

**EFFECT OF pH ON THE REMOVAL OF METHYLENE BLUE FROM SYNTHETIC AQUEOUS SOLUTION BY A NATURAL WASTE MATERIAL: ALMOND PEEL ♦**

**EFFET DU pH SUR L'ELIMINATION DU BLEU DE METHYLENE EN SOLUTION AQUEUSE SYNTHETIQUE PAR UN MATERIAU DECHET D'ORIGINE NATURELLE : LA PEAU D'AMANDE**

**Houcine Benaïssa\***

*Laboratoire de Matériaux Sorbants et Traitement des Eaux, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, B.P. 119, 13000 Tlemcen, Algérie*

\*Corresponding author: [ho\\_benaïssa@yahoo.fr](mailto:ho_benaïssa@yahoo.fr) ; Tél./Fax. 00 (213) 43 28 63 08

Received: 21/04/2008

Accepted after revision: 27/05/2008

**Abstract:** In this research, the effect of initial  $pH$  of solution on the removal of methylene blue from synthetic aqueous solution by a waste material namely almond peel was studied. The present study reports its sorption potential through kinetics tests and sorption isotherms at 25 °C, in batch conditions. As results obtained here, the initial  $pH$  of dye solution has an influence on the kinetics and equilibrium of methylene blue sorption by almond peel. As the initial  $pH$  of solution increased, the amount of methylene blue sorbed at equilibrium increased. The optimum initial  $pH$  for

---

♦ Paper presented at the fifth edition of: "Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée – COFrRoCA 2008", 25 – 29 June 2008, Bacău, Romania.

the removal of dye was about 6. The necessary time to reach equilibrium was initial  $pH$  dependent and was in the range of 6 – 8 hours. The results showed that the process followed a pseudo second-order kinetics. Langmuir model gave an acceptable fit to the experimental data over the whole equilibrium dye concentrations range. A high maximum dye sorption capacity was observed by this sorbent material: about 128.53 mg/g at  $pH_0 = 6$ .

**Key words:** *sorption, methylene blue, almond peel, initial pH effect, modeling*

**Résumé :** L'effet du  $pH$  initial de la solution sur l'élimination d'un colorant basique : le bleu de méthylène, pris comme modèle, en solution aqueuse synthétique à l'aide d'un matériau déchet d'origine naturelle: la peau d'amande a été étudié. Des études de cinétique et d'équilibre de sorption du colorant par ce matériau ont été réalisées à 25 °C, en conditions batch. Les résultats obtenus ont montré qu'effectivement le  $pH$  initial de la solution avait une influence certaine sur la cinétique et l'équilibre de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande. La quantité de colorant fixée à l'équilibre obtenue à partir de la cinétique de sorption et la capacité maximale de sorption obtenue à partir de l'isotherme de sorption augmentaient avec l'augmentation du  $pH$  initial de la solution. La valeur optimale du  $pH$  était de 6. Le temps nécessaire pour l'obtention de l'équilibre était dépendant de la valeur du  $pH$  initial de la solution et il était dans l'intervalle de 6 – 8 heures. Le modèle de cinétique pseudo second-ordre s'était avéré acceptable pour décrire la cinétique de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande quelle que soit la valeur du  $pH$  initial de la solution. Le modèle de Langmuir s'était avéré adéquat pour décrire l'isotherme de sorption du colorant dans tout le domaine de concentrations étudié en colorant, quelle que soit la valeur du  $pH$  initial de la solution. Une grande capacité de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande était obtenue : environ 128.53 mg/g à  $pH_0 = 6$ .

**Mots clés :** *sorption, bleu de méthylène, peau d'amande, effet du pH initial, modélisation*

## 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 [1 – 3]. 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 [3, 4]. 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, forestiers, etc.).

Dans la perspective d'une application de la sorption à la dépollution d'effluents industriels contaminés par des colorants, il est nécessaire de connaître les performances de ce procédé quel que soit le *pH* du milieu. Comme continuation de nos précédents travaux [5, 6], nous nous sommes intéressés ici à l'étude de l'effet du *pH* initial de la solution sur l'élimination d'un colorant basique: le bleu de méthylène pris comme modèle, en solution aqueuse synthétique à l'aide d'un matériau déchet d'origine naturelle: la peau d'amande. Des études de cinétique et d'équilibre de sorption du colorant par ce matériau ont été réalisées, à différentes valeurs du *pH* initial de la solution et à 25 °C, en conditions batch. Pour analyser les données expérimentales de cinétique de sorption ainsi obtenues, seulement le modèle du pseudo-second ordre, simple et très utilisé dans la littérature, a été utilisé sur la base de son adéquation démontrée dans nos travaux précédents [5, 6] pour ce même système. Quant aux données expérimentales d'équilibre de sorption, deux modèles simples et très utilisés dans la littérature : Langmuir et de Freundlich, ont été testés.

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

### **Colorant**

On a utilisé un colorant basique: le bleu de méthylène (REACTIF RAL – France Lot N°. 169), avec sans purification préalable. 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.

### **Matériau sorbant utilisé**

Le déchet utilisé comme matériau sorbant était la peau d'amande. Ce déchet à l'état solide et d'origine agricole, a été collecté dans la région de Bensekrane –Tlemcen (Algérie), au mois d'août 2004 sous forme de larges copeaux. Avant son utilisation, il a subi le traitement préalable suivant : après séchage à l'air libre pendant une semaine et découpage en petits morceaux de dimensions 1 – 5 mm, 10 g de ce déchet ont été mis en contact avec 2 L d'eau distillée. Le mélange obtenu a été agité pendant 4 heures à une vitesse de 400 tr/min et une température de 25 ± 1°C. Ces conditions de traitement ont été choisies de manière arbitraire. 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-matériau a été filtré et le matériau a été lavé avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le filtrat fût devenu clair et son *pH* se fût stabilisé. Ensuite, on l'a fait sécher dans l'étuve à une température de 80°C pendant 24 heures puis broyé et tamisé. Seule la granulométrie 1,6 – 2 mm, a été utilisée durant toutes les expériences.

### Cinétique de sorption

Pour déterminer la cinétique de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande, on a mis en contact 1L de solution contenant le colorant à une concentration 100 mg/L avec 1 g de sorbant, dans un bécher. Le *pH* initial de la solution a été ajusté à différentes valeurs : 2, 3, 4, 6, 7, 8 et 9, à l'aide de solutions de HCl (0,5N) et de NaOH (1N). 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 suivie en continu à l'aide d'un pH-mètre (Hanna instruments, modèle 209 R-Italie). A des temps bien déterminés, des prélèvements de solution ont été réalisés afin de suivre l'évolution de la concentration en colorant. Ces échantillons ont subi une dilution suivie d'un dosage à l'aide du spectrophotomètre UV-visible (modèle Beckmann 35) à double faisceau, en mesurant leur absorbance à une longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}} = 663 \text{ nm}$ . La quantité de bleu de méthylène fixée par g de peau d'amande a été déterminée par la relation (1) :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (1)$$

où :  $C_0$  et  $C_t$  sont respectivement les concentrations en colorant initiale et au temps  $t$  (mg/L),  $V$  - volume de la solution utilisé (L) et  $m$  - masse du sorbant utilisée (g).

### Equilibre de sorption

On a refait la même chose que dans l'étude cinétique de sorption mais en utilisant diverses concentrations initiales en colorant. Pour cela, on a préparé des solutions de 50 mL dans une gamme de concentrations : 5 – 800 mg/L et dont le *pH* initial a été ajusté aux valeurs : 2, 3, 4, 6, 7, 8 et 9. On les a mises dans une série de béchers en contact avec 0,05 g de sorbant, dans un bain marie à une température de  $25^\circ \pm 1^\circ\text{C}$  et sous une agitation de 400 tr/min pendant 24 heures. A l'équilibre, on a mesuré le *pH* des solutions et on a prélevé des échantillons de solutions pour les analyser à l'aide du spectrophotomètre UV-visible. La quantité de colorant fixée à l'équilibre a été déterminée par différence entre les concentrations initiales et d'équilibre.

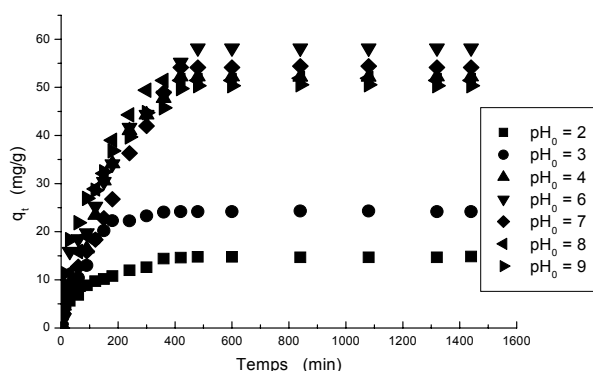
## RESULTATS ET DISCUSSION

### Cinétique de sorption

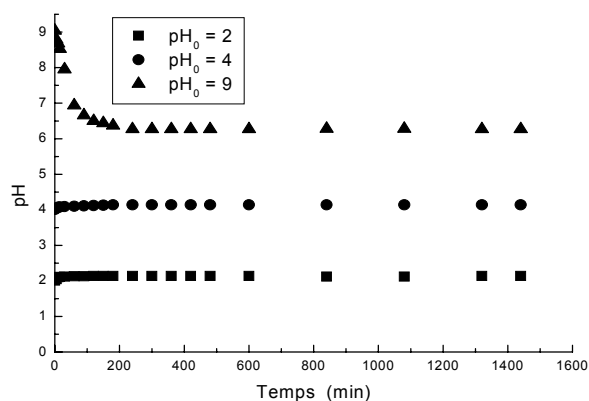
Des expériences de cinétique étaient réalisées pour évaluer le potentiel de la peau d'amande, comme un matériau sorbant, pour l'élimination du bleu de méthylène en solution aqueuse synthétique. Différents paramètres concernant le matériau sorbant, le colorant et le milieu peuvent influencer sur la cinétique de sorption du colorant [5, 6]. Dans ce contexte, l'effet du *pH* initial de la solution sur la cinétique de sorption du bleu de méthylène a été étudié de manière particulière.

D'après la Figure 1, la valeur du *pH* initial de la solution a une influence certaine sur la cinétique de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre était dans l'intervalle 6 – 8 h dépendant de la valeur du *pH*

initial de la solution. La quantité du bleu de méthylène sorbé à l'équilibre augmentait quand le  $pH$  initial de la solution augmentait de 2 à 6: 14,79 mg/g ( $pH_0 = 2$ ) et 58,16 mg/g ( $pH_0 = 6$ ). Au-delà de la valeur  $pH_0 = 6$ , on a observé une diminution dans cette quantité: 54,14 mg/g ( $pH_0 = 7$ ) et 50,35 mg/g ( $pH_0 = 9$ ). D'après ces résultats, on peut dire que la valeur du  $pH_0 = 6$  constitue la valeur optimale pour laquelle on a un maximum dans la quantité de colorant sorbé à l'équilibre.



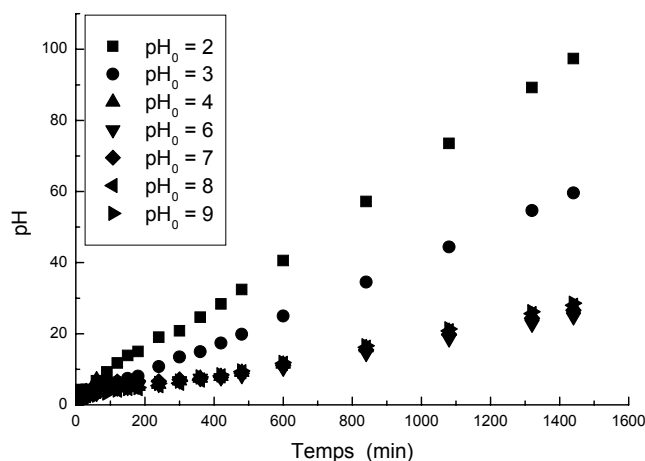
**Figure 1.** Effet du  $pH$  initial de la solution sur la cinétique de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande  
( $C_0 = 100$  mg/L, dose = 1 g/L,  $dp = 1,6 - 2$  mm,  $w = 400$  tr/min,  $T = 25$  °C)



**Figure 2.** Evolution du  $pH$  des solutions au cours de la cinétique de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande. Effet du  $pH$  initial de la solution (comme des exemples typiques)

Durant les expériences de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande, on a observé deux phénomènes opposés (voir Figure 2 à titre d'exemples typiques): une légère augmentation dans la valeur du  $pH$  initial des solutions pour les premières minutes de contact peau d'amande - solution suivie d'un état d'équilibre, pour des solutions ayant un  $pH_0$  dans l'intervalle 2 – 6:  $\Delta pH = pH_e - pH_0 = 0,12 - 0,13$  unité dépendant de la valeur du  $pH_0$  utilisée, et, une forte diminution dans sa valeur suivie aussi d'un état d'équilibre pour des valeurs de  $pH_0$  au-delà de 6:  $\Delta pH = pH_0 - pH_e =$

0,63 – 2,77 unité qui décroît avec la valeur du  $pH_0$  utilisée. La valeur du  $pH_e$  à l'équilibre des solutions était dans la gamme de 2,14 – 6,27 et qui augmentait avec celle du  $pH_0$  des solutions.



**Figure 3.** Modélisation des cinétiques de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande: effet du  $pH$  initial de la solution

Pour modéliser la cinétique de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande, on a utilisé seulement le modèle du pseudo-second ordre [7, 8] issu de la littérature et qui a montré son adéquation dans des travaux précédents [5]. Son équation s'écrit comme suit :

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

où :  $k$  (g/mg/min) est la constante de vitesse du modèle;  $q_e$  et  $q_t$  représentent respectivement les quantités de soluté sorbées (mg/g) à l'équilibre et au temps  $t$ .

Pour toutes les valeurs du  $pH$  initial testées, des droites linéaires (voir Figure 3) ont été obtenues dans le système de coordonnées,  $t/q_t = f(t)$ , indiquant l'adéquation du modèle dans l'analyse des données de cinétique de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande. Les valeurs des constantes du modèle, obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de ces droites, sont présentées dans le Tableau 1.

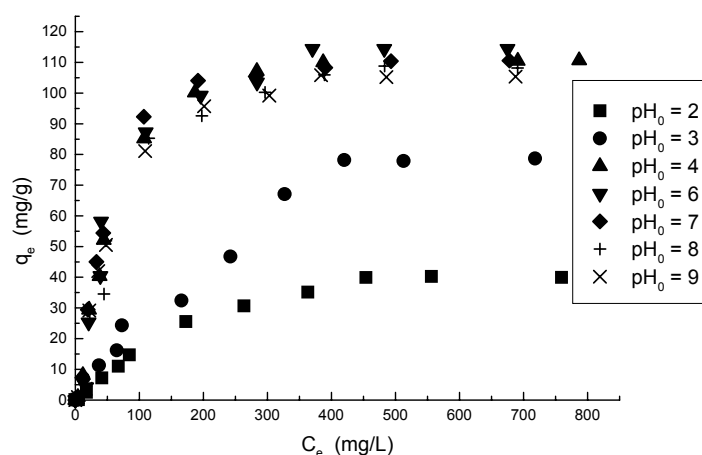
**Tableau 1.** Effet du  $pH$  initial de la solution sur les constantes du modèle de pseudo-second ordre issues de la linéarisation de la cinétique de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande. Concentration initiale en colorant  $C_0 = 100$  mg/L

|                           | $pH$ initial |        |        |        |        |        |        |
|---------------------------|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                           | 2            | 3      | 4      | 6      | 7      | 8      | 9      |
| $q_e$ exp. (mg/g)         | 14,79        | 24,16  | 52,22  | 58,16  | 54,14  | 51,44  | 50,35  |
| $q_e$ cal. (mg/g)         | 15,21        | 25,31  | 59,35  | 66,27  | 62,62  | 55,90  | 53,48  |
| $k \cdot 10^4$ (g/mg/min) | 20,02        | 8,78   | 1,20   | 1,01   | 0,96   | 2,12   | 2,82   |
| $R^2$                     | 0,9986       | 0,9979 | 0,9757 | 0,9850 | 0,9737 | 0,9919 | 0,9975 |

En se basant sur les valeurs du coefficient de régression ainsi obtenues ( $R^2 = 0,9737 - 0,9986$ ), il s'était avéré que le processus de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande suivait une cinétique de pseudo-second ordre. Les valeurs de la quantité de colorant fixée par la peau d'amande à l'équilibre ainsi déterminées, étaient très proches de celles déterminées expérimentalement confirmant ainsi l'aptitude du modèle de pseudo-second ordre à décrire les données de cinétique de sorption du bleu de méthylène.

### Equilibre de sorption

Comme le montre la Figure 4, les courbes d'isothermes de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande, obtenues à différentes valeurs du  $pH$  initial des solutions, présentent une même allure caractérisée par une forte augmentation dans la quantité de colorant éliminé pour les faibles concentrations en colorant à l'équilibre, qui s'atténue pour atteindre finalement un état stationnaire correspondant à une saturation des sites de sorption de la peau d'amande. Leur allure ressemble à celle de l'isotherme de type I rencontré dans l'adsorption gaz-solide [9], et, de type L d'après la classification de Giles et al. [10]. On a observé que plus le  $pH_0$  de la solution augmentait de 2 à 6, plus la capacité maximale de colorant sorbé augmentait : 39 mg/g ( $pH_0 = 2$ ) et 114 mg/g ( $pH_0 = 6$ ). Au delà du  $pH_0 = 6$ , on a observé une faible diminution dans la capacité maximale de colorant sorbé : 110 mg/g ( $pH_0 = 7$ ) et 105 mg/g ( $pH_0 = 9$ ).



**Figure 4.** Effet du  $pH$  initial de la solution sur l'isotherme de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande à  $25^\circ\text{C}$  ( $\text{dose} = 1 \text{ g/L}$ ,  $dp = 1,6 - 2 \text{ mm}$ ,  $w = 400 \text{ tr/min}$ ).

Pour décrire ces résultats d'équilibre de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande, on a utilisé deux modèles simples et couramment utilisés dans la littérature : Langmuir [11] et Freundlich [12].

**Modèle de Langmuir**

Son équation s'écrit comme suit :

$$q_e = q_m \times \frac{K_L \times C_e}{(1 + K_L \times C_e)} \quad (3)$$

et qui peut se linéariser sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \times q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4)$$

où:  $q_e$  est la quantité de soluté sorbé à l'équilibre (mg/g de sorbant);  $q_m$  - la capacité maximale de sorption du soluté (mg/g de sorbant) ;  $C_e$  - la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L) et  $K_L$  - constante d'équilibre caractéristique du système sorbant - sorbat (L/mg) et dépendant de la température.

**Modèle de Freundlich**

Son équation a la forme suivante:

$$q_e = K_F \times C_e^n \quad (5)$$

et qui se linéarise comme suit :

$$\ln q_e = \ln K_F + n \times \ln C_e \quad (6)$$

où  $q_e$  et  $C_e$  sont définies comme précédemment;  $K_F$  et  $n$  sont des constantes positives du modèle de Freundlich dépendant de la nature du système sorbant - sorbat et la température, avec  $n < 1$ .

Si les équations de Langmuir et de Freundlich sont valables pour décrire les données d'équilibre de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande, elles doivent vérifier respectivement leurs formes linéarisées (figures non présentées ici) dans les systèmes de coordonnées  $C_e/q_e = f(C_e)$  et  $\ln q_e = f(\ln C_e)$ . Leurs pentes et ordonnées à l'origine permettent ainsi de déduire les constantes des modèles et qui sont indiquées dans les Tableaux 2 et 3.

**Tableau 2.** Paramètres de modèle de Langmuir issus de la linéarisation des isothermes de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande:  
effet du pH initial de la solution

| $pH_0$ | $q_m$ (mg/g) | $K_L$ (L/mg) | $R^2$  |
|--------|--------------|--------------|--------|
| 2      | 57,41        | 0,004        | 0,9385 |
| 3      | 121,21       | 0,003        | 0,8808 |
| 4      | 122,70       | 0,018        | 0,9962 |
| 6      | 128,53       | 0,016        | 0,9952 |
| 7      | 120,05       | 0,022        | 0,9977 |
| 8      | 123,15       | 0,013        | 0,9927 |
| 9      | 116,28       | 0,018        | 0,9977 |

**Tableau 3.** Paramètres de modèle de Freundlich issus de la linéarisation des isothermes de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande: effet du  $pH$  initial de la solution

| $pH_0$ | $K_F$ | $n$  | $R^2$  |
|--------|-------|------|--------|
| 2      | 0,46  | 0,73 | 0,9400 |
| 3      | 0,46  | 0,85 | 0,9495 |
| 4      | 10,94 | 0,39 | 0,8952 |
| 6      | 10,18 | 0,41 | 0,8698 |
| 7      | 13,04 | 0,36 | 0,8777 |
| 8      | 8,57  | 0,42 | 0,8821 |
| 9      | 11,37 | 0,37 | 0,9100 |

En se basant sur les valeurs du coefficient de régression  $R^2$  obtenues : 0,8808 – 0,9977 (modèle de Langmuir) et 0,8698 – 0,9495 (modèle de Freundlich), il s'était avéré que le modèle de Langmuir était plus acceptable pour décrire les résultats d'équilibre de sorption dans tout le domaine de concentrations en colorant étudiées que le modèle de Freundlich. Les tendances de sorption du colorant observées précédemment dans l'étude cinétique sont confirmées à savoir que la capacité maximale de sorption du bleu de méthylène était fonction de la valeur du  $pH$  initial des solutions. L'utilisation de ces modèles devrait être considérée comme une représentation mathématique de l'équilibre de sorption dans un domaine donné de concentration en colorant. Des conclusions concernant les mécanismes mis en jeu lors du phénomène de sorption à partir seulement d'une bonne modélisation devraient être évitées. Malgré ces limitations, ces modèles peuvent fournir des informations sur les capacités maximales de sorption de colorant ou autres substances par divers matériaux sorbants et ainsi comparer leurs performances dans des conditions bien déterminées [13].

## CONCLUSION

Les résultats obtenus confirment que la peau d'amande peut éliminer le bleu de méthylène à partir de solution aqueuse synthétique. Les performances de sorption du colorant sont fortement affectées par la valeur du  $pH$  initial de la solution. La quantité du bleu de méthylène éliminé par la peau d'amande augmente avec l'augmentation dans la valeur du  $pH$  initial pour un temps donné. Le processus de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande suit un modèle cinétique de pseudo-second ordre. Le modèle de Langmuir permet une description satisfaisante des isothermes de sorption du colorant.

## Acknowledgments:

This work has been supported by Ministry of High Education and Scientific Research, Algeria (Project No. E 1301/02/05). Thanks are due to Mr. E. Bendaoudi in carrying out the experimental work.

## REFERENCES

1. Zollinger, H.: *Color chemistry: synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments*, 2<sup>nd</sup> ed., VCH Publisher, New York, **1991**;
2. O'Mahony, T., Guibal, E., Tobin, J.M.: *Enzyme and Microbiology Technology*, **2002**, **31**, 456;
3. Garg, V.K., Gupta, R., Yadav, A.B., Kumar R.: *Bioresource Technology*, **2003**, **89**, 121-124 ;
4. Kapdan, I.K., Kargi, F., McMullan, G., Marchant, R.: *Environmental Technology*, **2000**, **21**, 231-236 ;
5. Benaïssa, H.: *Actes/CD-Rom du dix-septième Congrès International de Génie Chimique et des Procédés*, 27-31 Août, Prague, République Tchèque, **2006** ;
6. Benaïssa, H.: *Actes de la dixième Conférence Internationale sur la Technologie de l'Eau*, 15-18 March, Sharm El-Sheikh, Egypt, **2007**, **2**, 895-909;
7. Ho, Y.S.: *Ph.D. Thesis*, University of Birmingham, U.K., **1995**;
8. Ho, Y.S., McKay, G.: *Water Research*, **2000**, **34** (3), 735-742;
9. Brunauer, S.: *The adsorption of gases and vapors*, Ed. Princeton, New York, **1945**;
10. Giles, C.H., Mac Ewan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D.J.: *Chemical Society*, **1960**, 3973-3993;
11. Langmuir, I.: *Journal of American Chemical Society*, **1918**, **40**, 1361-1403;
12. Freundlich, H.: *Colloid and Capillary Chemistry*, Ed. Metheum, London, **1926**, 883;
13. Kapoor, A., Viraraghavan, T.: *Bioresource Technology*, **1995**, **53**, 195-206.