



Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes)

N. Fayoud^{1,*}, S. Alami Younssi¹, S. Tahiri², A. Albizane¹

¹ Laboratoire des Matériaux, Membranes et Environnement. Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia, Université Hassan II-Casablanca, B.P. 146, Mohammedia 20650, Maroc.

² Laboratoire de l'Eau et de l'Environnement. Faculté des Sciences d'El Jadida, Université Chouaïb Doukkali B.P. 20, El Jadida 24000, Maroc.

Received 03 Jan 2015, Revised 05 Nov 2015, Accepted 12 Nov 2015

*Corresponding author: E-mail: nourfayoud@yahoo.com, alamiyounssisaad@yahoo.fr

Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène BM sur les cendres de bois brutes afin de mettre en évidence leur potentiel comme adsorbant à faible coût pour le traitement des eaux colorées. L'analyse des cendres de bois montre que ces dernières sont riches en sels minéraux, principalement du calcium, potassium, magnésium, silice, phosphore, aluminium et d'autres éléments à faible concentration tels que le fer et le manganèse. Les essais d'adsorption ont montré que le temps d'équilibre est fonction de la concentration initiale du colorant. L'équilibre s'établit au bout de 10, 20 et 30 minutes respectivement pour des solutions de BM à 20, 40 et 60 mg.L⁻¹. L'adsorption du colorant bleu de méthylène sur les cendres de bois est décrite parfaitement par une cinétique du pseudo-second-ordre. La capacité maximale d'adsorption déterminée par le modèle mathématique de Langmuir est d'environ 50 mg.g⁻¹. Les paramètres thermodynamiques relatifs au système adsorbant/adsorbât étudié indiquent que le processus d'adsorption est spontané et exothermique.

Mots-clés : Décoloration; Adsorption; Bleu de méthylène; Cendres de bois; Paramètres d'adsorption.

Abstract

The objective of this work is the study of the adsorption of methylene blue dye (MB) on raw wood ashes to highlight their potential as a low-cost adsorbent for the treatment of colored water. Analysis of wood ashes shows that they are rich in mineral salts, mainly calcium, potassium, magnesium, silicon, phosphorus, aluminium and other low-level elements such as iron and manganese. Adsorption tests showed that the equilibrium time is a function of the initial concentration of dye. The equilibrium is established after 10, 20 and 30 minutes for MB solutions at 20, 40 and 60 mg.L⁻¹, respectively. The adsorption of methylene blue dye on the wood ashes is perfectly described by a pseudo-second-order kinetic model. The maximum adsorption capacity determined by the mathematical model of Langmuir is about 50 mg.g⁻¹. The thermodynamic parameters related to the studied sorbent/adsorbate system indicate that the adsorption process is spontaneous and exothermic.

Keywords: Discoloration; Adsorption; Methylene blue; Wood ashes; Adsorption parameters.

1. Introduction

Les rejets de nombreuses industries (plastique, cosmétique, papier, et particulièrement le textile) sont lourdement chargés en colorants qui posent un problème esthétique mais aussi des impacts toxicologiques dangereux pour l'environnement [1]. En outre, certains colorants se dégradent en composés toxiques, mutagènes ou cancérigènes qui influencent sur les organismes vivants [2]. Aujourd'hui, il existe plus de 10 000 colorants ayant des structures chimiques diverses, classés comme anioniques, cationiques et non ioniques en fonction de la charge ionique sur les molécules de colorant. Les colorants cationiques sont plus toxiques que les colorants anioniques [3]. Le bleu de méthylène est un colorant cationique largement utilisé dans la teinture du coton, du

bois, de la soie et du papier, etc. [4]. C'est l'un des colorants synthétiques qui peuvent affecter négativement la photosynthèse [5]. Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant ou des colorants similaires s'avère d'un grand intérêt.

Diverses techniques physiques, chimiques et biologiques ont été développées et testées pour le traitement des effluents chargés en colorants. Ces procédés incluent la coagulation - floculation [6], l'oxydation et l'ozonation [7,8], la filtration sur membranes [9-11], etc. L'adsorption est l'une des technologies faciles à mise en œuvre, elle est largement utilisée pour le traitement des eaux. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des contaminants organiques [12,13]. Toutefois, son coût élevé limite son utilisation pour le traitement des grands volumes d'eaux polluées. La recherche des adsorbants alternatifs et efficaces à faible coût, de préférence issus des substances naturelles et déchets locaux a été mise à l'étude par plusieurs chercheurs [14,15].

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur les cendres de bois. Ce résidu de combustion, connu par son abondance, a été utilisé à l'état brut sans aucun traitement préalable. Dans cette optique, nous avons réalisé une étude paramétrique du phénomène d'adsorption en examinant l'effet de plusieurs facteurs sur le pouvoir décolorant du matériau utilisé, en particulier, la température de calcination de l'adsorbant, le temps de contact, la masse de l'adsorbant et le pH. Les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre ont été appliqués aux résultats expérimentaux pour définir l'ordre de la réaction d'adsorption dans le cas du système adsorbant/adsorbât étudié. Les isothermes d'adsorption ont été ensuite étudiées en utilisant le modèle de Langmuir et celui de Freundlich. L'effet de la température sur l'adsorption du colorant BM a été également étudié et les paramètres thermodynamiques ont été déterminés.

2. Matériels et méthodes

2.1. Adsorbant et adsorbât

Le bleu de méthylène, colorant cationique, a été choisi comme molécule représentative de polluants organiques de taille moyenne. Ce colorant est communément considéré comme adsorbât pour la caractérisation du pouvoir adsorbant des matériaux.

Comme adsorbant nous avons choisi les cendres de bois. Un échantillon a été collecté d'un fourneau de chauffage au bois. Il a été préalablement caractérisé par (i) microscopie électronique à balayage MEB à l'aide d'un appareillage de type ESEM Phillips FEG XL30, (ii) spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par Réflexion Totale Atténuée IRTF-RTA à l'aide d'un spectromètre BrukerTensor 27 avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} et une acquisition qui se fait sur 25 scans, (iii) analyse BET (Brunauer-Emmett-Teller) en employant un appareillage de type Micromeritics ASAP 2020, et (iv) Fluorescence X à dispersion de longueur d'onde en utilisant un spectromètre séquentiel Axios de marque Panalytical avec un canal de mesure basé sur un seul goniomètre couvrant la gamme complète de mesure du B au U.

2.2. Procédure d'adsorption

Les expériences d'adsorption ont été effectuées à différentes valeurs initiales du pH, de la température et de la concentration initiale en colorant. Les tests ont été réalisés en agitant (à 500 rpm) 2g des cendres de bois brutes dans 100 mL de la solution synthétique du colorant bleu de méthylène à 20 mg.L^{-1} . La solution colorée a été séparée de l'adsorbant par centrifugation à 2600 rpm pendant 5 min. L'absorbance du surnageant a été mesurée en utilisant un spectromètre UV/visible de type UNICAM à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale de la solution de BM ($\lambda = 664 \text{ nm}$). La concentration en colorant résiduel a été déterminée à l'aide de la courbe d'étalonnage réalisée avec une gamme de concentrations connues de BM.

La capacité d'adsorption du colorant bleu de méthylène par les cendres de bois a été calculée en utilisant la formule suivante :

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (\text{eq. 1})$$

Où Q_t (mg.g^{-1}) est la quantité adsorbée à l'instant t (min), C_0 (mg.L^{-1}) est la concentration initiale en colorant, C_t (mg.L^{-1}) est la concentration en colorant à l'instant t , V est le volume de la solution (L) et m est la quantité de l'adsorbant en solution (g).

L'effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène a été étudié sur une gamme de pH allant de 2 à 12. Le pH a été ajusté en utilisant des solutions de NaOH 0,1 M et de HCl 0,1 M. L'effet de la dose de l'adsorbant (0 à 3,5 g) et celui de la concentration initiale de l'adsorbât (50 à 2000 mg.L^{-1}) ont été également étudiés.

L'étude cinétique a été réalisée en agitant la masse optimale des cendres de bois, préalablement déterminée, dans la solution aqueuse de bleu de méthylène à 20 mg.L^{-1} . L'élimination du colorant a été suivie durant 2 heures de contact avec

l'adsorbant. Les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et pseudo-seconde ordre ont été utilisés pour évaluer la cinétique d'adsorption. Les isothermes de Langmuir et Freundlich à l'équilibre d'adsorption ont été étudiées et les paramètres caractéristiques pour chaque isotherme ont été déterminés. D'autre part, la température a été variée de 30 à 60°C pour évaluer l'effet de ce paramètre sur le phénomène d'adsorption et déduire les paramètres thermodynamiques.

3. Résultats et discussion

3.1. Caractérisation de l'adsorbant

Sur les images obtenues au microscope électronique à balayage (Figure 1), on peut observer des microcavités sur la surface de l'adsorbant (cendres de bois brutes), qui semblent indiquer une structure irrégulière très poreuse favorable pour une bonne diffusion des molécules de colorants. En outre, la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller) a mis en évidence une surface spécifique de l'ordre de 0,9543 m².g⁻¹.

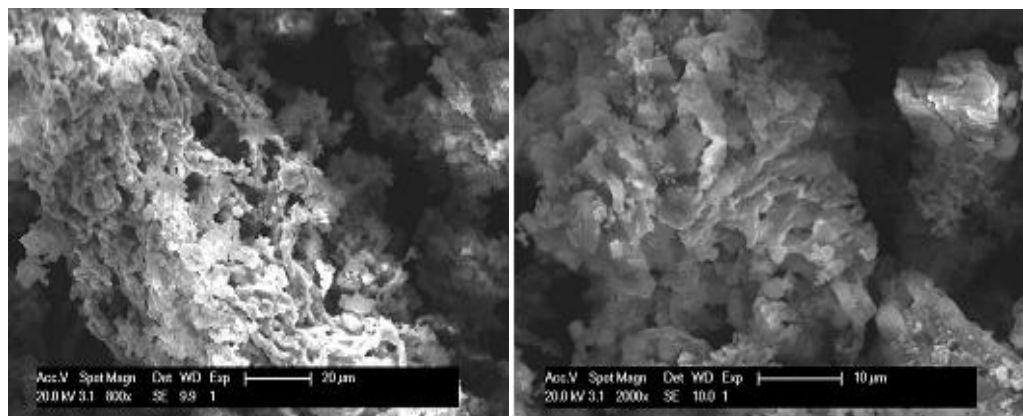


Figure 1 : Micrographies MEB des cendres de bois brutes.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par Réflexion Totale Atténuée IRTF-RTA a été utilisée pour étudier les caractéristiques chimiques des cendres de bois brutes (Figure 2). Le spectre enregistré est fortement dominé par les bandes de vibration caractéristiques de la calcite.

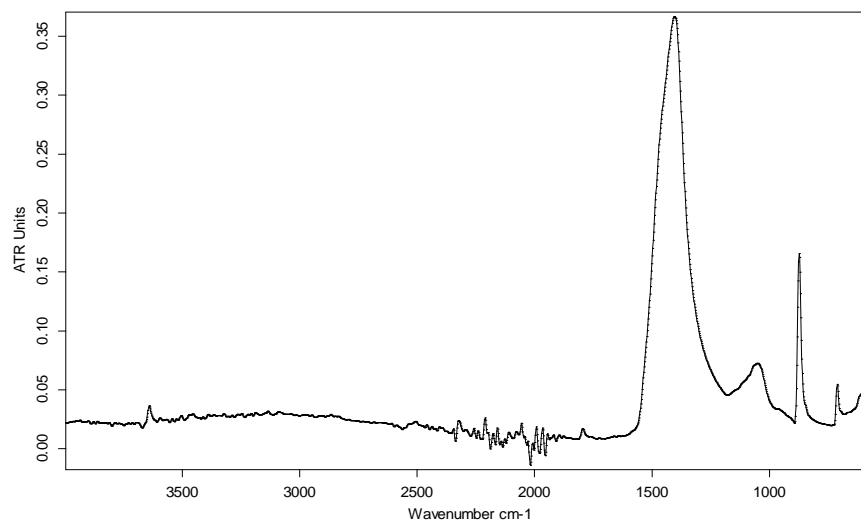


Figure 2 : Spectre IRTF des cendres de bois brutes.

L'analyse chimique des cendres de bois brutes et calcinées à deux températures (550°C et 700°C) a été réalisée par fluorescence X (Tableau 1). Les résultats obtenus montrent que les cendres sont riches en sels minéraux, principalement du calcium sous forme de chaux (43,4 à 49,1% de CaO), potassium (9,2 à 10,6% de K₂O), manganèse (5 à 7,5% de MgO), silice (2,4 à 3,1% de SiO₂), phosphore (2,3 à 2,9% de P₂O₅) et aluminium (1 à 1,2% de Al₂O₃). Les autres éléments (Na, Fe, Mn, etc.) sont présents mais avec des teneurs très faibles qui ne dépassent pas 1%.

L'ensemble des résultats montre aussi que les teneurs en éléments chimiques dans les cendres brutes sont relativement similaires à celles des cendres calcinées à 550°C. Cependant, les teneurs en éléments sont légèrement augmentées dans le cas des cendres de bois traitées à 700°C par rapport aux valeurs observées sur les cendres brutes et celles traitées à 550°C. Ceci est dû principalement à la concentration des éléments dans le matériau sous l'effet de l'évaporation des composés volatils lors du traitement thermique des cendres à 700°C.

Tableau 1 :Analyse chimique par Fluorescence X des cendres de bois brutes et calcinées (Teneurs exprimées en % massique).

Cendres de bois brutes											
CaO	K ₂ O	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Cl	MnO ₂	P.a.F
43,4	9,33	5,35	3,12	2,39	1,15	0,823	0,55	0,299	0,16	0,114	33,1
Cendres de bois calcinées à 550°C											
CaO	K ₂ O	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Cl	MnO ₂	P.a.F
43,7	9,21	5,05	2,4	2,31	1,19	0,851	0,55	0,312	0,237	0,096	33,9
Cendres de bois calcinées à 700°C											
CaO	K ₂ O	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Cl	MnO ₂	P.a.F
49,1	10,6	7,49	3,13	2,95	1,09	0,886	0,561	0,394	0,155	0,128	23,3

P.a.F : Perte au feu

3.2. Effet de la masse

Afin d'estimer la quantité optimale des cendres de bois à ajouter à la solution colorée, les expériences ont été menées en utilisant 100 mL de la solution de bleu de méthylène à 20 mg.L⁻¹, à laquelle différentes quantités des cendres brutes ou calcinées ont été ajoutées. La figure 3 montre que les rendements d'abattement de coloration par les cendres de bois brutes sont plus élevés par rapport à ceux obtenus par l'adsorption sur les cendres calcinées à 550°C et 700°C. La quantité de colorant adsorbé par les cendres brutes augmente avec l'ajout de l'adsorbant jusqu'à la masse 2 g, à partir de laquelle, le rendement de décoloration n'évolue plus. Ce comportement est dû aux sites d'adsorption qui augmentent avec la masse de l'adsorbant et qui, par conséquent, épuisent d'avantage la solution de bleu de méthylène dont la concentration initiale est fixe. Donc l'étude de l'adsorption du colorant BM dans ce qui suit sera effectuée sur les cendres de bois brutes sans aucun traitement préalable.

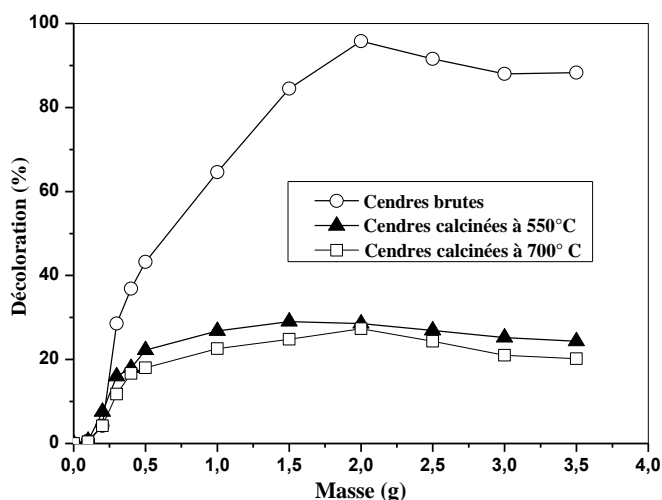


Figure 3 :Effet de la masse des cendres de bois brutes et calcinées (à 550°C et 700°C) sur l'adsorption du colorant BM.

3.3. Effet du pH

Le pH initial de la solution est un paramètre important qui doit être pris en considération pendant une étude d'adsorption [15-17]. L'effet de ce facteur sur l'évolution de la capacité d'adsorption a été analysé sur une gamme de pH allant de 2 à 12 y compris le pH normal (pH= 6,8) de la solution colorée de bleu de méthylène. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 2 g des cendres de bois brutes à 100 mL de la solution du bleu de méthylène (20 mg.L^{-1} à température ambiante $T= 25\pm 2^\circ\text{C}$). Les résultats illustrés sur la figure 4 montrent que le taux d'élimination du colorant est généralement très peu influencé par les variations de pH. Les cendres de bois brutes ont un caractère basique. Les essais ont révélé une augmentation du pH de toutes les solutions de BM vers les valeurs basiques quelque soit le pH initial. Toutes les solutions de BM deviennent basiques après l'ajout des cendres ce qui a négligé l'effet de ce paramètre lors de cette étude. Dans ce travail, le pH normal de la solution sans correction (pH= 6,8) a été adopté pour la réalisation des tests d'adsorption.

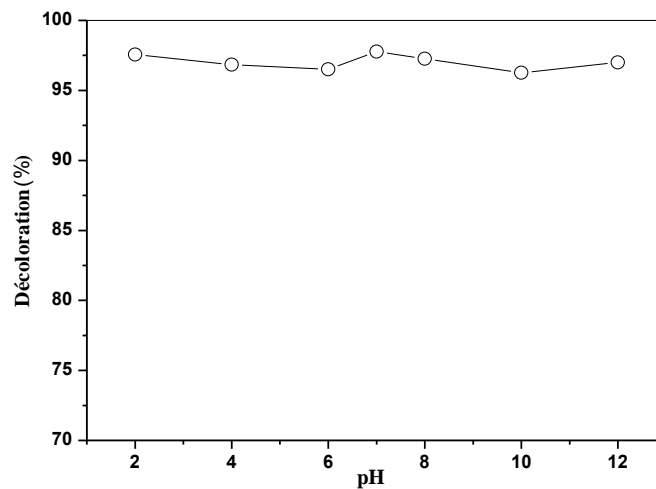


Figure 4 : Effet du pH sur l'adsorption du colorant BM sur les cendres de bois brutes.

3.4. Effet du temps de contact et de la concentration initiale en colorant

La figure 5 représentant l'évolution de la quantité adsorbée du colorant BM par gramme des cendres de bois brutes en fonction du temps de contact à différentes concentrations initiales ($20, 40, 60 \text{ mg.L}^{-1}$) en colorant, montre que la quantité d'adsorbât fixé sur le matériau augmente avec l'augmentation de la teneur de la solution en bleu de méthylène. En fait, l'augmentation de la concentration induit l'élévation de la force d'entraînement du gradient de concentration, donc l'augmentation de la diffusion des molécules de colorant en solution à travers la surface de l'adsorbant [18].

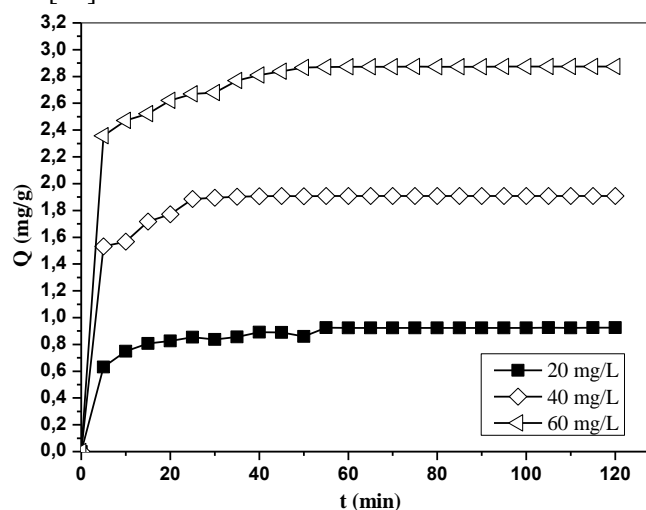


Figure 5 : Evolution de la quantité de BM adsorbée à l'équilibre en fonction du temps de contact et de la concentration initiale du colorant.

On remarque également une adsorption rapide au début puis un étalement avec une saturation. Une augmentation rapide de la capacité d'adsorption du colorant a lieu en quelques minutes (~ 10 minutes), elle est due à l'adsorption du bleu de méthylène à la surface des particules de l'adsorbant. Cette première phase constitue l'essentiel du phénomène d'adsorption car la cinétique de fixation est limitée par la faible concentration résiduelle en colorant. Dans la seconde étape, l'occupation des sites profonds d'adsorption nécessite une diffusion de l'adsorbât au sein des micropores de l'adsorbant. On observe ainsi une seconde phase plus lente qui peut durer de 20 à 40 minutes selon la concentration initiale en colorant. Après cette phase on observe un palier de saturation. Généralement, l'ensemble de ces résultats nous a révélé que l'équilibre s'établit au bout de 10, 30 et 40 minutes respectivement pour des solutions de BM à 20, 40 et 60 mg.L⁻¹.

3.5. Isotherme d'adsorption

La modélisation des équilibres d'adsorption consiste à représenter, par des lois mathématiques, la relation à l'équilibre entre la quantité de polluant en phase liquide (C_e) et celle adsorbée sur le matériau (Q_e). Dans cette étude, l'équilibre d'adsorption est analysé par application du modèle de Langmuir et celui de Freundlich qui sont couramment utilisés par les chercheurs pour l'étude des isothermes d'adsorption des systèmes adsorbant/adsorbât [19-21].

Isotherme d'adsorption de Langmuir

La théorie de l'isotherme de Langmuir suppose que l'adsorption est monocouche et a lieu aux sites homogènes spécifiques de l'adsorbant [21]. Les résultats des tests d'adsorption du colorant BM sur les cendres de bois ont été traités par le modèle de Langmuir représenté par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L \cdot Q_{\max}} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (\text{eq. 2})$$

Où C_e est la concentration d'équilibre (en mg.L⁻¹), Q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹), K_L est la constante d'équilibre relative au modèle de Langmuir, et Q_{max} est la quantité maximale adsorbée (mg.g⁻¹). Les valeurs de Q_{max} et K_L sont déterminées à partir de l'intersection avec l'axe des ordonnées et la pente de la droite C_e/Q_e = f(C_e) (Figure 6).

Les résultats obtenus montrent que le coefficient de corrélation (R² = 0,98) du modèle de Langmuir est très proche de l'unité (Tableau 2). L'utilisation de la droite de régression linéaire (eq. 3) nous a permis de déterminer la capacité d'adsorption maximale Q_{max} et la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir. Elles sont respectivement de l'ordre de 50 mg.g⁻¹ et 0,02 L.mg⁻¹.

$$1/Q_e = 0,738(1/C_e) + 0,028 \quad (\text{eq. 3})$$

Une caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée en termes d'une constante sans dimension appelée facteur de séparation et définie par l'équation ci-dessous :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{eq. 4})$$

Où C₀ est la concentration initiale de l'adsorbât (mg.L⁻¹) et K_L est la constante de Langmuir (L.mg⁻¹). Un facteur de séparation R_L > 1 indique que l'adsorption est défavorable, si R_L = 1 l'adsorption est dite linéaire, l'adsorption est dite favorable lorsque 0 < R_L < 1, et un facteur de séparation nul (R_L = 0) indique que l'adsorption est irréversible [23]. Dans notre cas, les valeurs trouvées de R_L sont toutes comprises entre 0 et 1, ce qui révèle une adsorption favorable.

Isotherme d'adsorption de Freundlich

L'isotherme de Freundlich suppose que l'adsorption est multicouche et que la surface de l'adsorbant est hétérogène. Elle peut s'exprimer par la relation suivante:

$$\text{Ln}Q_e = \text{Ln}K_F + \frac{\text{Ln}C_e}{n} \quad (\text{eq. 5})$$

La représentation graphique de ln(Q_e) en fonction de ln(C_e) pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les cendres de bois est une droite dont la pente est 1/n et d'ordonnée à l'origine ln(K_F) (Figure 6). La valeur de 1/n

donne une indication sur la validité de l'adsorption du système adsorbant-adsorbât. Une valeur de $1/n$ comprise entre 0 et 1 indique une adsorption favorable [24]. Les valeurs numériques de K_F et de $1/n$ calculées respectivement, à partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite de l'isotherme, sont représentées sur le tableau 2.

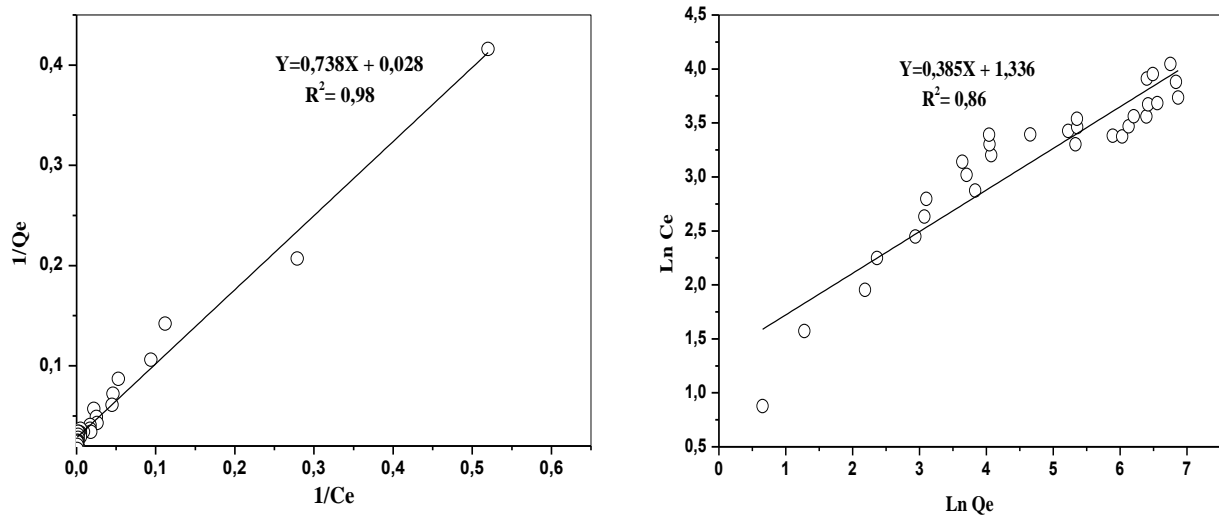


Figure 6 : Isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du BM sur les cendres de bois brutes.

La valeur numérique de $1/n = 0,38$ indique que l'adsorption est favorable. Le coefficient de corrélation R^2 est de 0,87, il est inférieur à celui du modèle de Langmuir ($R^2 = 0,98$). Ceci indique que l'adsorption du colorant BM sur les cendres de bois brutes suit bien le modèle de Langmuir que celui de Freundlich.

Tableau 2 : Paramètres d'adsorption du colorant BM sur les cendres de bois brutes selon le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

Langmuir			Freundlich		
Q_{max} ($mg.g^{-1}$)	K_L ($L.mg^{-1}$)	R^2	$1/n$	K_F	R^2
50	0,02	0,98	0,38	3,80	0,87

3.6. Etude cinétique

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbât en phase liquide et l'adsorbât fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbât.

L'étude en fonction du temps de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Dans cette optique, deux modèles ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les cendres de bois : le pseudo-premier ordre (eq. 6) et le pseudo-second ordre (eq. 7) [25].

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1 t}{2,303} \quad (\text{eq. 6})$$

$$\frac{t}{Q_t} = \left(\frac{1}{Q_e} \right) t + \frac{1}{K_2 Q_e^2} \quad (\text{eq. 7})$$

Les constantes du pseudo-premier ordre ont été déterminées par extrapolation du tracé de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps (t) (Figure 7). Pour les trois concentrations étudiées (20, 40 et 60 $mg.L^{-1}$), les valeurs des quantités adsorbées Q_e , les constantes de pseudo-premier ordre K_1 et les coefficients de régression R^2 sont données sur le tableau 3.

Les valeurs de R^2 ont été trouvées relativement faibles et comprises entre 0,70 et 0,89. Le calcul de Q_e pour les différentes concentrations montre que les quantités adsorbées de colorant sont plutôt faibles par rapport aux

quantités expérimentales. Ces observations nous mènent à dire que l'adsorption du bleu de méthylène n'exprime pas un processus de diffusion contrôlée puisqu'il ne suit pas l'équation du pseudo-premier ordre, donnée par Lagergren.

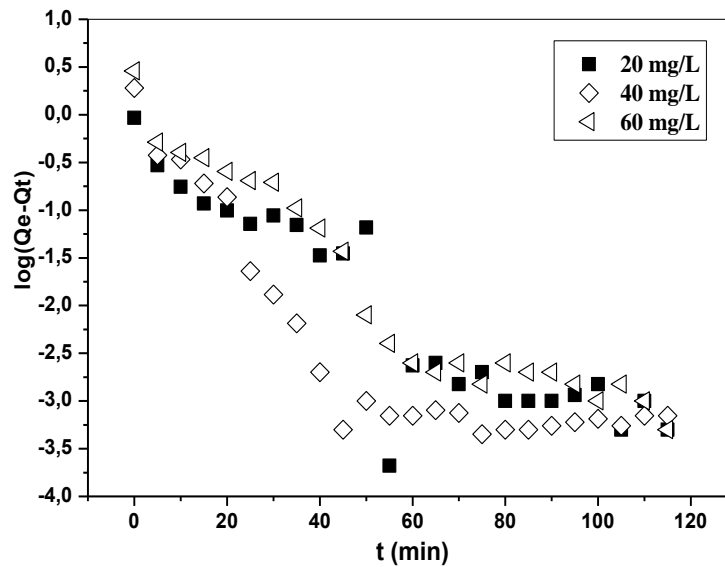


Figure 7 : Modèle cinétique « pseudo-premier-ordre » appliqué à l'adsorption du BM sur les cendres de bois brutes.

La figure 8 illustre les résultats de l'application du modèle cinétique de pseudo-second ordre relatifs à l'adsorption du colorant BM sur les cendres de bois brutes. Les valeurs calculées des quantités adsorbées Q_e , les constantes de pseudo-second ordre K_2 et les coefficients de régression R^2 sont données sur le tableau 3. Au vu de ces résultats, il apparaît que les valeurs de R^2 sont très élevées et sont toutes de l'ordre de 0,99 et dépassent de loin celles obtenues avec le modèle du pseudo-premier ordre. Les quantités fixées à l'équilibre Q_e sont très proches des valeurs retrouvées expérimentalement. Ces deux dernières constatations nous amènent à penser que le processus d'adsorption suit bien le modèle de pseudo-second ordre.

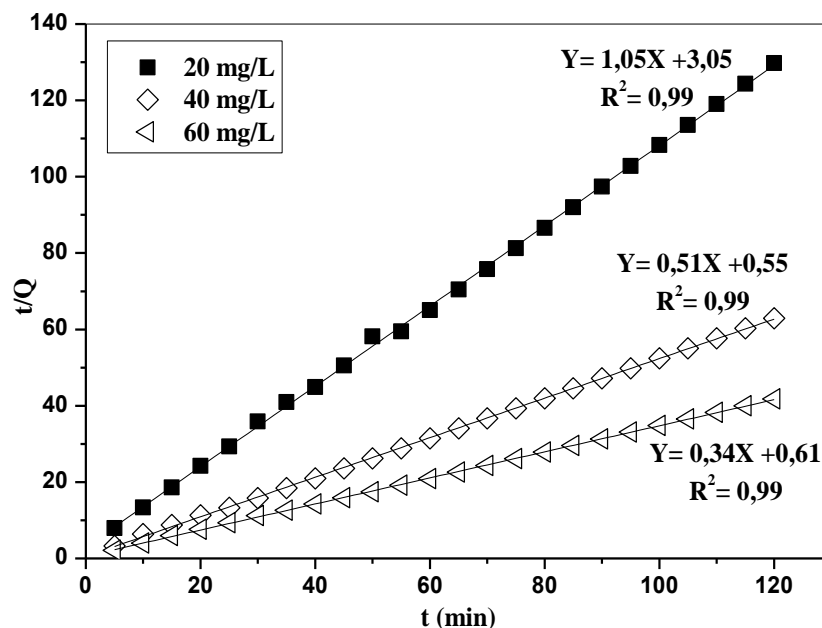


Figure 8 : Modèle cinétique « pseudo-second-ordre » appliqué à l'adsorption du BM sur les cendres de bois brutes.

Tableau 3 : Paramètres cinétiques relatifs à l'adsorption du colorant BM sur les cendres de bois brutes.

Paramètres cinétiques	Concentrations initiales du colorant BM		
	20 mg.L ⁻¹	40 mg.L ⁻¹	60 mg.L ⁻¹
<i>Pseudo-premier-ordre</i>			
Q _{e,the} (mg.g ⁻¹)	0,330	0,13	0,79
K ₁ (min ⁻¹)	0,064	0,064	0,070
R ²	0,80	0,70	0,89
<i>Pseudo-second-ordre</i>			
Q _{e,the} (mg.g ⁻¹)	0,95	1,93	2,92
K ₂ (g mg ⁻¹ .min ⁻¹)	2,76	0,48	0,19
R ²	0,99	0,99	0,99
Q _{e,exp} (mg.g ⁻¹)	0,925	1,908	2,87
<i>Diffusion intraparticulaire</i>			
K _{i1} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	0,169	0,16	0,16
C ₁	0,114	0,11	0,114
R ₁ ²	0,865	0,864	0,87
K _{i2} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	0,013	0,008	0,008
C ₂	0,79	0,84	0,844
R ₂ ²	0,58	0,34	0,374

3.7. Mécanisme d'adsorption

Afin d'identifier le mécanisme de diffusion, les résultats cinétiques ont ensuite été analysés en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire. Selon Webber et Morris [26], l'expression cinétique de diffusion intra-particulaire est souvent présentée par :

$$Q_t = K_i t^{0,5} + C \text{ (eq. 8)}$$

Où K_i est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire. La valeur de l'ordonnée à l'origine C, fournit une indication de l'épaisseur de la couche limite.

Le tracé de Q_t en fonction t^{0,5} illustré sur la figure 9 donne des droites multilinéaires pour chaque concentration étudiée.

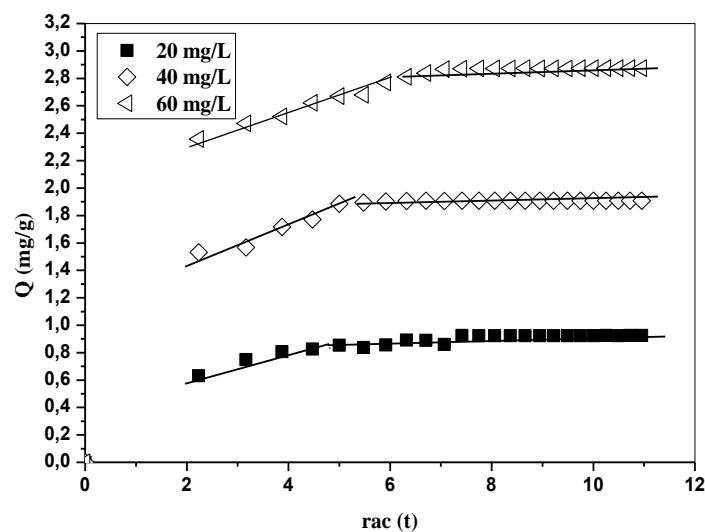


Figure 9 : Représentation de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du BM sur les cendres de bois brutes.

La première linéarité représente l'étape d'adsorption instantanée ou adsorption sur la surface externe. La seconde portion représente l'étape d'adsorption progressive ou diffusion intraparticulaire qui représente l'étape limitante du mécanisme d'adsorption. Le tableau 3 présente les constantes de diffusion intraparticulaires (K_{i1} , K_{i2}) qui sont calculées en utilisant l'équation 7. Comme prévu, la constante de vitesse de diffusion (K_{i1}) dans la première étape est plus élevée que dans la seconde étape (K_{i2}). Le colorant BM est d'abord adsorbé par la surface externe de sorte que la vitesse d'adsorption est très élevée. Une fois que la surface externe est complètement saturée, la molécule de colorant diffuse dans les pores internes au sein des particules, et est finalement adsorbée par la surface interne de l'adsorbant.

Lorsque les molécules de colorant diffusent à travers les pores internes ou le long de la paroi de surface des pores dans les particules, la résistance à la diffusion augmente, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de diffusion.

3.8. Paramètres thermodynamiques

L'effet de la température sur le phénomène d'adsorption a été étudié en variant ce paramètre de 30 à 60°C à l'aide d'un bain thermostat pour maintenir la température à la valeur désirée. Les essais ont été réalisés en agitant 2 g de cendres de bois brutes dans 100 mL de la solution du bleu de méthylène à 20 mg.L⁻¹.

Les résultats obtenus ont révélé que la capacité d'adsorption diminue en augmentant la température, donc l'adsorption est de nature exothermique. Des résultats similaires ont été obtenus par Hamdaoui [27] lors de l'étude de l'adsorption du BM sur la sciure de cèdre.

L'étude thermodynamique reflète la faisabilité et la nature spontanée du processus d'adsorption. Les paramètres tels que l'énergie libre (ΔG°), la variation d'enthalpie (ΔH°) et la variation d'entropie (ΔS°) peuvent être estimées à partir des constantes d'équilibres à différentes températures. La variation d'énergie libre de la réaction d'adsorption est donnée par:

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_c \quad (\text{eq. 9})$$

Où ΔG° est la variation d'énergie libre (kJ.mol⁻¹), R est la constante universelle des gaz (8,314 J. mol⁻¹.K⁻¹), T est la température absolue (K), et K_c est la constante d'équilibre.

Les valeurs de ΔH° et ΔS° peuvent être calculées à partir de l'équation de Van'tHoff comme suit:

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (\text{eq. 10})$$

Le tracé de $\ln(K_c)$ en fonction de $1/T$ (Figure 10) est une droite de pente ($\Delta H^\circ/R$) et d'ordonnée à l'origine ($\Delta S^\circ/R$). Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption ont été déterminés à partir des résultats expérimentaux obtenus aux différentes températures (Tableau 4).

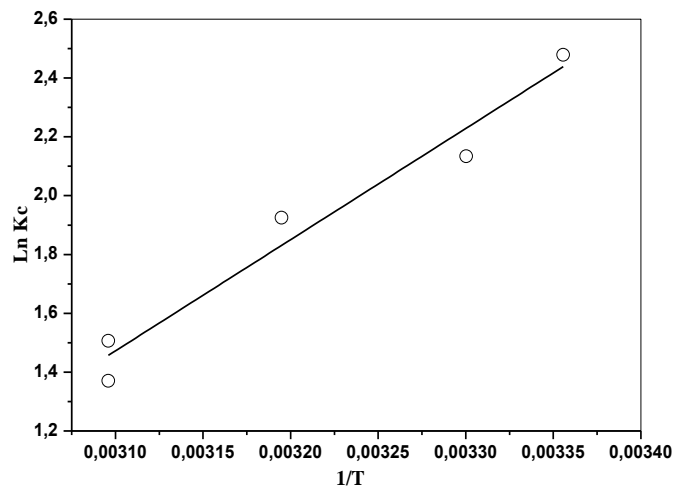


Figure 10 : Représentation de $\ln(K_c)$ en fonction de la température ($1/T$).

La nature exothermique du processus est confirmée par la valeur négative de l'enthalpie libre. Les valeurs négatives de ΔG° indiquent que l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur les cendres de bois brutes est spontanée [21].

Tableau 4 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du colorant BM sur les cendres de bois brutes.

Paramètres thermodynamiques	Température (°C)			
	30	40	50	60
$\Delta G^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-5374,61	-5008,33	-4044,602	-3680,67
$\Delta S^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	-0,085			
$\Delta H^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-31,48			

Conclusion

Cette étude a mis en évidence l'efficacité des cendres de bois brutes pour éliminer le colorant bleu de méthylène en milieu aqueux. L'influence des paramètres liés aux conditions opératoires tels que le temps de contact, la quantité de l'adsorbant, le pH, la concentration initiale du colorant et la température a été examinée. L'étude cinétique montre que l'équilibre s'établit au bout de 10, 20 et 30 minutes respectivement pour des solutions de BM à 20, 40 et 60 mg.L⁻¹ et que le mécanisme d'adsorption peut être décrit par une cinétique du pseudo-second ordre. Le tracé des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Langmuir représente parfaitement l'adsorption du bleu de méthylène sur les cendres de bois avec une capacité d'adsorption maximale d'environ 50 mg.g⁻¹. Les paramètres thermodynamiques obtenus indiquent que l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur les cendres de bois est un processus spontané et exothermique.

Les cendres de bois brutes se sont avérées comme un support qui a une affinité d'adsorption généralement importante vis-à-vis le colorant bleu de méthylène. L'abondance de ce résidu de combustion, généré par les fourneaux de chauffage au bois, peut offrir un matériau d'adsorption à faible coût qui peut éventuellement contribuer au traitement des effluents de textile.

Références

1. Ahmad A., Rafatullah M., Sulaiman O., Ibrahim M.H., Hashim R., *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 357
2. Zhang W., Yan H., Li H., Jiang Z., Dong L., Kan X., Yang H., Li A., Cheng R., *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 1120.
3. El-Sayed G. O. *Desalination.* 272 (2011) 225.
4. Kumar K.V., Ramamurthi V., Sivanesan S., *J. Coll. Int. Sci.* 284 (2004) 14.
5. Tahir H., Sultan M., Akhtar N., Hameed U., Abid T., *J. Saudi. Chem. Soc.* (2012) 2.
6. Hameed B.H., Ahmad A.A., *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 870.
7. Malik P.K., Saha S.K., *Sep. Purif. Technol.* 31 (2003) 241.
8. Koch M., Yediler A., Lienert D., Insel G., Kettrup A., *Chemosphere.* 46 (2002) 109.
9. Majouli A., Tahiri S., Alami Younssi S., Loukili H., Albizane A., *Ceram. Int.* 38 (2012) 4295.
10. Loukili H., Alami Younssi S., Albizane A., Bennazha J., Persin. M., Larbot A., Tahiri S., *Physical and Chemical News.* 41 (2008) 98.
11. Ciardelli G., Corsi L., Marucci M., *Resour. Conserv. Recycl.* 31 (2000) 189.
12. Hameed B. H., Ahmad A.A., *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 870.
13. Thinakaran N., Baskaralingam P., Pulikesi M., Panneerselvam P., Sivanesan S., *J. Hazard. Mater.* 151 (2008) 316
14. Fayoud N., Tahiri S., Alami Younssi S., Albizane A., Gallart-Mateu D., Cervera M.L., de la Guardia M., *Desalination and Water Treatment.* 1-15 (2015)
15. Zhang W., Yana H., Li H., Jianga Z., Donga L., Kana X., Yanga H., Li A., Cheng R., *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 1120.
16. Gong R., Jin Y., Chen J., Hu Y., Sun J. *Dyes Pigments.* 73 (2007) 332.
17. Pavan F. A., Mazzocato A. C., Gushikem Y., *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 3162.
18. Deniz F., Saygideger S. D., *Desalination* 262 (2010) 161.

19. Moussavi G., Khosravi R., *Chem. Eng. Res. Des.* 89 (2011) 2182.
20. Ponnusami V., Vikram S., Srivastava S.N., *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 276.
21. Zhang Z., O'Hara I.M., Kent G.A., Doherty W.O.S., *Ind. Crop. Prod.* 42 (2013) 41.
22. Karagozoglu B., Tasdemir M., Demirbas E., Kobya M., *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 297.
23. Sidiras D., Batzias F., Shroeder E., Ranjan R., Tsapis M., *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 883.
24. Tsai W.T., Chang Y.M., Lai C.W., Lo C.C., *Appl. Clay Sci.* 29 (2005) 149.
25. Omri A., Benzima M., *Desalination and water treatment* 51 (2012) 2317.
26. BasriSenturk, H., Ozdes, D., Duran C., *Desalination.* 252 (2010) 81.
27. Hamdaoui O., *J. Hazard. Mater.* 135 (2006) 264.

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