



Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus)

F. Sakr, A. Sennaoui, M. Elouardi, M. Tamimi, A. Assabbane*

Laboratoire de Chimie Physique, Equipe de Photocatalyse et Environnement, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, Agadir., B. P. 8106 Cité Dakhla, Agadir, MAROC

Received 29 May 2014; Revised 24 September 2014; Accepted 25 September 2014.

* Corresponding author E-mail : aassabbane@yahoo.fr / a.assabbane@uiz.ac.ma

Abstrat

Water pollution from industrial waste water is a serious problem in many countries. This pollution can cause adverse effects on the environment. To reduce the harmful effects of these pollutants, several methods for wastewater treatment, especially physicochemical are implemented, in particular, the technique of adsorption. This study aims to use a new adsorbent natural and biodegradable based Moroccan cactus (South of Morocco) in a physico-chemical adsorption process for treating industrial discharges colorful. The tests were performed on the Methylene Blue is a cationic dye, they showed a remarkable elimination in the first 10 minutes. The influences of various experimental parameters were studied: adsorbent mass, pH and temperature. Experimental results have shown that the adsorption of Methylene Blue dye in the Cactus attained 61% at initial pH and at room temperature. The study of the isotherm shows that the Freundlich model describes the process of adsorption of BM powder Cactus.

Keyword : Waste water, cactus, adsorption, colored discharges, isotherms.

Résumé

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. 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. La présente étude consiste à utiliser un nouvel adsorbant naturel biodégradable à base du cactus marocain (Sud du Maroc) dans un procédé physico-chimique d'adsorption, pour traiter des rejets colorés d'origine industrielle. Les essais ont été réalisés sur le Bleu de Méthylène (BM) qui est un colorant cationique, ils ont montrés une élimination remarquable dès les 10 premières minutes. L'influence de différents paramètres expérimentaux a été étudiée : masse d'adsorbant, pH et température. Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du colorant Bleu de Méthylène sur le Cactus atteint 61% à pH initial et à température ambiante. L'étude de l'isotherme montre que le model de Freundlich décrit bien le processus de l'adsorption du BM sur la poudre de Cactus.

Mot clés : Eaux usées, cactus, adsorption, rejets colorés, isothermes.

1. Introduction

Les rejets des effluents colorés dans la nature n'est pas seulement désagréable pour l'environnement mais affecte beaucoup de cycles biologiques [1]. Ces rejets présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité [2,3]. Plusieurs traitements ont été utilisés pour diminuer l'effet néfaste des effluents rejetés. Les procédés traditionnels tels que les procédés biologiques donnent des résultats non satisfaisants, du fait de la composition de ces rejets en matières toxiques et colorants qui sont difficilement biodégradables [4]. L'adsorption reste parmi les techniques les plus utilisés et facile à mettre en œuvre. L'élimination de colorants dans les solutions aqueuses par adsorption sur différents matériaux solides, en particulier sur le charbon actif, a fait l'objet de beaucoup de travaux [5-9]. L'adsorption de molécules organiques telles que celles des colorants sur le charbon actif s'est révélée être une technique de traitement très efficace, néanmoins dans le cas de certains colorants récalcitrants, des surdosages de charbon sont exigés pour une meilleure efficacité, ce qui rend le coût de l'opération excessif. Par ailleurs, la régénération du charbon actif est une opération délicate et ne fait pas l'unanimité sur son utilité [10,11]. Pour cette raison, de nouveaux matériaux font l'objet de plusieurs recherches ces dernières années. Dans ce contexte, nous nous

sommes proposé de tester un bioadsorbant à base de Cactus (figuier de barbarie), de la région de Sous Massa Draa de Sud du Maroc. Le cactus est un arbre originaire des régions arides et semi-arides du Mexique. Il appartient au genre *Opuntia*, c'est une plante xérophytique succulente capable d'emmagasiner une grande quantité d'eau et ne présente aucun danger vis-à-vis de la santé humaine [12]. Elle présente également des valeurs considérables dans les domaines: cosmétique, médicinale et alimentaire [13,14]. Cet adsorbant a été utilisé à l'état brut, sur le colorant du Bleu de Méthylène. Différents paramètres expérimentaux ont été analysés : masse d'adsorbant, pH, température. La capacité d'adsorption du Cactus a été étudiée en utilisant les isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin.

1.1. Matériels et méthodes

1.2. Colorant et l'adsorbant utilisés:

Le Bleu de Méthylène (colorant cationique) (Fig1), pris comme polluant model est utilisé sans aucune purification préalable. Les solutions sont préparées en dissolvant les quantités du colorant dans de l'eau distillé.

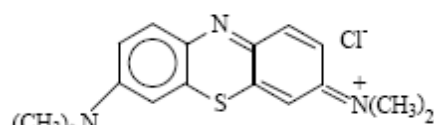


Figure 1 : Structure chimique du BM

Les raquettes du figuier de Barbarie (*Opuntia ficus-indica*) sont lavées, séchées à l'aire libre puis à l'étuve (103°C) pendant 48H, puis broyées et tamisées. Les broyats sont conservés dans des petits sachets dans un dessiccateur.

1.3. Méthodes d'analyse

Les échantillons prélevés sont filtrés sur membrane Millipore de type 0.45µm HA. Les mesures d'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre type JASCO V-630 spectrophotometer UV/Visible. La longueur d'onde maximum d'absorption du BM est 662 nm.

La quantité adsorbée est calculée on utilisant la formule suivante :

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_{eq})}{R} \quad (1)$$

Avec : C_0 : Concentration initial à t=0 en (mmol/L)

C_{eq} : Concentration à l'équilibre en (mmol/L)

R : Masse de la poudre par unité de volume de solution en (g/L).

1.4. Caractérisation du matériau

Les analyses chimiques de la poudre de Cactus ont été exécutées à l'aide d'un spectromètre de Fluorescence (Spectromètre en dispersion de longueur d'ondes – Type Axios). (Tableau 1).

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été réalisée dans l'intervalle 400-4000 cm^{-1} , grâce à un spectromètre « modèle FTLA2000-102 ». Il est équipé d'un dispositif de mesure en ATR (Attenuated Total Reflexion) modèle Golden Gate, avec un cristal de diamant modèle Specac. (Figure 2). La morphologie de la poudre de Cactus, a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage SUPRA 40 VP COLONNE GEMINI ZEISS scanning electron microscope (SEM), les images de la microstructure ont été obtenus avec une tension maximale de 20 kV. (Figure 3). La composition élémentaire de notre matériau, a été déterminée par l'analyse dispersive en énergie (EDX) (Energy Dispersive X-rays Spectroscopy (EDXS) : détermination des compositions des grains avec une résolution de 0,1 mm). (Figure 4).

2. Résultats et discussion

2.1. Caractérisation physico chimique du matériau

2.1.1. Analyse chimique du matériau:

L'analyse chimique de la poudre de Cactus par fluorescence est présentée dans le tableau 1. Les spectres infrarouges (400-4000 cm^{-1}) de la poudre sont représentés sur la figure 2.

Le spectre présente des bandes larges et superposées dans la région 3600-3200 cm^{-1} , qui sont due à l'élongation des liaisons O–H. La bande à 2923,8 cm^{-1} et la bande à 2846,7 cm^{-1} sont dues respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique de CH_2 et l'élongation symétrique de $-CH_3$ des acides aliphatiques [15]. La bande à 1596,9 cm^{-1} est due à la vibration d'élongation des groupements carboxyliques. La bande à 1319,2 cm^{-1} provient

de la vibration d'élongation des groupements -OH des composés phénoliques. Les pics observés à 1370,45 cm^{-1} reflètent des vibrations de valence symétrique ou asymétrique des groupements carboxyliques des pectines [16]. La bande à 1026 cm^{-1} pourrait être due à la vibration des groupements C-O-C ou -OH et des polysaccharides [17]. Les pics d'absorption dans la région de nombres d'ondes inférieures à 800 cm^{-1} peuvent être attribués aux bioligands azotés [18].

Tableau 1 : Analyse chimique du matériau par Fluorescence

<i>Composé</i>	<i>Con%</i>	<i>Elément</i>	<i>Con%</i>
<i>P.a.F</i>	86,2	<i>O</i>	67,3
<i>MgO</i>	5,08	<i>C</i>	23,5
<i>CaO</i>	4,1	<i>Mg</i>	3,06
<i>K₂O</i>	1,3	<i>Ca</i>	2,93
<i>Cl</i>	1,05	<i>K</i>	1,08
<i>SO₃</i>	0,664	<i>Cl</i>	1,05
<i>P₂O₅</i>	0,64	<i>P</i>	0,28
<i>SiO₂</i>	0,566	<i>S</i>	0,266
<i>Al₂O₃</i>	0,238	<i>Si</i>	0,265
<i>Na₂O</i>	0,0713	<i>Al</i>	0,126
<i>Fe₂O₃</i>	0,036	<i>Na</i>	0,0529
<i>MnO₂</i>	0,0146	<i>Fe</i>	0,0252
<i>SrO</i>	0,0099	<i>Mn</i>	0,0092
<i>I</i>	0,00531	<i>Sr</i>	0,00841
		<i>I</i>	0,00531

P.a.F : Perte au Feu

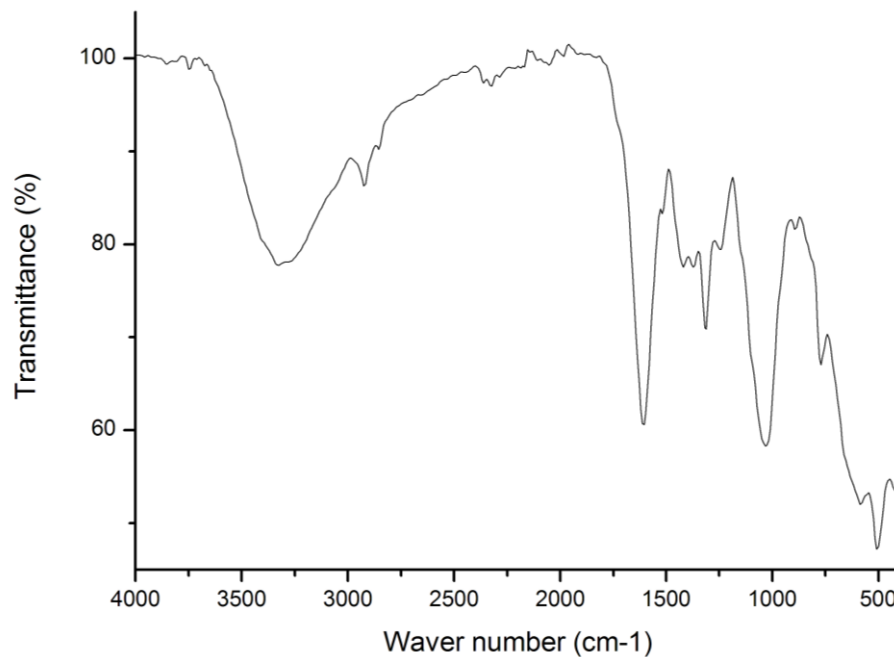


Figure 2 : Spectre infrarouge du Cactus

Ces résultats indiquent que le figuier de barbarie contient une variété de groupes fonctionnels organiques.

2.1.2. Morphologie des particules :

L'observation microscopique permet de visualiser la morphologie du broyat. La figure 3 montre que le broyat est formé d'agglomérats de petites particules et indique aussi la présence des grains et des petits morceaux de matériaux dans sa structure.

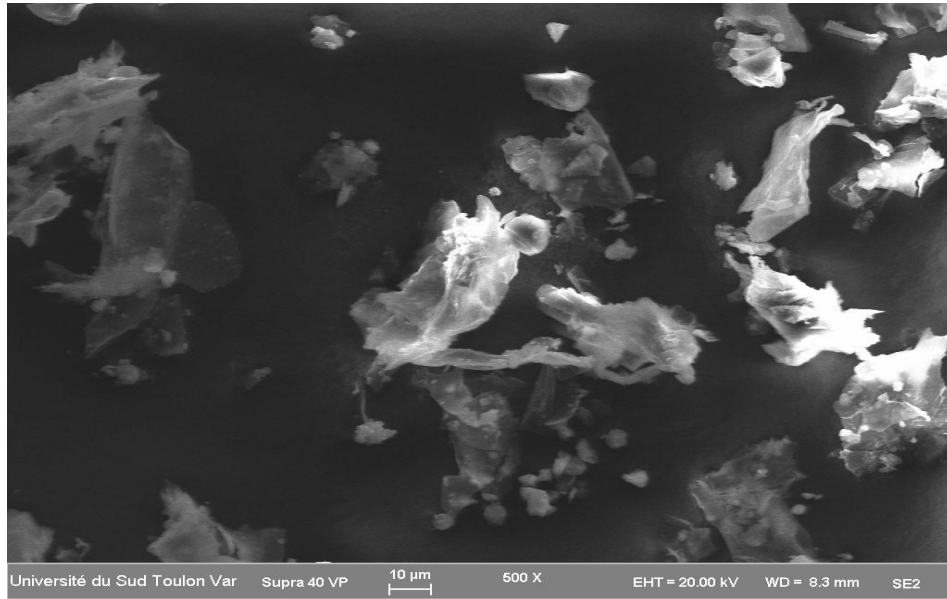


Figure 3 : Microscopie électronique à balayage de la poudre de Cactus

2.1.3. Composition atomique :

La composition élémentaire du matériau est illustrée par le spectre de la figure 4. Elle montre la présence du carbone, oxygène, potassium, silice et calcium en quantités différentes. Les pourcentages massiques et atomiques de ces éléments sont regroupés dans le tableau 2.

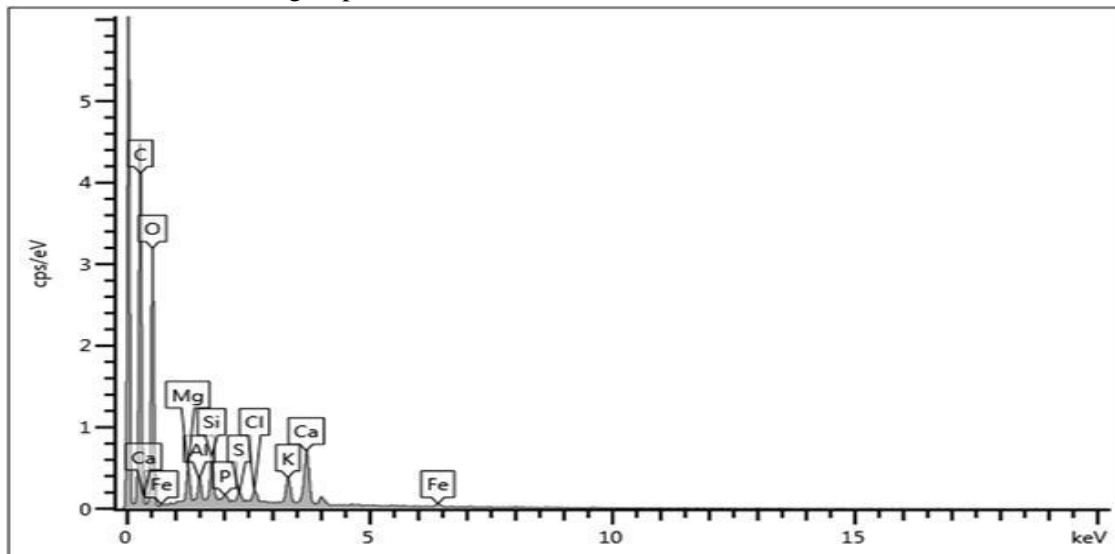


Figure 4 : Spectres d'analyses par EDX

Tableau 2 : Pourcentage en masse et atomique de la poudre de Cactus

Élément	% Masse	% atomique
Mg	11.96	16.48
Al	7.90	9.81
Si	16.10	19.20
P	2.39	2.59
S	3.75	3.92
Cl	5.03	4.75
K	13.60	11.65
Ca	34.04	28.45
Fe	5.24	3.15

2.2. Effet de la taille des particules :

La taille de la particule est un facteur important, qui affecte la capacité de l'adsorption. La cinétique d'adsorption a été étudiée pour les différentes granulométries de la poudre allant de 40 μ m à plus que 500 μ m. La figure 5 montre que la quantité du BM augmente quand la taille de la particule diminue. Ceci s'explique que plus la granulométrie des particules est fine plus la surface spécifique augmente plus l'adsorption augmente [18]. Dans la suite de notre étude, la cinétique d'adsorption est étudiée pour la taille $\leq 40\mu$ m.

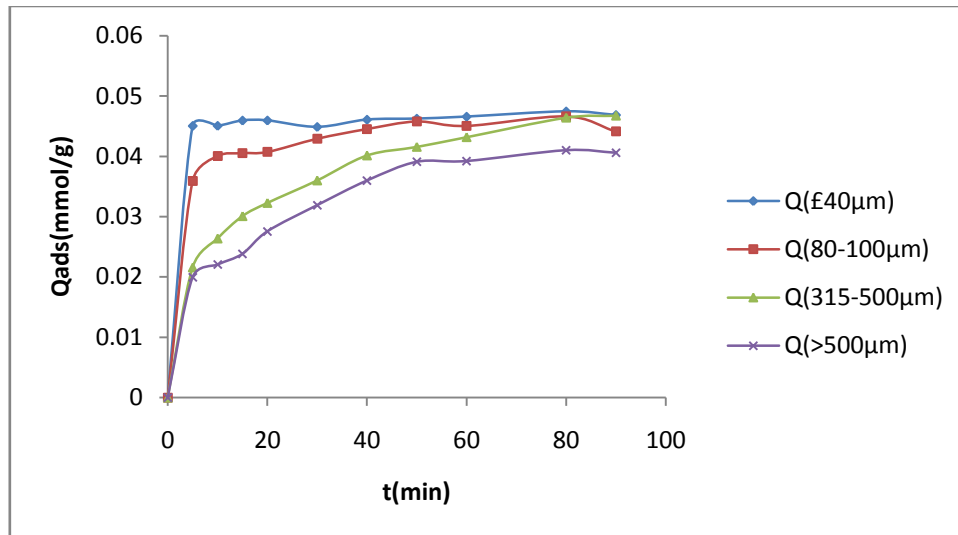


Figure 5 : Effet de la taille des particules du Cactus sur la cinétique d'adsorption du BM

2.3. Effet du rapport R :

Pour examiner l'effet du rapport R (dose d'adsorbant) sur la capacité d'adsorption du BM, on fait varier la quantité initiale de l'adsorbant tout en conservant constante la concentration du colorant dans la solution (10^{-4} mol/L). L'étude de l'influence de la masse du BM sur les quantités adsorbées de ce polluant est représentée par la courbe de la figure 6. On remarque qu'à partir de la masse 1g les quantités adsorbées de BM n'évolue plus. Ce comportement peut être dû aux nombres de sites d'adsorption qui augmente avec la quantité d'adsorbant jusqu'à une masse de 1g/L. A partir de laquelle le nombre de sites devient stable [19,20]. D'autre part, certains auteurs ont montré que tant que : la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution de colorant est faible, les cations du colorant peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. L'ajout d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement. De plus une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant [21].

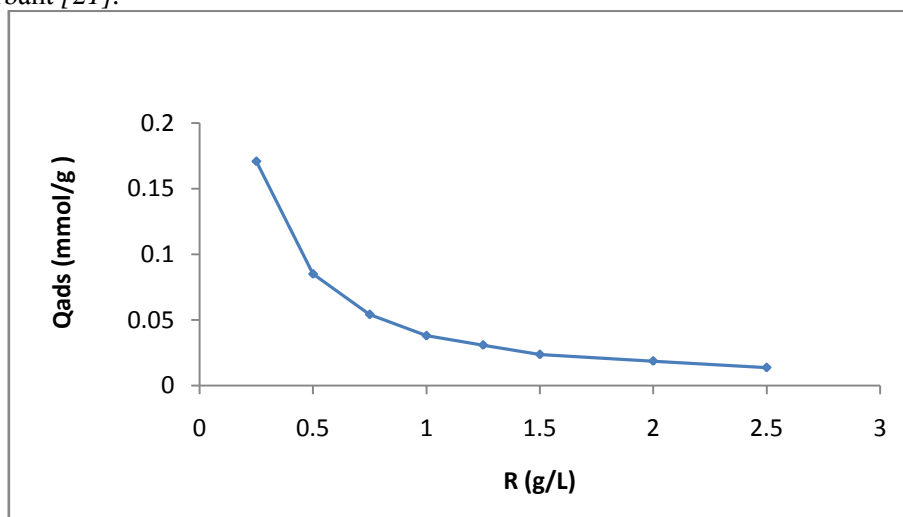


Figure 6 : Quantité adsorbée du BM en fonction de la masse du Cactus.

2.4. Cinétique d'adsorption du BM :

Pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption du BM, des expériences ont été réalisées sur un volume de 200 ml d'une solution du BM de concentration égale à 10^{-4} mol/l, à pH initial et avec un rapport de 1g/L de la poudre du Cactus.

A des intervalles de temps régulier, on effectue des prélèvements. Après filtration sur membrane Millipore, ils sont analysés par spectrophotomètre UV/Visible à $\lambda = 662\text{nm}$. La figure 7 illustre les variations de la quantité adsorbée du BM en fonction du temps.

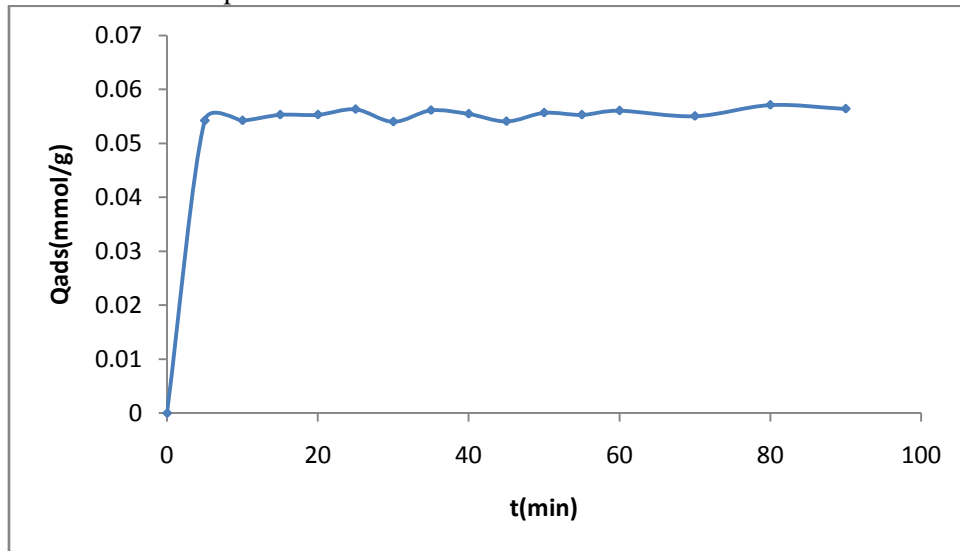


Figure 7 : Cinétique d'adsorption du BM

Nous ne constatons que la cinétique d'adsorption du BM présente deux étapes distinctes. La première étape est rapide et correspond au transfert de masse externe tandis que la seconde est lente et liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne). Nous considérons que l'adsorption du BM sur la poudre de Cactus est un processus rapide, puisque on obtient un temps d'équilibre avoisinant de 10min. Au-delà la quantité adsorbée reste pratiquement constante jusqu'à 90min de réaction. Dans la suite de notre étude, nous travaillerons avec un temps de 60min.

2.5. Effet du pH

L'effet du pH sur le taux d'adsorption du BM, a été étudié sur une large gamme de pH= 1-10. Avec une concentration initiale de 10^{-4} mol/L, une masse de l'adsorbant de 1g/L et à température ambiante. Le pH de la solution a été ajusté aux valeurs désirées par l'addition de HNO_3 ou de NaOH . Les mélanges sont soumis à une agitation constante pendant 1H. Après filtration, le filtrat est récupéré et analysé par UV-Visible. La figure 8 montre une augmentation de la quantité adsorbée de BM entre pH=1-2 de 29% à 46%. Pour le domaine du pH=2-10 on remarque une stabilité de la quantité adsorbée de 51%. Cela peut être expliqué du fait qu'à des faibles valeurs du pH, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions H^+ ce qui diminue l'interaction des ions du bleu de méthylène (polluant cationique) avec les sites de l'adsorbant, par contre au pH élevé, la concentration en H^+ diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface [22]. Par la suite, les expériences seront réalisées à pH initial de la solution pH= 5,4.

2.6. L'effet de la température

Afin de déterminer la température optimale qui permet d'avoir la meilleure adsorption, des études ont été faites, en utilisant un bain marie, permettant le maintien de la température à la valeur désirée (entre 25°C et 60°C). Les expériences ont été réalisées en ajoutant 1g/L du Cactus à la solution du BM (200 ml, 10^{-4} mol/L, pH initial). La figure 9 montre une diminution de la rétention de BM en fonction de l'augmentation de la température, ce qui indique que la réaction est exothermique. L'élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption [23]. Donc les meilleurs résultats sont obtenus dans le domaine de la température ambiante.

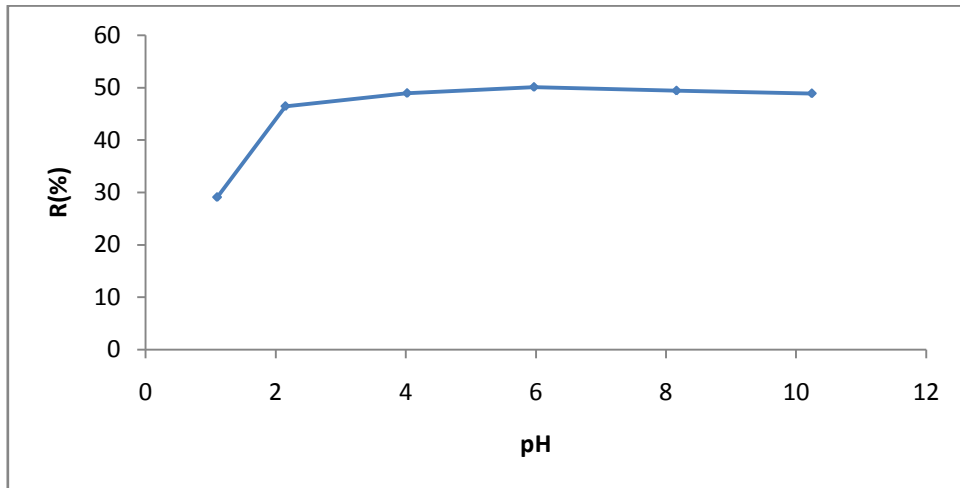


Figure 8 : Effet du pH sur l'adsorption du BM par le Cactus

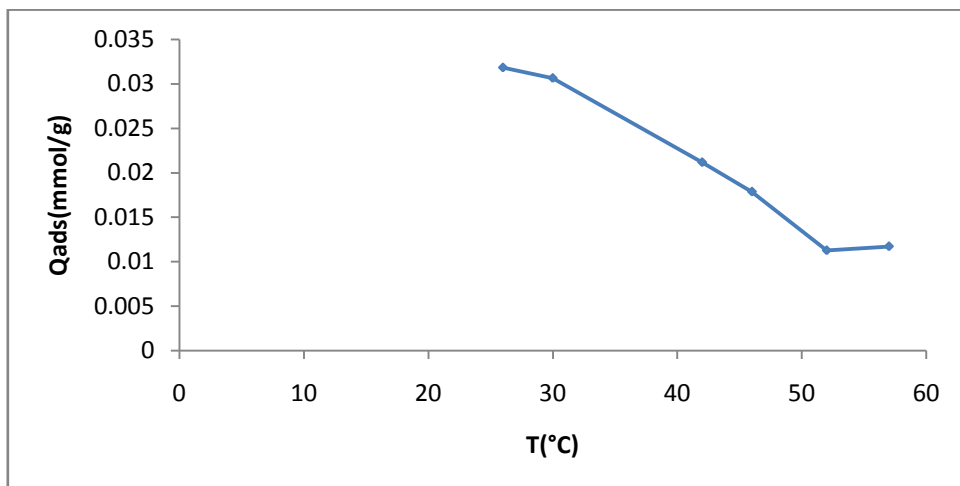


Figure 9 : Effet de la température sur l'adsorption du colorant BM par le Cactus

2.7. Isothermes d'adsorption du BM :

Les données de fixations du colorant sur le Cactus sont traitées selon les équations linéaires de Langmuir, Freundlich et Temkin. Le but de cette linéarisation est de pouvoir vérifier le modèle selon lequel se fait l'adsorption et d'en déduire les quantités maximales adsorbées ainsi que l'affinité de l'adsorbant vis-à-vis de l'adsorbant.

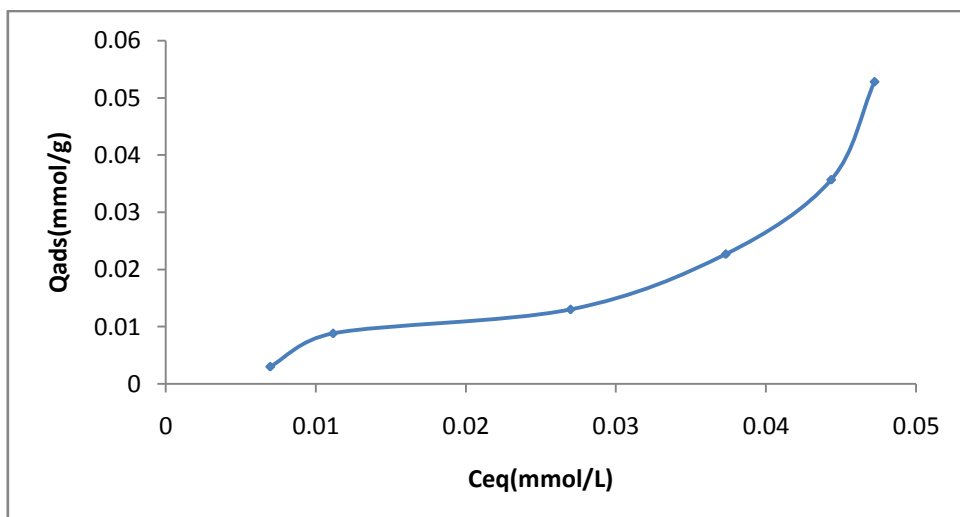


Figure 10 : Isotherme d'adsorption du Bleu Méthylène

2.7.1. L'isotherme de Langmuir

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation suivante:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (2)$$

Avec C_e (mg/L) est la concentration à l'équilibre, Q_e (mg/g) est la quantité adsorbée à l'équilibre, Q_m (mg/g) est la quantité maximale adsorbée et K_L (L/mg) est la constante de Langmuir.

La droite est obtenue en traçant C_e/Q_e en fonction de C_e . On constate que le coefficient de corrélation R^2 ($R^2 = 0,9972$) du modèle de Langmuir est très proche de un. Néanmoins, la quantité adsorbée maximale Q_{max} n'a pu être calculée, car la droite $1/Q_m = f(1/C_e)$ présente une ordonnée à l'origine négative. Cette valeur négative est très probablement due au poids des points de l'isotherme correspondant aux très faibles concentrations de colorant. Dans ce cas, la détermination de Q_{max} n'est pas possible car la capacité maximale d'adsorption (Q_{max}) ne peut pas prendre des valeurs négatives. De même, le paramètre K_L déduit en utilisant Q_{max} n'a pas pu être déterminé. D'où le modèle de Langmuir ne permet donc pas de décrire les isothermes d'adsorption du BM [24].

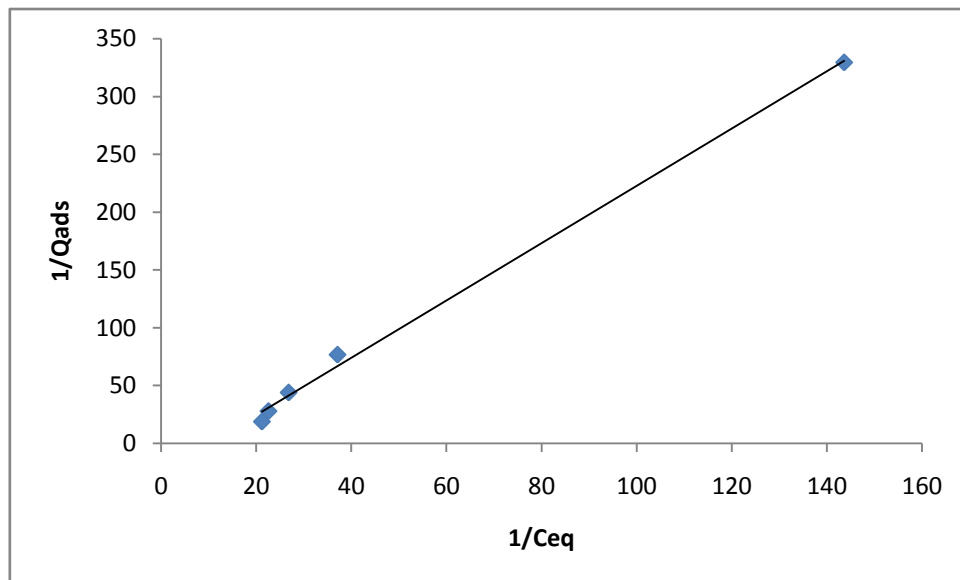


Figure 11 : Forme linéaire du modèle de Langmuir du bleu méthylène sur le cactus

2.7.2. L'isotherme de Freundlich

La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

$$\ln(Q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n_F} \ln(C_e) \quad (3)$$

K_F, n_F : Constantes empiriques de Freundlich

La représentation graphique de $\ln(Q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ est une droite de coefficient directeur $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(K_F)$. (Figure 12).

Les valeurs numériques de K_F et de n_F calculées respectivement, à partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite, sont représentées sur le tableau 3.

Tableau 3 : Paramètres de FREUNDLICH

Isotherme de Freundlich		
n	K_F	R^2
0.73	2.478	0.9502

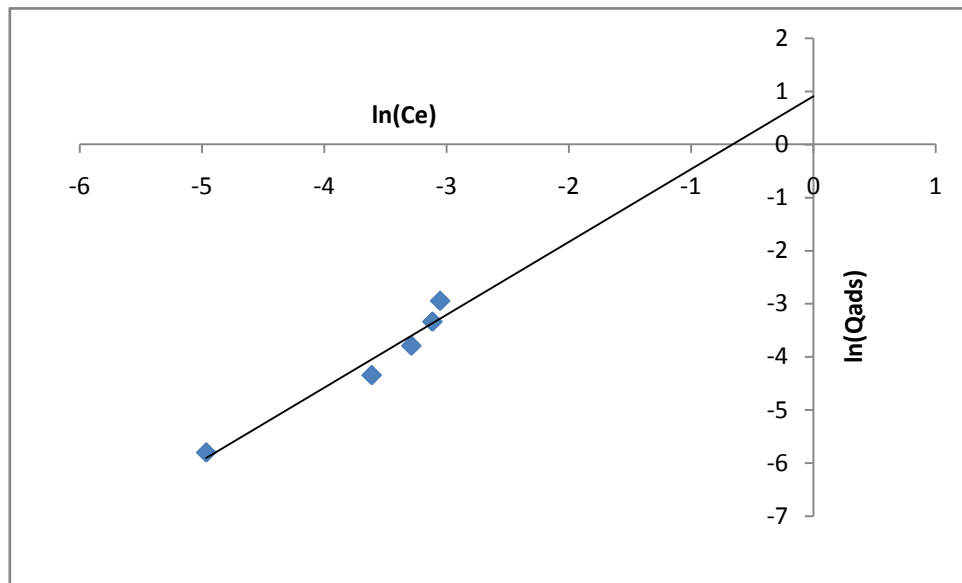


Figure 12 : Forme linéaire du modèle de Freundlich du BM sur le cactus

2.7.3. *L'isotherme de Temkin :*

La forme linéaire de l'isotherme de Temkin est donnée par l'équation suivante :

$$Q_e = B \ln(K_T) + B \ln(C_e) \quad [25] \quad (3)$$

K_T, B : Constantes de Temkin

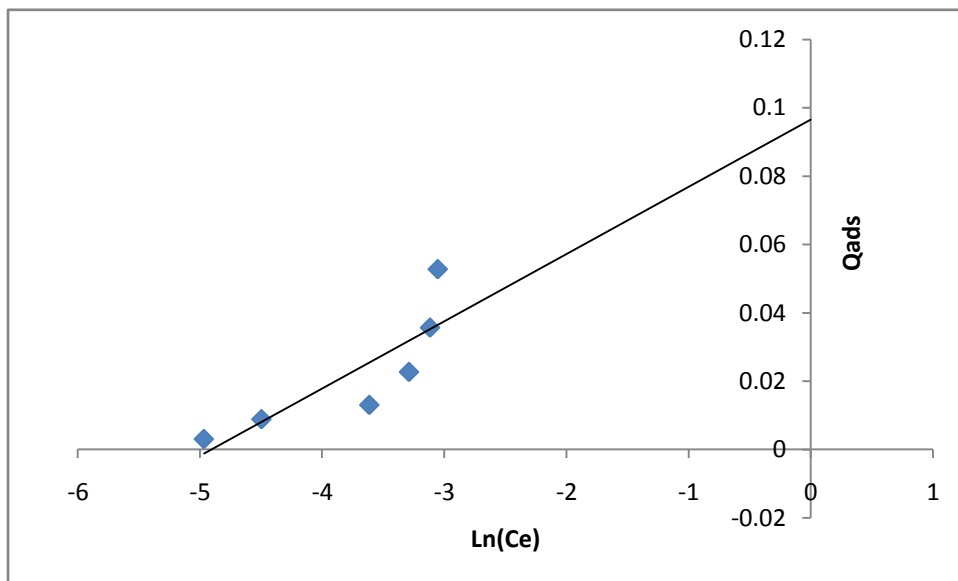


Figure 13 : Forme linéaire du modèle de Temkin du BM sur le cactus

Les paramètres de l'isotherme de Temkin sont regroupés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Paramètres du modèle de TEMKIN

Isotherme de Temkin		
B	K_T	R^2
0.0197	134.77	0.7005

D'après les résultats obtenus des trois modèles, on remarque que l'isotherme de Freundlich décrit mieux l'adsorption par rapport aux isothermes de Langmuir et Temkin.

Conclusion

Les résultats de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur le Cactus ont montrés que sa rétention est rapide. La taille des particules jouent un rôle très important. Plus la taille est très fine plus il adsorbe mieux. Le pH initial et la température ambiante donnent des pourcentages importants de la rétention du colorant. Le modèle de Freundlich décrit mieux le phénomène d'adsorption du Bleu de Méthylène sur le Cactus. La poudre du Cactus est un biomatériau qu'à des capacités d'adsorption intéressantes qui peut être une alternative aux autres supports commerciaux.

Références

1. Moursli A., Bengueddach A. *JIMP10 Recueil. Journées internationales sur les matériaux poreux. Université d'Oran du 09 au 10 Mars 2010* ; 155-164
2. Kadriavelu K., Kavipriya M., Karthika C., Radhika M., Vennilamani N., Pattabhi S. *Bioresource Technology* 87 (1) (2003) 129-32.
3. Jain AK., Gupta VK., Bhatnagar A., Suhas. *J. Hazard. Mater.* 101(1) (2003) 31-42.
4. Dali-Youcef Z, Bouabdasselem H., Bettahar N. *C. R. Chimie.* 9 (2006) 1295–1300
5. Choy KKH., Mckay G., Porter JF. *J. Resour. Conserv. Recycl.* 27(1999) 57-71.
6. Faria PCC., Orfao JJM., Pereira MFR. *Water Res.*, 38 (8) (2004) 2043-2052.
7. Gomez V., Larrechi MS., Callao MP. *Chemosphere.*, 69 (7)(2007) 1151-1158.
8. John Kennedy L., Judith Vijaya J., Sekaran G., Kayalvizhi K. *J. Hazard. Mater.*, 149 (1) (2007), 134-143.
9. Kannan N., Sundaram MM. *Water Air Soil Pollut.* 138 (2002) 289-305.
10. Kacha S., Derriche Z., Elmaleh S. *Water Environ. Res.* 75(1) (2003) 15-20.
11. Yeh YRL., Thomas A. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 63(1) (1995) 48-55.
12. Habibi Y, *Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, France* (2004).
13. Arba M. *2^{ème} Journée Nationale sur la Culture du Cactus, El kalaa des Sraghna, Maroc*, 30 Mai 2000.
14. Boujghagh M., Chajia L. *Terre et Vie*, N°52, pp. 1 – 7 (2001).
15. Li FT., Yang H., Zhao Y., Xu R. *Chin Chem Lett.* 18(2007) 325–328.
16. Farinella NV., MatosGD., Arruda.MAZ. *Bioresour Technol.* 98 (2007) 1940–1946.
17. Ibarra J.V., Moliner R. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 20 (1991) 171–184.
18. Barka N., Ouzaouit K., Abdennouri M., Makhfouk M. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 44 (2013) 52–60
19. Gupta VK., Mittal A., Gajbe V. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 284(1) (2005) 89-98.
20. Tsai WT., Hsu HC., Su TY., Lin KY., Lin CM., Dai TH. *J. Hazard. Mater.* 147(2007). 1056-1062.
21. Bennani Karim A., Mounir B., Hachkar M., Bakasse M., Yaacoubi A. *R. Sci. Eau* 23(4) (2010) 375-388
22. Khalifaoui A. *Thèse de doctorat, Univ, Mentouri de Coustantine* (2012) p119.
23. Aarfane A., Salhi A., El Krati M., Tahiri S., Monkade M., Lhadi E.K., Bensitel M. *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (2014) 1927-1939.
24. El arfaoui benaomar A. *Thèse de doctorat, Univ, de Reims Champagne-Ardenne* (2010) p 84.
25. Chafai H., Lotfi H., Bazzaoui M., Albourine A. *J. Mater. Environ. Sci.* 5(2) (2013) 285-292.

(2015); <http://www.jmaterenvironsci.com>