhwa, S. N., Smith, D. J., 1960 *Studies in adsorption. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurements of specific areas of solids*, Chemical Society, 3973-3993.
- Ho, Y.S., 1995 *Adsorption of heavy metals from waste streams by peat*, Ph.D. Thesis, University of Birmingham, Birmingham, U.K.
- Ho, Y.S., McKay, G., 2000 *The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat*, *Water Research*, 34(3), 735-742.
- Kapdan, I. K., Kargi, F., McMullan, G., Marchant, R., 2000, *Environmental Technology*, 21, 231-236.
- Lagergren, S., 1898 *About the theory of so-called adsorption of soluble substances*, K. Sven. Vetenskapsakad. Hand., *Band*, 24(4), 1-39.
- Langmuir, I., 1918 *Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*, *Journal of American Chemical Society*, 40, 1361- 1403.
- O'Mahony, T., Guibal, E., Tobin, J.M., 2002 *Enzyme and Microbiology Technology*, 31, 456-
- Zollinger, H., 1991 *Color chemistry: synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments*, 2nd Ed. VCH Publisher, New York.