



## Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium)

A. Aarfane <sup>a</sup>, A. Salhi <sup>a</sup>, M. El Krati <sup>\*a</sup>, S. Tahiri <sup>a</sup>, M. Monkade <sup>b</sup>,  
E.K. Lhadi <sup>a</sup>, M. Bensitel <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de l'Eau et de l'Environnement, Faculté des Sciences d'El Jadida, Maroc.

<sup>b</sup> Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Faculté des Sciences d'El Jadida, Maroc.

<sup>c</sup> Laboratoire de Catalyse et Corrosion des Matériaux, Faculté des Sciences d'El Jadida, Maroc.

Received 2014, Revised 22 July 2014, Accepted 22 July 2014

\*Corresponding author. E-mail : [elkrati1@yahoo.fr](mailto:elkrati1@yahoo.fr)

### Abstract

In this work, we study the elimination of two organic dyes (Methylene blue MB and Red195) by adsorption on fly ash and bottom ash from a thermal power plant (province of El Jadida). The two adsorbents were previously characterized. A series of experiments was then conducted to study the influence of some parameters on the adsorption capacity such as adsorbent mass, pH, contact time, initial concentration of the dyes, the effect of salts and temperature. The overall results showed that the adsorption kinetics of the two dyes on the two materials is well described by the second order model. The adsorption isotherms of the adsorbent/adsorbate systems studied are described satisfactorily by the mathematical model of Langmuir. The pH of the solution has a little effect on discoloration. Furthermore, the thermodynamic study revealed that the adsorption is spontaneous and exothermic.

**Keywords:** Fly ash; Bottom ash; Discoloration; Red195; Methylene blue; Adsorption.

### Résumé

Dans ce travail, nous étudions l'élimination de deux colorants organiques (Red195 et Bleu de méthylène BM) par adsorption sur les cendres volantes et les mâchefers issus d'une centrale thermique (province d'El Jadida). Les deux adsorbants ont été préalablement caractérisés. Une série d'expériences a été ensuite réalisée afin d'étudier l'influence sur la capacité d'adsorption de certains paramètres tels que la masse de l'adsorbant, le pH, le temps de contact, la concentration initiale des colorants, l'effet de sels et la température. L'ensemble des résultats obtenus montre que la cinétique d'adsorption des deux colorants sur les deux matériaux est bien décrite par le modèle du second ordre. Les isothermes d'adsorption des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés sont décrites de manière satisfaisante par le modèle mathématique de Langmuir. Le pH de la solution a peu d'influence sur le rendement de décoloration. D'autre part, l'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption est spontanée et exothermique.

**Mots clés:** Cendres volantes ; Mâchefers ; Décoloration ; Red195 ; Bleu de méthylène ; Adsorption.

### 1. Introduction

Les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, chimique, la papeterie et plus particulièrement le secteur de textile. L'affinité entre le textile et les colorants varie selon la structure chimique des colorants et le type des fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Ces colorants sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. Ces rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre des colorants est toxique [1] comme tous les composés organiques dangereux.

La décoloration des rejets de textile a fait l'objet de très nombreuses études. Les procédés physico-chimiques tels que la coagulation-floculation, l'oxydation, l'adsorption et la filtration membranaire ont largement été étudiés et ont révélé une grande efficacité de décoloration des eaux [2]. En revanche, les procédés de traitement biologique sont très peu utilisés dans le traitement des eaux polluées par des colorants à cause de leur faible biodégradabilité. A l'échelle industrielle, on utilise le couplage physicochimie-biodégradation pour éliminer la pollution due aux colorants [3]. D'autres traitements physico-chimiques sont actuellement utilisés incluant la chloration, l'ozonation et l'osmose inverse. Toutes ces méthodes sont sensiblement différentes en

termes d'élimination de la couleur, de fonctionnement et du coût financier [4,5]. L'élimination des 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 [6-8].

Notre étude s'inscrit dans ce même cadre, elle consiste à mettre au point des techniques de décoloration des eaux peu coûteuses tout en valorisant des déchets industriels. La décoloration des solutions synthétiques de Red195 et Bleu de méthylène par adsorption sur des cendres volantes et des mâchefers, issus d'une centrale thermique située à El Jadida, a été étudiée. Les quantités des cendres volantes et des mâchefers produites sont importantes, elles sont d'environ 400 000 tonnes/an et 40 000 tonnes par an, respectivement [9], ce qui impose leur gestion et leur valorisation. Des études ont montré que le recyclage de ces déchets est actuellement possible dans le secteur cimentier, bâtiment et construction routière [2,10-12].

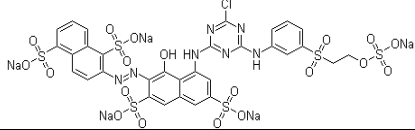
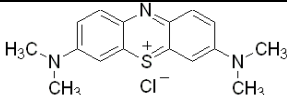
L'objectif principal de notre travail est d'évaluer la capacité d'adsorption des cendres volantes et des mâchefers vis-à-vis de deux colorants, le Red195 à caractère anionique et le Bleu de méthylène (BM) à caractère cationique. Une étude cinétique et thermodynamique du phénomène d'adsorption sera également abordée.

## 2. Matériels et Méthodes

### 2.1. Colorants étudiés

Les colorants étudiés sont le Red195 à caractère anionique et le Bleu de méthylène (BM) à caractère cationique. Leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau 1.

**Tableau 1.** Caractéristiques des colorants étudiés.

| Colorant                                     | $\lambda_{\max}$ | Masse molaire g/mol | Structure chimique  |
|--|------------------|---------------------|---|
| « Red195 »<br>(anionique)                    | 540 nm           | 1083,5              |    |
| «Bleu de méthylène »<br>(BM)<br>(cationique) | 664 nm           | 373,9               |  |

### 2.2. Matériaux adsorbants

Les cendres volantes sont issues de la combustion du charbon dans une centrale thermique dans la province d'El Jadida. Elles sont entraînées par la fumée puis captées par des dépoussiéreurs électrostatiques. Ces poussières ainsi captées sont transportées, dans des silos de stockage. Les mâchefers sont les résidus de la combustion du charbon.

La granulométrie des cendres volantes étudiées est comprise entre 0,5 à 200  $\mu\text{m}$ , celle des mâchefers est comprise entre 30  $\mu\text{m}$  et 0,5 mm. Avant tout usage, ces matériaux ont été séchés pendant 24 heures à 105 °C.

Selon des résultats obtenus préalablement [9], les éléments chimiques majeurs présents dans les deux adsorbants sont  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Le pourcentage de l'ensemble de ces éléments chimiques dans les cendres volantes et les mâchefers est d'environ 94,4% et 80%, respectivement. Cette composition est généralement similaire à celle des matériaux silicoalumineux [11].

L'étude minéralogique par diffraction au rayon X [9] a révélé la présence du quartz ( $\text{SiO}_2$ ) et de la mullite ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) dans les deux matériaux adsorbants. Ceci peut être expliqué par la composition du charbon utilisé dans la centrale thermique, il est constitué généralement de la silice cristallisée sous forme de quartz et de minéraux phylliteux du groupe des argiles. Au cours de la combustion, ces minéraux changent de structure et donnent naissance à une fraction cristallisée sous forme de mullite et quartz et à une partie amorphe [12].

L'analyse de la surface spécifique par adsorption d'azote est la méthode la plus fréquemment utilisée pour la caractérisation des matériaux. Brunauer, Emmet et Teller (BET) ont conçu un modèle d'adsorption en multicouches de molécules d'azote [13]. La surface spécifique externe des cendres volantes selon la méthode de BET, est de l'ordre de 78  $\text{m}^2/\text{g}$ . Cette valeur est comparable à celle d'un matériau argileux naturel et du kaolin qui est respectivement de l'ordre de 71  $\text{m}^2/\text{g}$  [14] et 62,8  $\text{m}^2/\text{g}$  [15]. Cependant, la surface spécifique des mâchefers et inférieure à celle des cendres volantes, elle est de l'ordre de 40,407  $\text{m}^2/\text{g}$ . L'analyse des cendres volantes et des mâchefers par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été réalisée en utilisant un spectromètre Perkin-Elmer 1720-x. L'analyse a été faite en balayant de 4000  $\text{cm}^{-1}$  à 400  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 2,00  $\text{cm}^{-1}$ . Les échantillons analysés ont été dispersés dans une pastille de KBr (1/100 en poids), les spectres IR représenté sur la figure 1, montrent que les cendres volantes et les mâchefers, sont composés essentiellement de la silice (une bande intense à 1100-1000  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations d'élongation des groupes siloxanes  $-(\text{Si}-\text{O})-$ ), de l'alumine et de faibles quantités d'oxydes alcalins et alcalinoterreux dont la chaux à l'état combinée. Les bandes situées à 523, 469, 540 et 875  $\text{cm}^{-1}$  sont dues au mode de vibration du groupement  $(\text{SiO}_4)$ . D'autre part, les bandes larges à 3500  $\text{cm}^{-1}$  et 1620  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement à la vibration de valence de  $\nu(\text{O}-\text{H})$  et de déformation de  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  [12].

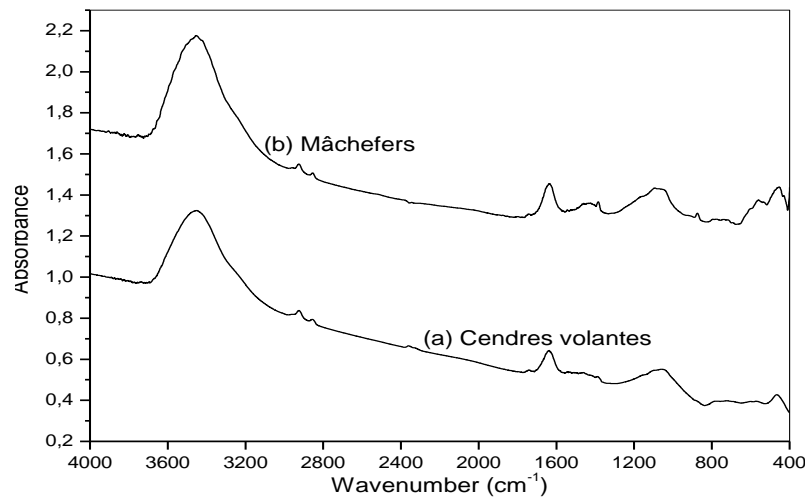


Figure 1. Spectres IR-TF des cendres volantes et des mâchefers.

### 2.3. Tests d'adsorption

Les essais d'adsorption ont été menés en réacteur batch en agitant les solutions synthétiques colorées en présence de chacun des adsorbants, à savoir, les cendres volantes et les mâchefers. Nous avons étudié l'effet des principaux paramètres ayant une influence sur la capacité d'adsorption tels que la masse de l'adsorbant, le pH, le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la teneur de la solution en sels et la température. Les isothermes d'adsorption ont été étudiées pour avoir une information précise sur l'efficacité d'adsorption. Les paramètres thermodynamiques relatifs au phénomène d'adsorption ont été également déterminés en variant la température de la solution de 24 à 80°C.

La concentration résiduelle de chacun des colorants a été déterminée en utilisant un spectrophotomètre UV/visible de type MAPADA V-1200. La mesure de l'absorbance a été effectuée après centrifugation (4000 rpm) de la solution traitée à l'aide d'une centrifugeuse de type J.P.SELECTRA, S.A. La teneur résiduelle en colorant a été déterminée par interpolation en utilisant des courbes d'étalonnages préalablement établies.

## 3. Résultats et discussions

### 3.1. Effet de la masse de l'adsorbant sur la décoloration

Dans des erlenmeyers contenant 100 mL de la solution colorée à 20 mg/L, nous avons introduit des masses croissantes des cendres volantes ou mâchefers allant de 0,15 à 1,55 g. Le mélange ainsi obtenu a été ensuite agité (500 rpm) pendant 2 heures, les surnageants obtenus ont été analysés pour déterminer la concentration résiduelle du colorant en fonction de la masse de l'adsorbant ajouté. La figure 2 illustre les résultats obtenus.

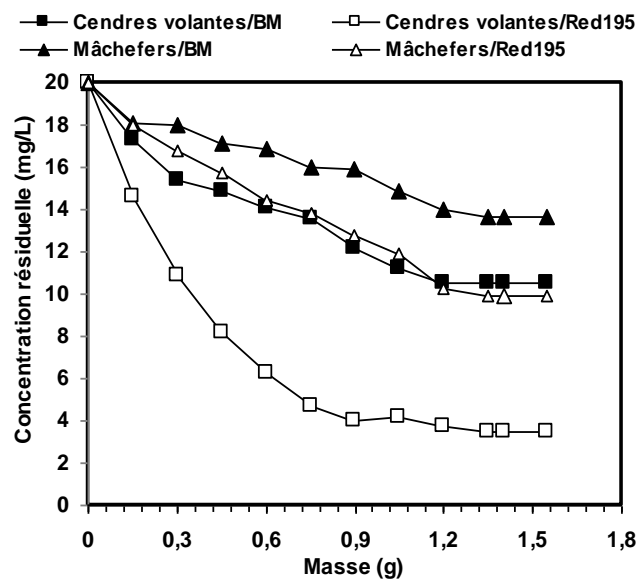


Figure 2. Concentration résiduelle de Red195 et Bleu de méthylène en fonction de la masse de l'adsorbant ( $C_0 = 20$  mg/L ; pH=6,4 ; Agitation = 500 rpm ; V=100 mL ; Temps de contact = 2h ; T = 24±2°C).

Comme nous pouvons le constater, la concentration résiduelle de l'adsorbât diminue avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant utilisé. En effet, une masse de 1,2 g de cendres volantes diminue la concentration de la solution de Red195 de 20 mg/L à 3,5 mg/L et celle de la solution de Bleu de méthylène de 20 mg/L à 10,5 mg/L. D'autre part, une concentration résiduelle d'environ 10,7 mg de Red195/L et 13,6 mg de BM/L a été obtenue avec l'utilisation de la même masse des mâchefers. En effet, l'augmentation de la dose de l'adsorbant fait croître le nombre des sites disponibles pour la fixation des colorants, ce qui favorise par conséquent le phénomène de décoloration [16]. Les rendements de décoloration sont regroupés dans le tableau 2.

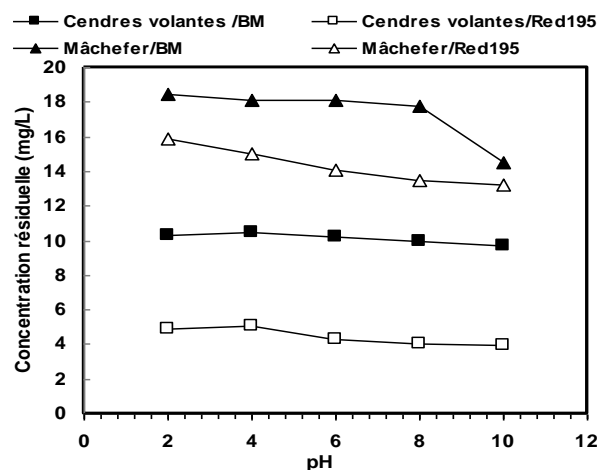
**Tableau 2.** Rendements de décoloration par les matériaux utilisés

| Colorants      | Cendres volantes |      | Mâchefers |    |
|----------------|------------------|------|-----------|----|
|                | Red195           | BM   | Red195    | BM |
| Décoloration % | 81,5             | 47,3 | 57,3      | 32 |

L'ensemble de ces résultats montre que les cendres volantes sont plus efficaces que les mâchefers et que le Bleu de méthylène est moins retenu que le Red195 même avec de très grandes masses d'adsorbant. La différence entre les capacités d'adsorption des deux adsorbants est due essentiellement à la surface spécifique des cendres volantes qui est importante par rapport à celle des mâchefers. Ceci facilite l'accessibilité d'un grand nombre de sites libres du support aux molécules [17]. L'efficacité d'adsorption des cendres volantes s'explique aussi par leur granulométrie plus petite que celle des mâchefers, en effet le rendement d'élimination par adsorption est d'autant plus grand lorsque les particules de l'adsorbant sont plus fines [18]. D'autre part, comme nous pouvons le constater sur le tableau 2, les cendres volantes et les mâchefers ont une affinité plus marquée pour le colorant anionique que pour le colorant cationique.

### 3.2. Effet du pH sur l'élimination des colorants

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbé ainsi que le mécanisme d'adsorption. Dans cet article, nous avons étudié l'efficacité d'adsorption des deux colorants en variant le pH de 2 à 10 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,1N) ou de la soude NaOH (0,1N) selon le pH voulu. Sous ces conditions de pH, une masse de 1,2 g de l'adsorbant a été agitée dans 100 mL de la solution colorée à 20 mg/L. Les résultats obtenus lors de ces essais, sont présentés sur la figure 3.



**Figure 3 :** Décoloration des solutions aqueuses par les cendres volantes et les mâchefers en fonction du pH ( $m = 1,2 \text{ g}$  ;  $V = 100 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 20 \text{ mg/L}$  ; Temps de contact = 2h; Agitation = 500 rpm;  $T = 24 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

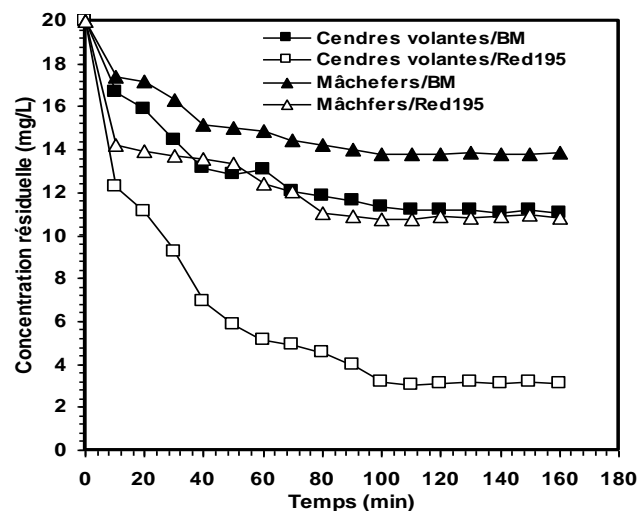
Les résultats obtenus montrent que la variation des concentrations résiduelles des colorants Red195 et Bleu de méthylène est relativement faible. La décoloration est donc peu influencée par la variation du pH. A la lumière de ces résultats, tous les essais de décoloration sur les cendres volantes et mâchefers ont été effectués à pH naturel de la solution colorée (entre 6 et 7) pour les deux colorants étudiés.

### 3.3. Etude de la cinétique d'adsorption

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène sur les deux matériaux (cendres volantes et mâchefers), les expériences ont été menées dans les mêmes conditions opératoires. 100 mL de solutions colorées à 20 mg/L du colorant sont agitées à 500 rpm en présence de 1,2 g de chacun des supports

à pH normal de la solution (sans correction). Des échantillons pour analyse ont été prélevés à des intervalles de temps réguliers en vue de déterminer les concentrations résiduelles des colorants. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 4.

L'étude cinétique de l'élimination des deux colorants par les deux matériaux adsorbants montre une diminution de la concentration résiduelle avec l'augmentation du temps de contact. En fait, les colorants s'adsorbent en premier lieu sur les sites facilement accessibles, une diffusion de ceux-ci vers les sites d'adsorption moins accessibles se fait au fur et à mesure de l'agitation jusqu'à atteindre un équilibre d'adsorption [3]. Comme dans le cas de l'étude de l'effet de la masse, nous constatons aussi que l'affinité d'adsorption des cendres volantes et des mâchefers est plus grande pour le colorant anionique (Red195) que pour le colorant cationique (BM). En effet, après 100 minutes de contact le rendement de décoloration de la solution de Red195 atteint 85% avec l'utilisation des cendres volantes. En revanche, ce rendement ne dépasse pas 45% dans le cas du Bleu de méthylène. Ceci a été également noté avec l'utilisation des mâchefers dont le taux de la décoloration est de l'ordre de 46% et 31% respectivement dans le cas de Red195 et du Bleu de méthylène.



**Figure 4.** Effet du temps de contact sur l'adsorption des colorants (Red195 et Bleu de méthylène) par les cendres volantes et les mâchefers ( $C_0 = 20$  mg/L ;  $m = 1,2$  g ;  $pH = 6,5$  ; Agitation = 500 rpm ;  $V = 100$  mL,  $T = 24 \pm 2^\circ C$ ).

### 3.3.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre  $Q_e$  et la quantité  $Q_t$  adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [19]. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen [20]. La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{eq1})$$

Avec :

$Q_e$ : Quantité d'adsorbât à l'équilibre, par gramme d'adsorbant (mg/g)

$t$  : Temps de contact (min)

$k_1$ : Constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )

L'intégration de l'équation (eq1) donne :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2,303}t \quad (\text{eq2})$$

Les résultats obtenus en appliquant le modèle cinétique du pseudo-premier ordre sont représentés sur la figure 5. Les résultats présentés sur cette figure montrent que l'équation de Lagergren n'est pas applicable dans le cas de la décoloration des solutions de Red195 et Blue méthylène par les deux supports étudiés.

### 3.3.2. Modèle de la cinétique du pseudo- second ordre

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [21]. Le modèle du pseudo-second ordre (eq3) permet de caractériser la

cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{eq 3})$$

L'intégration de l'équation (eq3) donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (\text{eq4})$$

Avec :

$k_2$ : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre ( $\text{g.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

$Q_e$ : Quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant ( $\text{mg/g}$ ).

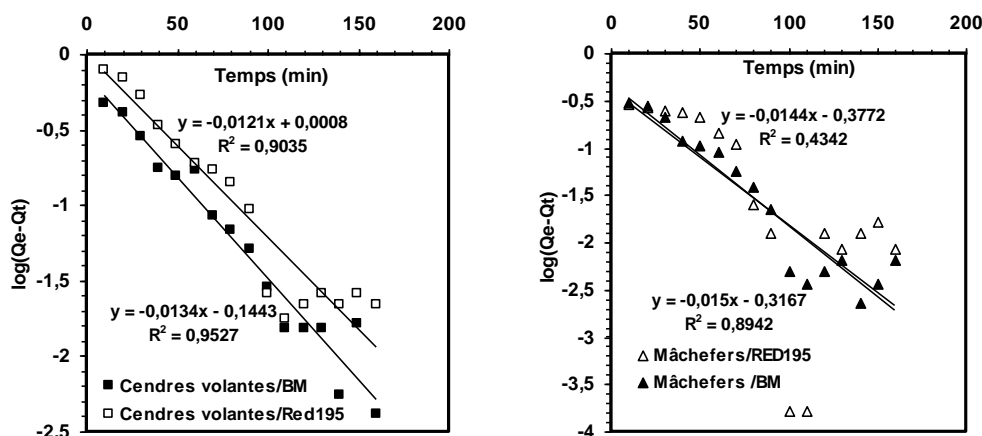


Figure 5. Modèle de la cinétique selon le pseudo-premier ordre

La quantité adsorbée à l'équilibre  $Q_e$  et la constante du pseudo-second ordre  $k_2$  peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de  $t/Q_t$  en fonction de  $t$ . Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 6.

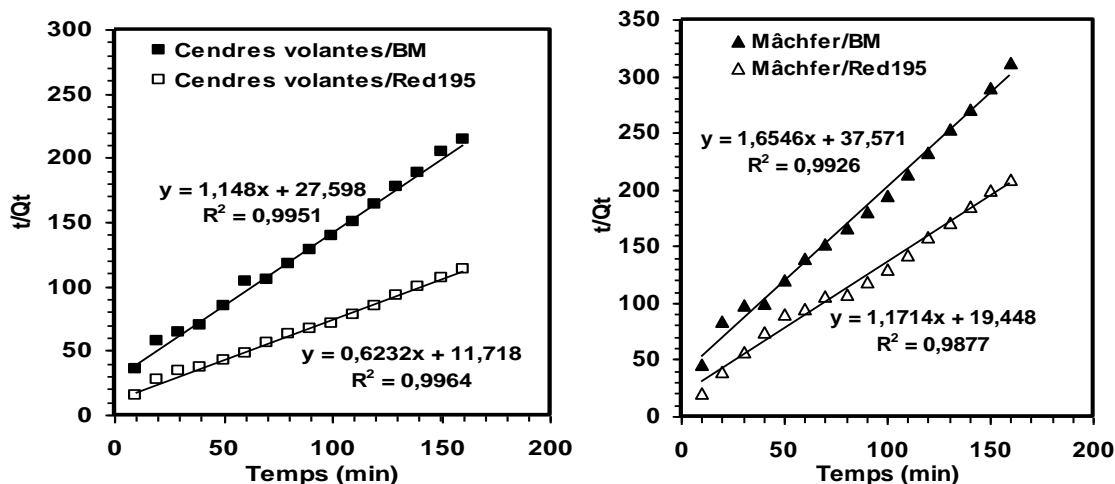


Figure 6. Modèle de la cinétique selon le pseudo-second ordre.

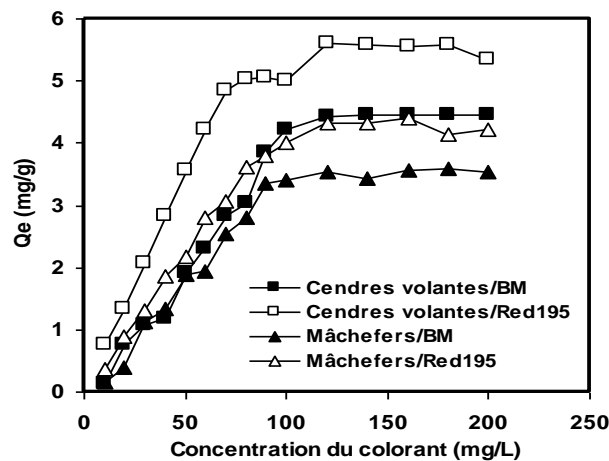
Ces résultats montrent une variation linéaire de  $t/Q_t$  en fonction de  $t$ . Cette évolution est représentative d'une cinétique de pseudo-second ordre. Les paramètres des deux modèles cinétiques sont regroupés dans le tableau 3. A partir de ces résultats on constate que, dans le cas de la cinétique du premier ordre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est différente de celle calculée. Par contre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est plus proche de celle calculée en utilisant le modèle de la cinétique du second ordre. Ce modèle s'applique bien dans le cas des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés vu les valeurs obtenues des coefficients de détermination  $R^2$  qui sont très proches de l'unité. Les vitesses d'adsorption restent comparables pour les deux colorants étudiés.

**Tableau 3.** Paramètre cinétiques selon le premier et le second ordre.

| Pseudo-premier ordre |   |        |                   |
|----------------------|---|--------|-------------------|
| Support              | Paramètre   | Red195 | Bleu de méthylène |
| Cendres volantes     | Qe (mg/g) exp   | 1,43   | 0,75              |
|                      | Qe (mg/g) cal   | 1,00   | 0,72              |
|                      | K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )                     | 0,028  | 0,030             |
|                      | R <sup>2</sup>  | 0,90   | 0,95              |
| Mâchefers            | Qe (mg/g) exp   | 0,771  | 0,52              |
|                      | Qe(mg/g) cal  | 0,42   | 0,48              |
|                      | K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )                     | 0,033  | 0,034             |
|                      | R <sup>2</sup>  | 0,43   | 0,89              |
| Pseudo-second ordre  |   |        |                   |
| Support              | Paramètre   | Red195 | Bleu de méthylène |
| Cendres volantes     | Qe(mg/g) exp  | 1,43   | 0,75              |
|                      | Qe (mg/g) cal   | 1,6    | 0,87              |
|                      | K <sub>2</sub> (mg. g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) | 0,033  | 0,048             |
|                      | R <sup>2</sup>  | 0,996  | 0,995             |
| Mâchefers            | Qe (mg/g) exp   | 0,771  | 0,52              |
|                      | Qe (mg/g) cal   | 0,85   | 0,6               |
|                      | K <sub>2</sub> (mg. g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) | 0,071  | 0,074             |
|                      | R <sup>2</sup>  | 0,987  | 0,992             |

#### 4. Effet de la concentration du soluté sur la décoloration

Les essais ont été réalisés en agitant 1,2 g de l'adsorbant pendant 120 minutes dans des solutions colorées dont la concentration varie de 10 à 200 mg/L. Les tests ont été réalisés à pH normal de la solution (pH = 6,4) sous une agitation de 500 rpm à température ambiante. Les concentrations résiduelles ont été déterminées puis exploitées pour suivre l'évolution de la quantité adsorbée par unité de masse en fonction de la concentration initiale (Figure 7).



**Figure 7.** Effet de la concentration des colorants sur la décoloration (pH=6,4 ; m= 1,2 g; V = 100 mL; Temps de contact = 2h; Agitation = 500 rpm ; T= 24±2°C).

Les résultats montrent que la capacité d'adsorption des cendres volantes et des mâchefers augmente avec l'augmentation de la concentration initiale des deux colorants. Au-delà d'une concentration de 100 mg/L on observe un palier dû à la saturation des sites actifs des deux adsorbants en présence d'une teneur élevée en colorant [22].

#### 5. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification du type d'adsorption. Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir et Freundlich, nous ont permis de calculer la capacité maximale d'adsorption ainsi que les paramètres d'adsorption [23].

Modèle de Langmuir :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{k Q_m C_e} \quad (\text{eq5})$$

Modèle de Freundlich :

$$\log Q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{eq6})$$

Avec :

$Q_e$ : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{eq7})$$

Avec :

V : Volume de solution (mL)

m : Masse de l'adsorbant (g).

$C_0$ : Concentration initiale d'adsorbât (mg/L).

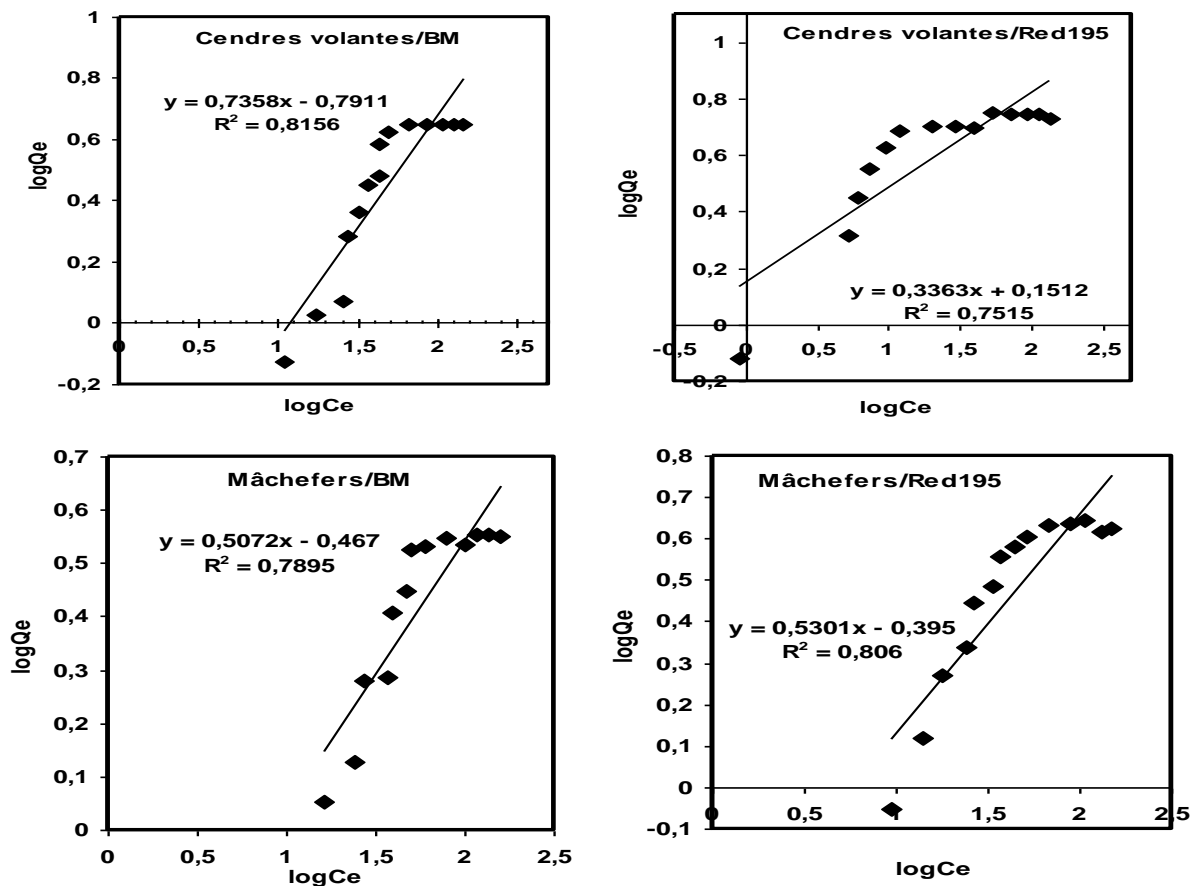
$C_e$ : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre (mg/L).

$Q_m$ : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

k : Constante d'équilibre d'adsorption pour le couple soluté/adsorbant (L/mg).

$k_f$  et n : Constantes caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant vis à vis d'un soluté donné.

Les isothermes d'adsorption ont été étudiées en agitant une masse de l'adsorbant 1,2 g dans des solutions colorées de différentes concentrations allant de 10 à 200 mg/L. L'adsorbant et l'adsorbât ont été mis en contact pendant 2 heures sous une agitation de 500 rpm. Après analyse des surnageants et détermination des concentrations résiduelles, nous avons suivi, d'une part l'évolution de  $1/Q_e$  en fonction de  $1/C_e$  selon le modèle de Langmuir et d'autre part, l'évolution de  $\log Q_e$  en fonction de  $\log C_e$  selon le modèle de Freundlich. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures 8 et 9.



**Figure 8.** Linéarisation de l'équation de Freundlich dans le cas des systèmes adsorbant / adsorbât étudiés (pH = 6,4; V = 100 mL; Temps de contact = 2h; m = 1,2 g, Vitesse d'agitation = 500 rpm; T = 24±2°C).



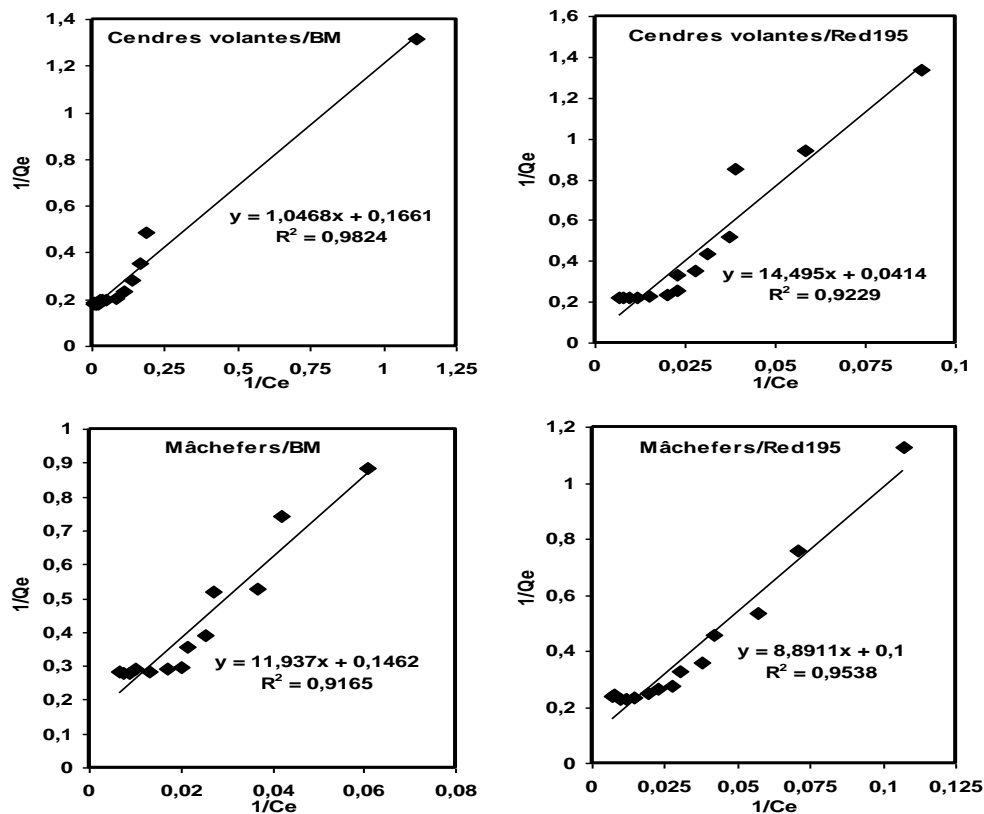


Figure 9. Linéarisation de l'équation de Langmuir dans le cas des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés (pH=6,4 ; V = 100 mL; m = 1,2 g ; Temps de contact = 2h; Vitesse d'agitation = 500 rpm; T = 24±2°C).

Les représentations linéaires des valeurs expérimentales de ce processus d'adsorption nous ont permis de déterminer les paramètres d'équilibre et les valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich calculées par régression linéaire (Tableau 4).

Tableau 4. Paramètres d'équilibres d'adsorption selon le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

| Isothermes | Paramètres       | Cendres volantes |        | Mâchefers |        |
|------------|------------------|------------------|--------|-----------|--------|
|            |                  | Red195           | BM     | Red195    | BM     |
| Langmuir   | $Q_{max}$ (mg/g) | 24,15            | 6,02   | 10        | 6,84   |
|            | $k$ (L/mg)       | 0,0028           | 0,1586 | 0,0112    | 0,0122 |
|            | $R^2$            | 0,9229           | 0,9824 | 0,9538    | 0,9165 |
| Freundlich | $K_f$            | 1,416            | 0,1617 | 0,4027    | 0,3411 |
|            | $n$              | 2,97             | 1,35   | 1,88      | 1,67   |
|            | $R^2$            | 0,7514           | 0,8156 | 0,806     | 0,7895 |

Les valeurs des coefficients de régression indiquent que le processus d'adsorption, des colorants Red195 et Bleu de méthylène par les cendres volantes et les mâchefers, est décrit d'une façon favorable par l'isotherme de Langmuir (avec d'excellents coefficients de régression linéaire  $R^2$  qui sont très proches de l'unité).

## 6. Influence des sels sur la décoloration

Il est connu que les eaux résiduaires de textile contiennent, à des concentrations variables, des ions organiques et inorganiques, principalement des cations et des anions tels que les nitrates, les chlorures, les sulfates, les carbonates et les hydrogénocarbonates, etc. [19,24]. Ainsi dans le but de mieux comprendre l'influence de ces ions sur le processus de rétention des colorants par les cendres volantes et les mâchefers, des expériences ont été effectuées en ajoutant à chaque solution à 20 mg/L de colorant et au temps  $t=0$ , des sels tels que NaCl (0,1M) et  $CaCl_2$  (0,1M). Des solutions témoins ont également été agitées en présence et en absence du support (les cendres volantes ou les mâchefers) (Figure 10). Les concentrations résiduelles ont été analysées à des intervalles de temps réguliers pendant 120 minutes. Les résultats obtenus sur la figure 10 montrent qu'en absence de

l'adsorbant (cendres volantes ou mâchefers), les deux sels NaCl et CaCl<sub>2</sub> (0,1M) contribuent faiblement au processus de décoloration. Cette légère influence a été également observée lors de l'utilisation des cendres volantes ou des mâchefers en présence des deux sels. En fait, l'agitation de l'adsorbant dans la solution colorée (20 mg/L) en présence de NaCl ou CaCl<sub>2</sub> favorise légèrement la décoloration du milieu aqueux. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les sels favorisent le rapprochement-association des particules par la formation de nouveaux sites de surface où les molécules et agrégat de colorant seraient piégés [18].

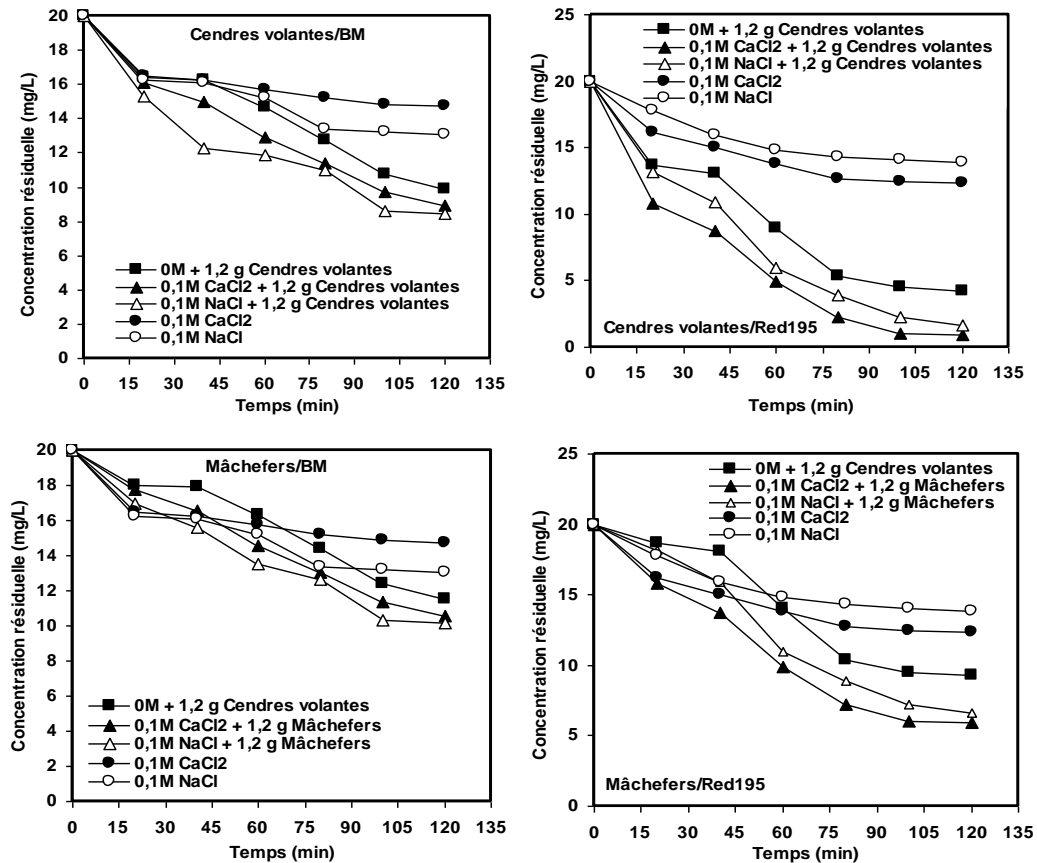


Figure 10. Influence des sels sur la décoloration des solutions par les cendres volantes et les mâchefers. (pH=6,4; m = 1,2 g; V = 100 mL; Temps de contact = 2h; Agitation = 500 rpm; T = 24±2°C).

### 7. Effet de la température et étude thermodynamique

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées [25]. Dans le but d'appréhender le phénomène thermodynamique de l'adsorption des colorants par les cendres volantes et les mâchefers, nous avons effectué des expériences de décoloration en variant la température des solutions colorées de 24 à 80 °C. Les essais ont été réalisés sur des solutions colorées de 100 mL à la concentration de 20 mg/L, avec une masse de 1,2 g des cendres volantes ou mâchefers à pH initial de la solution. Ces mélanges sont maintenus sous agitation constante de 500 rpm pendant une durée de 100 min. La concentration résiduelle du colorant a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde appropriée.

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard  $\Delta G^\circ$ , l'enthalpie standard  $\Delta H^\circ$  et l'entropie standard  $\Delta S^\circ$  ont été déterminés en utilisant les équations suivantes [26].

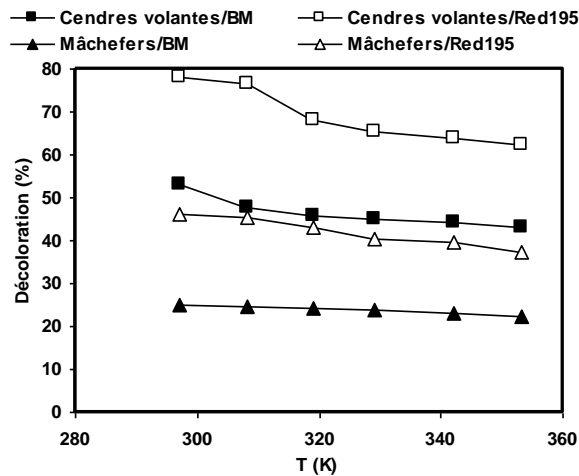
$$k_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (\text{eq8})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln k_d \quad (\text{eq9})$$

$$\ln k_d = \left( \frac{\Delta S^\circ}{R} \right) - \left( \frac{\Delta H^\circ}{R} \right) \frac{1}{T} \quad (\text{eq10})$$

Avec :

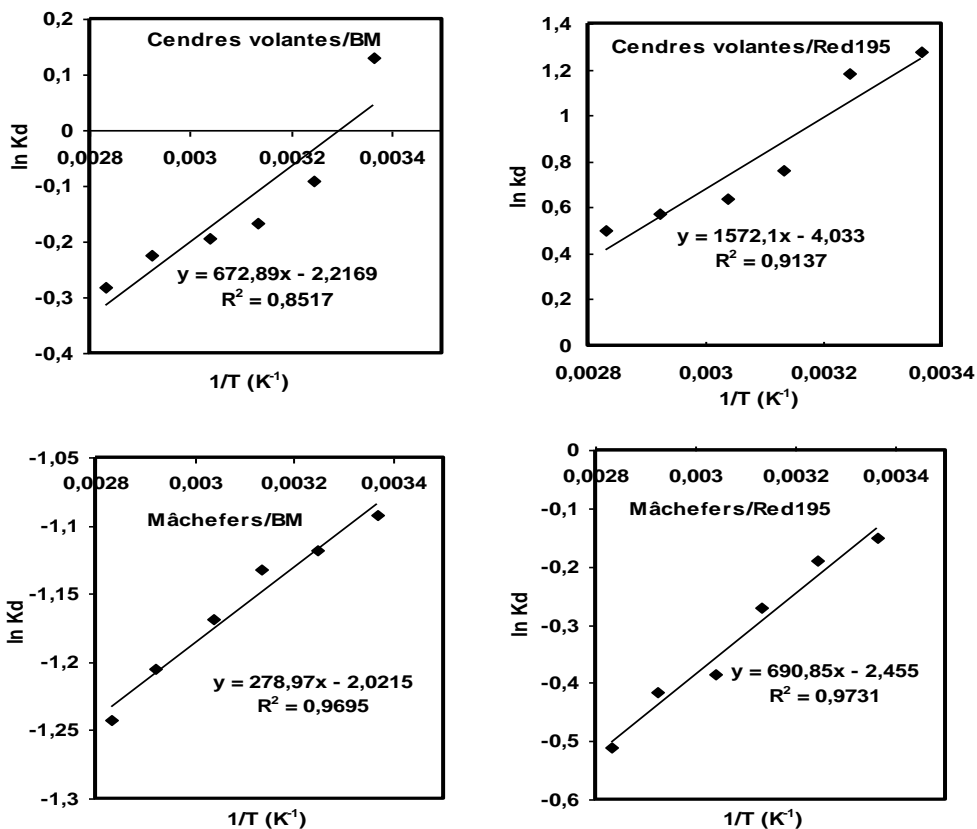
$k_d$ : Constante de distribution ;  $Q_e$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $C_e$  : Concentration à l'équilibre du soluté en solution ( $\text{mg/L}$ ) ;  $R$  : Constante des gaz parfaits ( $\text{J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) and  $T$  : Température absolue (K).  
 Ces équations nous ont permis d'exploiter les résultats obtenus et de tracer les courbes des figures 11 et 12.



**Figure 11.** Influence de la température sur le rendement de décoloration ( $\text{pH} = 6,4$ ;  $m = 1,2 \text{ g}$ ;  $V = 100 \text{ mL}$ ;  $C_0 = 20 \text{ mg/L}$  ; Temps de contact = 100 min; Agitation = 500 rpm).

La figure 11 montre généralement une diminution de la décoloration avec l'augmentation de la température surtout dans le cas du système cendres volantes/Red195. L'élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption [27].

L'évolution de  $\ln k_d$  en fonction de  $1/T$  (figure 12) nous a permis de déduire les grandeurs thermodynamiques relatives aux systèmes adsorbant/adsorbat étudiés.



**Figure 12.** Effet de la température sur la constante de distribution du phénomène d'adsorption ( $\text{pH} = 6,4$ ;  $m = 1,2 \text{ g}$ ;  $V = 100 \text{ mL}$ ;  $C_0 = 20 \text{ mg/L}$  ; Temps de contact = 100 min; Agitation = 500 rpm).

Le tableau 5 donne les valeurs de l'enthalpie libre standard, l'enthalpie standard et l'entropie standard.

**Tableau 5.** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène sur les cendres volantes et les mâchefers.

| Cendres volantes  |       |   |   |                |   |
|-------------------|-------|---|---|----------------|---|
| Paramètres        | T(C°) | $\Delta S^\circ$<br>(J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta H^\circ$<br>(Kj.mol <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | $\Delta G^\circ$<br>(Kj.mol <sup>-1</sup> ) |
| Red195            | 24    | -33,53  | -13070,43                                   | 0,914          | -3162,97                                    |
|                   | 35    |   |   |                | -3023,85                                    |
|                   | 46    |   |   |                | -2030,62                                    |
|                   | 56    |   |   |                | -1574,51                                    |
|                   | 69    |   |   |                | -1636,70                                    |
|                   | 80    |   |   |                | -1468,55                                    |
| Bleu de méthylène | 24    | -18,43  | -5594,41                                    | 0,852          | -320,98                                     |
|                   | 35    |   |   |                | 233,96                                      |
|                   | 46    |   |   |                | 444,49                                      |
|                   | 56    |   |   |                | 531,22                                      |
|                   | 69    |   |   |                | 637,58                                      |
|                   | 80    |   |   |                | 825,37                                      |
| Mâchefers         |       |   |   |                |   |
| Paramètres        | T(C°) | $\Delta S^\circ$<br>(J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta H^\circ$<br>(Kj.mol <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | $\Delta G^\circ$<br>(Kj.mol <sup>-1</sup> ) |
| Red195            | 24    | -20,41  | -5743,72                                    | 0,973          | 371,27                                      |
|                   | 35    |   |   |                | 488,24                                      |
|                   | 46    |   |   |                | 720,82                                      |
|                   | 56    |   |   |                | 1138,11                                     |
|                   | 69    |   |   |                | 1183,06                                     |
|                   | 80    |   |   |                | 1499,83                                     |
| Bleu de méthylène | 24    | -16,81  | -2319,36                                    | 0,969          | 2697,86                                     |
|                   | 35    |   |   |                | 2865,56                                     |
|                   | 46    |   |   |                | 3003,33                                     |
|                   | 56    |   |   |                | 3196,27                                     |
|                   | 69    |   |   |                | 3427,23                                     |
|                   | 80    |   |   |                | 3647,70                                     |

Les valeurs négatives des trois paramètres  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  du système cendres volantes/Red195 indiquent que la réaction est spontanée et exothermique et que l'ordre de distribution des molécules du colorant sur l'adsorbant est important par rapport à celui dans la solution. Par ailleurs, l'examen des valeurs de l'enthalpie standard de l'adsorption (<40 kJ/mol) montre qu'il s'agit d'une physisorption [28]. Dans le cas du colorant Red195 et Bleu de méthylène la valeur de  $\Delta S^\circ$  négative montre que l'adsorption se fait avec augmentation de l'ordre à l'interface solide-solution. On remarque aussi, que  $\Delta G^\circ$  augmente avec l'augmentation de la température de la solution pour les deux supports étudiés, ce qui peut être expliqué par le fait que l'adsorption devient très difficile et défavorisée lorsque la température devient très grande [13,29].

Les valeurs positives de  $\Delta G^\circ$  et son augmentation avec la température indiquent une augmentation du désordre lors de l'adsorption, l'aspect aléatoire augmente à l'interface solide-solution durant ce processus de fixation. Ceci peut être expliqué par la redistribution de l'énergie entre l'adsorbant et l'adsorbât [28].

## Conclusion

Les cendres volantes et les mâchefers sont générés en grandes quantités par les centrales thermiques, le stockage et l'accumulation de ces déchets posent un problème d'encombrement dans les lieux de décharge. Les résultats obtenus lors de cette étude montrent l'efficacité de ces matériaux, en particulier des cendres volantes, en matière de décoloration des milieux aqueux contaminés par les colorants organiques. Les études cinétiques, thermodynamiques et les isothermes d'adsorption ont été menés pour éclaircir le mode de fixation de chacun des deux colorants sur les deux matériaux testés. Les expériences ont mis en évidence que les cendres volantes sont plus efficaces que les mâchefers, et que le colorant anionique Red195 est mieux adsorbé que le colorant cationique Bleu de méthylène. Le pourcentage de décoloration est peu influencé par la variation du pH, il peut atteindre 81% pour le Red195 et 47% pour le BM. Le modèle cinétique du second

ordre s'applique bien dans le cas des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés. Les isothermes d'adsorption des deux colorants par les deux adsorbants sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir. La capacité d'adsorption maximale des colorants Red195 et Bleu de méthylène est respectivement de 24,15 mg/g et 6,02 mg/g pour les cendres volantes. Pour les mâchefers cette capacité d'adsorption est d'environ 10 mg/g pour le Red195 et 6,84 mg/g pour le BM. L'influence des sels NaCl et CaCl<sub>2</sub> est pratiquement insignifiante tant sur la vitesse que sur la capacité d'adsorption. L'étude de l'effet de la température sur l'adsorption des deux colorants par les cendres volantes et les mâchefers, montre généralement une diminution de la décoloration avec l'augmentation de la température surtout dans le cas du système cendres volantes/Red195. Le calcul des paramètres thermodynamiques montre que l'adsorption est spontanée et exothermique, les faibles valeurs de la chaleur d'adsorption confirment bien que l'interaction entre les deux supports et les colorants sont de nature physique. Les études continuent pour chercher d'autres supports moins coûteux qui seront combinés avec les cendres volantes afin d'améliorer les rendements de décoloration en vue d'une éventuelle utilisation dans le cas des rejets de textiles et d'autre effluents chargés en polluants organiques.

## Références

1. Daneshvar N., Salari, D., Khataee, A.R., *J. Photochem. Photobiol A: Chemistry*, 157 (2003) 111.
2. Paya J., Monzo J., Borrachero M.V., Peris E., Amahjour F., *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 543.
3. Belkacem B., Aicha, Y.N., *C. R. Chimie*. 12 (2009) 762.
4. Pannuzo S., Rovel, J.M., *L'eau, l'industrie, les nuisances* 235 (2000) 123.
5. Bes-Pia A., Mendoza-Roca J.A., Roig-Alcover L., Iborra-Clar A., Alcaina-Miranda M.I., *Desalination* 157 (2003) 81
6. Choy Keith K.H., McKay, G., Porter, J.F., *Resour. Conserv. Recycl.* 27 (1999) 57.
7. Faria P.P.C., Órfão, J.J.M., Pereira, M.F.R., *Water Res.* 38 (2004) 2043.
8. Gomez V., Larrechi, M.S., Callao, M.P., *Chemosphere*. 69 (2007) 1151.
9. El Moudni El Alami, S., *Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences, Université Chouaïb Doukkali, El Jadida, Maroc* (2010).
10. Poon, C. S., Lam, L., Wong, Y. L., *Cement and Concrete Research*. 30 (2000) 447.
11. Raoui, A., Diouri, A., Kamali-Bernard, S., Alami Talbi, M., *MATEC Web of Conferences*, 2 (2012) 01018.
12. Moufti, A., *Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences, Université Chouaïb Doukkali, El Jadida, Maroc* (2003).
13. Talidi, A., *Thèse de Doctorat, Université Mohammed V- Agdal, Rabat, Maroc* (2006).
14. Bagane, M., Guiza, S., *Ann. Chim. Sci. Mat.* 25 (2000) 615.
15. Baghriche, O., Djebbar, K., Sehili, T., *Sciences & Technologie* 27 (2008) 57.
16. Makhlof, M., Hamacha, R., Villières, F., Bengueddach, A., *International Journal of Innovation and Applied Studies* 3 (2013) 1116.
17. Barka, N., *Thèse de Doctorat, Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc* (2008).
18. Abouzaid, A., *Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences, Université Chouaïb Doukkali, El Jadida, Maroc* (2001).
19. Cavet, R., *Le sol - Propriétés et fonction ; Tome 1 : Edition France Agricole*, (2003).
20. Allen, S.J., McKay, G., Khander, K. Y. H., *J. Chimical Technology and Biotechnol.* 45 (1989) 291.
21. Ho, Y.S., McKay, G., *Process. Biochem.* 34 (1999) 451.
22. Errais, E., *Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, France* (2011).
23. Meçabih, Z., Kacimi, S., Bouchikhi, B., *Revue des Sciences de l'Eau*. 19 (1) (2006) 23.
24. El Krati, M., *Thèse de Doctorat d'Etat, Faculté des Sciences, Université Chouaïb Doukkali, El Jadida, Maroc*(2000).
25. Rytwo, G., Ruiz-Hitzky, E., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 71 (2003) 751.
26. Bouberka, Z., Kacha, S., Kameche, M., Elmaleh, S., Derriche, Z., *Journal of Hazardous Materials*. 119 (2005) 117.
27. Djamel Belaid, K., Kacha, S., *Journal of Water Science*. 24 (2) (2011) 131.
28. Gherbi, N., *Thèse de Doctorat, Faculté des sciences de l'Ingénieur, Département de Chimie Industrielle, Université de Constantine, Algérie*, (2008).
29. Namasiavayam, C., Senthilkumar, S., *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1998) 2315.

(2014) ; <http://www.jmaterenvirosci.com>