



Biosorption of methylene blue solution: Comparative study of the cactus (*Opuntia ficus indica*) of Lomé (CL) and Marrakech (CM)

Biosorption du Bleu de Méthylène en milieu aqueux : Etude comparative entre le cactus (*Opuntia ficus indica*) de la ville de Lomé (CL) et celui de Marrakech (CM)

**A. K. Degbe^{*}, M. Koriko¹, S. Tchegueni¹, E. Aziable¹, I. Tchakala²,
M. Hafidi³, M. El Meray⁴, G. Tchangbedji¹**

1 Laboratoire Gestion Traitement et Valorisation des Déchets (GTVD), Faculté Des Sciences, Université de Lomé, BP : 1515, Lomé, TOGO

2 Laboratoire Chimie des Eaux, Faculté Des Sciences, Université de, BP : 1515, Lomé, TOGO

3 Laboratoire d'Ecologie et Environnement (L2E) (Unité associée au CNRST URAC 32), Faculté des Sciences Semlalia, Université Cadi Ayyad, Marrakech, MAROC

4 Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux et Environnement (LPCME), Faculté des Sciences Semlalia, Université Cadi Ayyad, Marrakech, MAROC

Received 22 May 2016, Revised 24 Jul 2016, Accepted 02 Aug 2016

*Corresponding author. E-mail: kodegbe@hotmail.fr ou koffiagbegnigan@gmail.com

Abstract

Excessive water demand observed in several areas (domestic, agricultural and industrial) generates huge amounts of water loaded with organic and inorganic pollutants with little or no biodegradable. The production of these effluents is not without consequences on human health, wildlife and flora. To reduce the effects of these contaminants, many wastewater treatment processes are being developed in particular the technique of adsorption. Our study focuses on the use of the cactus as a new adsorbent for removal of methylene blue which is a cationic dye. We performed a comparative study of the cactus Marrakech noted CM (Morocco) and Lomé noted CL (TOGO). Characterization by techniques such as IR and the SEM of its adsorbents was also performed. Tests carried out on colored solutions of methylene blue showed rapid elimination in the first 20 minutes for both adsorbents. Several parameters such as pH, the mass of the adsorbent and the concentration of the adsorbate were also studied. For example, we find that pH = 12,5 is obtained elimination of up to 72,38% for CM and 71,22% for CL.

Keywords: adsorbent, adsorption, cactus, wastewater, pollution

Résumé

La demande excessive en eau constatée dans plusieurs domaines (domestique, agricole et industriel) génère d'énormes quantités d'eaux usées, chargées de polluants organiques et inorganiques peu ou non biodégradables. La production de ces effluents n'est pas sans conséquence sur la santé humaine, de la faune et de la flore. Pour réduire les effets de ces polluants, plusieurs procédés de traitements des eaux usées sont développés en particulier la technique de l'adsorption. Dans ce contexte notre étude porte sur l'utilisation du cactus comme biosorbant pour l'élimination du bleu de méthylène qui est un colorant cationique. Nous avons fait une étude comparative entre le cactus de la ville de Marrakech noté CM (Maroc) et celui de Lomé noté CL (TOGO). Ces adsorbats ont été caractérisés par différentes techniques telles que l'IR et le MEB. Les essais réalisés sur les solutions colorés du bleu de méthylène ont montré une élimination rapide dans les 20 premières minutes pour

les deux adsorbants. Plusieurs paramètres comme le pH, la masse de l'adsorbant et la concentration de l'adsorbat ont été également étudiés. A titre d'exemple, nous constatons qu'à pH = 12,5 on obtient une élimination allant jusqu'à 72,38% pour le CM et 71,22% pour le CL.

Mots clés : biosorbant, adsorption ; cactus ; eaux usées, pollution.

1. Introduction

Les activités humaines, surtout dans les domaines industriels et agricoles génèrent beaucoup d'eaux chargées de polluants organiques et inorganiques très toxiques et peu ou non biodégradables. Ces polluants contribuent de façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique. La problématique de l'environnement faisant désormais partie intégrante des politiques de développement mises en place par les gouvernants au niveau national comme au niveau régional contraignent les industriels à diminuer la charge polluante de ces eaux avant le rejet dans la nature. Pour atteindre des concentrations acceptables de ces polluants dans les effluents avant leur rejet, un traitement préalable est exigé. L'adsorption sur des matériaux locaux reste parmi les techniques les plus utilisés et facile à mettre en œuvre pour le traitement. Parmi ces matériaux locaux on peut citer les phosphates naturels [1-5], les argiles [6-8] les végétaux [9-10]. C'est dans ce contexte que nous nous proposons de tester l'efficacité d'un biosorbant « le cactus » pour l'élimination du bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption. Il s'agit du cactus de la ville de Marrakech (CM) dont le climat est semi aride et celui de Lomé (CL) avec un climat tropical. Au cours de ces travaux plusieurs paramètres expérimentaux ont été étudiés parmi lesquels le temps de contact, le pH, la concentration initiale de l'adsorbat et la masse de l'adsorbant. De même, les isothermes de Langmuir et Freundlich ont été utilisés pour la détermination de la capacité d'adsorption maximale ce biosorbant.

2. Matériel et méthodes

2.1 Matériel

2.1.1 Colorant

Le bleu de méthylène (BM), colorant cationique est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne [11]. Il a une masse molaire $M = 319.85\text{g/mol}$, une formule brute $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ et une formule semi-développée

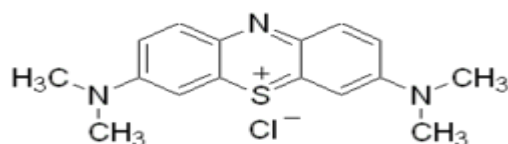


Figure 1 : Formule semi-développée du BM

2.1.2 Adsorbant (cactus)

Le figuier de barbarie est un arbre originaire des régions arides et semi-arides du Mexique. C'est une plante succulente et capable d'emmagasiner une grande quantité d'eau et ne présente aucun danger vis-à-vis de la santé humaine. Il présente également des valeurs considérables dans les domaines : cosmétique, médicinal et alimentaire [12-14].

Les cladodes du cactus sont coupés, lavés au laboratoire à l'eau distillée, séchés à l'étuve (80°C) pendant 72h puis broyés et tamisés à 50 μm .



Figure 2 : Cladode de cactus

2.2 Méthodes

2.2.1 Caractérisation de la poudre du cactus

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) pour la détermination qualitative des fonctions de surface a été réalisée. La morphologie de la surface des deux poudres a été réalisée par le MEB couplé à la spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X (EDAX).

2.2.2 Adsorption du bleu de méthylène

L'étude de l'adsorption du BM sur le cactus a été réalisée en régime statique. Une masse de l'adsorbant est introduite dans un volume de 50mL de BM, l'ensemble est mis sous agitation (200trs/min) à température ambiante ($20\pm 2^\circ\text{C}$) pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Après séparation de la phase liquide et de l'adsorbant par centrifugation (4000rpm pendant 10min), la concentration résiduelle des filtrats a été suivie par spectrophotométrie dans le domaine du visible à l'aide d'un spectrophotomètre du type UV-3100. La longueur d'onde d'adsorption maximale du BM est 663nm.

La quantité adsorbée et le taux de rétention sont calculés en utilisant les formules suivantes :

$$Q_{\text{ads}} (\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C) * V}{m} \quad (1)$$

Et

$$R (\%) = \frac{(C_0 - C) * 100}{C_0} \quad (2)$$

Avec C_0 et C respectivement les concentrations initiales et à l'équilibre (mg/L), m la masse de l'adsorbant, et V le volume de l'adsorbat (mL).

3. Résultats et discussion

3.1 Caractérisation de la poudre de cactus

3.1.1 Spectroscopie infrarouge

Nous avons sur la figure 3 le spectre IR des deux adsorbants. Nous constatons que les deux spectres sont presque identiques et présentent des bandes larges dans la région $3600-3200\text{cm}^{-1}$ qui sont dues à l'élongation des liaisons $-\text{OH}$. Les bandes situées vers 2925 et 2850cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations symétriques et antisymétriques des groupements $-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_2$ des fonctions méthylènes des chaînes aliphatiques [15].

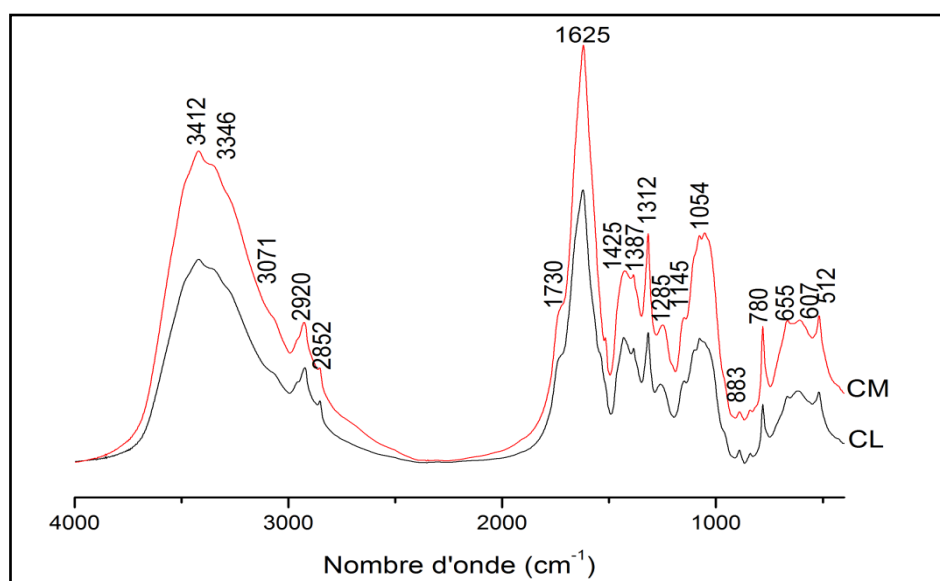


Figure 3 : Spectre Infrarouge de la poudre de CM et CL

La bande à 1735cm^{-1} est attribuée à des vibrations des groupes $\text{C}=\text{O}$ des acides carboxyliques, des cétones et des aldéhydes [16]. La bande à $1596,9\text{cm}^{-1}$ correspond à la vibration des groupements $\text{C}=\text{C}$ des acides carboxyliques et cétones. La bande à $1319,2\text{cm}^{-1}$ provient de la vibration des groupements $-\text{OH}$ des composés phénoliques. La bande à 1620cm^{-1} correspond à la vibration $\text{C}=\text{O}$ de la forme ionique COO^- des acides carboxyliques [17-18]. Les pics observés à $1370,45\text{cm}^{-1}$ reflètent des vibrations de valence symétrique ou

asymétrique des groupements carboxyliques des pectines. Nous avons aussi identifié une bande d'adsorption caractéristique des groupements C-O-C ou -OH des polysaccharides à 1026cm^{-1} . Les bandes d'adsorption dont le nombre d'onde est inférieur à 800cm^{-1} peuvent être attribuées aux bioligands azotés [19].

3.1.2 Microscopie Electronique à Balayage couplée à l'EDAX

L'observation de la surface des deux adsorbants a été réalisée et la figure 4 montre une disparité de la taille des particules. Sur la surface de CM on observe des particules en bâtonnets et d'autres ont des formes irrégulières tandis que sur CL les particules ont des formes ovales.

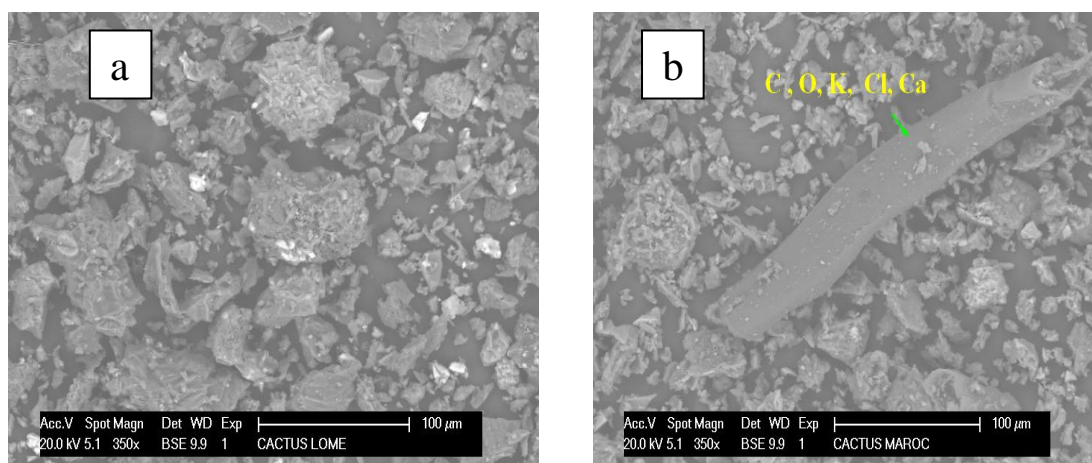


Figure 4 : Microscopie électronique à balayage du cactus de a) Lomé et b) Marrakech

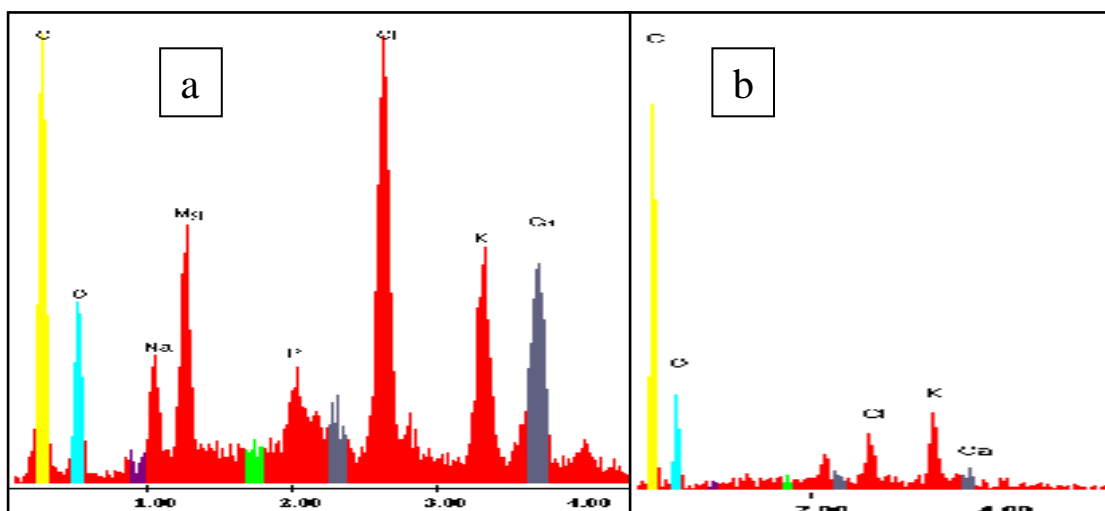


Figure 5 : Analyse EDAX des deux cactus a) Lomé et b) Marrakech

3.2 Etude de l'adsorption

3.2.1 Effet du pH

Le pH de la solution du polluant a un effet important sur le processus de l'adsorption. Nous avons fait varier le pH de la solution de 3,5 à 12,5 en ajustant avec des solutions d'acide chlorhydrique et de soude. La concentration a été fixée à 20mg/L et la masse d'adsorbant à 1g/L ($m=50\text{mg}$ et $v=50\text{mL}$). L'ensemble est mis sous agitation pendant 2h à la température ambiante.

La figure 4 montre qu'en milieu basique ($\text{pH} = 8-12,5$) on observe une augmentation de la quantité de BM adsorbée par les deux poudres et qui atteint la valeur de $13,52\text{mg/g}$ et $12,30\text{mg/g}$ respectivement pour CM et CL à un $\text{pH} = 12,5$. A ce pH la poudre de CM a un taux de rétention pratiquement égal à celle de CL. Le faible taux d'élimination du BM en milieu acide peut s'expliquer par le fait que la surface de l'adsorbant est entourée par des ions H^+ qui diminue l'interaction entre le BM et les sites de l'adsorbant [20]. La bonne interaction en milieu

basique serait due au fait que la surface du cactus serait chargée négativement entrainant une forte attraction avec le BM chargé positivement [21]. Pour la suite, les solutions du polluant seront prises à leur pH initial.

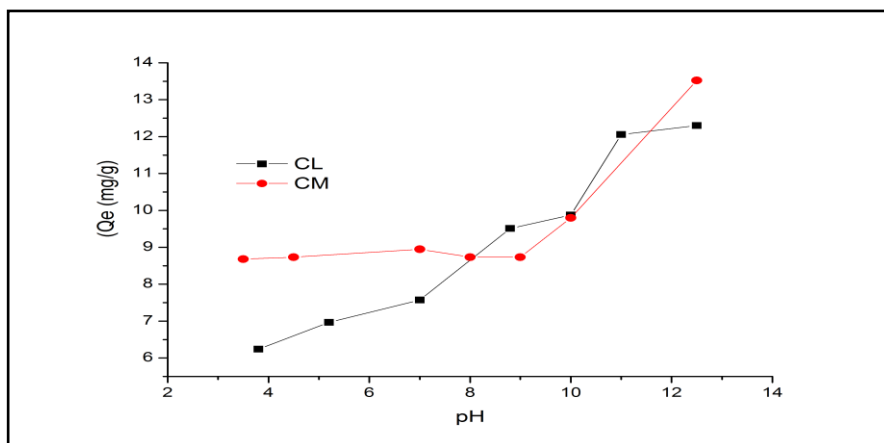


Figure 6 : Effet du pH sur l'adsorption du BM par le cactus

3.2.2 Effet de la masse d'adsorbant

Le pourcentage d'élimination du BM est représenté en fonction de R sur la figure 5. On remarque que plus ce rapport n'augmente, plus le taux de rétention du polluant augmente et devient constante pour des valeurs élevées de R. L'augmentation de la masse d'adsorbant entraine l'augmentation des sites d'adsorption et donc une grande surface spécifique pour l'élimination du polluant [22]. On constate que l'adsorbant CL atteint un pourcentage d'élimination de 57% pour une valeur de R=3g/L alors que pour cette même valeur de R, CM a un taux d'élimination d'environ 43%.

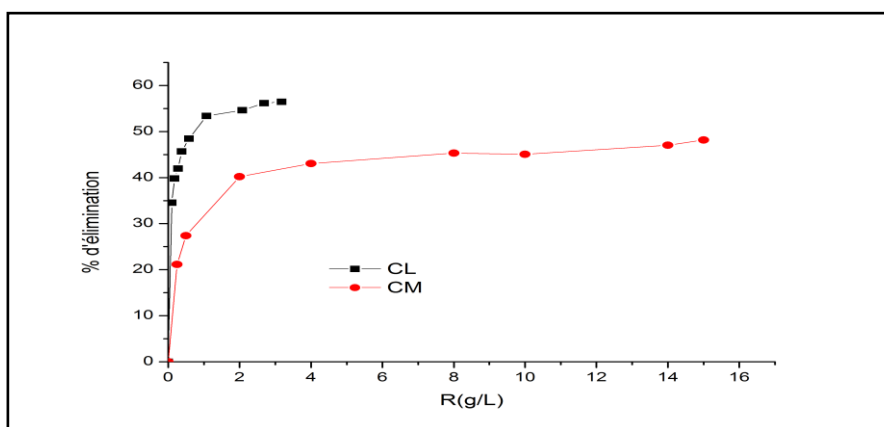


Figure 7 : Taux de rétention en fonction de R (Co=20mg/L, V=50mL)

3.2.3 Influence du temps de contact

La figure 8 montre que la vitesse de rétention est très rapide au début du processus et devient de plus en plus lente lorsque le temps d'agitation augmente. La saturation de l'adsorbant est atteinte au bout de 40min de contact pour les deux adsorbants. Pour l'adsorption de ce même colorant sur la poudre de cactus, Sakr et al. en 2015 sur le cactus de la région de Sous Massa Draa, ont trouvé un temps d'équilibre de 10min alors que Barka et al. en 2013 sur un cactus de Safi ont trouvé 60min [19-20]. Sur d'autres adsorbants comme l'argile de Safi, l'argile naturelle d'Algérie, et l'épluchure de pomme de terre, les auteurs ont respectivement trouvé 40min, 20min et 15min [22-24]. Cette différence observée serait certainement due à la nature de l'adsorbant c'est-à-dire à sa structure poreuse et à sa préparation.

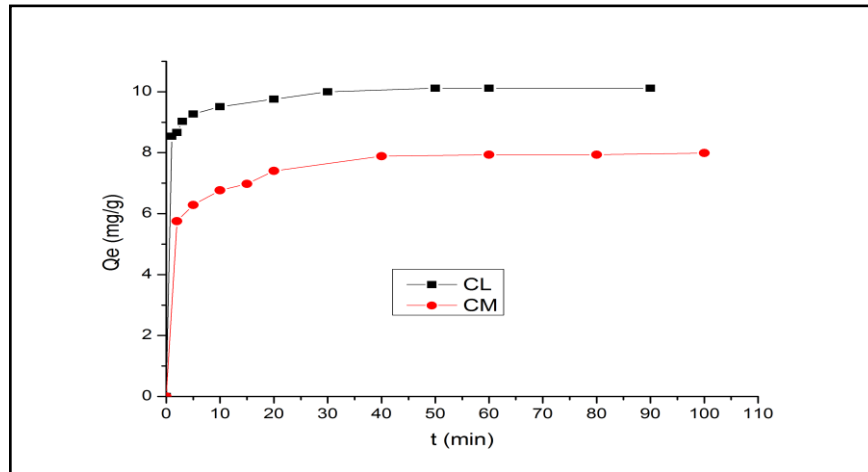


Figure 8 : Cinétique d’adsorption du BM sur CL et CM (m = 50mg, v = 50mL, Co = 20mg/L)

3.2.4 Cinétique d’adsorption du BM

Nous avons utilisé au cours de notre étude deux lois cinétique tels que : la loi cinétique du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre.

3.2.4.1 Cinétique pseudo-premier ordre

Pour ce modèle, on suppose que la vitesse de sorption à l’instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l’équilibre q_e et la quantité q à cet instant et que l’adsorption est réversible [11]. La forme linéaire du modèle est représentée par l’équation :

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 * t \quad (3)$$

Avec q_e et q (mg/g), k_1 la constante de vitesse d’adsorption (min^{-1}) et t (min).

La figure 9 nous montre le tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du premier ordre.

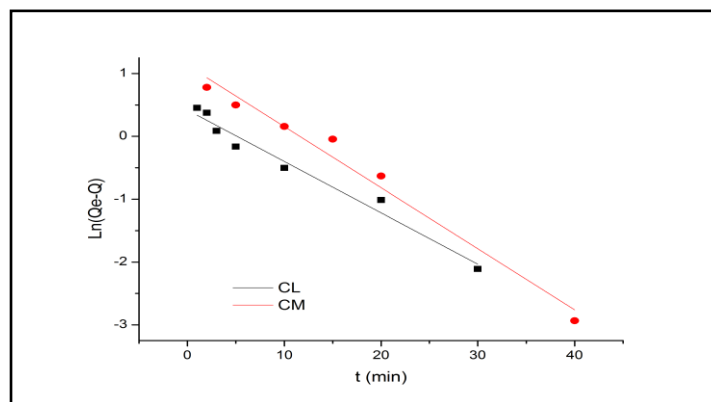


Figure 9 : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo- premier ordre de CL et CM

La constante cinétique k_1 , le coefficient de corrélation R^2 et la quantité de BM adsorbée à l’équilibre q_e des deux poudres sont reportés dans le tableau 1.

3.2.4.2 Cinétique pseudo-second ordre

La forme linéaire de l’équation du modèle cinétique du pseudo-second ordre est :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Avec k_2 la constante cinétique (g/mg.min).

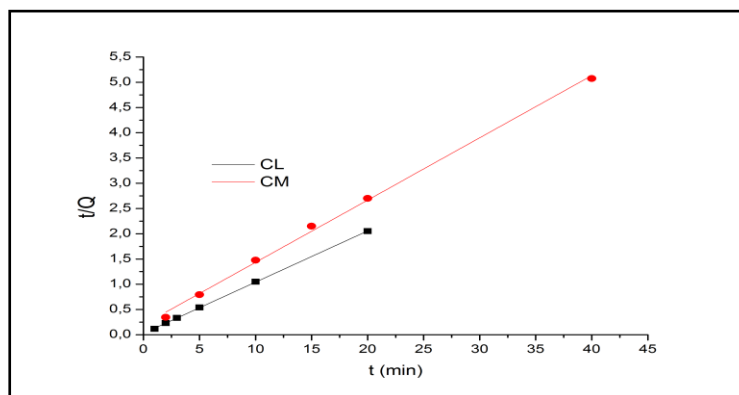


Figure 10 : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-second ordre de CL et CM

A partir de l'équation de cette droite nous déterminons les constantes k_2 , R^2 et la quantité de polluant adsorbé à l'équilibre. Ces valeurs sont reportées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Valeurs des constantes des deux modèles cinétiques utilisés

	Modèle du 1 ^{er} ordre			Modèle du 2 nd e ordre			q_{exp}
	k_1	q_e, cal	R^2	k_2	q_e, cal	R^2	
CM	0,097	3,07	0,98	0,075	8,13	0,99	7,99
CL	0,081	1,14	0,97	0,392	9,9	0,99	10,11

Les coefficients de corrélation du modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour les deux adsorbants sont supérieurs à 0,97. Cependant les valeurs de q_e calculées ne sont pas en accord avec les q_e expérimentales. En appliquant le modèle cinétique du pseudo-second ordre, nous constatons que les coefficients de corrélation sont proches de l'unité et les valeurs de q_e calculées sont très proches des valeurs de q_e expérimentales. Le modèle cinétique du pseudo-second ordre donne donc une meilleure description de la cinétique d'adsorption du BM sur les deux adsorbants. Ainsi nous pouvons dire que la fixation des solutés est rapide sur les sites les plus réactifs et lente sur les sites d'énergie faible [25].

3.5 Isothermes d'adsorption

Pour faire l'étude des isothermes qui est une étape très importante dans la détermination du type d'adsorption et de la capacité d'adsorption maximale de nos adsorbants, nous avons varié la concentration du BM de 5mg/L à 120mg/L. La courbe d'isotherme des deux adsorbants est présentée sur la figure 11.

Pour décrire nos résultats d'équilibre de sorption du BM sur nos matériaux, nous avons utilisé deux modèles mathématiques souvent rencontré dans la littérature [26] :

Modèle de Langmuir

L'équation de ce modèle s'écrit :
$$q_e = q_m * \frac{K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad (5)$$

Sa linéarisation est sous la forme :
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L + q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (6)$$

Où q_e et q_m représentent respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre et la capacité maximale (mg/g), C_e la concentration à l'équilibre (mg/L) et K_L la constante d'équilibre d'adsorption (L/mg).

Modèle de Freundlich

Son équation est sous la forme suivante :
$$q_e = K_F * C_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

Sa linéarisation donne
$$\ln q = \ln K_F + \frac{1}{n} * \ln C_e \quad (8)$$

Avec : q : la quantité adsorbée (mg/g), C_e : la concentration à l'équilibre. K_F et $\frac{1}{n}$ sont des constantes de Freundlich caractéristiques liées respectivement à la capacité et à l'affinité de l'adsorbant vis-à-vis de l'adsorbat.

Les valeurs des constantes des deux modèles sont rassemblées dans le tableau 2 :

Tableau 2 : Valeurs des constantes des modèles de Langmuir et de Freundlich

	Langmuir			Freundlich		
	q_m	K_L	R^2	K_F	n	R^2
CM	142,86	0,018	0,988	4,5	1,54	0,989
CL	166,67	0,022	0,998	5,3	1,53	0,996

Les valeurs élevées des coefficients de corrélation ($R^2 > 0,98$), nous permet de dire que l'adsorption du BM sur CM et CL obéit à la fois aux isothermes de Freundlich et de Langmuir. La capacité d'adsorption maximale de CM et CL est respectivement 142,86mg/g et 166,67mg/g. De ces deux valeurs, on remarque que la poudre de cactus de Lomé a une capacité d'adsorption légèrement meilleure que celle de Marrakech. Ce constat est confirmé par la valeur de K_F de CL qui est supérieure à celle de CM. Cette différence observée pourrait être due à la composition lignocellulosique des cactus. Sur le cactus de Safi, Barka et al. ont obtenu une capacité maximale d'élimination du BM de 189,83mg/g [19]. D'autres auteurs ont trouvé une capacité maximale de 111,11mg/g ; 46,28mg/g ; 32,70mg/g et 5,78mg/g lors de l'élimination du BM en milieux aqueux respectivement sur des biosorbants tels que l'écorce de palmier [27], l'épi de maïs [28], l'épluchure de pomme de terre [22] et le noyau de dattes [29]. Sur des charbons actifs préparés à partir des tourteaux de karité pour l'élimination du BM, Tchakala et al. en 2014 ont obtenu une capacité maximale de 333,33mg/g [30].

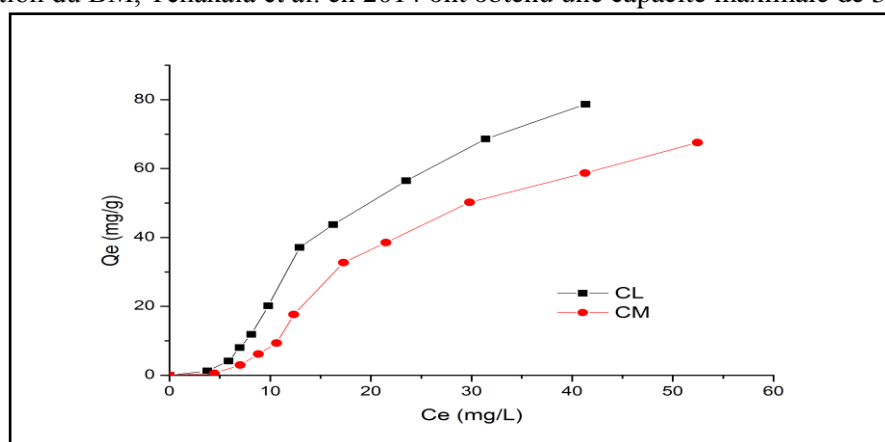


Figure 11 : Courbes d'isotherme d'adsorption de CM et CL (m=50mg ; V=50mL)

Conclusion

Les résultats obtenus au cours de nos travaux nous montrent que l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux poudres de cactus est rapide et le temps d'équilibre est estimé à 40min. A des pH basiques on obtient une meilleure adsorption du polluant qui atteint 72% d'élimination à un pH de 12,5. Le taux d'élimination du polluant augmente avec le rapport de la masse par le volume de l'adsorbant. Les modèles de Langmuir et Freundlich décrivent bien le processus d'adsorption du BM sur nos deux poudres. Au regard des valeurs de la capacité d'adsorption maximale de CM et CL respectivement égale à 142,86mg/g et 166,67mg/g, nous pouvons affirmer que les deux poudres de cactus constituent un biomatériau qui peut être une alternative aux adsorbants commerciaux très onéreux.

Remerciements

- Nos sincères remerciements vont au Bureau Afrique de l'Ouest de l'AUF pour la bourse de mobilité qui nous a été accordée,
- Nous remercions également les responsables du Centre d'Analyse et de Caractérisation (CAC) à la FSSM et de REMINEX pour nous avoir permis de faire certaines analyses.

Références

1. N. Barka, Thèse de Doctorat, Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc, (2008).
2. S. El Asri, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V – Agdal, Rabat, Maroc, (2009).
3. E. Keleş et al., *Desalination*, 253 (2010) 124–128.
4. N. Filali et al., *Rev. Sci. Technol., Synthèse* 29: 88-99 (2014).

5. G. F. Malash, M. I. El-Khaiary, *Journal of Colloid and Interface Science* 348 (2010) 537–545.
6. E. Errais, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, France, (2011).
7. F. Ayari et al., *J. Phys. IV France* 122 (2004) 229-234.
8. Y. Miyah, M. Idrissi, F. Zerrouq, *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (3) (2015) 699-712.
9. Arunima Sharma, K. G. Bhattacharyya, *Journal of Hazardous Materials* B125 (2005) 102–112.
10. Kumar Djamel Belaid, Smaïl Kacha, *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, vol. 24, n° 2, 2011, p. 131-144.
11. Ibrahim Tchakala, Thèse de Doctorat, Université de Lomé, Togo, (2013).
12. Y. Habibi, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble-France et Université Cadi Ayyad, Marrakech-Maroc, (2004).
13. M. Arba, 2^{ème} *Journée Nationale sur la Culture du Cactus*, El kalaa des Sraghna, Maroc, (2000).
14. A. Abid, A. Zouhri, A. Ider, S. Kholtei, *Revue des Energies Renouvelables* Vol. 12 N°2 (2009) 321 – 330.
15. L. El Fels et al., *International Biodeterioration and Biodegradation* 87 (2014) 128-137.
16. M. Kaiser, R.H. Ellerbrock, *Geoderma* 127 (2005) 196–206.
17. Celi, Luisella, Morris Schnitzer, and Michèle Nègre, *Soil Science* 162.3 (1997) 189-197.
18. R. Abouelwafa et al., *Bioresource Technology* 99 (2008) 6112–6118.
19. N. Barka et al., *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 44 (2013) 52–60.
20. F. Sakr et al., *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (2) (2015) 397-406.
21. N. Barka, A. Nounah, A. Assabbane, Y. Aît ichou, *Covaphos II* Volume 4 (2006).
22. Boumchita et al., *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (1) (2016) 73-84
23. Bennani Karim et al., *Revue des Sciences de l'Eau* 23(4) (2010) 375-388.
24. Mahammedi and Benguella, *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (1) (2016) 285-292.
25. Aarfane et al., *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (6) (2014) 1927-1939.
26. Filali Naima, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar–Annaba, Algérie, (2015).
27. Aarfane et al., *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (10) (2015) 2944-2957.
28. Y. Miyah et al., *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (1) (2016) 96-104.
29. A. Dbik et al., *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (S2) (2014) 2510-2514
30. Tchakala et al., *American Chemical Science Journal* 4(1) (2014) 38-57.

(2016) ; <http://www.jmaterenvirosci.com>