



## **ETUDE DE L'ADSORPTION D'UNE MIXTURE DE COMPOSES BIORECALCITRANTS EN MILIEU AQUEUX**

**YEDDOU MEZENNER N., BENSAADI Z., LAGHA H. BENSMAILI A.**

Laboratoire de Génie de la réaction Faculté de Génie Mécanique et Génie des procédés  
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène  
BP 32 El Alia Bab Ezzouar, Alger, Algérie Fax: 213021247169  
yeddouna@yahoo.fr

### **RESUME**

L'adsorption est une technique prometteuse due à la facilité d'emploi et au faible coût comparée à d'autres applications dans le processus de traitement des composés biorécalcitrants tels que les colorants acides, particulièrement si l'adsorbant est peu coûteux et aisément disponible. Dans cette étude, nous nous sommes proposé d'appliquer le procédé d'adsorption sur un matériau naturel d'un mélange contenant trois colorants, le bleu brillant (E133), le jaune (E102) et le rouge cochenille (E124). Le matériau adsorbant choisi est un produit agroalimentaire, les coquilles d'oeufs. Les essais d'adsorption en mode batch nous ont permis de constater que la capacité d'adsorption est influencée par divers paramètres liés au milieu et à l'adsorbant. D'après les coefficients de corrélation  $r^2$  ( $r^2 > 0.99$ ), nous pouvons conclure que la cinétique d'adsorption est d'ordre 2. La cinétique de fixation des colorants est également bien adaptée au modèle d'Elovich. Les résultats obtenus montrent que la solution concentrée donne de meilleurs rendements d'élimination. Ce résultat met en évidence les performances sorptives de notre adsorbant vis-à-vis de la mixture aux concentrations élevées. De même, nous avons appliqué aux résultats expérimentaux le modèle de la diffusion intraparticulaire (modèle de Weber et Morris) afin de déterminer le mécanisme réactionnel qui régit l'adsorption des différents colorants.

**Mots clés :** Biosorption, étude cinétique, colorant alimentaire

## ABSTRACT

Adsorption is a promising technique due to the ease of use and low cost compared to other applications in the fading process, especially if the adsorbent is inexpensive and readily available. The dyes used in our study were obtained from commercial products. We proposed to apply the adsorption process on a natural material containing a mixture of three dyes, brilliant blue (E133), yellow (E102) and cochineal red (E124). The adsorbent material chosen is a food product, egg shells. The adsorption tests were conducted in batch mode; It was found that the adsorption capacity is influenced by various parameters related to the system adsorbate/ adsorbent. According to the correlation coefficients  $r^2$  ( $r^2 > 0.99$ ), the experimental data fitted very well the pseudo second order kinetic model and also followed by Elovich model, The results show that the sorption capacity increases with an increase in solution dye concentration. Similarly, we applied the model to the experimental results of internal diffusion (Weber and Morris model) to determine the reaction mechanism that governed the adsorption of various dyes. It was found that the diffusion step does not control the rate of adsorption for the different dyes studied.

**Keywords :** Biosorption, kinetic study, food dye

## INTRODUCTION

Les colorants sont utilisés pour embellir et améliorer l'aspect des aliments et des boissons. En général, une concentration en colorant inférieure à 1ppm est visible dans les eaux de surface (Noroozi et al. 2008). Les colorants présents dans les eaux usées constituent une pollution visuelle et chimique qui doit être traitée avant le rejet dans le milieu récepteur. Les eaux de rejet possèdent une faible biodégradabilité rendant ainsi les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement. L'adsorption est une technique prometteuse due à la facilité d'emploi et au faible coût comparée à d'autres applications dans le processus de décoloration, particulièrement si l'adsorbant est peu coûteux et aisément disponible. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à l'adsorption d'une mixture de colorants sur un déchet d'origine alimentaire, les coquilles d'œufs.

## Matériels et méthodes

La première partie de notre travail débute par l'étude de l'influence des paramètres de fonctionnement en mono système (concentration en adsorbant, pH, granulométrie....) sur le rendement d'adsorption au temps d'équilibre. La deuxième partie consiste en un suivi de la cinétique d'adsorption d'une mixture

de colorants. Le matériau adsorbant utilisé est un produit naturel d'origine animal. Les adsorbats choisis sont des colorants acides (E124, E102 et E133). Chaque colorant étudié est utilisé en produit commercial non purifié afin que les résultats soient les plus proches que l'on pourrait obtenir sur un effluent industriel. Tous les essais ont été réalisés en régime statique suivant un même protocole expérimental. Une quantité définie du biomatériau constitué de coquilles d'œuf traitées par du chlorure de fer ( $\text{FeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) selon la méthode de Rais et al., (2011) est agitée (agitation magnétique) dans  $100\text{cm}^3$  d'une solution aqueuse de colorant de concentration donnée (5, 10 et  $25\text{mg/L}$ ) pendant un intervalle de temps fixé.

L'évolution du rendement d'élimination en fonction du temps de contact est examinée à une température égale à  $293\text{K}$ . Les prélèvements d'échantillons effectués à des temps réguliers sont centrifugés à  $2000\text{ tr/min}$  pendant  $15\text{mn}$  et analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV Visible.

## Résultats et discussions

L'adsorption est menée selon deux étapes :

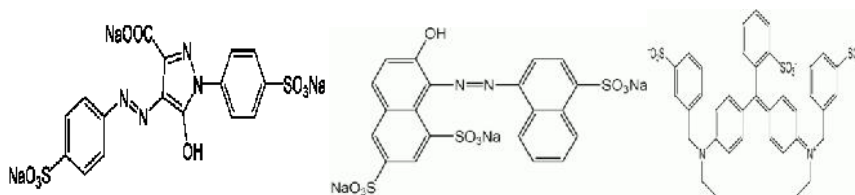
- Adsorption en mono-soluté
- Adsorption en mixture

## Etude de l'adsorption

### Adsorption en mono soluté

#### Influence du temps de contact

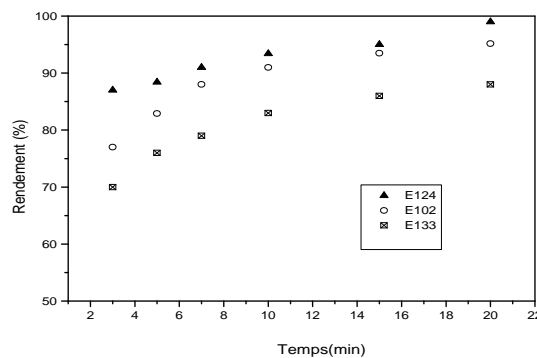
Les expériences sont réalisées à une vitesse d'agitation de  $300\text{ tr/min}$ , et un pH égal à 3. Le volume de la solution à traiter est de  $100\text{cm}^3$ , la quantité d'adsorbant est fixée à  $0,5\text{g}$ . La concentration initiale en colorant est de  $5\text{mg/L}$ . La structure de chaque colorant est illustrée par la figure 1.



C.I. Acid Yellow 23 (E102)    Acid Red 18 (E124)    Patent Blue AR (E133)

**Figure 1:** Structure des colorants

La figure 2, représentant l'évolution du rendement d'élimination des colorants en fonction du temps met en évidence deux parties : la première partie consiste en une adsorption rapide au bout de 3 minutes, Cette phase correspond à un transfert de l'adsorbât de la phase liquide à la surface du matériau. Ce phénomène constaté pendant les premières minutes de la réaction, peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps. La deuxième partie est plus lente. Cette zone correspond à l'établissement d'un équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption. Les rendements d'élimination observés sont de l'ordre de 99%, de 95,16 et de 88% pour le rouge E124, le jaune E102 et le bleu E133 respectivement pour une concentration en colorant de 25mg/l et un temps de contact de 20min.

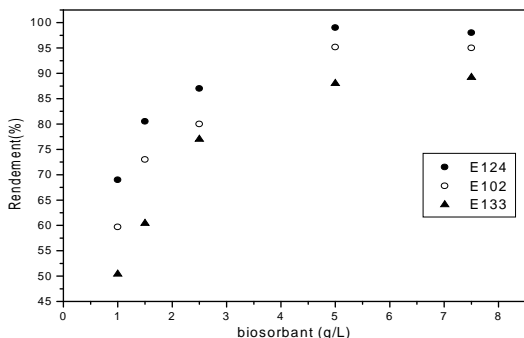


**Figure 2 :** Influence du temps de contact sur l'adsorption des colorants en monosubstrat

### Influence de la concentration en adsorbant

Pour étudier l'influence de la concentration du matériau adsorbant sur la fixation des colorants, des essais ont été menés avec des concentrations de 1 à 7,5g/l. Les autres paramètres sont maintenus constants

En représentant le pourcentage d'élimination des différents colorants en fonction de la concentration en adsorbant (Figure 3) nous avons constaté que l'accumulation des colorants croît avec la quantité d'adsorbant introduite, ce résultat s'explique par l'augmentation de la surface de contact offerte par les adsorbants. Cependant, un palier commence à apparaître à partir de 5g/l.

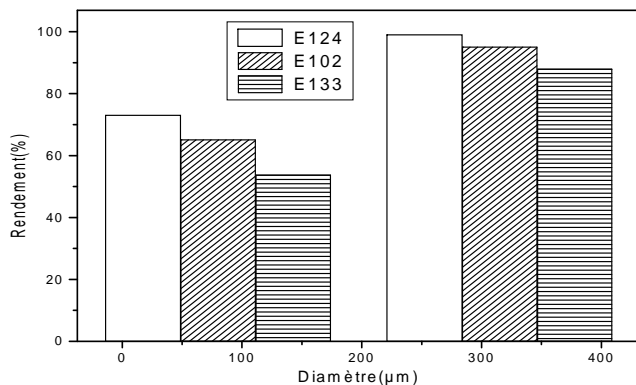


**Figure 3 :** Influence de la concentration en biosorbant sur l'adsorption des colorants en monosubstrat

**Influence de la granulométrie**

Il a été montré par Kannan et Sundaram, (2001) et P vel et coll., (2007) que la capacité d'adsorption est affectée par la taille des particules adsorbantes. Dans les mêmes conditions opératoires citées auparavant avec une concentration en adsorbant de 5g/l et au temps d'équilibre, nous avons effectué des essais d'adsorption pour les granulométries suivantes :  $80\mu\text{m} < d < 315\mu\text{m}$  et  $d < 80\mu\text{m}$

Les résultats illustrés par la figure 4 révèlent que la granulométrie la plus faible présente des inconvénients, et le rendement d'adsorption diminue dans le même sens que le diamètre des particules, par exemple, pour le E124, l'efficacité diminue respectivement de 99 à 73,03% pour une granulométrie comprise entre 80 et  $315\mu\text{m}$  et un diamètre des grains inférieur à  $80\mu\text{m}$ . En effet, des difficultés ont été constatées pour leur homogénéisation dans le milieu et des agrégats d'adsorbant se forment, ceci confère un aspect pâteux à l'adsorbant diminuant ainsi la surface de contact disponible effective, il est à signaler également que l'emploi de ces granulométries peut occasionner des problèmes de colmatage à l'échelle industrielle.



**Figure 4 :** Influence de la granulométrie sur l'adsorption des colorants en monosubstrat

### Influence du pH

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption des colorants puisqu'il agit sur l'état d'ionisation de la surface de l'adsorbant. Des échantillons ont été préparés dans les mêmes conditions opératoires citées auparavant et au temps d'équilibre. Le pH est ajusté à la valeur désirée par de l'acide nitrique ou de la soude.

Nous notons une hausse sensible du rendement d'adsorption dans la gamme de pH étudiée (3 à 7) respectivement de (99 à 69%), (95,16 à 41,05%) et (88 à 54%) pour le E124, E102 et le E133 (Figure 5). Nous déduisons donc que la disponibilité des sites destinés à fixer les colorants anioniques est dépendante du pH. En effet à pH faible, le nombre de sites actifs chargés négativement s'intensifie, ceci est dû à l'attraction électrostatique entre le colorant chargé négativement et la surface de l'adsorbant chargée positivement pouvant être par exemple, sous forme d'amines libres provenant des protéines telles que la kératine et le collagène qui présentent des sites actifs. La capacité de fixation d'un colorant par un adsorbant est tributaire de la charge surfacique de l'adsorbant.

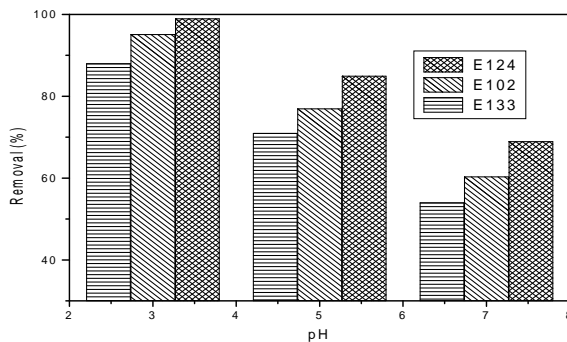


Figure 5 : Influence du pH sur l'adsorption des colorants en monosystème

### Etude de la l'adsorption de la mixture de colorants

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence de la concentration initiale de chaque colorant. Les autres paramètres ont été maintenus constants (pH=3, concentration en biosorbant=.5g/L).

### Modélisation de la cinétique d'adsorption

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption des trois colorants, trois modèles cinétiques simples (à une résistance) ont été utilisés, qui sont : pseudo second ordre, Elovich et le modèle de diffusion.

- Modèle de Pseudo second ordre

Les résultats montrent que la loi cinétique d'ordre 2 peut simuler l'évolution temporelle de la quantité fixée de colorant dans l'adsorbant.

Nous avons appliqué à chacun des systèmes choisis le modèle de cinétique de pseudo second ordre donné par les équations 1 et 2 (Ho, 2006) :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1)$$

La vitesse initiale d'adsorption,  $h$  (mg/g min) quand  $t \rightarrow 0$ , peut être définie comme :

$$h = K_2 q_e^2 \quad (2)$$

La constante de vitesse d'adsorption  $K_2$  ainsi que la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre  $q_e$  sont déterminés graphiquement en portant  $t/q_t$  en fonction du temps.

La constante de vitesse d'adsorption de chaque colorant est déterminée graphiquement en portant  $t/q_t$  en fonction du temps, nous avons obtenu des profils linéaires dont la pente correspond à la capacité de fixation à l'équilibre ( $q_e$ ) et l'ordonnée à l'origine à la vitesse initiale d'adsorption ( $h = K_2 q_e^2$ ). Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 1.

**Tableau 1** : Paramètres cinétiques

$C_i$ (mg/l)	$q_e$ (mg/g)	$h$ (mg/g.min)	$r^2$	$a_e$ (mg/g.min)	$b_e$ (g/mg.min)	$r^2$	$K_i$ (mg/g.min <sup>0.5</sup> )	$r^2$
<b>E124</b>								
5	0,908	0,25	0,9999	2,74	5,27	0,971 3	0,1275	0,935 2
10	1,71	2,30	0,996	808	7,11	0,96	0,1	0,889 3
25	4,64	7,15	0,9999	16000	3,36	0,996 7	0,2018	0,975 4
<b>E102</b>								
5	0,71	0,45	0,9995	3,44	9,68	0,957 9	0,068	0,887 9
10	1,62	2,26	0,9998	2707	8,24	0,970 2	0,081	0,921 4
25	4,35	5,01	0,9997	1964	2,76	0,996 4	0,245	0,964 7
<b>E133</b>								
5	0,48	0,45	0,9997	65,3	22,57	0,982 1	0,1	0,773 5
10	1,16	1,54	0,9986	3,25	5,44	0,969 6	0,230	0,872 7
25	4,02	2,70	1	27,92	1,81	0,979 1	0,803	0,839 7

Pour des concentrations initiales allant de 5 à 25mg/l en colorant, les valeurs des capacités de fixation  $q_{e2}$  selon l'ordre deux, varient de 0,908 à 4,64mg/g, de

0,71 à 4,35mg/g de 0,45 à 4,02mg/g respectivement pour le E124, E102 et le E133. Le calcul des vitesses initiales d'adsorption à l'équilibre selon l'ordre deux donne des valeurs variant entre 0,25 et 7,15mg/g.min entre 0,45 et 5,01mg/g.min et entre 0,45mg/g.min et 2,7mg/g.min respectivement pour le E124, E102 et le E133. Les résultats indiquent que pour une faible concentration (5mg/L), la vitesse initiale d'adsorption est plus importante pour le E133 et E102, ce qui est probablement dû à la structure du colorant. Les coefficients de corrélation  $r^2$  obtenus pour les divers systèmes sont supérieurs à 0,99.

Modèle d'Elovich : l'existence de groupements chimiques variés sur l'adsorbant, nous a amené à examiner l'applicabilité d'un modèle adapté aux surfaces hétérogènes, tel que le modèle d'Elovich. En effet, les colorants peuvent réagir sur la surface de l'adsorbant (Tseng, R.L., et Tseng S.K., 2006). Ceci donne une possibilité à la réaction chimique de contrôler le mécanisme d'adsorption.

Nous avons appliqué à chacun des systèmes choisis le modèle cinétique d'Elovich donné par l'équation (3) (Tseng, R.L et Tseng, S.K., 2006) :

$$q_t = \frac{\ln(a_{e1} b_{e1})}{b_{e1}} + \frac{1}{b_{e1}} \ln t \quad (3)$$

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 1. Pour chaque système étudié, les valeurs des vitesses initiales ( $a_{e1}$ ) et les constantes relatives à la surface de recouvrement ( $b_{e1}$ ) varient en fonction de la concentration initiale du colorant.

- Modèle de la diffusion intraparticulaire

La diffusion intraparticulaire est décrite par l'équation (4) (Weber et Morris, 1962) :

$$q_t = K_i t^{0.5} + C \quad (4)$$

où  $K_i$  est la constante de vitesse de diffusion d'intraparticulaire (mg/g min<sup>0,5</sup>).

$q_t$  : quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à un instant  $t$ .

La représentation graphique de  $q_t$  en fonction de la racine carrée du temps donne une droite dont la pente égale à la constante de vitesse de diffusion  $K_i$ .

Cette équation nous permet de calculer la constante de vitesse de diffusion ( $K_i$ ).

Il a été observé que les constantes de vitesse de diffusion ( $K_i$ ) augmentent dans le même sens que la concentration initiale en colorant

Ces résultats montrent que la concentration initiale en colorant influe sur la diffusion intraparticulaire. D'après l'ensemble de ces résultats, nous pouvons déduire que le E133 diffuse plus rapidement en milieu concentré ( $K_i=0,803$  mg/gmin<sup>0,5</sup>,  $C_i=25$ mg/l) relativement aux deux autres colorants, ceci est probablement dû à leur différence de polarité. Nous constatons que les coefficients de corrélation obtenus sont relativement faibles à ceux observés



pour les deux autres modèles, il s'avère donc que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape déterminante du procédé, résultat attendu étant donné la faible surface spécifique trouvée (1,182m<sup>2</sup>/g)

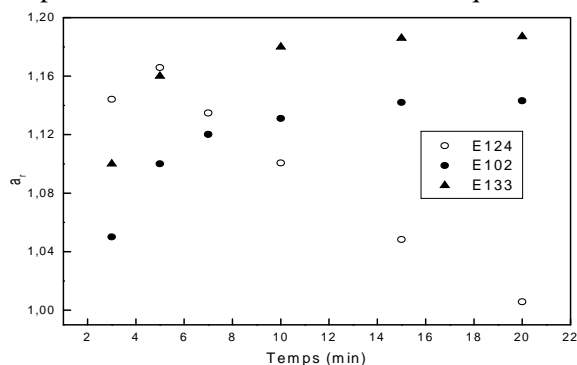
**Etude de la sélectivité**

L'adsorption relative (a<sub>r</sub>) et la sélectivité de chaque colorant sur les membranes sont données par les équations (5) et (6) (Shaobin, W., et Eko, A., 2007) :

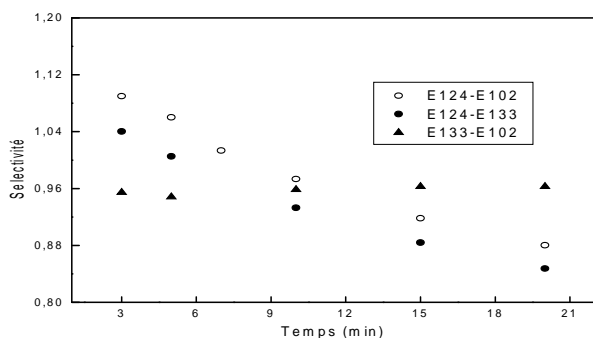
$$a_r = \frac{[q_t]_B}{[q_t]_S} \tag{5}$$

$$S = \frac{[a_r]_{Fe^{3+}}}{[a_r]_{BM}} \tag{6}$$

Avec [q]<sub>B</sub> et [q]<sub>S</sub> capacité d'adsorption de chaque adsorbat en mono et multi systèmes à l'instant t. La figure 6 montre que l'adsorption relative de E102 et E133 est affectée par le milieu réactionnel et augmente graduellement en fonction du temps jusqu'à atteindre un palier. Ce qui confirme que le milieu influe sur l'adsorption du E102 et de E133 sur les coquilles



**Figure 6 :** Adsorption relative des trois colorants



**Figure 7 :** Adsorption sélective des trois colorants

Il est à noter également que la sélectivité (Figure 7) diminue en fonction du temps puis atteint un palier de saturation au bout de 5min d'adsorption. Ce qui pourrait s'expliquer par l'absence d'interaction-soluté-soluté après un temps de contact égal à 5min.

## CONCLUSION

L'objectif de cette étude consiste à évaluer les performances de fixation d'une mixture de colorants utilisées en industrie alimentaire par les coquilles traitées. Les essais en mode batch nous ont permis de montrer que l'adsorption du mélange est favorisée par des solutions concentrées. La cinétique de fixation de chaque colorant n'est pas représentée par du modèle de diffusion intraparticulaire mais par les modèles réactionnels de pseudo second ordre et d'Elovich.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- HO Y.S. (2006). Review of second order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater.* B136 681-689.
- KANNAN N., SUNDARAM, M.M. (2001). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons- a comparative study. *Dyes and Pigments.* 51, 25-40.
- NOROOZI B., SORIAL G.A., BAHRANI H., ARAMI M. (2007). Equilibrium and Kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent silkworm pupa. *J. Hazard. Mater.* B139, 167-174.
- PAVEL J., PAVEL M., LUK S T. (2007). Sorption of ionic dyes onto untreated low-rank coal-oxihumolite : A Kinetic study. *Dyes and Pigments.* 74, 363-370.
- RAIS A., RAJEEV K., SHAZIYA H. (2010). Adsorption of Cu<sup>2+</sup> from aqueous solution onto iron oxide coated eggshell powder: Evaluation of equilibrium, isotherms, kinetics, and regeneration capacity *Arabian Journal of Chemistry* xxx, xxx-xxx
- SHAOBIN W., EKO A. (2007). Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite. *J. Colloid and Interface Science* 314, 25-31
- Tsai, W. T., Yang, J. Lai, C. W., Chen, Y. H., Lin, C. C., Yeh, C.W. (2006). Characterization and adsorption properties of eggshell and eggshell membrane. *Biores. Technol.* 97, 488-493
- TSENG R.L., TSENG S.K. (2006). Characterization and use of high surface area activated carbons prepared from cane pith for liquid-phase adsorption. *J. Hazard Mater.* B136, 671-680.
- WEBER W.J., MORRIS J.C. (1962). Advances in water pollution research: Ind. Proc. Int. Conf. On water pollution Symp., 2. 231-266.