



## ADSORPTION DU MÉTHYLORANGE SUR UN BIOSORBANT À BASE DE NOYAUX DE MANGUE

### METHYL ORANGE ADSORPTION ON BIOSORBENT DERIVED FROM MANGO SEED KERNELS

*KHELIFI O.<sup>1</sup>, MEHREZ I.<sup>2</sup>, YOUNSI M.<sup>3</sup>, NACEF M.<sup>1</sup>, AFFOUNE A.M.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> 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.

<sup>2</sup> Laboratoire Energie, Environnement et Systèmes d'Information, Département des sciences de la matière, Faculté des sciences et de la technologie, Université Ahmed Draïa Adrar, Algérie.

<sup>3</sup> Département des sciences de la matière, Faculté des sciences et de la technologie, Université Ahmed Draïa Adrar, Algérie.

*khelifi\_omar@yahoo.fr*

### RESUME

Dans cette étude, les noyaux de mangue ont été évalués pour la préparation d'un biosorbant dans le but de l'utiliser comme support naturel pour l'élimination du méthylorange (acide orange 52) 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 concentration initiale en méthylorange (10-100 mg/L), masse d'adsorbant (0,1-1 g), 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 et la capacité d'adsorption maximale de la monocouche est égale à 5,71 mg/g. Les paramètres thermodynamiques  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  ont montré que le processus d'adsorption est spontanément faisable et endothermique. Les résultats de la présente étude montrent que les noyaux de mangue peuvent être avantageusement utilisés

comme un biosorbant à faible coût pour l'élimination d'un colorant acide à partir des solutions aqueuses.

**Mots-clés :** Adsorption, Méthylorange, Biosorbant, Noyaux de mangue.

## ABSTRACT

In this study, mango seed kernels were evaluated to prepare a biosorbent for use it as a natural carrier for the removal of methyl orange (orange acid 52) from aqueous solutions. In order to clarify the adsorption process, batch experiments were carried out to study the operating parameters effect on the adsorption process such as: the initial concentration of methyl orange (10-100 mg/L), adsorbent mass (0.1-1 g), contact time (10-120 min) and temperature (25-55 °C) were studied. To describe the adsorption equilibrium, the experimental data were analyzed by Langmuir and Freundlich isotherms. The equilibrium is perfectly described by the Freundlich model whose correlation coefficient is greater than 0.99 and the maximum monolayer adsorption capacity is 5.71 mg/g. Thermodynamic parameters such as  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  and  $\Delta S^0$  have been evaluated. It was found that the adsorption process was feasible, spontaneous and endothermic. The results of the present study show that mango seed kernels can be advantageously used as a low cost biosorbent for the removal of methyl orange from aqueous solutions.

**Keywords:** Adsorption, Methyl orange, Biosorbent, Mango seed kernels.

## 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 (Khelifi *et al.*, 2018 ; Belaid et Kacha, 2011 ; Larakeb *et al.*, 2014). 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.*, 2016a), déchets de

palmeiers (Hazourli *et al.*, 2007), noyaux des dattes (Khelifi *et al.*, 2016b) 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 biomatériaux sont disponibles, avec un coût de revient très faible, se sont avérés efficaces vis-à-vis de molécules organiques à l'échelle de laboratoire. La présente étude consiste à utiliser les noyaux de mangue en poudre comme biosorbant à faible coût pour l'adsorption de méthylorange à partir de solutions aqueuses. L'effet des paramètres opératoires tels que la concentration initiale en méthylorange, le temps de contact et la température ont été étudiés. Les résultats expérimentaux ont été analysés pour étudier l'équilibre du processus d'adsorption de méthylorange sur le biosorbant préparé.

## MATERIELS ET METHODES

### Préparation du biosorbant

Pour la préparation du biosorbant, nous avons utilisés comme précurseur les noyaux de mangue. Les noyaux de mangue ont été collectés. 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 dans 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.

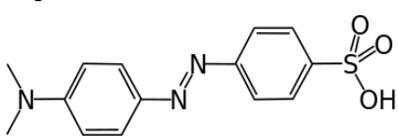
Propriétés physico-chimiques	Valeur
pH	6,47
Conductivité (mS/cm)	1,175
Densité absolue	1,246
Humidité (%)	5,72
Taille des particules (mm)	0,01-0,5

### Adsorbat étudié

Le méthylorange (MO) autrement appelée Hélianthine ou encore orangé de méthyle, est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé). Le méthylorange (MO) a été utilisé comme adsorbat pour

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

**Tableau 2 :** Principales propriétés du bleu méthylorange (MO).

Nomenclature commun	Méthylorange
Nomenclature générique	Acide orange 52
N° CAS	547-58-0
Formule chimique	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S
Masse molaire	305,354 g/mol
Longueur d'onde	457 nm
Solubilité à 20 °C	5,2 g/L
Structure chimique	

### Etude d'adsorption

Les expériences d'adsorption ont été réalisées en mode discontinu en mélangeant 50 ml d'une solution de colorant de concentration connue avec une masse de 0,3 g de biosorbant sèche. L'effet de la concentration initiale en acide orange 52 (10-100 mg/L), le temps de contact (10-120 min) et la température (25-55 °C) sur l'adsorption de méthylorange a été étudié sous une agitation de 300 tr/min. 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 457 nm.

Le taux d'élimination  $R$  (%) et la capacité d'adsorption de méthylorange à l'équilibre  $q_e$  (mg/g) ont été calculés à partir les équations suivantes:

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

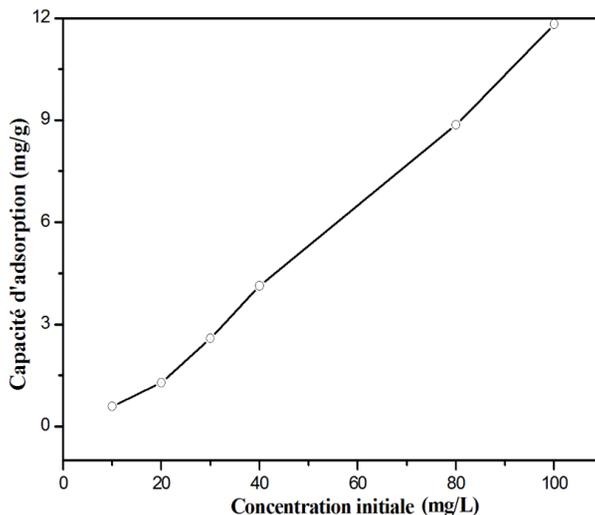
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

D'où  $C_0$  (mg/L) est la concentration initiale en méthylorange;  $C_e$  (mg/L) est la concentration en méthylorange à l'équilibre;  $V$  (L) est le volume de la solution;  $m$  (g) est la masse du biosorbant.

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

### Effet de la concentration initiale

La figure 1 représente l'effet de la concentration initiale en méthylorange (10-100 mg/L) sur la capacité d'adsorption du biosorbant préparé. Nous remarquons que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de méthylorange. La capacité d'adsorption de 0,58 à 11,82 mg/g pourrait être attribuée au rapport entre les sites actifs disponibles d'adsorption et au nombre initial de molécules de méthylorange.

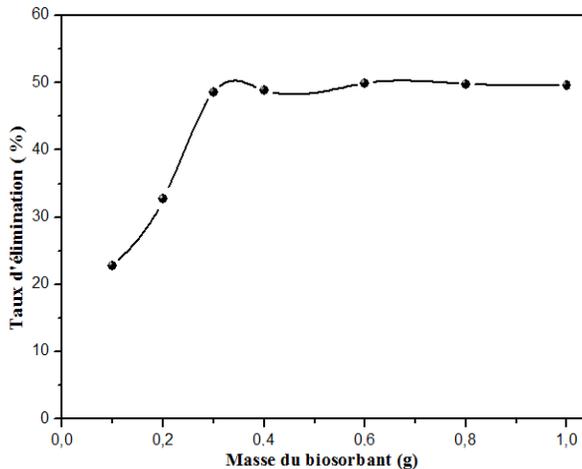


**Figure 1 :** Effet de la concentration initiale de méthylorange sur la capacité d'adsorption du biosorbant ( $m$  : 0,3 g ; pH : 6,8 ;  $T$  : 25 °C ;  $t$  : 60 min).

### Effet de la masse du biosorbant

La masse du biosorbant est l'un des principaux paramètres dans le processus d'adsorption. L'effet de la masse du biosorbant a été étudié dans l'intervalle 0,1-1 g dans un volume de solution MO de 50 ml et l'évolution du taux d'élimination est représentée dans la Figure 2. Les résultats obtenus montrent

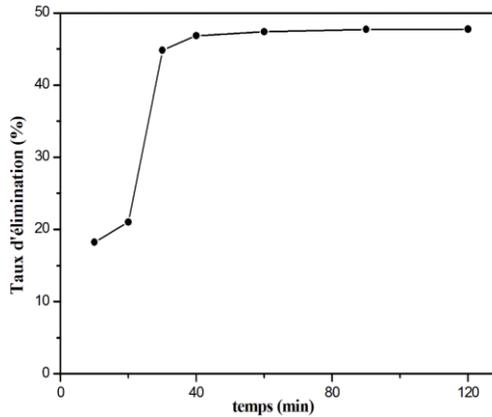
que le taux d'élimination augmente progressivement avec l'augmentation de la dose du biosorbant. Le taux d'élimination augmente de 52,8 jusqu'à 89,6 %, . Cette variation du taux d'élimination du méthylorange peut être attribué au nombre de sites actifs d'adsorption et aux groupements fonctionnels à la surface du biosorbant. La masse de 0,3 g a été considérée comme la valeur optimale de la dose du biosorbant pour les autres expériences.



**Figure 2 :** Effet de la masse du biosorbant sur le taux d'élimination du biosorbant ( $C_0$  : 100 mg/L ; pH : 6,8 ;  $T$  : 25 °C ;  $t$  : 60 min).

### Effet du temps de contact

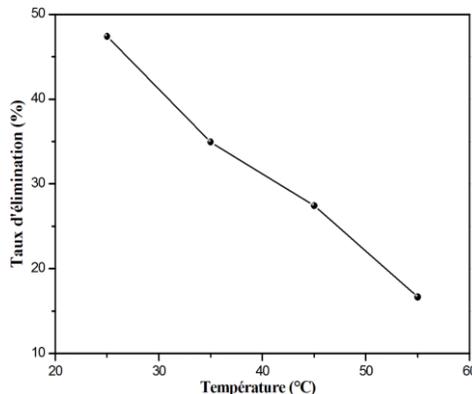
L'effet du temps de contact sur le taux d'élimination de méthylorange, a été étudié sur une gamme de 10 à 120 min et la variation de la capacité d'adsorption est représentée sur la figure 3. Avec une concentration initiale de 100 mg/L, une masse de biosorbant 0,3 g et à température ambiante. Les résultats obtenus montrent que le taux d'élimination augmente rapidement pendant les 40 premières minutes, puis augmente lentement, ensuite il reste quasiment constant. La figure 3 montre que le taux d'élimination a été atteint à 40 min avec 46,84 %. 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 de méthylorange jusqu'au temps d'équilibre qui est 40 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 de méthylorange par le biosorbant préparé ( $C_0$  : 100 mg/L ;  $m$  : 0,3 g ; pH : 6,8 ;  $T$  : 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 0,3 g du biosorbant avec la solution de méthylorange (50 ml, 100 mg/L, pH initial). La figure 4 montre une diminution du taux d'élimination du colorant en fonction de l'augmentation de la température, il diminue de 47,37 % jusqu'à 16,66 % dans la gamme de température étudiée. L'élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption. Donc les meilleurs résultats sont obtenus dans le domaine de la température ambiante.



**Figure 4 :** Effet de la température sur l'adsorption du méthylorange ( $C_0$  : 100 mg/L ;  $m$  : 0,3 g ; pH : 6,8 ;  $t$  : 40 min).

### 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. La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée comme suit (Langmuir, 1916):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_{max}} + \frac{1}{K_L Q_{max}} \quad (3)$$

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  $C_e$ .

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

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

Avec :  $K_F$  (mg/g) (L/g)<sup>1/n</sup> 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  $\ln C_e$ .

Le tableau 3 présente les valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich, extrapolées à partir des équations de ces deux modèles. D'après le tableau 3, 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 de méthylorange sur la surface du biosorbant est une adsorption multicouche.

**Tableau 3 :** Valeurs des paramètres du modèle de Langmuir et de Freundlich.

Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
$Q_{max}$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$ (mg/g) (L/g) <sup>1/n</sup>	$1/n$	$R^2$
5,71	0,014	0,857	0,0219	0,6283	0,992

Les capacités d'adsorption maximales ( $Q_{max}$ ) de méthylorange (MO) des quelques adsorbants rapportés dans la littérature ont été comparées à celles de la présente étude et sont présentées dans le tableau 4. La comparaison montre que le biosorbant utilisé dans cette étude présente une capacité d'adsorption favorable par rapport aux autres adsorbants. Cette comparaison indique le potentiel du biosorbant préparé à partir des noyaux de mangue pour l'élimination de méthylorange (MO).

Les différentes performances de l'absorption du méthylorange pourraient s'expliquer par les facteurs suivants: (i) la nature hétérogène et la composition des matières premières; (ii) les propriétés physico-chimique, structurales et morphologiques de chaque adsorbant telles que la structure, les groupes fonctionnels et la surface spécifique.

**Tableau 4 :** Comparaison de la capacité d'adsorption maximale de méthylorange par quelques adsorbants.

Adsorbants	$Q_{max}$ (mg/g)	Références
Cendres	3,62	(Iida <i>et al.</i> , 2004)
Charbon actif	8,85	(Annadurai <i>et al.</i> , 2002)
Sporopollénine modifiée	5,23	(Ayar <i>et al.</i> , 2007)
Alumine activé	9,80	(Ai et Jiang, 2010)
Noyaux de mangue	5,71	Présente étude

### Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques: énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ), variation d'enthalpie ( $\Delta H^0$ ) et la variation d'entropie ( $\Delta S^0$ ), ont été calculés pour évaluer la faisabilité et la nature du processus d'adsorption.

L'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^0$  (kJ/mol) de la réaction d'adsorption peut être déterminée à partir de l'équation suivante:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (5)$$

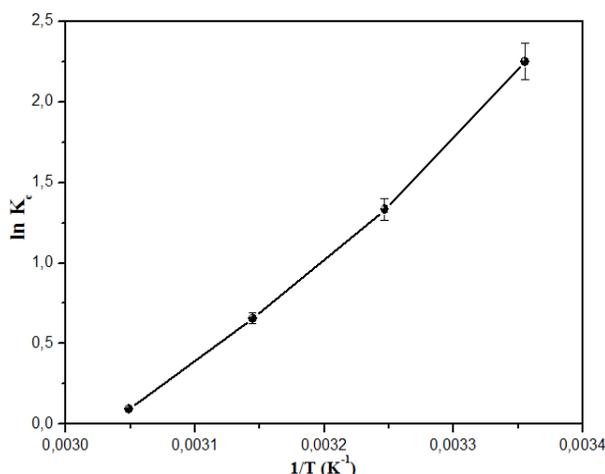
D'où  $K_c$  est la constante d'équilibre thermodynamique,  $T$  est la température absolue,  $R$  est la constante universelle des gaz parfaits (8,32 J/mol.K).

La relation entre  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  peut être exprimé par les équations suivantes:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (6)$$

$$\ln K_c = - \frac{\Delta G^0}{RT} = - \frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (7)$$

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



**Figure 5 :** Courbe thermodynamique de l’adsorption du MO sur le biosorbant.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques d’adsorption obtenues sont présentées dans le tableau 5.

**Tableau 5 :** Les paramètres thermodynamiques de l’adsorption du BM sur le biosorbant.

Température (K)	Paramètres thermodynamique		
	$\Delta G^0$ (kJ/mol)	$\Delta H^0$ (kJ/mol)	$\Delta S^0$ (J/mol.K)
298	-5,5768	-58,2011	-0,1772
308	-3,4095		
318	-1,7385		
328	-0,2574		

Les valeurs négatives de  $\Delta G^0$  indiquent que le processus d’adsorption du MO est faisable et spontané. Les résultats indiquent aussi que le processus d’adsorption favorise la diminution de température. La valeur négative de  $\Delta H^0$  confirme la nature endothermique de l’adsorption du MO sur le biosorbant

préparé et la valeur négative de  $\Delta S^0$  reflète la faible affinité du biosorbant pour le MO au cours du processus d'adsorption. D'après le tableau 5, la valeur de  $\Delta H^0$  obtenue indique que l'adsorption du méthylorange sur le biosorbant est attribuée à un processus d'adsorption physique.

## CONCLUSION

Dans cette étude, les noyaux de mangue ont été utilisés comme biosorbant pour l'élimination de méthylorange en mode batch. Les paramètres expérimentaux optimaux pour l'adsorption d'acide orange 52 sont : pH initial (6,8), la dose d'adsorbant (10 g/L), le temps de contact (40 min), la concentration initiale (100 mg/L) et la température (25 °C). Les résultats expérimentaux d'isotherme d'adsorption sont en bon accord avec le modèle de Freundlich ( $R^2 > 0,99$ ). La capacité d'adsorption maximale de monocouche,  $Q_{max}$ , du méthylorange s'est avérée être de 5,71 mg/g à 25 °C. Les paramètres thermodynamiques  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  ont montré que le processus d'adsorption est spontanément faisable et endothermique. Basant sur les résultats obtenus dans la présente étude, nous pouvons conclure que les noyaux de mangue est un biosorbant facilement disponible et à faible coût; ils peuvent être considérés comme un moyen rentable et un biosorbant potentiel pour l'élimination des colorants à partir de solutions aqueuses.

## REFERENCES

- AI L., JIANG J., (2010). Fast removal of organic dyes from aqueous solutions by AC/ferrospinel composite, *Desalination*, Vol. 262, Issues 1-3, pp. 134–140.
- ANNADURAI G., JUANG R., LEE D. (2002). Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 92, Issue 3, pp. 263–274.
- AYAR A., GEZICI O., KUCUKOSMANOGLU M. (2007). Adsorptive removal of methylene blue and methylorange from aqueous media by carboxylated diaminoethane sporopollenin: on the usability of an amino carboxylic acid functionality bearing solid stationary phase in column techniques, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 146, Issues 1-2, pp. 186–193.
- ARAMI M., LIMAEE 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*, Vol. 288, Issue 2, pp. 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*, Vol. 24, Issue 2, pp. 131–144.
- FREUNDLICH, H.M.F. (1906). Über die adsorption in lösungen, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 57, pp. 385–470.
- 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*, pp. 187–192.
- IIDA Y., KOZUKA T., TUZIUTI T., YASUI K. (2004). Sonochemically enhanced adsorption and degradation of methyl orange with activated aluminas, *Ultrasonics*, Vol. 42, Issues 1–9, pp. 635–639.
- KHELIFI O., NACEF M., AFFOUNE A. M. (2018). Nickel (II) adsorption from aqueous solutions by physic-chemically modified sewage sludge, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, Vol. 37, Issue 1, 73–87.
- KHELIFI O., NACEF M., AFFOUNE A. M. (2016a). Biosorption of Nickel(II) ions from aqueous solutions by using Chicken eggshells as low-cost biosorbent, *Algerian Journal of Environmental Science and Technology*, Vol. 2, Issue 1, pp. 12–16.
- KHELIFI O., MEHREZ I., BEN SALAH W., BEN SALAH F., YOUNSI M., NACEF M., AFFOUNE A. M. (2016b). Etude de l'adsorption du Bleu de Méthylène (BM) a partir des solutions aqueuses sur un biosorbant préparé a partir des noyaux de datte Algérienne, *LARHYSS Journal*, Vol. 28, Issue 4, pp. 135–148.
- LANGMUIR I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 38, pp. 2221–2295.
- LARAKEB M., YUCEF L., ACHOUR S. (2014). Etude comparative de l'élimination du Zinc par adsorption sur la goethite et sur la bentonite de Maghnia, *LARHYSS Journal*, Vol. 19, Issue 3, 87–100.
- PEKKUZ H., UZUN İ., GÜZEL F. (2008). Kinetics and thermodynamics of the adsorption of some dyestuffs from aqueous solution by poplar sawdust, *Bioresource Technology*, Vol. 99, Issue 6, pp. 2009–2017.
- 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*, Vol. 6, Issue 2, pp. 397–406.