



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
La République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de L'Enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم
el Hamid Ben Badis – Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie



N° d'ordre : M2/GP/2020

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux

Etude de capacité d'adsorption d'un déchet végétal valorisé

Présenté par :

1. *BENABDELOUED Abderahim SidiMohamed*
2. *ABDELLAOUI Mohamed ZineEddine*

Soutenu le //2020 devant le jury composé de

Président :	Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
Encadrant : Dr BENZEKRI Benallou	Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
Examineur : Mme Mekibes	Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem

Année Universitaire : 2019-2020

REMERCIEMENTS

Avant toute chose, nous remercions Dieu Le tout Puissant, pour le courage et la force qu'Il nous a donnés pour mener ce travail jusqu'à la fin.

Je remercie mon encadreur Monsieur M. BENZAKRI d'avoir accepté d'être mon conseiller, mon soutien et de me guider durant la période de mon travail. Sa sincérité, sa patience du travail et sa gentillesse m'ont permis d'aboutir à ce modeste travail.

Je voudrais remercier aussi toute personnes qui m'ont aidé de près ou de loin, ma famille et mes amis. Finalement je remercie tous les professeurs de département de Génie des Procédés et le chef de département

Résumé

L'objectif de cette étude est la mise en place d'un nouveau matériau naturel (biomasse) pour l'élimination du Rouge Bimacide (RB) comme modèle de colorant organique. Le Biosorbant a été préalablement caractérisé par la détermination de l'indice d'iode, le pHPCZ, et la méthode de Boehm. Nous avons étudié le phénomène d'adsorption en variant certains paramètres physicochimiques (concentration initiale du Rouge Bimacide (RB), pH, temps de contact, concentration en biomasse et la température). L'ensemble des résultats obtenus montre que la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur la biomasse est bien décrite par le modèle du second ordre. L'isotherme d'adsorption est mieux décrite par le modèle de Langmuir avec un coefficient de détermination plus élevé que celui de Freundlich. La quantité maximale éliminée par le Biosorbant étant de 32,89 mg.g⁻¹. Le pH de la solution a une influence importante sur le rendement de décoloration. D'autre part, l'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption est spontanée et exothermique. L'efficacité de ce Biosorbant a aussi été montrée par la dépollution des eaux usées réelles, **Mots clés : Biosorption, Elimination, Biosorbant, Rouge Bimacide, Biomasse.**

Abstract

The objective of this study is the establishment of a new natural material (biomass) for the elimination of Bimacide Red (RB) as an organic dye model. The Biosorbent was previously characterized by the determination of the iodine index, the pHZPC, and the Boehm method. We studied the adsorption phenomenon by varying certain physicochemical parameters (initial concentration of Bimacide Red (RB), pH, contact time, biomass concentration and temperature). All of the results obtained show that the kinetics of Bimacide Red adsorption on biomass is well described by the second order model. The adsorption isotherm is better described by the Langmuir model with a higher coefficient of determination than that of Freundlich. The maximum amount eliminated by the Biosorbent being 32.89 mg.g⁻¹. The pH of the solution has an important influence on the discoloration yield. On the other hand, the thermodynamic study revealed that the adsorption is spontaneous and exothermic. The effectiveness of this Biosorbent has also been shown by the depollution of real wastewater.

Keywords: Biosorption, Elimination, Biosorbent, Bimacide Red, Biomass.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تحضير مادة طبيعية للتخلص من أحمر البيماسيد. درسنا ظاهرة الامتزاز من خلال تغيير بعض المعايير الفيزيائية و الكيميائية. تظهر جميع النتائج التي تم الحصول عليها أن حركة امتزاز أحمر البيماسيد على الكتلة الحيوية جيدة في نموذج الترتيب الثاني. يتم وصف حركة الامتزاز بشكل أفضل من قبل نموذج لونغمير. الكمية القصوى التي تم التخلص منها بواسطة المدمص هي 32.89 مغ. غ⁻¹ إن الأس الهيدروجيني للمحلول له تأثير مهم على عائد تغير اللون. من ناحية أخرى، كشفت الدراسة الديناميكية الحرارية أن الامتزاز عفوي وحراري. وقد أظهرت فعالية هذا الماصة الحيوية أيضاً من خلال تلوث المياه العذبة الحقيقية

الكلمات المفتاحية: الامتصاص البيولوجي ، الإزالة ، الامتصاص البيولوجي ، اليماسيد الأحمر ، الكتلة الحيوية .

Liste des figures :

- **Figure I.1.** Principe du phénomène de l'adsorption
- **Figure I.2.** Mécanisme d'adsorption sur une particule de charbon actif
- **Figure I.3.** Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre
- **Figure I-4.** Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre.

- **Figure I.5.** Représentation linéaire du modèle cinétique de la diffusion intraparticule

- **Figure.II.1** : Structure d'une molécule de groupement azoïque.
- **Figure II.2** : Synthèse d'un colorant anthraquinoniques.
- **Figure II.3** : La formule de rouge alizarine.
- **Figure II.4** : Formule du phtalocyanine de cuivre.
- **Figure II.5** : Structures d'un colorant réactif.
- **Figure II.6** : Structure chimique du Bleu de Méthylène.

- **Figure III.1:** Détermination de pHPCZ du Biosorbant.
- **Figure III.2:** Courbe d'étalonnage du Rouge Bimacide .
- **Figure III.3:** Taux d'élimination de Rouge Bimacide en fonction du temps.
- **Figure.III.4** : Taux d'élimination du Rouge Bimacide .

- **Figure III.5:** Taux d'élimination en fonction de pH pour le Rouge Bimacide .
- **Figure III.6:** Isotherme d'adsorption du Rouge Bimacide .
- **Figure III.7:** Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Rouge Bimacide .
- **Figure III.8:** Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du Rouge Bimacide.
- **Figure III.9:** Application du modèle de Temkin pour l'adsorption du Rouge Bimacide.
- **Figure III.10:** Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du Rouge Bimacide .
- **Figure III.11 :** Modèle de la cinétique selon le pseudo-premier ordre.
- **Figure III.12 :** Modèle de la cinétique selon le pseudo-second.
- **Figure III.13 :** Modèle de la cinétique selon la diffusion intra particule.

Liste des tableaux :

- **Tableau I.1.** Présente les différences entre les deux types d'adsorption.
- **Tableau III.1:** Résultats de pH initial et pH final.
- **Tableau III.2:** Résultats de l'indice d'iode et(RB), surface accessible et pHZPC de biosorbant étudié.
- **Tableau III.3:** Groupements chimiques à la surface de biosorbant (méthode de Boehm).
- **Tableau III.4:** Propriétés physico-chimiques du Rouge Bimacide .
- **Tableau III.5:** Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du (RB).
- **Tableau III.6:** Effet de la dose sur l'adsorption du (RB).
- **Tableau III.7:** Effet de pH sur l'adsorption (RB).
- **Tableau III.8 :** Les valeurs de l'isotherme d'adsorption du Rouge Bimacide .
- **Tableau III.9:** Paramètres de Langmuir, Freundlich et Temkin de l'adsorption du Rouge Bimacide .
- **Tableau III.10:** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Rouge Bimacide par un biosorbant.

Table des matières

Introduction	01
Chapitre I: Adsorption	
I.1. Définition	01
I.2. Types d'adsorption.....	01
I.2.1. Adsorption physique.....	01
I.2.2. Adsorption chimique.....	01
I.3. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	02
I.3.1. La température.....	02
I.3.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat.....	02
I.3.3. Facteurs caractérisant l'adsorbant.	02
I.3.4. Surface spécifique.....	02
I.4. L'équilibre d'adsorption	03
I.4.1. Les isothermes	03
I.5. Description du mécanisme d'adsorption	03
I.6. Cinétique d'adsorption	04
I.6.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	04
I.6.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre	05
I.6.3. Diffusion intraparticule	06
I.7. Isothermes d'adsorption	07
I.7.1. Modèle de Langmuir	07
I.7.2. Modèle de Freundlich	09

I.7.3	Modèle de Temkin	09
I.8.	Paramètres thermodynamiques liées au processus d'adsorption.....	10
I.8.1	Coefficient de distribution.....	11

Chapitre II: Les colorants

II.1.	Introduction générale.....	12
II.1.1.	Définition	12
II.2.	Origine de la coloration de la substance.....	12
II.3.	Classification des colorants textiles	13
II.3.1.	Classification chimique	13
II.3.2.	Classification tinctoriale	15
II.5.	Bleu de méthylène.....	17
II.5.1.	Toxicité du bleu de méthylène.....	18
II.6.	L'indice d'iode.....	18

Chapitre III: Partie expérimentale

III.1.	Préparation de l'adsorbant.....	01
III.2.	Caractérisation de l'adsorbant.....	01
III.2.1.	Indice de Rouge Bimacide.....	02
III.2.2.	pH de Point de Charge Zéro (pHPCZ)	02
III.2.3.	Méthode de Boehm	04
III.3.	Application à l'adsorption	05
III.3.1.	Choix de molécules étudié	05
III.4.	Principe de la spectrophotométrie UV /Visible.....	05
III.5.	Adsorption du colorant (RB) sur un biosorbant	06

III.5.1. Préparation d'une solution de colorants (RB).....	06
III.5.2. Courbes d'étalonnage	07
III.5.3. Détermination du temp d'équilibre d'adsorption du colorant.....	08
III.5.4. L'effet de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption.....	09
III.5.5. Influence du pH.....	10
III.5.6. Isotherme d'adsorption du Rouge Bimacide.....	11
III.5.7. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption du colorants (Rouge Bimacide)	15
III.5.8. Cinétique d'adsorption du colorant (Rouge Bimacide).....	16

INTRODUCTION

L'eau est un élément vital, indispensable, sans elle il n'y aurait aucune vie possible sur terre. Elle a toujours guidée le déplacement des populations à proximité du point d'eau [1].

Et pourtant un ensemble de facteurs en réduisent toujours la disponibilité (croissance démographique, production agricole,.....). Les ressources en eau potable se raréfient sur terre, alors que les besoins s'accroissent de jour en jour [2].

La pollution de l'eau entraîne toute modification chimique, physique ou biologique qui est potentiellement toxiques pour les organismes vivants ou qui perturbent de manière plus ou moins importante le fonctionnement naturel des écosystèmes. Outre ses effets sur la santé humaine et animale, elle peut avoir pour conséquences la migration ou l'extinction de certaines espèces qui sont incapables de s'adapter à l'évolution de leurs milieux naturels [3].

La présence de colorants dans les eaux usées est une préoccupation majeure pour des raisons toxicologiques et esthétiques. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800000 t.an¹ Les industries telles que le textile, le cuir, le papier, les plastiques utilisent et consomment d'importantes quantités d'eau pour colorer leurs produits. Cela a généré d'importantes quantités d'eaux usées [4].

En conséquence, le traitement des effluents contenant ce colorant s'impose. La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants. Elle est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant [5].

Notre travail au laboratoire a pour objectif l'évaluation d'un déchet végétal à l'état brut comme adsorbant pour l'élimination des polluants .

nous avons divisé notre travail en trois parties :

- La première consiste à la préparation d'un charbon actif à partir d'un déchet végétal.
- La deuxième caractérisation du charbon préparé.
- La troisième application l'adsorption.

I. Adsorption

I.1. Définition

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de l'adsorbat (gaz ou de liquide) se fixent sur la surface d'un solide (adsorbant).

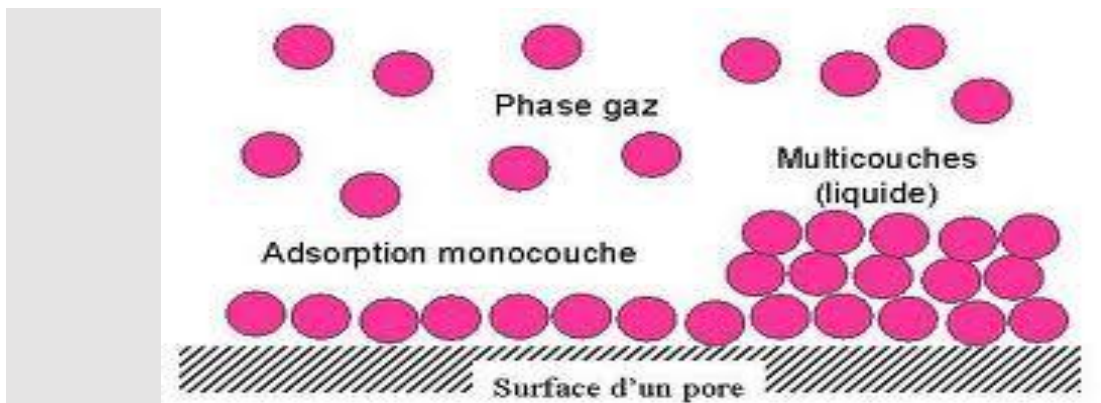


Figure I.1. Principe du phénomène de l'adsorption.

I.2. différent type d'adsorption

Les interactions adsorbat-adsorbant entraîne deux type d'adsorption, il s'agit de l'adsorption chimique (chimisorption) et de l'adsorption physique (physisorption).

I.2.1. L'adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique est un phénomène réversible, elle est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électro neutralité. Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles, du type force de Van der Waals. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se poser de cette manière [6].

I.2.2. L'adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique est un phénomène irréversible, la molécule adhère à la surface par des liaisons ioniques ou covalentes. Ces interactions peuvent voir le jour lorsque le matériau possède des fonctions de surface, c'est le cas par exemple du charbon actif ou de l'alumine activée. Ces liaisons sont de plus forte énergie, supérieure ou égale à 40 kJ/mol [7].

Tableau I.1. Présente les différences entre les deux types d'adsorption

<i>Propriétés</i>	<i>Adsorption chimique</i>	<i>Adsorption physique</i>
<i>Energie d'adsorption</i>	10 à 100 kcal/mole	5 à 10 kcal/mole
<i>Température</i>	Elevée	Basse
<i>Nature de liaison</i>	Chimique	Physique
<i>Energie d'activation</i>	Importante	Non appréciable
<i>Cinétique</i>	Lente	Très rapide
<i>Etat de surface</i>	Formation d'une monocouche	Formation de multi -couches
<i>Désorption</i>	Difficile	Plus ou moins parfaite

I.3. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support. Il s'agit des paramètres suivants :

I.3.1. La température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, elle est donc favorisée par les basses températures [8].

I.3.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est en fonction de :

- L'énergie de la liaison de la substance a adsorbé.
- Sa structure et la taille des molécules : un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat.
- Sa solubilité : plus une substance est moins soluble, mieux elle est adsorbée.
- Sa concentration [9].

I.3.3. Facteurs caractérisant l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physico-chimiques, mécaniques et géométriques. Les plus importantes sont les propriétés géométriques [10].

I.3.4. La surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant.

I.4. L'équilibre d'adsorption

La performance d'une adsorption dépend en grande partie de l'équilibre entre les deux phases. Ce dernier est généralement représenté sous forme graphique. Il rend compte de la relation entre la concentration adsorbée et la concentration en soluté dans la phase fluide. Il existe trois grandes familles de représentation de l'équilibre [11].

I.4.1. Les isothermes

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (liquide ou gaz) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique [12].

Elles permettent essentiellement :

- de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat ;
- d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire ;
- de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

I.5. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption d'un soluté sur le charbon actif se déroule comme suit :

- Diffusion des molécules à travers le film liquide entourant les particules de charbon actif.
- Diffusion le long des parois des macropores et des mésopores.
- Diffusion dans les micropores cette étape est la plus lente et la plus déterminante.
- Au niveau de la surface du charbon actif, les centres actifs du charbon rivalisent avec le solvant pour s'associer à la substance dissoute, dans le but de briser l'association substance dissoute - solvant et d'établir une association substance dissoute - substrat solide [13].



Figure I.2. Mécanisme d'adsorption sur une particule de charbon actif

I.6. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur son mécanisme ainsi que le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Divers modèles de la cinétique d'adsorption sont utilisés afin d'étudier le mécanisme de ce processus [14]. Parmi ces modèles on distingue :

I.6.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (1)$$

Après intégration de l'équation entre les instants 0 et t on obtient :

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2.303} t \quad (2)$$

Avec

k_1 : Constante de vitesse du pseudo premier ordre (heure⁻¹)

t : Temps de contact (heure)

q_e : Capacité d'adsorption (mg / g) du matériau en mono couche (équilibre expérimental)

q_t : Quantité adsorbée (mg / g) par unité de masse du sorbant à l'instant t .

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps donne une droite de pente égale à $k_1 / 2.303$ et une ordonnée à l'origine égale à $\log q_e$

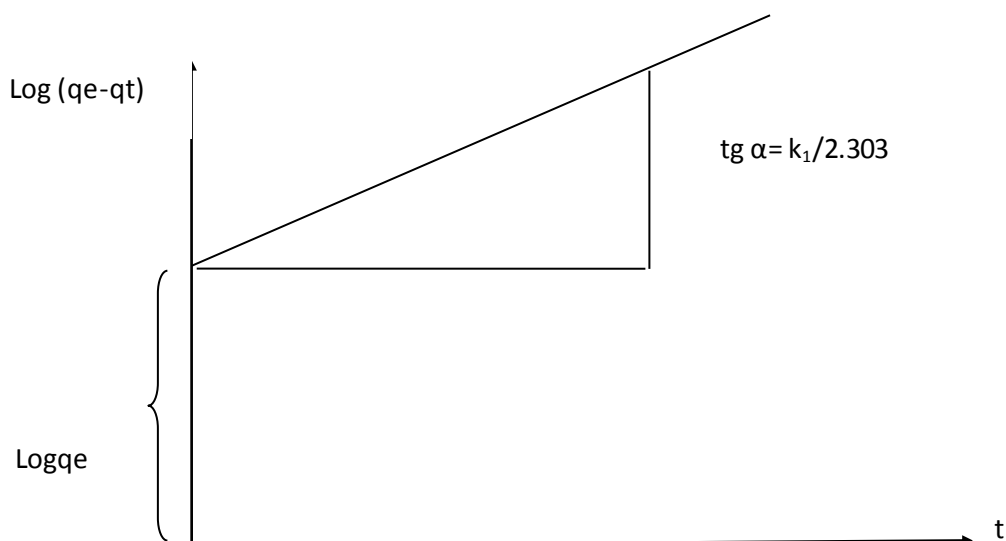


Figure I.3. Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre

I.6.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre de HO et Mc Kay est le suivant :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_{e2} - q_t)^2 \quad (3)$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t \quad (4)$$

Avec

k_2 : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre

q_{e2} : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg/g)

q_t : Quantité de colorant adsorbée (mg/g) par le matériau à l'instant t .

h : qui correspond à $k_2 q_{e2}^2$, est la vitesse initiale d'adsorption ($mg/g h$).

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à $1/q_{e2}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $1/k_2 q_{e2}^2$. Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente K_2 et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation (q_{e2}).

k_2 Et q_{e2} sont déduits de la droite $\frac{t}{q_t} = f(t)$

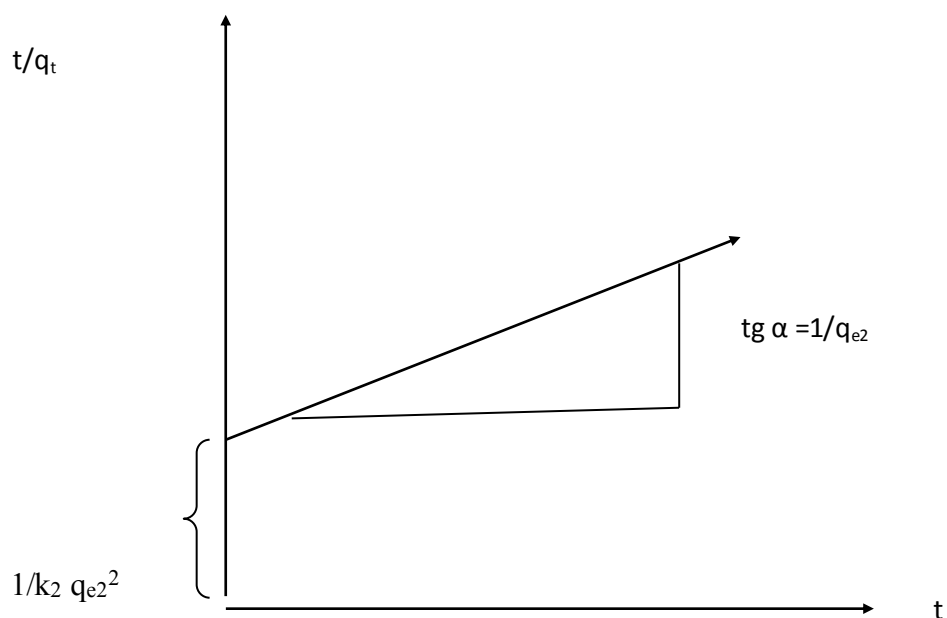


Figure I-4. Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre

I.6.3. Diffusion intraparticule

La vitesse de diffusion intraparticule est déterminée en utilisant l'équation suivante :

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (5)$$

Avec k_{int} : constante de la vitesse de diffusion ($\text{mg/g h}^{-1/2}$) [15].

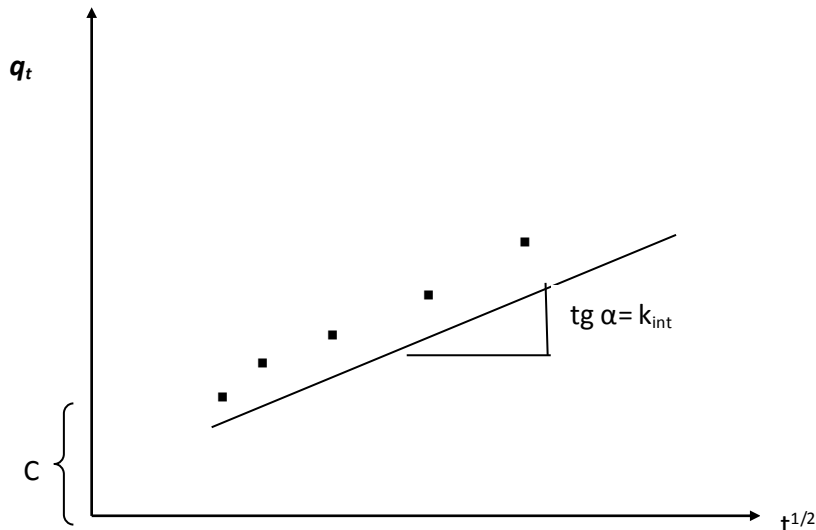


Figure I.5. Représentation linéaire du modèle cinétique de la diffusion intraparticule

I.7. Isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un liquide ou gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et de la structure poreuse du solide.

La quantité d'adsorption fixée par l'adsorbant en fonction de sa concentration dans la solution est représentée par une courbe que l'on appelle « isotherme d'adsorption ».

La capacité d'adsorption est maximale, lorsqu'on atteint la saturation, c'est-à-dire lorsque la concentration d'adsorbat dans la solution reste constante à l'équilibre [16]. Quelques modèles d'adsorption sont décrits ci-dessous.

I.7.1. Modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant, ce modèle est utilisé dans les conditions suivantes :

- L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).
- Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins. (Pas d'interaction entre les molécules).

Ce modèle a deux paramètres à la forme suivante :

$$q_e = \frac{b \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (6)$$

Où :

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

$X/m=q_e$: quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg/g).

K_L : constante correspondant à l'énergie d'adsorption.

b : capacité maximale d'adsorption.

La représentation linéaire par (C_e/q_e) en fonction de C_e permet de vérifier le modèle. L'équation mise en jeu est la suivante :

$$\left(\frac{C_e}{q_e}\right) = \frac{1}{b} C_e + \frac{1}{b \times K_L} \quad (7)$$

De la pente et de l'ordonnée de la droite on déduit la valeur des paramètres b et K_L . La viabilité d'une adsorption R_L est définie par Hall et al [17]: peut encore se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_0} \quad (8)$$

I.7.2 Modèle de Freundlich

En 1909, Freundlich a observé que l'adsorption des corps dissous par le récipient qui les contient ne semble pas conduire à des couches d'épaisseur dépassant celle d'une molécule, a proposé une relation décrivant bien l'équilibre. Représenté par l'équation suivante :

$$q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

- K_F et n : constantes caractéristiques respectivement cinétiques et de l'efficacité d'adsorption d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.
- C_{eq} : Concentration à l'équilibre (mg/L).
- Les deux paramètres de Freundlich K_F et $(1/n)$ peuvent être déterminés expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression (eq. 10) pour donner :

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (10)$$

- On note que: pour $\frac{1}{n} > 1$, on a une forte adsorption tandis que pour $\frac{1}{n} < 1$ on a une faible adsorption.

I.7.3. Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbé. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. L'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme :

$$q_e = \left(\frac{R \times T}{b_T} \right) \ln(K_T \times C_e) \quad (11)$$

Ou sous la forme :

$$q_e = B \ln(K_T) + B \ln(C_e) \quad (12)$$

Avec $B=RT/b_T$ (J.mol⁻¹), la constante de Temkin relative à la chaleur de sorption et K_T (L.g⁻¹), la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale [18].

I.8. Paramètres thermodynamiques liées au processus d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour la caractérisation des adsorbants, mais cette caractérisation est incomplète sans avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu.

L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances.

I.8.1. Coefficient de distribution

Le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour faibles concentrations d'espèces adsorbées. Le coefficient de distribution K_d est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restant en solution par volume de solution [19]. Le coefficient de distribution caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, peut se traduire par l'expression :

$$K_d = \frac{C_{ad,é}}{C_{éq}} = \frac{(C_0 - C_{éq})}{C_{éq}} \quad (9)$$

Avec

K_d : coefficient de distribution (L/g).

$C_{ad,é}$: est la quantité du solide (mg) adsorbée sur l'adsorbant par L de la solution à l'équilibre (mg/L).

$C_{éq}$: concentration à l'équilibre de l'adsorbant (mg/L).

C_0 : concentration initiale de l'adsorbant (mg/L).

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\Delta G = -R.T.LnK_d \quad (10)$$

Nous pouvons déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation :

$$\ln k_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (11)$$

Le tracé de la droite $Ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée et la pente. Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative.

II. Les colorants

II.1. Introduction générale

Les colorants occupent une place importante dans les composés organiques synthétiques. Ils sont utilisés en grande quantité dans les industries : textile, encre, plastique, cosmétique, tannerie, et sont de ce fait des polluants industriels communs. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes [19].

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques [20].

Les colorants rejetés par les industries textiles et les officines de nettoyage des Vêtements, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent surtout une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est mutagène et cancérigène [21].

II.2. Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux et minéraux. Le coût d'obtention était souvent très élevé, et les procédés d'application plus ou moins reproductibles et très fastidieux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du XIX^{ème} siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général. Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile [22].

II.3. Origine de la coloration d'une substance

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo [23].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 800 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule qui les contient devient chromogène et celle-ci n'a des possibilités tinctoriales que par l'adjonction d'autres groupements d'atomes appelés : auxochromes.

Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont donnés dans (tableau I.1). Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [24].

II.4. Classification des colorants textiles

II.4.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore. Les classes chimiques les plus utilisées dans les colorants textiles sont principalement les colorants azoïques, puis les colorants anthraquinoniques et les phtalocyanines [25].

1) Les colorants azoïques : Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque ($-N=N-$) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorante [26].

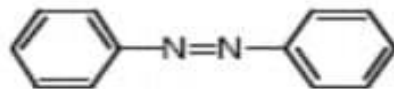


Figure.II.1 : Structure d'une molécule de groupement azoïque.

2) Les colorants anthraquinoniques : Les colorants anthraquinoniques ou la famille des dérivés de la garance représente 23% colorants de synthèse. La racine broyée de la garance servit de teinture rouge depuis l'antiquité égyptienne jusqu'à la première guerre mondiale. L'alizarine de synthèse obtenue dès la fin du XIXème siècle est chimiquement identique à la matière colorante tirée de garance. Les anthraquinones sont constituées de 2 noyaux benzéniques entourant un noyau porteur de 2 fonctions cétones. L'anthraquinone est de couleur jaune pâle, c'est l'introduction de substituant qui permet l'obtention d'orangés, rouges, bruns, verts et bleu.

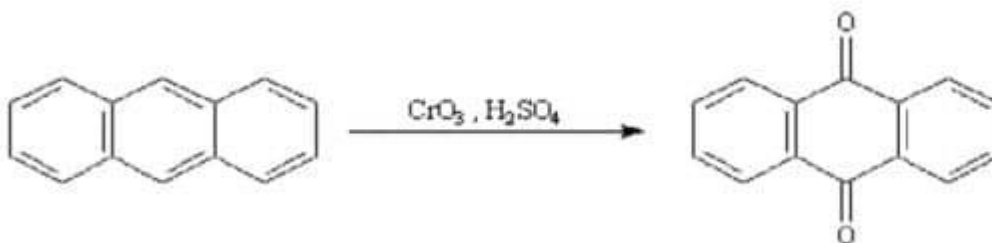


Figure II.2 : Synthèse d'un colorant anthraquinoniques.

Ils sont synthétisés par substitution d'atomes d'hydrogènes par des groupements hydroxyles (-OH) et aminos (-NH₂). On obtient des composés de toutes les teintes.

Exemple: rouge alizarine s'obtient par substitution de 2 hydrogènes par 2 groupements OH:

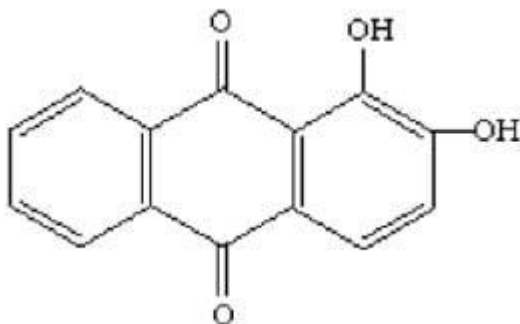


Figure II.3 : La formule de rouge alizarine.

3) **Les phtalocyanines** : Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [27 ;28]. On donne ci-dessous la formule du phtalocyanine de cuiv.

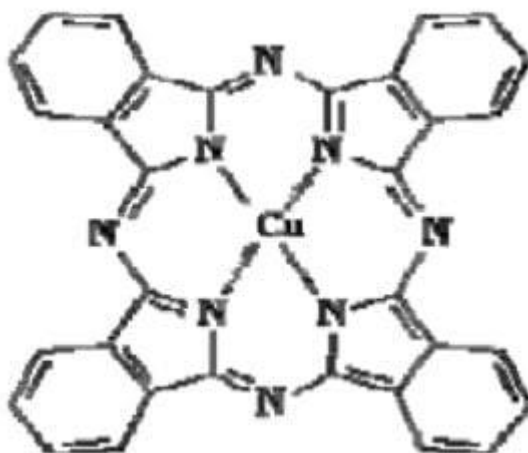


Figure II.4 : Formule du phtalocyanine de cuivre

II.4.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application.

1) **Colorants réactifs** : Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement. Ce sont

des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH₂ et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine [29]. Ces colorants ont les structures suivantes :

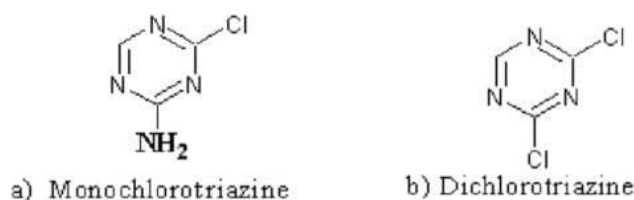


Figure II.5 : Structures d'un colorant réactif.

- 2) **Colorants directs :** Ce sont des colorants à caractères anioniques (R-SO₃Na) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc...[30].
- 3) **Colorants dispersés :** Les colorants dispersés sont essentiellement adsorbés sur la fibre polyamide par une attraction sur des sites polaires en nombre limité et le mécanisme de dissolution est en réalité presque marginal. Bien que ce type d'adsorption corresponde à des liaisons avec la fibre bien plus fortes que dans le cas du polyester où le colorant est dissout, ces liaisons sont facilement rompues par un rupteur de liaisons polaire tel que l'eau. Les solidités au lavage de fibres de polyamide teintées en colorant dispersé sont donc médiocres. Ainsi, on doit connaître la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant- substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente [31].
- 4) **Colorants acides ou anioniques :** Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles.
- 5) **Colorants basiques ou cationique :** Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

6) Colorants à mordants : Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

7) Colorants de cuve : Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé, c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau. Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre. Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [32]. Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière.

II.5. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (BM) (ou chlorure de méthylthionium) est un composé organique dont la formule chimique est bis-(diméthylamino) - 3,7 phenazathionium chlorure, de formule brute : $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ (Fig. II.1). Sa masse molaire est de 319,852 g/mol. Il est soluble dans l'eau (50 g/L à 20 °C) et plus légèrement dans l'alcool (10 g/L dans l'éthanol à 20 °C).

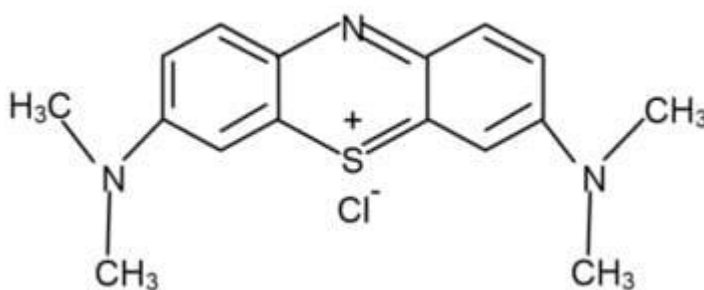


Figure II.6 : Structure chimique du bleu de méthylène.

Il est utilisé dans divers domaines :

- Il sert d'indicateur coloré redox : sa forme oxydée est bleue, tandis que sa forme réduite est incolore.
- Il est employé comme colorant, c'est un colorant cationique (basique)
- Comme antiseptique en aquariophilie [33].

II.5.1.Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des remblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux. L'exposition aigue à ce produit causera :

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux ;
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque ;
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal nausée, transpiration prodigue, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains [34].

II.5. L'indice d'iode

Cet indice est très important pour la caractérisation des charbons actifs parce qu'il donne une idée essentielle sur la surface disponible pour les substances de petite taille (microporosité).

III. Partie expérimentale

Cette partie est consacrée à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyses utilisées. On s'est intéressé à l'extraction liquide-solide du Rouge Bimacide par un déchet végétal.

Le but de ce chapitre est d'étudier l'influence des paramètres physico-chimiques tels que la concentration initiale des colorants, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution et la cinétique de l'adsorbant du colorant (RB).

III.1. Préparation de l'adsorbant

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi de valoriser un déchet végétal local en vue de l'élimination de certains polluants organiques. Le biosorbant utilisé dans cette étude a été préparé selon le protocole expérimental mis au point au laboratoire.

La matière a été broyée et tamisée à un diamètre de 0,14 mm puis lavée avec l'eau distillée. Puis elle a été séchée dans l'étuve pendant 24 h à 110 °C. Après séchage à l'étuve, les matériaux ont été broyés et tamisés à un diamètre <80 µm du fait qu'il présente une granulométrie la plus fine disponible au laboratoire. Finalement, la matière a été gardée dans un récipient hermétique.

III.2. Techniques de caractérisation

III.2.1. Indice de Rouge Bimacide

L'indice de Rouge Bimacide est un paramètre très important dans la caractérisation de biosorbant, il caractérise les méso pores existant à la surface du biosorbant.

Mode de travail

Dans un bécher, nous mettons une quantité de Biosorbant d'une valeur de 0,2 g, puis nous ajoutons 25 mL de solution de Rouge Bimacide de concentration 1200 mg.L^{-1} .

Ensuite, on met notre échantillon sur un agitateur pendant 30 min, puis centrifuger et le filtrat obtenu a été analysé par spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde maximale 620 nm.

III.2.2. pH de Point de Charge Zéro (pHPCZ)

Le pHPCZ ou pH du point de charge zéro ou nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du charbon est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec les CA.

Protocole expérimental :

un volume de 50 mL d'une solution de NaCl (0,01 M) est placé dans de flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré ; 0,15 g de adsorbant est ensuite ajouté aux solutions de NaCl. Après 48 heures d'agitation le pH_f (final) est mesuré. On trace le pH_f (final) en fonction du pH_i (initial). Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne $\text{pH}_f = \text{pH}_i$ est le pHPCZ du biosorbant.

Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau III.1 et la Figure III.1.

Tableau III.1: Résultats de pH initial et pH final.

pH _{ZPC} =6,25	pHi		3,4	4	6,1	7	8,03	10	11
	pHf		5,5	5,7	6,3	5,6	6,28	6,4	6,8
	pH	0	2	3	5	7	8	9	11

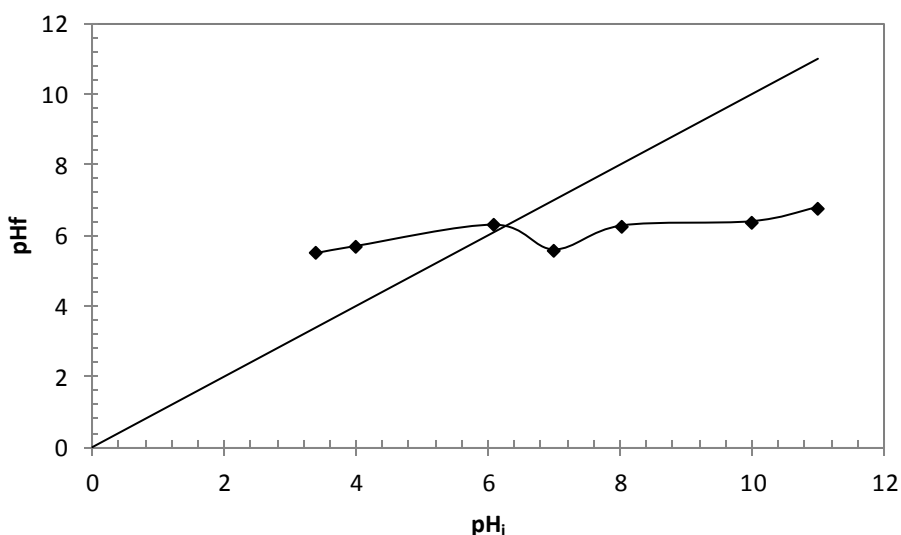


Figure III.1: Détermination de pHZPC du Biosorbant

La valeur de pH au point de charge zéro (pHPZC) est obtenue à l'intersection du pH initial avec le pH finale. La figure III.1 montre que le pHPZC de biosorbant étudié est 6,25.

À pH inférieur à 6,25 la surface de biomasse a une charge positive, tandis qu'au-dessus de pH 6,25 la surface a une charge négative.

III.2.3. Méthode de Boehm

Parmi les nombreuses méthodes de détermination des groupements fonctionnels à la surface des charbons actifs, nous avons choisi celle de Boehm, car elle est facile à mettre en oeuvre tout en nécessitant peu de produits. Elle permet de doser pratiquement tous les groupements acides oxygénés. Boehm a mis en évidence quatre groupes de fonction acides sur les charbons actifs. La distinction entre les acides de force différente se fait au moyen de bases de basicité croissante ; les bases sont NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH, et NaOC₂H₅ [49].

Les adsorbants ont été réduits sous forme de poudre, puis mis en contact avec l'une des quatre bases suivantes : NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH , NaOC_2H_5 . Après filtration de la suspension, on dose l'excès de base en retour par une solution d' HCl (0,1N). A partir des courbes de titrages, on déduit par la classification de Boehm, le type de site contenu dans le charbon actif. Des masses de 0,15 g de l'adsorbant testé ont été mises successivement dans des fioles jaugées de 50 mL. Dans chaque fiole, 50mL de chaque base de concentration 0,1 N sont ajoutés et l'agitation est maintenue pendant 48 heures à la température de (25 ± 2) °C. Après filtration, la quantité de base consommée par le Biosorbant est déterminée par titrage d'un volume connu de filtrat (10 mL) par l'acide chlorhydrique (0,1 N).

La concentration de surface des groupes fonctionnels basiques a été directement obtenue à partir du titrage en retour, celles des groupes acides ont été évaluées en faisant les hypothèses suivantes :

- La solution de NaOH neutralise les groupes carboxyliques, phénoliques et lactones.
- la solution de Na_2CO_3 neutralise les groupes carboxyliques, et lactones.
- la solution de NaHCO_3 neutralise les groupes carboxyliques.

Le tableau ci-dessous résume les valeurs de méthode de Boehm

Carboxyliques (meq-g.g ⁻¹)	Laconiques (meq-g.g ⁻¹)	Phénoliques (meq-g.g ⁻¹)	Acides (meq-g.g ⁻¹)	Basiques (meq-g.g ⁻¹)
0,952	0,068	1,769	2,789	1,247

Tableau III.2: Groupements chimiques à la surface de biosorbant (méthode de Boehm)

III.3. Application à l'adsorption

III.3.1. Choix de molécules étudié

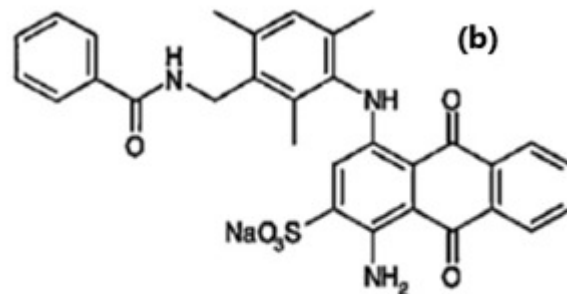
Notre choix s'est porté sur le Rouge Bimacide

Rouge Bimacide :

Le Rouge Bimacide c'est un colorant de type anthraquinone, et résistant à la biodégradation. Les colorants anthraquinoniques sont caractérisés par un chromophore (liaison C=O) et représentent la deuxième classe des colorants utilisés dans l'industrie après les colorants azoïques [35].

Ce colorant acide est utilisé sous forme de sel (poudre très fine) appartenant à la catégorie des colorants solubles dans l'eau.

Ce colorant est destiné à la teinture des textiles et surtout pour les fibres polyamides.



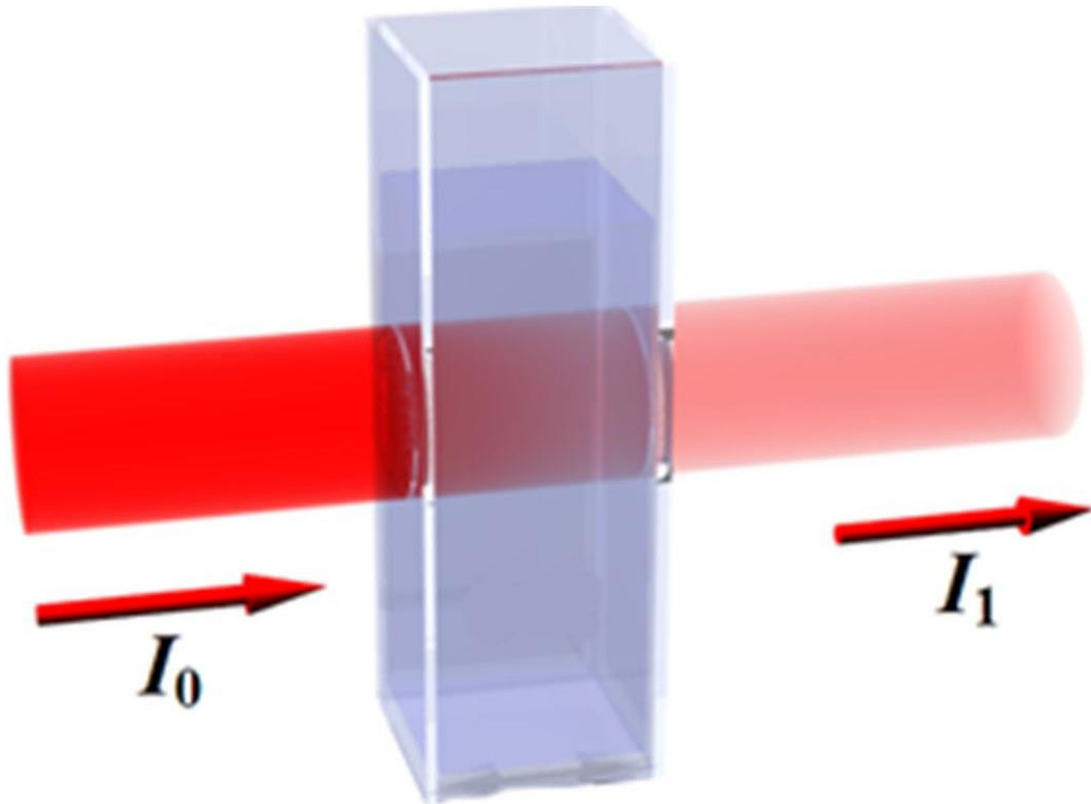
III.4. Principe de la spectrophotométrie UV /Visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de la proportionnalité énoncées par la loi de *Beer-Lambert* [36].

Loi de Beer-Lambert

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur l de solution d'un corps adsorbant. Soit I_0 la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et I la puissance rayonnante à la sortie, C la concentration du corps absorbant et ℓ l'épaisseur de la cuve.

La loi de Beer-Lambert s'exprime sous la forme suivante :



$$A = \log (I_0 / I) = (1 / T) = \epsilon \lambda \times l \times C = k \times C \quad (12)$$

Avec :

T : facteur de transmission ou transmittance.

A : absorbance ou densité optique.

C : concentration massique du composé dosé (mg.L^{-1}).

I, I_0 : intensité du faisceau émergent et incident.

$\epsilon \lambda$: coefficient spécifique d'absorbance ($\text{dm}^2.\text{mg}^{-1}$).

l : épaisseur de la cuve (dm).

III.5. Adsorption du colorant (RB) sur un biosorbant

III.5.1. Préparation d'une solution de colorants (RB)

Pour préparer le (Rouge Bimacide) en utilisant la matière de colorants poudre et l'eau distillée. Pour avoir une bonne reproductibilité des résultats des études d'adsorption, nous avons préparé la solution mère à une concentration de 1000 mg.L⁻¹ pour le colorant.

Pour cela, on a fait dissoudre 1000 mg du (BM) dans 1L d'eau distillée. Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation. La solution fille a été préparée à partir d'une solution mère.

III.5.2. Courbes d'étalonnage

Avant d'établir la courbe d'étalonnage du Rouge Bimacide par spectrophotométrie, un balayage est nécessaire pour déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{max}) du colorant (665 nm).

Pour effectuer l'étalonnage nous avons préparé par dilution des solutions de concentration croissante à partir d'une solution mère de concentration 1000 mg.L⁻¹ pour le colorant.

Le résultat obtenu de la courbe d'étalonnage pour le colorant est représenté dans les tableaux III.3 et la figure III.2

C (mg/L)	0	2	4	6	8	10	12	15	20	30
Abs (RB)	0	0,047	0,072	0,133	0,178	0,221	0,27	0,313	0,419	0,663

Tableau III.3: Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du RB.

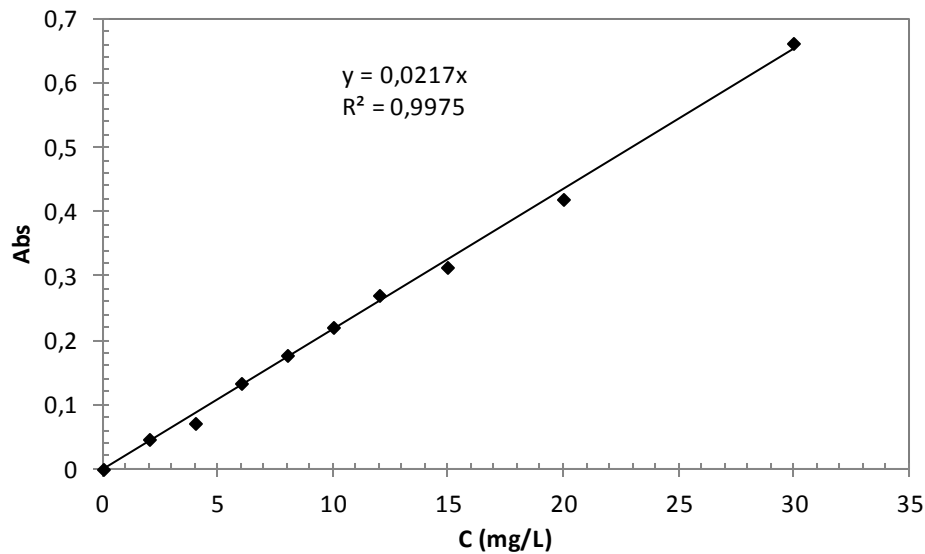


Figure III.2: Courbe d'étalonnage du Rouge Bimacide

Le tracé de la courbe d'étalonnage est représenté sur la figure III.2. nous avons procédé par dilution de la solution mère du Rouge Bimacide de concentration 1000 mg.L-1. Nous avons pris des concentrations à partir de 2 jusqu'à 30 mg.L-1. La régression linéaire a donné l'équation $Abs = 0,0217 * C$ avec un coefficient de régression $R^2 = 0,9975$ ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire.

Ces équations sont utilisées pour calculer les concentrations des solutions données.

III.5.3. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption du colorant

Le temps de contact est nécessaire pour établir l'adsorption entre l'adsorbat et l'adsorbent.

Afin d'étudier le temps de contact pour atteindre l'équilibre d'adsorption du colorants (RB), nous avons préparé deux solution fille de concentration 30 mg.L-1 et 50 mg.L-1 et est suivi par la procédure suivante :

- Dans une série des béchers, nous mettons dans chaque bécher 0,1 g de biosorbant et 25 mL de solution de l'adsorbat étudié
- L'ensemble est agité à des temps d'agitation de 15 à 240 minute, puis centrifuger et analyser par spectrophotométrie

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.4 et représentés graphiquement sur les figures (III.3)

Rouge Bimacide	temps (min)	15	30	45	60	90	120	150	180
	Abs	0,234	0,228	0,203	0,146	0,169	0,151	0,19	0,17
C0=30 mg/L	C _e (mg/L)	10,8	10,5	9,4	6,7	7,8	7,0	8,8	7,8
m=0,1g	% d'élimination	64,1	65,0	68,8	77,6	74,0	76,8	70,8	73,9

Rouge Bimacide	temps (min)	15	30	45	60	90	120	150	180
	Abs	0,349	0,291	0,248	0,258	0,266	0,279	0,275	0,269
C0=50 mg/L	C _e (mg/L)	16,1	13,4	11,4	11,9	12,3	12,9	12,7	12,4
m=0,1g	% d'élimination	46,4	55,3	61,9	60,4	59,1	57,1	57,8	58,7

Tableau III.4: Etude du temps d'équilibre de l'adsorption.

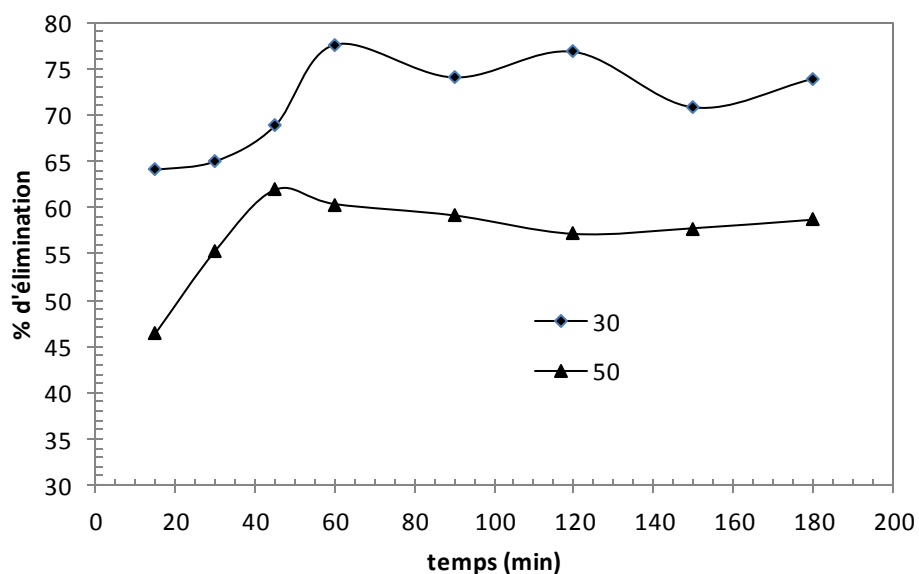


Figure III.3: Taux d'élimination de Rouge Bimacide en fonction du temps

La figures III.3 montrent le résultat obtenu pour l'adsorption du RB. Le pourcentage d'élimination de cette substance augmente au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur

constante, caractéristique de l'état d'équilibre entre le biosorbant et l'adsorbat présente dans la solution aqueuse.

Le Temps d'équilibre pour l'adsorption du Rouge Bimacide est de 90 (min).

III.5.4. L'effet de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption

Un autre facteur influençant les propriétés de l'adsorption est la dose de biosorbant qui est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption.

Un volume de 25 mL de solution à étudier de concentration connue (100 mg.L⁻¹ pour RB) a été mélangé et agité respectivement avec 0,05 ; 0,1 ; 0,15 ; 0,2 ; 0,25 ; 0,3 et 0,35 g de biosorbant étudié pendant un temps qui a été déterminé préalablement. Après filtration, la solution a été analysée afin de déterminer sa concentration qui permettra la détermination du pourcentage d'élimination de la substance à fixer.

Les résultats de la dose de l'adsorbant sont regroupés dans le tableau III.5 et représentés graphiquement sur le figure III.4.

bleu de méthylène	m (g)	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35
	la dose (g/L)	2	4	6	8	10	12	14
	Abs	1,442	0,647	0,435	0,286	0,24	0,25	0,23
C₀=100 mg/L	C _e (mg/L)	66,5	29,8	20,0	13,2	11,1	11,5	10,6
t=60 min	% d'élimination	33,5	70,2	80,0	86,8	88,9	88,5	89,4

Tableau III.5: Effet de la dose sur l'adsorption du RB

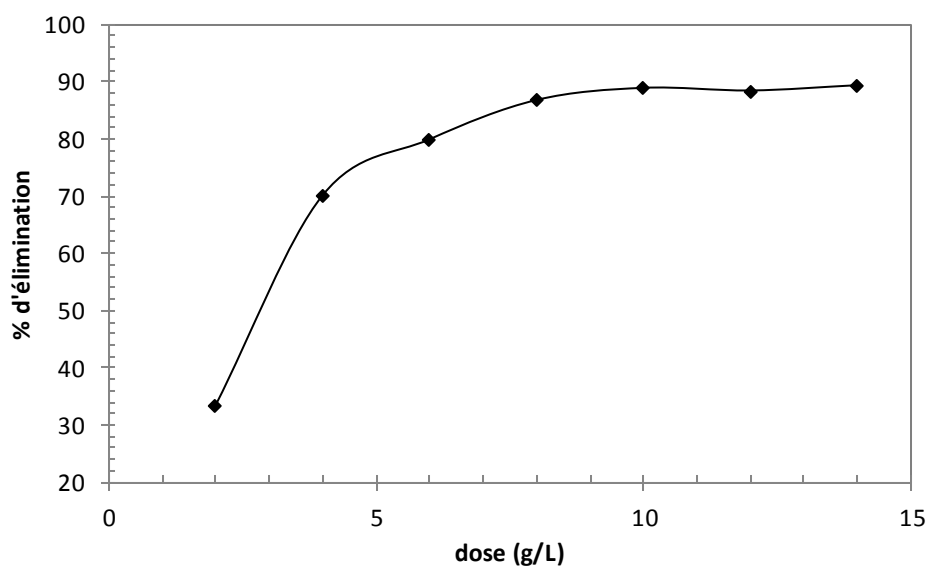


Figure.III.4 : Taux d'élimination du Rouge Bimacide

La Figure III.4 montre qu'une augmentation de la concentration de l'adsorbant cause une augmentation du taux d'élimination de l'adsorbant et que l'adsorption est maximale pour une dose d'adsorbant de 8 g.L⁻¹ pour le colorant. Par conséquent nous allons prendre cette dose optimale pour toutes les expériences d'adsorption.

III.5.5. Influence du pH

Le pH de la solution est un facteur qui permet le contrôle de processus d'adsorption [37, 38]. Beaucoup d'études [39] indiquent que le pH de la solution et de l'adsorbant est un facteur important pour déterminer le potentiel d'adsorption des composés organiques, cationiques et anioniques.

Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH (2 à 11) sur l'adsorption du colorant pour une concentration initiale de 50 mg.L⁻¹ (RB) et un rapport de 8 g.L⁻¹ de biosorbant en ajustant le pH initial des solutions du colorant en utilisant les solutions de NaOH (0,1 N) et HCl (0,1 N), pour les différentes valeurs de pH étudiées pour le Rouge Bimacide .

		pH	2,31	4,25	5,12	6,45	9,43	11
Rouge Bimacide	m=0,2 g	Abs	0,277	0,511	0,205	0,342	0,558	0,264
	C0=50 mg/L	Ce (mg/L)	12,8	23,5	9,4	15,8	25,7	12,2
	t=90 min	% d'élimination	74,5	52,9	81,1	68,5	48,6	75,7

Tableau III.6: Effet de pH sur l'adsorption (RB)

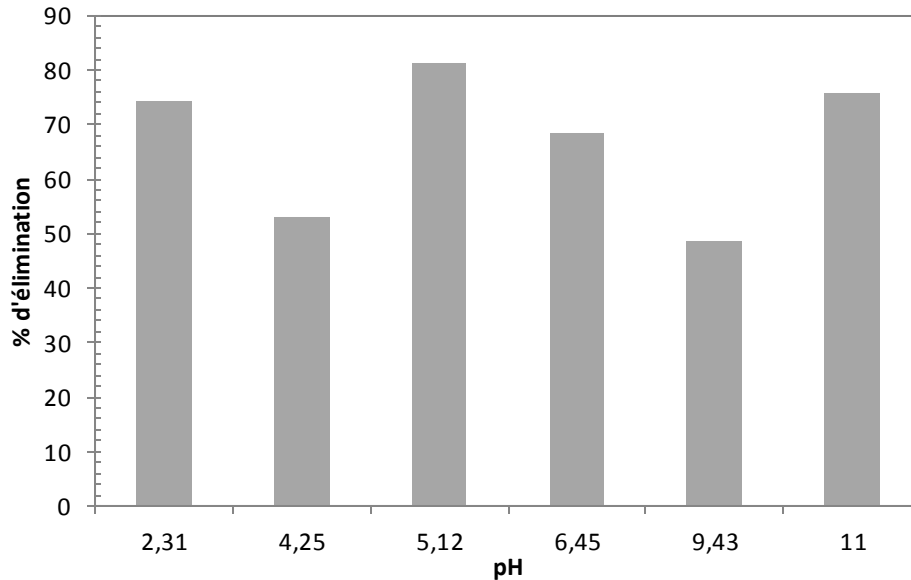


Figure III.5: Taux d'élimination en fonction de pH pour le Rouge Bimacide

Les résultats d'adsorption sont résumés dans le tableau (III.7) et représentés graphiquement par la figure (III.5). On peut observer sur cette figure que le meilleur taux d'élimination sont obtenu à pH = 11 ; 6,45.

On pourrait expliquer ce phénomène par le fait qu'à une forte valeur acide du pH, une attraction électrostatique importante existe entre la surface de l'adsorbant chargé positivement et le colorant acide anionique. Quand le pH du système augmente, le nombre de sites chargés négativement augmente et ceux chargés positivement diminuent. Aussi, l'adsorption du colorant acide à des pH alcalin est due à la présence d'un excès d'ions hydroxyles, qui sont en compétition avec les anions du colorant acide pour les sites d'adsorption [40, 41] comme c'est le cas avec le biosorbant. L'adsorption des cations est favorisée à $\text{pH} > \text{pHPCZ}$; l'adsorption des anions est favorisée à $\text{pH} < \text{pHPCZ}$. Dans ces conditions l'adsorption du colorant anionique est soutenue par un environnement acide [42].

La Valeurs optimales du pH pour l'adsorption du Rouge Bimacide est de 5,12.

III.5.6. Isotherme d'adsorption du Rouge Bimacide

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbat et un adsorbant. Il caractérise le processus d'adsorption, et exprime la quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant q_e (exprimée en mg par g d'adsorbant).

Dans une série de béchers contenant 25 mL de solution de concentration qui variant entre 100 mg.L⁻¹ à 1000 mg.L⁻¹, l'ensemble est agité pendant un temps de contact déterminé, puis centrifuger et analyser.

On fait cette expérience avec le (Rouge Bimacide).

La quantité q_e (masse adsorbée par gramme d'adsorption) est déterminée par l'équation suivante:

$$q_e = [(C_0 - C_e) / m * 1000] * V \quad (13)$$

Ou :

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg.L⁻¹) ;

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg.L⁻¹) ;

m : masse d'adsorbat (g) ;

V : volume d'adsorbat (mL) ;

1000 : coefficient de conversion.

Les valeur de cette étude sont récapitulées dans le tableau III.7 et représentées graphiquement sur les figures III.6

	Rouge Bimacide		m=0,2 g/25 mL	t=90 min et pH=5,12				
C_0 (mg/L)	Abs	f	C_e (mg/L)	q_e (mg/L)	C_e/q_e	$\ln(C_e)$	$\ln(q_e)$	R_L
50	0,205	1	9,4	5,1	1,86	2,25	1,62	0,401
75	0,22	1	10,1	8,1	1,25	2,32	2,09	0,308
100	0,358	1	16,5	10,4	1,58	2,80	2,35	0,251
125	0,369	1	17,0	13,5	1,26	2,83	2,60	0,211
150	0,475	1	21,9	16,0	1,37	3,09	2,77	0,182
175	0,715	1	32,9	17,8	1,86	3,49	2,88	0,160
200	0,934	1	43,0	19,6	2,19	3,76	2,98	0,143
225	0,1	12,5	57,6	20,9	2,75	4,05	3,04	0,129
250	0,125	12,5	72,0	22,2	3,24	4,28	3,10	0,118
300	0,185	12,5	106,6	24,2	4,41	4,67	3,19	0,100
350	0,255	12,5	146,9	25,4	5,79	4,99	3,23	0,087
400	0,318	12,5	183,2	27,1	6,76	5,21	3,30	0,077
450	0,385	12,5	221,8	28,5	7,77	5,40	3,35	0,069
500	0,449	12,5	258,6	30,2	8,57	5,56	3,41	0,063

Tableau III.7 : Les valeurs de l'isotherme d'adsorption du Rouge Bimacide

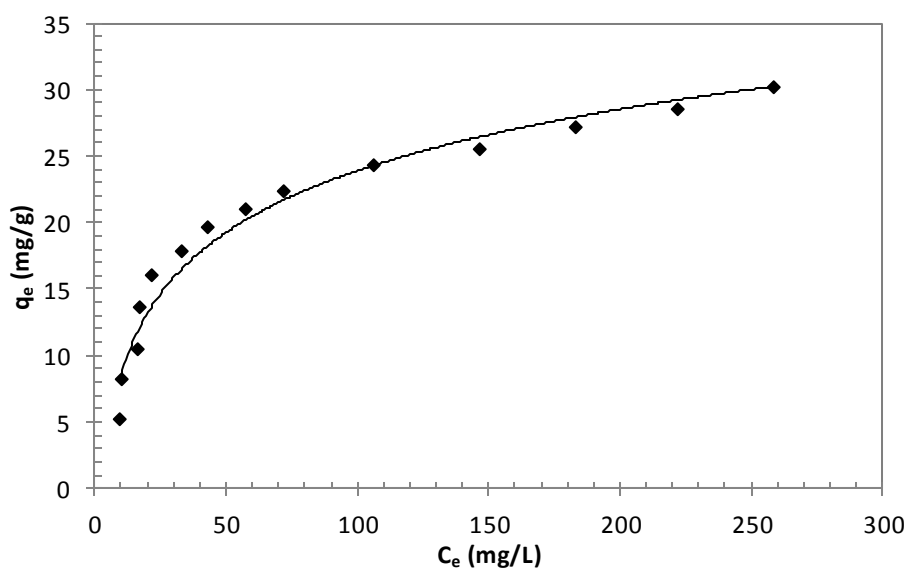


Figure III.6: Isotherme d'adsorption du Rouge Bimacide

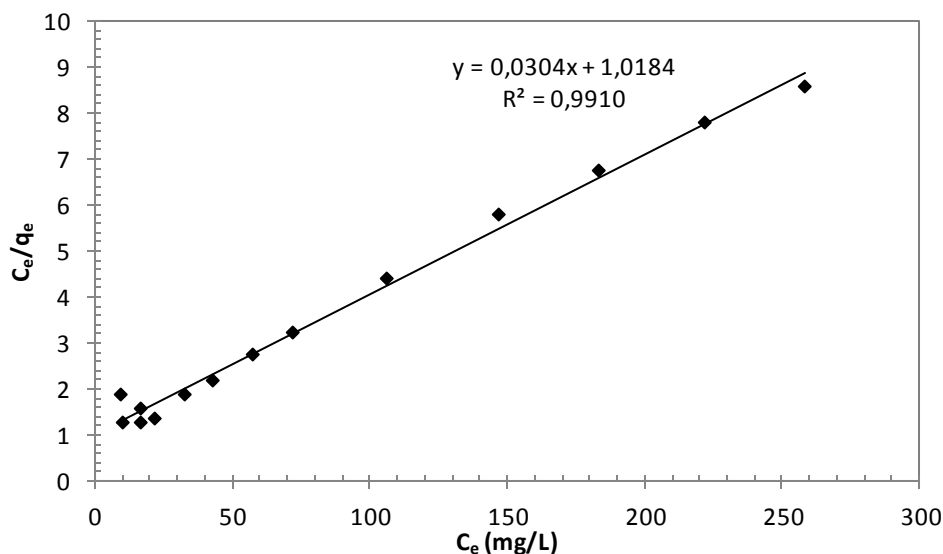


Figure III.7: Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Rouge Bimacide

D'après la figure III.7, nous observons qu'à partir des isothermes d'adsorption du RB sur un biosorbant, la quantité des polluants augmente plus au moins rapidement pour de faibles concentrations en solution, puis s'atténue pour atteindre un plateau formé correspondant à une saturation des sites d'adsorption, et traduisant une adsorption en mono-couche. L'isotherme obtenu est de type L d'après la classification de Giles [43].

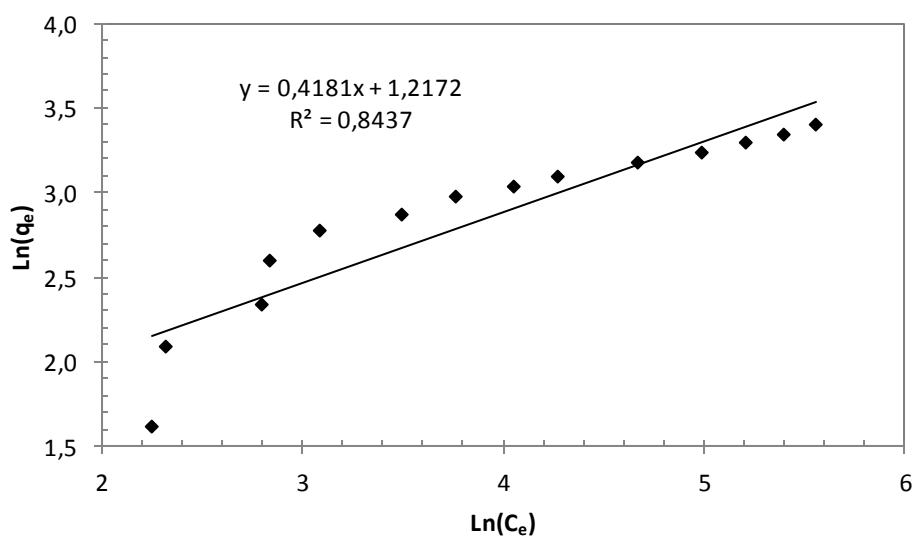


Figure III.8: Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du Rouge Bimacide

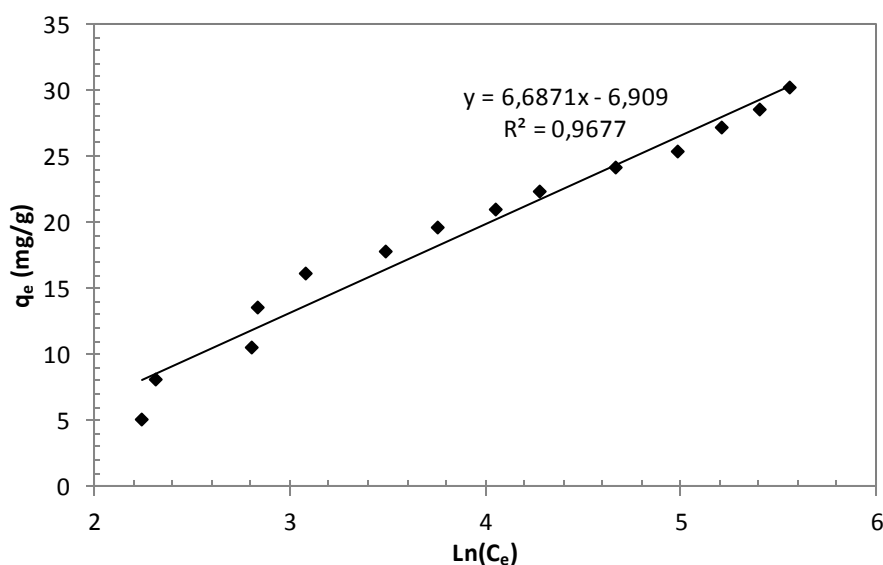


Figure III.9: Application du modèle de Temkin pour l'adsorption du Rouge Bimacide

La linéarité de droite de la figure III.7 avec un coefficient de régression $R^2=0,9910$ montre que le système étudié suit le modèle de Langmuir.

Rouge Bimacide	modele de Langmuir			modele de Freundlich			modele de Temkin		
	b	K _L	R ²	1/n	K _F	R ²	B _T	K _T	R ²
	32,89	0,0299	0,9910	0,4181	3,378	0,8437	6,6871	2,810	0,9677

Tableau III.8: Paramètres de Langmuir, Freundlich et Temkin de l'adsorption du Rouge Bimacide

Le tableau III.8 donne les équations des droites obtenues ainsi que les constantes coefficients de corrélation et confirme que ce système est bien décrit par le modèle de Langmuir pour le Rouge Bimacide avec une capacité maximale d'adsorption de 32.89 mg.g⁻¹ pour ce colorant.

L'application du modèle de Temkin pour les résultats expérimentales obtenus en traçant q_e en fonction de $\ln(C_e)$ donne un bon ajustement linéaire avec des coefficients de corrélation R^2 entre 0,92 et 0,99, les constantes de Temkin KT qui est la constante de liaison à l'équilibre et la constante BT liée à la chaleur d'adsorption sont calculées à partir du tracé q_e en fonction

$\ln(C_e)$ d'après les résultats reporté dans le tableau III.7 l'adsorption est considéré chimisorption. Des observations similaires ont été rapportées dans la littérature [44].

III.5.7. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption du colorants (Rouge Bimacide)

Bien que l'influence de la température sur l'adsorption à été étudiée soigneusement, pour étudier l'effet de la température sur d'adsorption des colorants par les bentonites étudiées, Nous avons choisi les températures suivantes : 25, 30, 35, 40 °C.

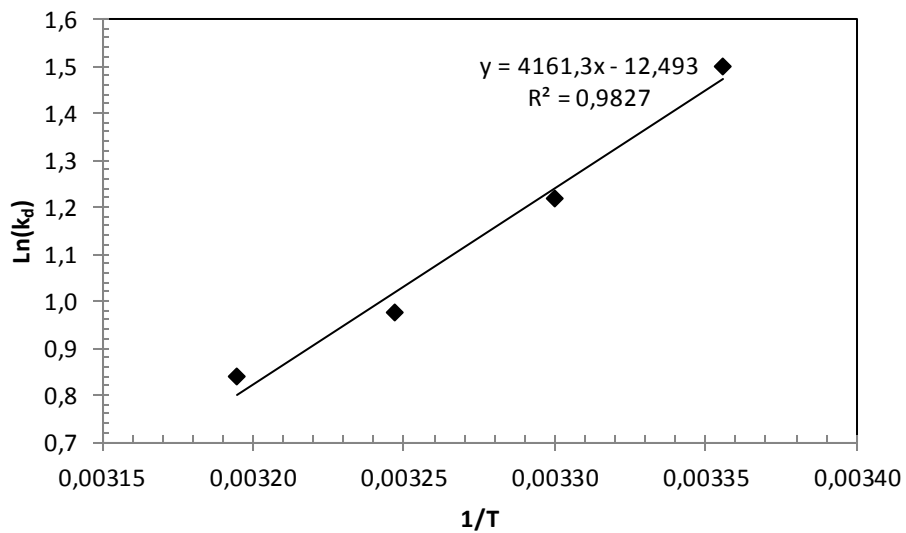


Figure III.10 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du Rouge Bimacide

	Rouge Bimacide		C0=100 mg/L	temps=90 min							
temperature (°C)	Abs	f	C _e (mg/L)	q _e (mg/L)	T (K)	1/T	k _d	ln(k _d)	dG	dH	dS
25	0,396	1	18,2	0,7	298	0,00336	4,480	1,500	-3,72	-34,59	-0,104
30	0,495	1	22,8	0,6	303	0,00330	3,384	1,219	-3,07		
35	0,594	1	27,4	0,6	308	0,00325	2,653	0,976	-2,50		
40	0,655	1	30,2	0,6	313	0,00319	2,313	0,839	-2,18		

Tableau III.8: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Rouge Bimacide par un biosorbant.

La figure III.10 et le tableau III.8 construisent les résultats obtenus pour le colorant (Rouge Bimacide) sur le Biosorbant, et ce dernier nous montre que l'augmentation de la température a provoqué une diminution de la capacité d'adsorption. L'élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption [45]. L'évolution de $\ln(k_d)$ en fonction de $(1/T)$ (figure III.10) nous a permis de déduire les grandeurs thermodynamiques relatives aux systèmes adsorbant/adsorbat étudiés.

Les valeurs négatives des trois paramètres ΔH° , ΔG° et ΔS° du système biosorbant/adsorbat 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.

III.5.8. Cinétique d'adsorption du colorant (Rouge Bimacide)

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 et le pseudo-second ordre [46].

Pour cela, nous avons suivi la cinétique d'adsorption pour les trois colorants avec une concentration initiale de 50 mg.L-1 en contact avec une masse de 0,1 g de Biosorbant pour le Rouge Bimacide.

Rouge Bimacide	temps(min)	15	30	45	60
Abs		0,349	0,321	0,288	0,258
C₀=50 mg/L	C _e (mg/L)	16,08	14,79	13,27	11,89
m=0,1g	% d'élimination	741,1	681,7	611,6	547,9
	q _t	8,48	8,80	9,18	9,53
	q _e -q _t	1,0484	0,7258	0,3456	0,0000
	Ln(q _e -q _t)	0,0473	-0,3205	-1,0624	
	t/q _t	1,769	3,408	4,901	6,297
	t ^{1/2}	3,873	5,477	6,708	7,746

Tableau III.9: Cinétique d'adsorption du colorant (Rouge Bimacide)

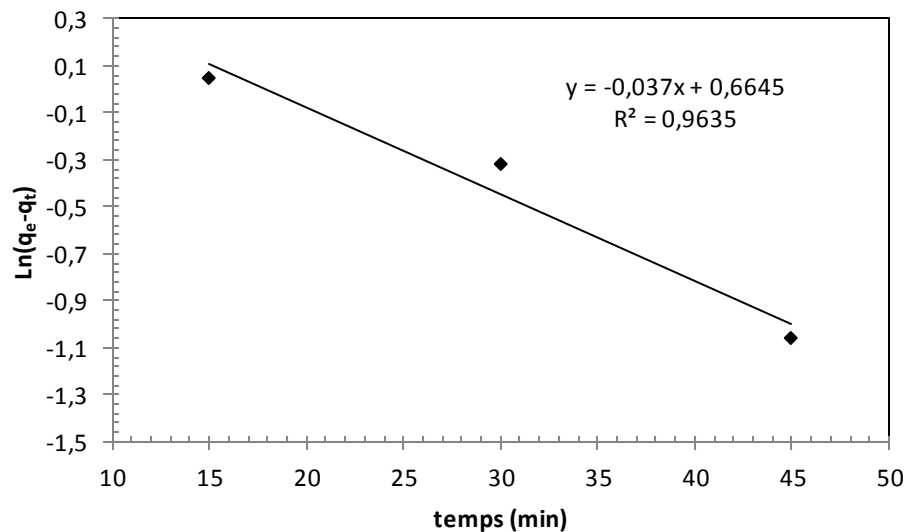


Figure III.11: Modèle de la cinétique selon le pseudo-premier ordre

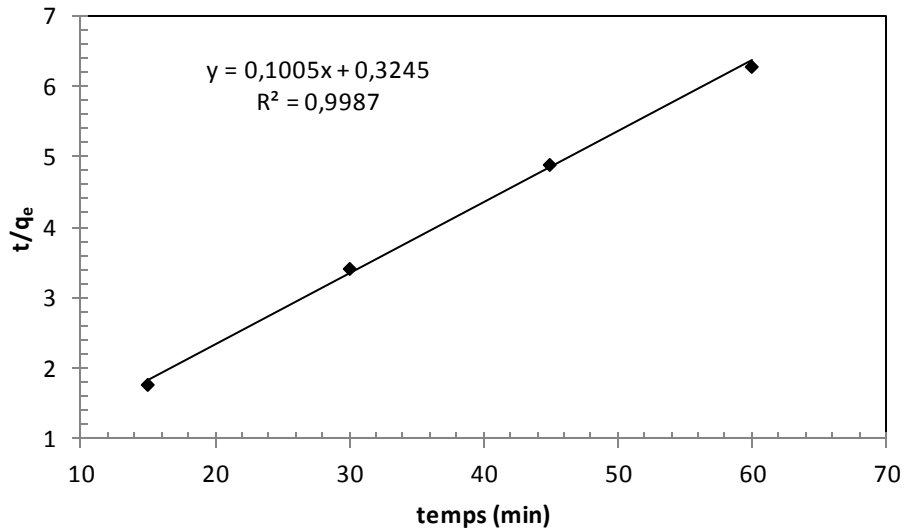


Figure III.12: Modèle de la cinétique selon le pseudo-second.

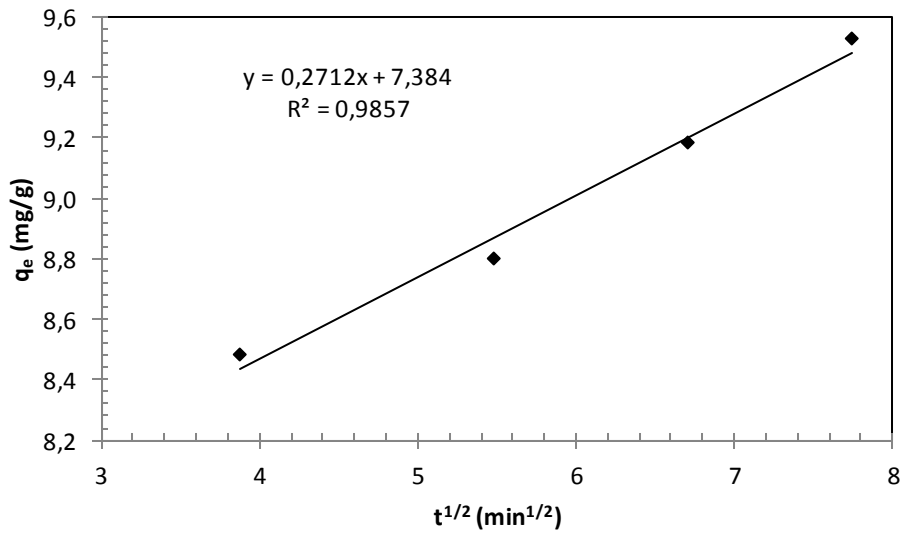


Figure III.13: Modèle de la cinétique selon la diffusion intra particule.

q_{exp} (mg/g)	<i>Pseudo-premier ordre</i>			<i>Pseudo-second ordre</i>			<i>Diffusion intra particule</i>		
	q_{cal1} (mg/g)	k_1	R^2	q_{cal2} (mg/g)	k_2	R^2	k_{in}	C	R^2
9,53	1,944	0,0370	0,9635	9,95	0,0311	0,9987	0,2712	7,384	0,9857

Tableau III.10: Paramètre cinétiques d'adsorption du Rouge Bimacide

D'après ces résultats nous remarquerons que l'adsorption du colorant par notre Biosorbant prend la cinétique d'adsorption pseudo deuxième ordre avec un coefficient de corrélation supérieure à 0,997 pour le (Rouge Bimacide) et une capacité expérimentale qui est très proche a celle déterminée expérimentalement implique que tous cela justifient encore que la cinétique d'adsorption de RB utilisés par un biosorbant est de cet ordre.

Les résultats de la cinétique d'adsorption dans certains travaux récents pour d'autres systèmes montrent que le pseudo-deuxième ordre représente parfaitement les données expérimentales dans beaucoup de cas [47]. La valeur de q_e calculées avec l'équation de pseudo-premier ordre est aussi largement différente de celle obtenue expérimentalement, ce qui confirme que le modèle de premier ordre n'obéit pas cette cinétique. Au contraire, une celle calculée selon l'équation de pseudo-deuxième ordre sont assez proches des résultat expérimentaux. Cela révèle une étape limitante du processus d'adsorption, et que le mécanisme d'adsorption est caractérisé par le transfert de masse à la surface de l'adsorbant [48].

Les valeurs de la constante de diffusion externe k_{id} , ainsi que celles de R^2 sont données sur le tableau III.14. À partir de cette figure, il est aisé de voir que la diffusion intra particulaire est une étape non négligeable dans le processus de l'adsorption pour le colorant sur le biosorbant. La réaction chimique de surface, qui commence dès les premières minutes de contact et dont les points expérimentaux s'alignent au pseudo-second ordre avec de très hauts coefficients de régression R^2 , indique que l'étape la plus influente dans l'adsorption du colorant sur le biosorbant reste le processus de diffusion intra particulaire, puisqu'il peut être considéré comme étape limitative qui contrôle le taux de transfert du colorant à chaque instant t .

Conclusion :

L'objectif de cette étude consiste en la préparation des charbons actifs à partir d'une origine végétal et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile (élimination du colorant cationique Rouge Bimacide).L'étude nous a appris que l'élimination du Rouge Bimacide par le charbons actif était en fonction des différents facteurs susceptibles d'affecter le rendement de cette réaction comme la température, temps de contact, le pH de la solution, la dose d'adsorbant, et la concentration de la molécule adsorbée.

En fin,nous pouvons dire que cette étude ne peut s'arrêter à ce niveau, mais elle mérite d'être poursuivie, et surtout d'exploiter les résultats en testant d'autres modèles d'adsorption.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : La Société des Kaolins d'Algérie par abréviation « SOALKA ». Adresse : 45, Route de la Soummam - Jijel, Algérie.
- [2] : P. Duchaufour. Pédologie, Sol, Végétation, Environnement, Masson Ed, Paris, Milan, Barcelone, 1995, P 324.
- [3] : D. Baize. « Guide des analyses courantes en pédologie, techniques et pratiques, revue et augmentée », 2ème édition, Paris, 1988, P 266.
- [4] : B.K. Nandi, A. Goswami, M.K Purkait, « Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin : Kinetic and equilibrium studies ». Applied Clay Science 42, 2009, P 583–590.
- [5] : K. D. Belaid et S. Kacha. « Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois ». Revue des sciences de l'eau 24(2), 2011, P 131-144.
- [6].[7] H. Hawari, C.N. Mulliga. « Biosorption of lead (II), Cadmium (II), copper (II) and Nickel (II) by anaerobic granular biomass», Bioresource Technol, 97. p 692–700 (2005)
- [8] LE CLOIREC P. (1985). Etude des interactions soluté charbon actif. Modélisation de réactions biotiques et abiotiques. Mémoire de Docteur Es-Sciences Physiques, ENSCR, Université de Rennes, France.
- [9] BANSAL R.C., DONNET J B., STOECKLI F. (1988). Active carbon. Marcel Dekker, New York and Basel.
- [10] EVERELT D.H. (1979). Adsorption at the liquid/solid interface : Colloid surface, Vol.3, Chap2, The Chemical soc. London.
- [11] Joroslow Os'cik, « Adsorption », Ellis Horwood limited, England, 198
- [12] E. L. Slejko, M. Dekker, (1985), Adsorption Technology; a step by step approach solutions to process evaluation and application. Ed M. Dekker, New York.

- [13] M. JELLY, LURGI, Le charbon actif en grain dans le traitement des eaux résiduaires et des eaux potables et sa régénération, information chimie n°166, mai 1997.
- [14] AZIRI, Sabrina. " étude de l'adsorption du nickel par des biosorbants." thèse de Magister en chimie de l'Environnement université Tizi-Ouzou, (2012), p. 12, 16, 17, 18, 20.
- [15] L, Mohamed. Et al. " Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monozycliques sur la polyaniline (Title)." J. Mater. Environ. Sci, 6, (2015), P. 1049-1059.
- [16] GERÇEL, Özgül, et al. " Preparation of activated Carbon from a renewable bio-plant of Euphorbia rigida by H2SO4 activation and its adsorption behavior in aqueous solutions." Applied surface science 253.11 (2007) : p. 4843-4852.
- [17] K.V. Kumar, S. Sivanesan, V. Ramamurthy (2005), Adsorption of malachite green onto Pithophorasp fresh water algae: equilibrium and kinetic modeling, Process Biochemistry, 40 (8), 2865-2872.
- [18] N.H. Salah, (2012), Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe. Thèse de doctorat à l'Université de Grenoble Alpes Français, p. 29, 31, 32.
- [19] : J.A. Moore. « Chimie organique moderne, travaux pratiques». Thèse de Doctorat ,Université de Delaware, traduit par Colette et A Staub. Editions HRW LTEE, Montréal, Toronto. MASSON, 1975.
- [20] : K. Mehdjoubi, M. Belmimouni, « Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités». Mémoire de DEUA Chimie, Université de Tlemcen, 2010.
- [21] : F. Ramade, « Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions Edi science International, Paris, 2000, P 110.

- [22] : R. Perrin, R. Scharef, J. P, Chimie Industrielle. Tome2. Edition Masson, Paris, 1995
- [23] : M. Flandrin- Bletty. Technologie et Chimie des Textiles. Edition Cépaduès, 1976
- [24] : M. Capon, V. Courilleu, C. Valette. Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, 1999.
- [25] : M.N Crepy. « Dermatoses professionnelles aux colorants ». DMT. Fiche d'allergologiedermatologie professionnelle, INRS, 4e trimestre, 2004
- [26] : U. Pagga, D. Brown .« The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests ». Chemosphere. Vol 15(4), 1986, P 479-491
- [27] : H. Zollinger, « Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments ».VCH, 1987.
- [28] : EPA, « Integrated Risk Information System, Azo benzene ». CASRN vol 103, 1998, P 03-33.
- [29] : : N. Rosenberg, X. Rousselin. « Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs ».Document pour le médecin de travail. Vol 34,1988, P 111-114.
- [30] : M. Hedyatullah, « Les colorants synthétiques ». 4ème trimestre, 1ère édition, 1976.
- [31] : : F.P. Vandeseer, « Anaerobic azo dye reduction ». Thèse de Doctorat. Université Wageningen, Pays-Bas, 2002.
- [32] : T.R. Wallace. « Biological Treatment of Synthetic Dye Water and an Industrial Textile ». Wastewater Containing Azo Dye Compounds. Thèse de Master. Université Abderrahmane Mira, Bejaia, 2001.
- [33] : D. Gaujous. « La pollution du milieu aquatique ». Edition. Tec & doc. Paris 1995.
- [34] : S. Rezaei, H. Abadi, M Reza Sebzari, M. Hemati, F. Rekabdar, T. Mohammadi . « Ceramic membrane performance in microfiltration of oily » . wastewater.Desalination. Vol. 265, 2011, P 222-228

- [35] N. SAÏM, (2016), Traitement des liquides toxiques en écoulement film par GLIDARC, thèse doctorat à Université de Mostaganem.
- [36] G.W. Ewing, Instrumental Methods of Chemical Analysis, NY: MacGraw-Hill.,(1975).
- [37] W. R. Roy, I. G. Krapae, Adsorption and desorption of atrazine and deethylatrazine by low organic carbon geologic materials, *J. Environ. Qual.*, 23 (1994)549-556.
- [38] J. P. Gao, J. Maguhn, J. Spitzauer, A. Kettrup, Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher Pon (Southern Germany): Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH, *Water Res.*, 32 (1998) 1662-1672.
- [39] M. Dai, The Effect of Zeta Potential of Activated Carbon on the Adsorption of Dyes from Aqueous Solution: I. The Adsorption of Cationic Dyes: Methyl Green and Methyl Violet, *J. Colloid Interface Science*, 164 (1994) 223-228.
- [40] A. Khenifi, Z. Bouberka, F. Sekrane, M. Kameche, Z.Derriche, Adsorption study of an industrial dye by an organic clay, *Adsorption*, 13 (2007) 149-158.
- [41] Z. Bouberka, A. Khenifi, N. Benderdouche, Z. Zoubir, Adsorption of Supranol Yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant-treated aluminum/chromium-intercalated bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2009) 378-385.
- [42] S.Ozcan, A. Ozcan, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 276 (2004) 39-46.
- [43] Giles, C.H, Smith, D, Huitson, A, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *J, Colloid ,Int, Sci*, 47 (3), (1974) 755-765.
- [44] Crini, G., Peindy, H.N., Gimbert, F., Robert, C., Removal of C.I. Basic Green 4 (malachite green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin- based adsorbent: kinetic and equilibrium studies. *Separation and Purification Technology*.53 (1), (2007), 97–110.
- [45] Djamel Belaid, K., Kacha, S., Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois, *Journal of Water Science*. 24 (2) (2011) 131.
- [46] Omri A., Benzima M., Dealination and water treatment 51 (2012) 2317.
- [47] Azam T. Mohd Din, B.H. Hameed, Abdul L. Ahmad. Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell. *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 1522–1529.

- [48] G. McKay, Y.S. Ho. The sorption of lead (II) on peat. *Water Res*, 33, 578–584. (1999).
- [49] T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfikera, John M. D. Storey, (2012) The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 8074–8082.