



الجمهورية الديمقراطية الجزائرية

People's Democratic Republic of Algeria

الوزارة العليا للتعليم والبحث العلمي

Ministry of Higher Education & Scientific Research

جامعة عبد الحميد باديس - مستغانم

Abdel Hamid Ben Badis University - Mostaganem

الكلية العلمية والتكنولوجية

Faculty of Science and Technology



N° d'ordre : M/GC/2021

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie Des Procédés

Spécialité : Génie chimique

Thème

Elimination du Bleu de Méthylène et de la Rhodamine B par une
biomasse locale

Présenté par :

- Boudjemaa Ouarda

-Chaouch Khadidja

Soutenu le 11/ 07/ 2021 devant le jury composé de :

Président	: KHELIFA Amine	Pr	UMAB - Mostaganem
Examinatrice:	DRIOUCH Aouatif	MCA	UMAB - Mostaganem
Examineur:	TERKHI Med Cherif	MCA	UMAB - Mostaganem
Invitée	: HADDOU Nabila	MCB	UMAB - Mostaganem
Encadrante :	ATTOUTI Salima	MCA	UMAB - Mostaganem

Année Universitaire : 2020/ 2021

REMERCIEMENTS

Nous remercions Dieu (Allah) qui nous a donné la force ; le courage et la volonté d'accomplir ce modeste travail

Nos sincères remerciements vont à notre encadreur Dr **ATTOUTI Salima** de nous avoir donné sa confiance pour mener à bien ce travail. Nous avons particulièrement apprécié le soutien qu'elle a pu nous apporter et les moyens matériels et scientifiques qu'elle a mis à notre disposition, pour ses remarques et critiques, ses conseils et sa disponibilité pour la réalisation de ce mémoire.

Nous adressons nos respectueux remerciements à tous les membres du jury Professeur **KHELIFA Amine** d'avoir accepté de présider ce jury ; **Dr DRIOUCH Aouatif**, **Dr HADDOU Nabila** et **Mr TERKHI Mohamed Cherif** qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de mon travail.

Nous n'oublierons pas non plus l'ensemble des membres du laboratoire, leur disponibilité et compétence qui ont contribué à faire avancer ce travail. Nous remercions plus particulièrement à **Mme Mekibes**, **Mr Termoul**, **Mr Benzekri....**

Nos reconnaissances vont à tous les enseignant(e)s, de la faculté des sciences et de la technologie

Nos remerciements vont aussi à tous(tes) nos ami(e)s, à l'équipe du laboratoire de recherche SEAMM, qui nous a encouragées durant le stage pratique.

DEDICACES

Je dédie ce travail à mes très chers parents, sources inépuisables d'amour, d'affection et de sacrifices. En témoignage de ma reconnaissance pour leur inéluctable patience, leur sacrifice et leur soutien. Toutes les dédicaces du monde ne sauraient exprimer mon profond amour et ma vive gratitude. Je prie dieu de vous garder en bonne santé pour une longue vie et de m'aider à être toujours votre fierté.

À mes chers frères je vous adore et je vous souhaite tous la réussite

A Khadîdja avec la quel j'ai partagé ce travail

A mes camarades de master

A tous ceux qui me sont chers je dédie ce modeste travail.

Warda

DEDICACES

J'ai l'honneur de dédier ce travail :

A vous les âmes les plus chères de ma vie, mes très chers parents, vous avez fait plus que votre devoir, je voudrai que vous sachiez que je vous aime, et que je rends hommage à dieu de m'avoir donné ce privilège d'être votre fille.

A mes chères sœurs Siham, Mansouria, Bahreïn, Je vous adore

A mes frères, je te souhaite toute la réussite

A warda avec la quel j'ai partagé ce travail

A mes chers amies avec lesquels qui j'ai partagé des moments inoubliables

A tous ceux qui me sont chers je dédie ce modeste travail

Khadija

ملخص

تمت دراسة امتزاز الميثيلين الأزرق والرودامين ب كملوثات عضوية نموذجية باستخدام الكتلة الحيوية المحلية وهي القصب البري كمتزاز في الخطوة الأولى كل ملوث موجود بمفرده في المعلق تم في الخطوة الثانية في وجود " الملح الذي هو كلوريد الصوديوم". تميزت مادة الامتصاص الحيوي بقياسات نقطة شحنة صفرية، وتحليل الأشعة تحت الحمراء، وتم فحص بنية المسام عن طريق تحديد رقم اليود ورقم الميثيلين الأزرق. تم إجراء دراسة مقارنة للنماذج الخطية ونموذج لجمير غير الخطي لامتصاص أزرق ميثيلين ورودامين ب من خلال مقارنة معامل الارتباط وحسابات الخطأ. يعتمد تأثير القوة الأيونية على طبيعة الممتزات وتلك العوامل المستخدمة للتحكم في القوة الأيونية ربما تركيزها، عندما يزداد تركيز كلوريد الصوديوم، فإنه يقتل من قدرة الامتصاص القصوى. **الكلمات المفتاحية:** الامتزاز، القصب البري، ازرق الميثيلين، ردامين باء، القوة الأيونية.

Résumé :

L'adsorption du Bleu de Méthylène et de la Rhodamine B comme polluants organiques modèle est étudié on utilisant une biomasse locale qui est les roseaux sauvages comme adsorbant dans une première étape chaque polluant est présent seul dans la suspension puis dans une deuxième étape en présence d'un sel qui est NaCl. Le biosorbant a été caractérisé par mesures du point de charge nulle (pHpzc), analyse IRTF, la structure poreuse a été étudié par la détermination de l'indice d'iode et l'indice de bleu de métylène. Une étude comparative des modèles linéaires et le modèle non linéaire de Langmuir de l'adsorption du BM et RHB était faite on comparant le coefficient de corrélation R^2 et les calculs d'erreurs Chi Square x^2 et APE. L'effet de la force ionique dépend de la nature de l'adsorbat, d'adsorbant et celles des agents employés pour contrôler la force ionique éventuellement leur concentration, Lorsque la concentration de chlorure de sodium augmente, elle diminue la capacité d'adsorption maximale.

Mots-clés : Adsorption, roseaux sauvage, bleu de méthylène, Rhodamine B, force ionique.

Abstract:

The adsorption of Methylene Blue and Rhodamine B as model organic pollutants is studied using a local biomass which is wild reeds as adsorbent in a first step each pollutant is present alone in the suspension then in a second step in the presence of 'a salt which is NaCl.

The biosorbent was characterized by zero charge point measurements (pHpzc), IRTF analysis, the pore structure was investigated by determining the iodine number and the metylene blue number.

A comparative study of linear models and Langmuir's nonlinear model of BM and RHB adsorption was made by comparing the correlation coefficient R^2 and the Chi Square x^2 and APE error calculations.

The effect of the ionic strength depends on the nature of the adsorbate, adsorbent and those of the agents used to control the ionic strength possibly their concentration, When the concentration of sodium chloride increases, it decreases the maximum adsorption capacity.

Keywords: Adsorption, methylene blue, Rhodamine B, ionic strength.

Liste des abréviations

BM : Bleu méthylène.

RHB : Rhodamine B.

C₀ : Concentration initiale du soluté (mg/L).

m : Masse du solide absorbant (g).

V : Volume de la solution (L).

Abs : L'absorbance de la solution (nm).

Q_t : Quantité de soluté adsorbé à l'instant t (mg/g).

R² : Coefficient de corrélation.

X : Quantité de soluté adsorbée (mg).

C_{eq} : Concentration du soluté à l'équilibre (mg/L).

Q_{max} : Quantité maximale de substance adsorbée par une unité de masse d'adsorbant (mg/g).

K_L : Constante de Langmuir.

q_{e,exp} : Quantité adsorbé expérimentale.

q_{e,cal} : Quantité adsorbé calculé .

APE : Pourcentage d'erreur moyen (Average percentage error)

Liste des tableaux

Tableau II. 1 : Propriétés physiques et chimiques du bleu de méthylène et de la Rhodamine B.....	12
Tableau II. 2 : Formes linéaires du modèle de Langmuir.....	14
Tableau II. 3 : Résultats expérimentale de la force ionique de BM.....	17
Tableau II. 4 : Résultats expérimentale de la force ionique de RHB.....	17
Tableau II. 5 : Paramètres des modèles de Langmuir pour BM.....	18
Tableau II. 6 : Paramètres des modèles de Langmuir pour RHB.....	19
Tableau II. 7 : Effet de la force ionique sur l'adsorption.....	22

Liste des figures

Figure I. 1 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.....	5
Figure I. 2 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	7
Figure II. 1 : Formule brute de(a) BM et (b) RHB.....	12
Figure II. 2 : Détermination de point de charge nulle.....	16
Figure II. 3 : La courbe d'étalonnage du BM (a) et de la RHB (b).....	17
Figure II. 4 : Résultats expérimentale de la force ionique de BM et RHB.....	19
Figure II. 5 : Isotherme d'adsorption de BM.....	18
Figure II. 6 : Isotherme d'adsorption de RHB.....	19
Figure II.7. Effet de la force ionique sur l'adsorption de la RHB.....	20
Figure II. 8. Représentation de Langmuir pour l'effet de la force ionique sur l'adsorption de la RHB.....	20
FigureII.9. Effet de la force ionique sur l'adsorption de le BM.....	21
Figure II.10. Représentation de Langmuir pour l'effet de la force ionique sur l'adsorption de le BM...	21

SOMMAIRE

Résumé

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale 1

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Généralités sur les colorants.....3

I.1.1. Introduction.....3

I.1.2. Définitions.....3

I.1.3. Pollution par les colorants 4

I.1.4. Classification des colorants.....4

I.1.4.1. Classification chimique.....4

I.1.4.2. Classification tinctoriale.....4

I.1.5. Procèdes de traitement des colorants.....4

I.2. Généralités sur l'adsorption.....4

I.2.1. Définition 4

I.2.2. Différents types d'adsorption..... 5

I.2.2.1. L'adsorption physique 5

I.2.2.2. L'adsorption chimique 6

I.2.3. Description du mécanisme d'adsorption..... 6

I.2.4. Etude de l'effet de la force ionique sur l'adsorption.....7

I.3. Généralités sur l'adsorbant..... 7

I.3.1. Introduction 7

I.3.2. Définition 8

Chapitre II : Procédure expérimentale

II.1.1. Introduction.....10

II.1.2. Matériels et méthodes 10

II.1.2.1. Préparation du biosorbant 10

II.1.2.2. Caractérisation de biosorbant..... 10

II.1.2.2.a. Indice d'iode.....10

II.1.2.2.b. Indice du Bleu de Méthylène.....	10
II.1.2.2.c. Analyse FTIR	10
II.1.2.2.d. Le pH du point de charge zéro (pH_{pzc}).....	10
II.1.3. Application à l'adsorption.....	11
II.1.3.1. Bleu de Méthylène	11
II.1.3.2. Rhodamine B	11
II.1.4. Etablissement de la courbe d'étalonnage du spectromètre	12
II.1.5. Isotherme d'adsorption	12
II.1.6. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption	13
II.1.6.1. Isotherme de Langmuir	13
II.1.7. Etude de l'effet de la force ionique sur l'adsorption.....	14
II.2. Résultats et discussions.....	15
II.2.1. Caractérisation du biosorbant	15
II.2.1.a. Indice d'iode et indice de BM.....	15
II.2.1.b. Analyse IRTF.....	15
II.2.1.c. pH du point de charge zéro pH_{pzc}	16
II.2.2. la courbe d'étalonnage	16
II.2.3. L'isotherme d'adsorption.....	17
II.2.4. Influence de la force ionique.....	20
Conclusion générale	23
Références bibliographiques	

Introduction générale

L'eau est un composé chimique ubiquitaire sur la terre, essentiel pour tous les organismes vivants connus, elle se trouve en général dans son état liquide et possède à température ambiante des propriétés uniques, c'est notamment un solvant efficace pour beaucoup de corps solides trouvés sur terre.

L'importance de la protection des milieux naturels et l'amélioration de la qualité des eaux ne cessent de croître et les différentes instances nationale et internationale chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes.

La pollution est la destruction ou dégradation d'un écosystème ou de la biosphère par l'introduction, généralement humaine, d'entités (physiques, chimiques ou biologiques), ou de radiations altérant le fonctionnement de cet écosystème. La pollution a des effets importants sur la santé et la biosphère. Les polluants de nature organique et inorganiques (les phénols, colorants, métaux...), pour définition la plus souvent retenue un altéragène biologique, physique ou chimique, qui au-delà d'un certain seuil, et parfois dans certaines conditions (potentialisation), développe des impacts négatifs sur tout ou partie d'un écosystème ou de l'environnement en général.

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques ; les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement ; ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader.

Les méthodes de traitement des eaux souterraines mettent en œuvre des processus physiques, physico chimiques, chimiques.

Processus physiques : séparation de la fraction solide, liquide, soluble par décantation, flottation, centrifugation, tamisage, filtration, séparation membranaire, adsorption...etc.

Le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques, actuellement plusieurs recherches ont été effectuées pour fabriquer de nouveaux adsorbants à partir des déchets végétaux plantes sauvages, argiles, zéolites...etc.

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la protection de l'environnement, nous avons choisi de valoriser une plante sauvage qui est les roseaux et l'utiliser comme adsorbant pour l'élimination

de deux colorants le Bleu de méthylène BM et le Rhodamine B.

Notre mémoire est composé de deux chapitres :

- Le premier chapitre présente les principes de base concernant des définitions des colorants, la méthode de traitement choisie l'adsorption et les adsorbants.

- Le deuxième chapitre décrit la procédure expérimentale, matériels et méthodes et résultats et discussions matériels et méthodes concerne la description du matériel et les méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude, résultats et discussion concerne la présentation des résultats obtenus pour la bio-sorption des deux colorants.

En fin une conclusion générale résumant l'essentielle du travail.

I.1. Généralités sur les colorants

I.1.1.Introduction

Les colorants furent ; pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes (garance, gaude, indigo..., animaux (cochenille, murex) et minéraux. [1]

Actuellement les colorants employés pour la teinture des textiles sont presque exclusivement des produits chimiques provenant de la synthèse industrielle du goudron et du pétrole. [2]

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste William Henry Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela (mauve) (aniline, colorant basique). Perkin breveté son invention et il a installé une chaîne de production qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants. [3]

I.1.2.Définitions

Un colorant est une matière chimique capable de se fixer sur un support, la coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique. [4]

Les premières matières colorantes étaient d'origine végétales (garance, indigo, gaude, campêche) ou même animales (cochenille).

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation. [5]

Les colorants ce sont des composés colorés solubles dans le milieu où ils sont utilisés. Il consiste en un assemblage de groupe chromophores et de structure aromatique. [6]

Les colorants naturels sont l'origine végétale ou animale. Il est possible d'avoir à peu près toutes les teintes sauf les verts.

*Origine végétale

1-Bleu : indigo

2-Rouge : garance

*Origine animale

1-pourpre : murex

2-Rouge écarlate : cochenille

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à adsorber les rayonnements

lumineux dans spectre visible (380 à 750 nm) [7].

I.1.3.Pollution par les colorants

La qualité de l'eau se dégrade par la présence dans les effluents de substances organiques et minérales souvent toxiques. Les colorants utilisés dans l'industrie textile comptent parmi ces substances. De récentes estimations indiquent qu'environ 12% des colorants produits disparaissent au cours des transactions commerciales et 20% pendant les opérations du Procédé industriel de coloration [8]. Cette quantité de colorant perdue se retrouve le plus souvent dans l'atmosphère ou dans le milieu marin. Certains colorants causent de sérieux problèmes à l'environnement (persistance, Bioaccumulation ...) En raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité [9].

I.1.4.Classification des colorants

I.1.4.1.Classification chimique

Colorants azoïque, colorants indigoïdes, colorants au soufre, colorants triphénylméthane...etc.

I.1.4.2.Classification tinctoriale

Colorants acides ou anionique, colorants basiques ou cationique, colorants de cuve...etc.

I.1.5.Procédés de traitement des colorants

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Des systèmes technologiques pour l'élimination de ces polluants organiques sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physiques (adsorption, les technologies membranaires et les procédés de séparation solide-liquide : précipitation, coagulation, floculation et décantation), chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie).

Dans cette étude, nous avons choisi un traitement physique qui est l'adsorption pour éliminer deux colorants BM et RHB utilisé dans l'industrie textile.

I.2.Généralités sur l'adsorption

I.2.1. Définition

Le terme adsorption fut employé pour la première fois en 1881 par Keyser pour décrire la prise des gaz par des charbons. En chimie, l'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules d'un fluide se fixent sur la surface d'un solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté. [10]

L'adsorption est un phénomène interfacial où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant, donc tout atome

ou molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison entre la particule et la surface. Ce phénomène s'appelle (l'adsorption). [11]

L'adsorption est l'un des moyens mis à la disposition du traiteur d'eau pour éliminer les matières organiques non dégradables dissoutes, extraites de la phase liquide ou gazeuse dans laquelle ils sont immergés ainsi que l'élimination des métaux lourds qui peuvent être dissout dans l'eau. [12]

Dans l'adsorption le solide qui adsorbe s'appelle adsorbant, et la substance qui s'adsorbe s'appelle adsorbat. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat [13] [14] [15].

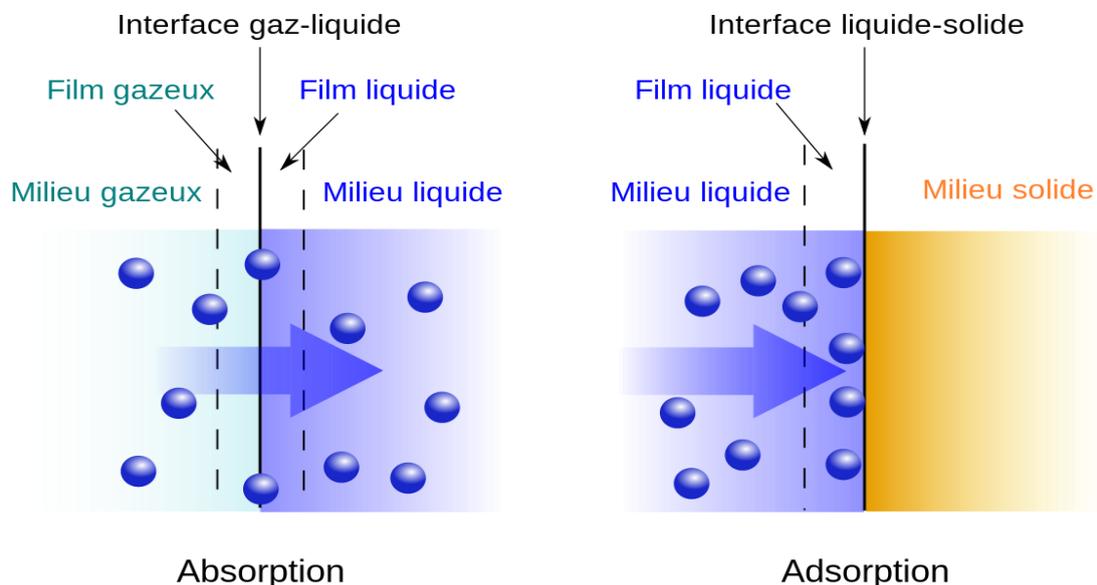


Figure I.1.Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption

I.2.2.Différents types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption :

I.2.2.1.L'adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption est un phénomène physique met en jeu de faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de Van Der-Waal" et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. L'adsorption physique est un phénomène réversible, rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion.

L'adsorption physique est appelée C.E.C. (capacité d'échange cationique). [16][17][18][19]

La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption physique qui est comprise entre 5 et 40 (kJ/mol) et considérée comme faible. L'adsorption physique est

donc favorisée par une baisse de la température et peut se faire en monocouche ou multicouches. [20]

I.2.2.2.L'adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption est une adsorption qui met en jeu des énergies de liaison importantes. Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Les molécules adsorbées subissent, généralement des changements dans leurs structures chimiques. [21]

L'adsorption chimique résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée. [22]

I.2.3.Description du mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers l'adsorbant.

Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en trois étapes :

- 1)- Diffusion externe : elle correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.
- 2)- Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent à l'intérieure des pores. Elle dépend du gradient de Concentration du soluté.
- 3)- Diffusion de surface : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des ions ou des molécules (gaz, métaux, molécules organiques...) d'une manière plus ou moins réversible. Il y a transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide.

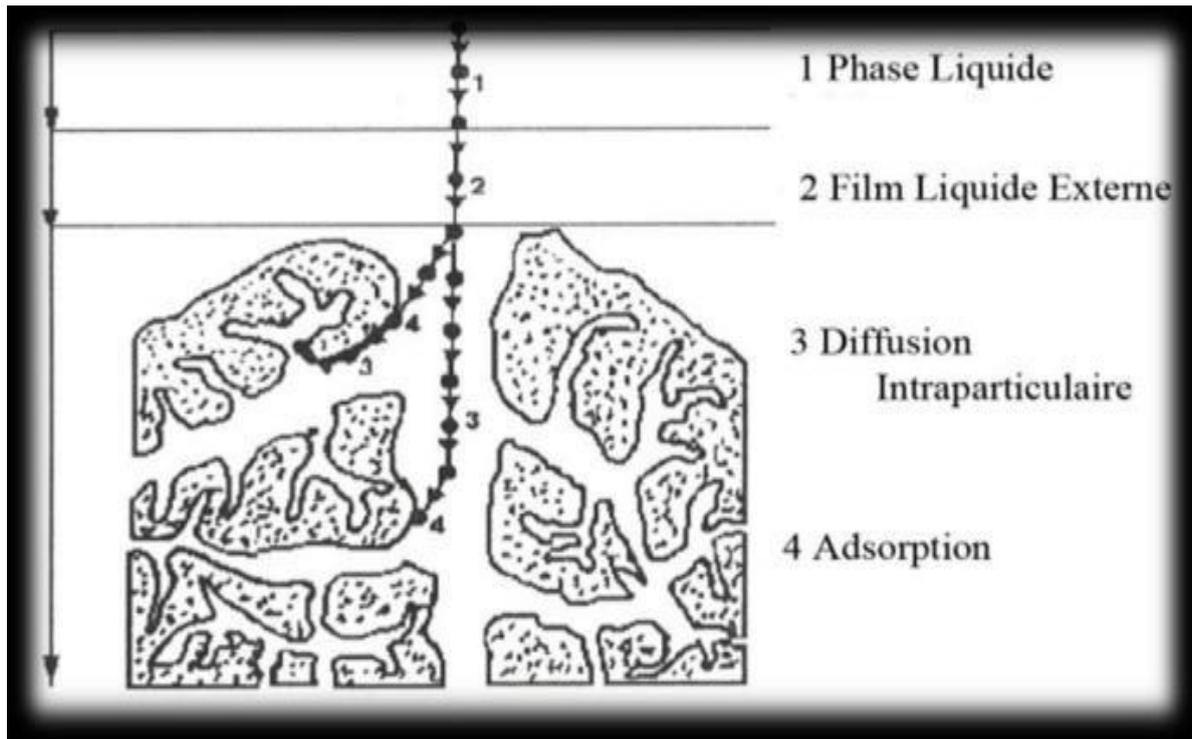


Figure.I.2. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux. [23].

I.2.4. Etude de l'effet de la force ionique sur l'adsorption

Des études ont montré que l'augmentation de la force ionique peut causer une augmentation ou une diminution de l'adsorption des composés organiques. L'adsorption peut également être insensible aux variations de la force ionique.

L'effet de la force ionique se traduit par un écrantage quand les interactions électrostatiques attractives dominent sur les forces dispersives ce qui conduit à une diminution de la quantité adsorbée. Quand les interactions électrostatiques dispersives dominent, la force ionique tend à écranter la répulsion entre les fragments chargés de polyélectrolyte, si bien que la quantité adsorbée augmente quand la force ionique est plus élevée.

Généralement, l'effet de la force ionique dépend de la nature de l'adsorbat, d'adsorbant et celles des agents employés pour contrôler la force ionique (NaCl, NaNO₃, NaClO₄, CaCl₂) éventuellement leur concentration.

I.3. Généralités sur l'adsorbant

I.3.1. Introduction

L'adsorption ne dépend pas uniquement de la nature chimique des deux phases en présence, elle varie également en fonction de la structure de l'adsorbant. Pour tenir compte de ce second paramètre, le terme de surface doit donc être étendu à la totalité de la surface externe

géométrique, à laquelle s'ajoute, la surface interne due aux pores, aux cavités ou capillarités accessibles aux molécules gazeuses, pour un solide poreux.

L'interface n'est donc pas plane quand les adsorbants développent une porosité importante.

Rapporté au volume total du grain de l'adsorbant. Selon la nature des adsorbants, on parle de solide macroporeux, méso poreux ou microporeux. [24]

I.3.2.Définition

Le charbon actif est un adsorbant carboné fortement poreux, hydrophobe et apolaire préparé de façon à avoir un haut degré de porosité qui lui confère une surface spécifique considérable. Il est obtenu à partir de matières végétales, de matières d'origine minérale et de matières organiques animales. Il fait partie des adsorbants les plus couramment utilisés dans de nombreuses applications en phase liquide et en phase gazeuse pour ses propriétés adsorbantes liées à la porosité et à la surface spécifique. La diversité de ses applications, son impact sur le développement industriel et la santé, montrent son importance à l'heure actuelle. [25]

*La surface spécifique : Elle correspond à la surface des pores. Le volume poreux étant important, la surface développée est énorme : de 500 à 1500 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Ce sont essentiellement les micropores et méso pores qui créent de la surface. La capacité d'adsorption est proportionnelle à la surface.

*La taille des grains : Elle conditionne la vitesse d'adsorption (plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide) et la perte de charge à travers le lit.

*La dureté : Elle représente la résistance au tassement, à la friction et aux vibrations pendant la phase de lavage.

*La densité : Plus le charbon n'est activé, plus il est léger. La densité indique le niveau d'activation du charbon actif. Elle conditionne l'efficacité des traitements et c'est également un élément déterminant de son prix. La densité du charbon actif utilisé pour le traitement de l'eau est en général comprise entre 0.20 et 0.55 g/cm^3 . L'expérience montre que quand la densité est supérieure à 0.35 g/cm^3 , le lit du charbon actif fonctionne mieux.

*Indice d'iode : La performance du charbon actif est évaluée par sa capacité d'adsorption de l'iode, prise comme substance de référence. L'indice est proportionnel au nombre de micropores.

Plus il est grand, meilleur est le niveau d'activation et donc meilleure sera la capacité d'adsorption.

*La teneur en cendres : Elle est importante car elle peut gêner la mise en place du charbon.

La teneur en cendres du charbon actif appliqué au traitement de l'eau devra être la plus basse

possible, surtout si l'eau est dure, et en aucun cas, dépasser 10%. [26]

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surface par unité de masse importantes (de $100\text{m}^2/\text{g}$ et jusqu'à ou plus de $1000\text{m}^2/\text{g}$) donc ils sont caractérisés par leur propriétés extérieures telles que leur surface spécifique et leur porosité.

II.1.1. Introduction

L'objectif de ce travail est l'application d'une plante sauvage dans la dépollution de l'eau, une étude comparative des modèles linéaire et de modèle non linéaire de Langmuir pour l'adsorption du Bleu de méthylène et de la Rhodamine B et la vérification de l'influence de la force ionique sur la quantité adsorbée de chaque colorant.

II.1.2. Matériels et méthodes

II.1.2.1. Préparation du biosorbant [27]

La plante sauvage est récoltée, lavées avec l'eau distillée et séchées à 60 °C pendant une nuit, ensuite broyée et tamisée pour obtenir des particules dont le diamètre situe entre 0,5 et 1mm.

II.1.2.2. Caractérisations de biosorbant

II.1.2.2.a. Indice d'iode

L'indice d'iode fournit une indication sur la microporosité d'une plante sauvage. L'indice d'iode a été déterminé suivant [28] dans laquelle on détermine le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbat à une concentration résiduelle de 0,02N.

II.1.2.2.b. Indice du Bleu de Méthylène

L'indice du bleu de méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme d'une plante sauvage. L'indice de Bleu de Méthylène a été déterminé suivant la norme [29] dans laquelle on détermine l'adsorption du filtrat contenant la concentration résiduelle du Bleu de Méthylène après un contact avec la plante sauvage de 30 minutes. L'indice de Bleu de Méthylène représente la quantité en (mg/g) adsorbée par la plante sauvage testé

II.1.2.2.c. Analyse FTIR

Pour déterminer les groupements fonctionnels à la surface d'une plante sauvage nous avons choisi l'analyse par infrarouge.

La spectrométrie infrarouge est une méthode d'analyse destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes λ entre 1 et 1000 μ m, soit un nombre d'ondes $\nu = (1/\lambda)$ compris entre 1 et 10^{-3} m^{-1} .

II.1.2.2.d. Le pH du point de charge zéro (pH_{PZC})

Le pH_{PCZ} est défini comme étant le pH pour lequel il y a absence de charge positive ou négative à la surface d'une plante sauvage.

Une masse de 0.15 (mg) de chaque adsorbant a été introduite dans une solution aqueuse de NaCl (50 ml à 0,01 mol/L) et le pH a été ajusté à des valeurs initiales successives entre 2 et 12. Les suspensions ont été agitées durant 48h et le pH final a été mesuré et tracé en fonction du pH initial. Le pH_{PZC} est déterminé à la valeur pour laquelle le pH_{final} est égal au pH_{initial}

II.1.3. Application à l'adsorption

Les colorants que nous avons choisis dans cette étude sont le Bleu de Méthylène et la Rhodamine B.

II.1.3.1. Bleu de Méthylène

Le bleu de méthylène est un solide cristallisé inodore soluble dans l'eau et dans une moindre mesure dans l'éthanol. A l'état pur, il se présente sous la forme d'une poudre bleu foncé ; on le trouve commercialement également sous forme d'un sel double avec le chlorure de zinc, de couleur brune.

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton du bois et de la soie.

Sa présence dans les systèmes aquatiques, même à faible concentration, réduit la pénétration de la lumière et a donc un effet néfaste sur la photosynthèse. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires. Les caractéristiques physico-chimiques de notre adsorbat, sont regroupées dans le tableau II.1. Sa formule développée est donnée sur la figure II.1.

II.1.3.2. Rhodamine B

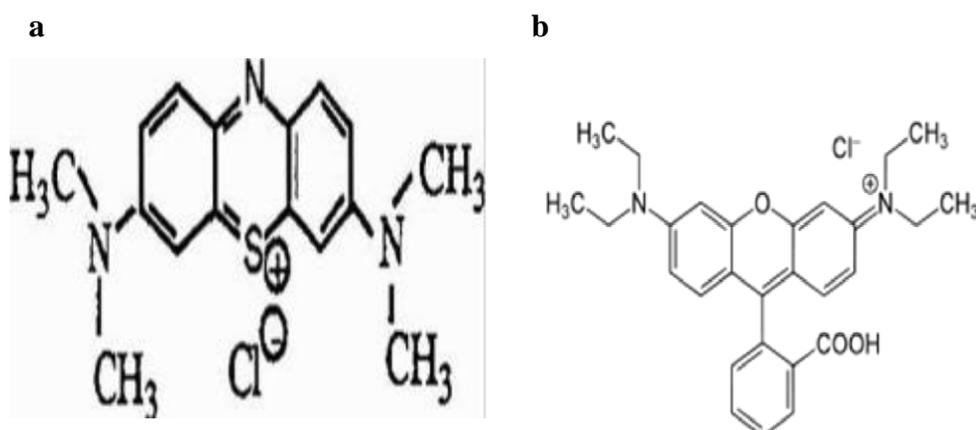
La rhodamine B est un colorant utilisé en microbiologie comme colorant fluorescent histologique, quelques fois en association avec l'auramine O le complexe auramine rhodamine peut colorer les bacilles acido-alcool-résistants(BAAR), notablement Mycobactérie.

Il a été couramment utilisé dans les lasers colorants et comme marqueur fluorescent dans la coloration biologique, [30] il est aussi utilisé comme un agent de traçage dans les études sur la pollution de l'eau et marqueur de couleur dans les pulvérisations d'herbicides, verre coloré, teinture de laine de soie, le cuir, le cuir et le coton. [31]

La RHB est nocive en cas d'ingestion par les êtres humains et les animaux, et provoque une Irritation de la peau, des yeux et voies respiratoires, en raison d'effets multiples sur la santé humaine, certains pays ont légiféré et interdit son application. Aux Etats-Unis les « couleurs dans les règlements alimentaires » a classé la RHB comme un colorant illégal son accumulation dans le corps au fil du temps, il peut même causer le cancer. L'administration des aliments et des médicaments FDA, a maintenant réglementé l'utilisation de RHB des industries cosmétiques, en raison de sa carcinogénèse.

Tableau. II.1 : Propriétés physiques et chimiques du bleu de méthylène et de la Rhodamine b

Propriétés	Bleu de méthylène	Rhodamine B
Formule brute	C16H18ClN3S	C28H31ClN2O3
Masse molaire	319,85	479,01 ± 0,028
Etat physique	Un solide cristallisé	Solide (poudre cristalline)
Aspect	Cristaux bleu foncé	Vert foncé
Odeur	Inodore	Inodore
Solubilité	40(g/l) à 20°C	50(g/L) à 20C° dans l'eau
Absorbance maximale	665 nm	555(nm)

**Figure.II.1** : Formule brute de BM (a) et RHB (b)

II.1.4.Etablissement de la courbe d'étalonnage du spectromètre

La méthode consiste à préparer d'abord la solution mère I (SMI) de concentration 1000 (mg/L) à partir de laquelle nous avons préparé une solution mère II (SMII) de concentration 100(mg /L), de cette solution toute une gamme de solutions de chaque colorant le du BM et de la RHB de concentrations bien déterminées a été préparée par dilution à l'eau distillée dans des fioles de 50(ml) et ensuite analysée par spectrophotométrie afin de déterminer leurs absorbance qui nous permettra d'établir la courbe d'étalonnage du colorants.

II.1.5.Isotherme d'adsorption

Dans une série de béchers on a introduit successivement 0,2(g) de biosorbant avec 25 (mL) de chaque colorant de concentration initiale C_0 allant de 20 à 400 (mg/L) pour le BM et 5 à 350

(mg/L) pour la RHB, le mélange est agité pendant un temps de contact de 2 heures, puis filtré et analysé. On calcule ensuite la quantité adsorbée (x/m) est déterminée par l'équation suivante :

$$x/m = [(C_0 - C_{eq})/m \cdot 1000] \cdot V \dots\dots\dots(1)$$

- x : Quantité de soluté adsorbée (mg).
- m : masse du solide absorbant (g).
- C₀ : Concentration initiale du soluté en phase (mg/L).
- C_{eq} : concentration à l'équilibre (mg/L).
- v : volume de la solution (L).

II.1.6. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

L'intérêt de l'utilisation de différents modèles est d'obtenir des informations concernant la capacité d'adsorption maximale, les interactions possibles entre les adsorbats, l'énergie d'adsorption, ainsi que les mécanismes d'adsorption et les réactions mis en jeu à l'interface liquide-solide.

Afin de déterminer le mécanisme d'adsorption de nous avons tenté de reproduire les données expérimentales en utilisant les équations des isothermes de Langmuir, Les paramètres pour ces modèles d'adsorption ont été calculés par régression en utilisant les formes linéaires et la forme non linéaire des équations d'isotherme.

***Méthode d'analyse d'erreurs**

Plusieurs fonctions d'erreurs sont utilisées dans la littérature pour évaluer la validité des modèles mathématiques (théoriques) d'adsorption avec les résultats expérimentaux. Dans ce contexte, on a choisi deux types de fonction erreur parmi les plus utilisés dans la littérature [32, 33, 34], on peut citer :

$$\text{Chi Square } \chi^2 = \sum \frac{(q_{e,exp} - q_{e,calc})^2}{q_{e,calc}} \dots\dots\dots(2)$$

$$APE = (\sum_1^N (|q_{e,exp} - q_{e,calc}| / q_{e,exp}) / N) * 100 \dots\dots(3)$$

II.1.6.1. Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques.

* les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ; chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule

*l'adsorption se fait en monocouche

* il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation suivante

$$q_e = \frac{K b C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \dots\dots\dots(4)$$

- C_{eq} : Concentration à l'équilibre en mg/L.
- q_e : Quantité de substance adsorbée par une unité de masse d'adsorbant en (mg/g).
- K_L : Constante de Langmuir
- b : Capacité maximale d'adsorption en (mg/g).

L'équation de Langmuir peut être transformée en cinq formes linéaires [35,36], elles sont représentées dans le tableau (II.2).

Tableau II.2. Formes linéaires du modèle de Langmuir.

	Equation non linéaire	Equation linéaire
Langmuir I	$q_e = \frac{K b C_{eq}}{1 + K C_{eq}}$	$\frac{C_{eq}}{x/m} = \frac{1}{K * b} + \frac{1}{b} C_{eq}$
Langmuir II		$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{k * b} * \frac{1}{C_{eq}} + \frac{1}{b}$
Langmuir III		$q_e = b - \frac{1}{k} * \frac{q_e}{C_{eq}}$
Langmuir IV		$\frac{q_e}{C_{eq}} = k * b - k * q_e$

II.1.7. Etude de l'effet de la force ionique sur l'adsorption

Pour étudier l'effet de la force ionique sur l'adsorption des deux colorants par les biosorbant, nous avons ajouté à nos mélanges des masses variables de sel (NaCl).

Des expériences préliminaires ont été conduites sur des mélanges constitués par le sel (NaCl) à différentes concentrations ($10^{-1}M$, $10^{-2}M$ et $10^{-3}M$) et les colorants pour un temps de réaction déterminé précédemment en l'absence de support. Dans ces conditions, on n'a constaté aucune évolution thermique de ces mélanges étant donné que le spectre UV/visible de

ce colorant n'a subi aucune variation dans son ensemble.

II.2.Résultats et discussions

II.2.1. caractérisation du biosorbant

II.2.1.a. Indice d'iode et indice de BM

Nous observons une amélioration de l'indice du bleu de méthylène au fur et à mesure que l'on augmente simultanément la température jusqu'à atteindre leur maximum c.-à-d., (environ 299(mg/g) pour l'activation par l'acide phosphorique et l'hydroxyde de potassium et de 273 (mg/L) pour l'activation par l'acide sulfurique) à une température de pyrolyse de 800°C pendant trois heures,

Nous avons utilisé la relation suivante pour calculer l'indice d'iode :

$$\text{Indice d'iode (mg/g)} = \frac{[(V_2 - V_1) \cdot N \cdot 126,93]}{m} \dots\dots\dots(5)$$

m : la masse de charbon actif (0,4g).

N : normalité de thiosulfate (0,1N).

V₂ : le volume de thiosulfate pour le titrage à blanc.

V₁ : le volume de thiosulfate après adsorption.

Et on calcule l'indice de Bleu de Méthylène utilisant la relation suivante :

$$\text{Indice BM (mg/g)} = \frac{(1200 - C_{eq}) \cdot V}{m \cdot 1000} \dots\dots\dots(6)$$

D'où :

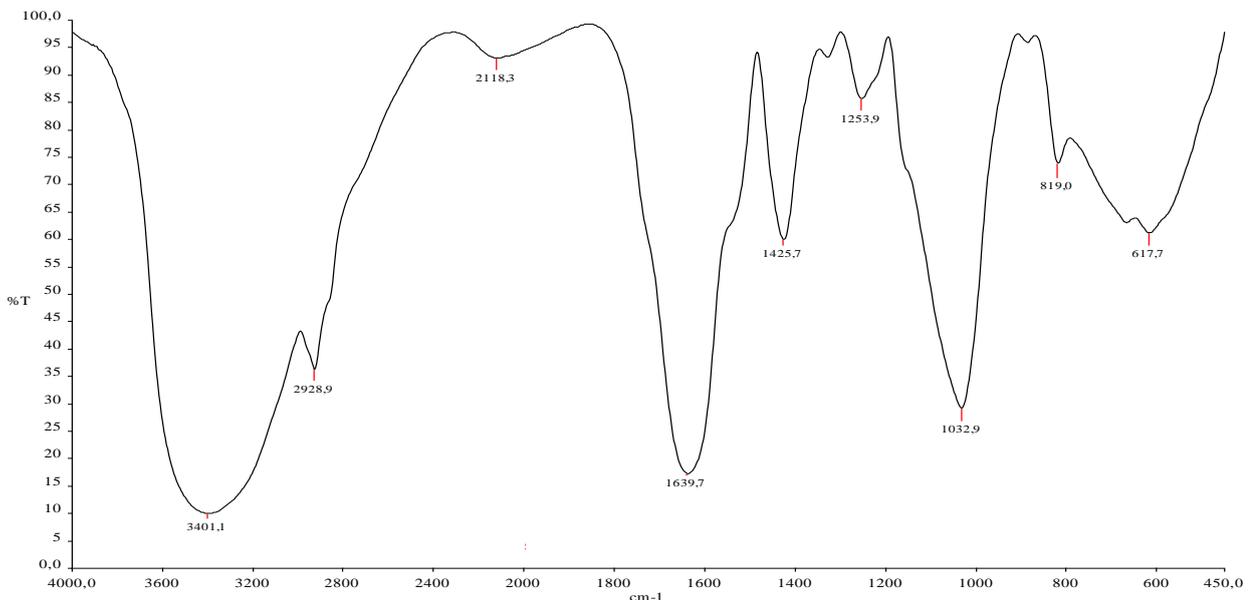
m : la masse du plante sauvage (0,1g).

V : le volume de solution (25mL).

Les roseaux à l'état brut présentent une valeur d'indice d'iode de 269 (mg/g) et une valeur de 243,6(mg/g) pour l'indice de Bleu de Méthylène ce qui traduit par une faible microporosité est une surface hétérogène.

II.2.1.b. Analyse IRTF

Le spectre infrarouge du biosorbant est reporté sur la figure suivante :



Les spectres infra-rouge présente plusieurs pics dans les domaines $3600-2000\text{ cm}^{-1}$ les pics dominants sont centrés autour de 3430 et 3400 cm^{-1} respectivement. Ces bandes d'absorption sont assez larges et peuvent être attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons O-H ou aux amines (doublet pour les amines primaires, singlet pour les amines secondaires), et aux interactions entre ces divers éléments.

Dans le domaine $1700-1600\text{ cm}^{-1}$, deux pics assez nets apparaissent à 1640 et 1623 cm^{-1} pour Ils peuvent être attribués aux vibrations de déformation des amides primaires ou à celles d'élongations de C=O dans les amides secondaires. Autour de 1030 cm^{-1} , deux pics assez nets apparaissent, correspondant probablement aux vibrations d'élongation des liaisons C-O des alcools ou des phénols.

Une large bande d'absorption est observée autour de 615 cm^{-1} pour les deux cas, ce qui peut suggérer l'existence des groupes halogènes (C-X avec X=F, Cl, Br ou I).

II.2.1.c. pH du point de charge zéro pH_{PZC} .

L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH_{PCZ} de la surface de l'adsorbant utilisé.

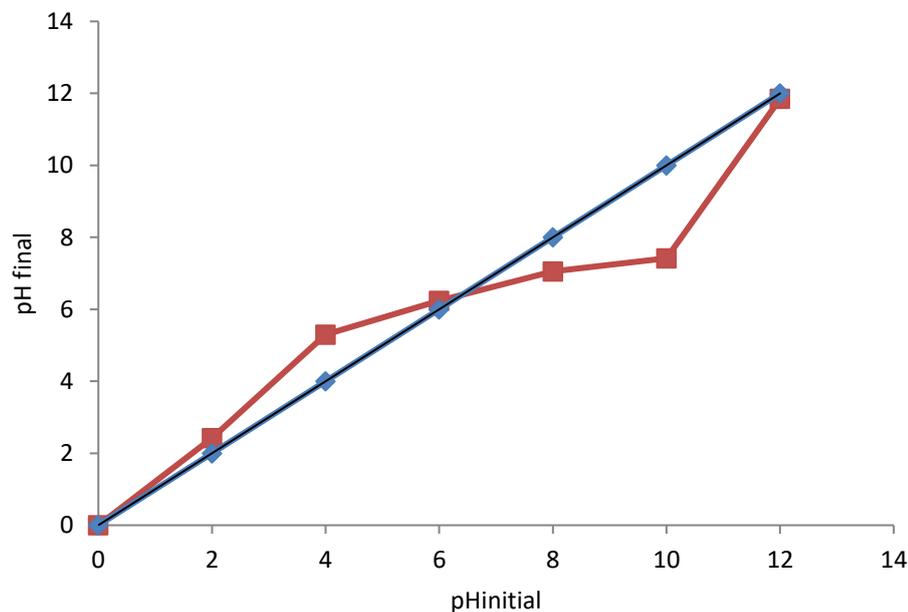


Figure II.2. Détermination de point de charge nulle

D'après la figure II.2 Le pH_{PZC} est de 6,23.

II.2.2.la courbe d'étalonnage

Les résultats obtenus pour l'établissement des courbes d'étalonnages sont représentés graphiquement sur la figure II.3.

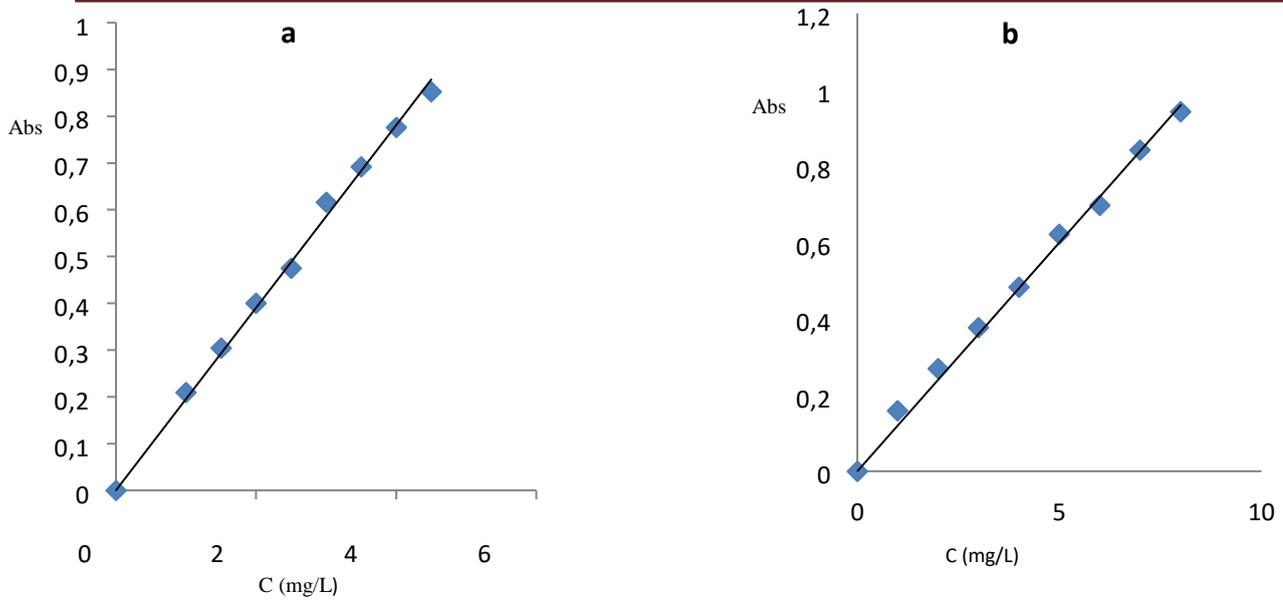


Figure.II.3 : La courbe d'étalonnage du BM (a) et de la RHB (B)

L'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction de la concentration du BM est $A=0,1952 C$, avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,999$ et L'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction de la concentration pour la RHB est $A = 0,12 C$ avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,999$ ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire

II.2.3.L' isotherme d'adsorption

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau II.3 Pour le BM, et le tableau II.4 pour la RHB et représenté graphiquement sur la figure II.4

Tableau. II.3 : Résultats expérimentales de l'adsorption de BM

Co (mg/L)	20	30	100	120	150	160	170	200	220	250	350	400
Ceq (mg/L)	0,39	0,70	2,39	2,78	3,92	4,62	4,54	7,79	12,46	18,10	45,90	74,10
Qt (mg/g)	1,63	2,44	8,13	9,77	12,17	12,95	13,79	16,02	13,29	19,32	25,34	27,16

Tableau. II.4 : Résultats expérimentales de l'adsorption de RHB

C ₀ (mg/L)	5	10	15	20	25	30	45	50	150	170	200	250	300	350
C _{eq} (mg/L)	0,66	1,57	2,32	3,11	4,32	5,48	12,33	15,80	47,03	54,34	68,61	84,47	133,33	165,75
Qt (mg/g)	0,54	1,05	1,59	2,11	2,59	3,07	4,08	4,28	12,87	14,46	16,42	20,69	20,83	23,03

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption de BM par les roseaux sont modélisés par l'équation de Langmuir de forme I, II, III, IV et le modèle non linéaire de Langmuir sont représenté sur la figure II.5 et les valeurs de la capacité maximale d'adsorption Q_m et la constante de Langmuir K_L ont été obtenus par les relations cité dans les tableaux II.5

Tableau II.5 : Paramètres des modèles de Langmuir pour BM

	Type	R ²	k (L/mg)	Q _m (mg/g)	X ²	APE%
CAB						
$\frac{C_{eq}}{x/m} = 0,2264 + 0,0342C_{eq}$	I	0,99	0,15	29,23	22,03	29,24
$\frac{1}{q_e} = 0,235 \frac{1}{C_{eq}} + 0,030$	II	0,99	0,12	33,33	1,94	9,49
$q_e = -5,8385 * \frac{q_e}{C_{eq}} + 27,923$	III	0,89	0,17	27,92	89,83	234,10
$\frac{q_e}{C_{eq}} = 4,540 - 0,153 * q_e$	IV	0,89	0,15	29,52	1,11	7,24
$Q = \frac{k_L Q_m C_{eq}}{1 + k_L C_{eq}}$	Non linéaire	0,99	0,01	34,4	0,97	7,80

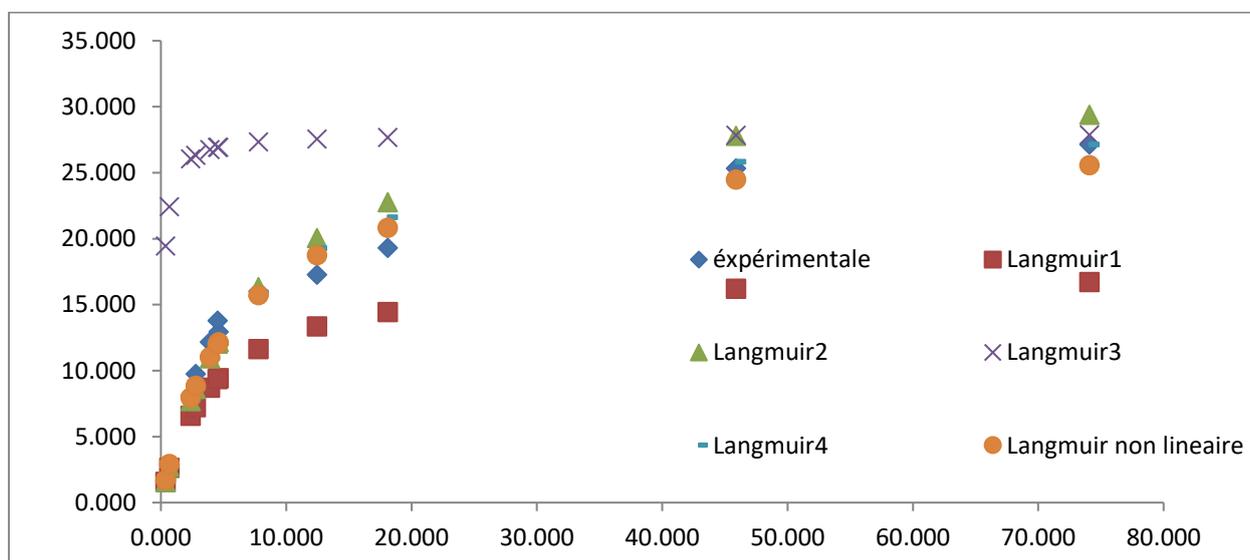


Figure. II.5 : Isotherme d'adsorption de BM

Le tableau ci-dessus montre que Les modèles linéaires Langmuir I, II, IV et le modèle non linéaire présentent un pourcentage d'erreurs faible et les coefficients de corrélation tendent vers 1 et les capacités maximales d'adsorption calculées (29,23 et 33,33 et 29,52 mg/g) sont proches indiquant un bon accord avec les résultats expérimentaux.

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption de RHB par les roseaux sont modélisés par l'équation de Langmuir de forme I, II, III et IV et le modèle non linéaire de Langmuir sont représentés sur la figure II.6, et les valeurs de la capacité maximale d'adsorption Q_m et la constante de Langmuir K_L ont été obtenus par les relations cités dans le tableau II.6.

Tableau II.6 : Paramètres des modèles de Langmuir pour RHB

	Type	R ²	k (L/mg)	Q _m (mg/g)	X ²	APE%
CAB						
$\frac{C_{eq}}{x/m} = 1,78 + 0,03C_{eq}$	I	0,91	0,01	29,67	2,34	18,13
$\frac{1}{q_e} = 1,206 * \frac{1}{C_{eq}} + 0,0836$	II	0,98	0,06	11,96	42,08	640,09
$q_e = -31,276 * \frac{q_e}{C_{eq}} + 22,368$	III	0,73	0,03	22,36	4,86	16,6
$\frac{q_e}{C_{eq}} = 0,6368 - 0,0234 * q_e$	IV	0,73	0,02	27,21	2,71	15,68
$Q = \frac{k_L Q_m C_{eq}}{1 + k_L C_{eq}}$	Non linéaire	0,99	0,17	27,86	2,75	20,41

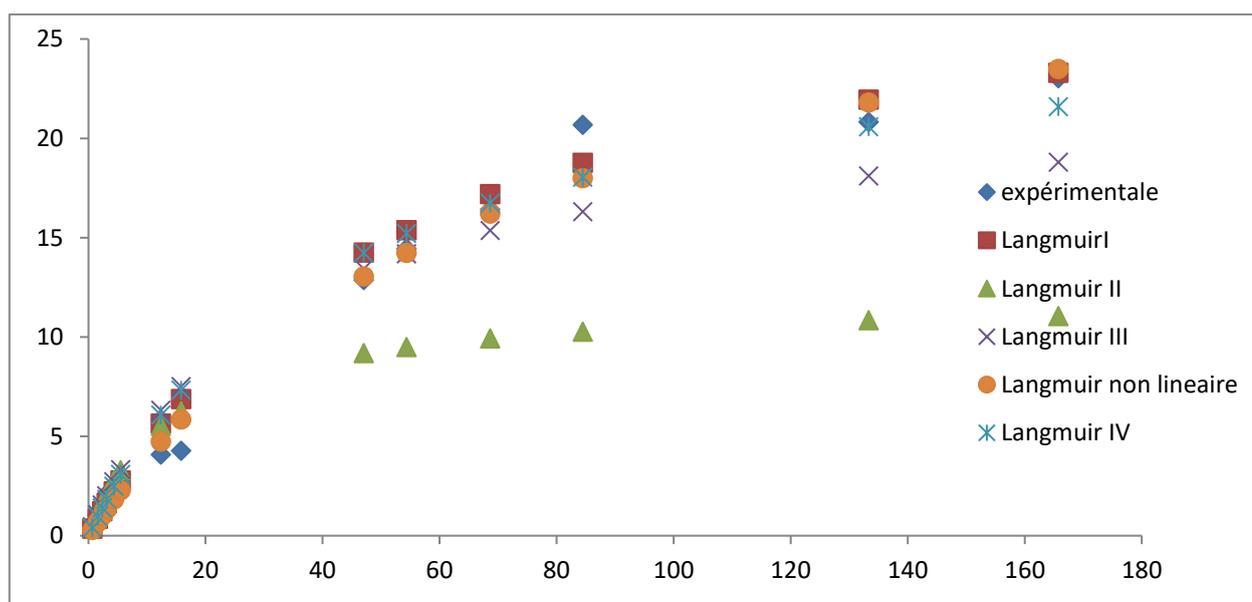


Figure. II.6 : Isotherme d'adsorption de RHB

Le tableau II.6 montre que Les modèles linéaires Langmuir I, IV et le modèle non linéaire sont

les plus adapter pour décrire l'adsorption du RHB vu le faible pourcentage d'erreurs et les coefficients de corrélation tendent vers 1 et les capacités maximales d'adsorption calculées (29,68 et 27,21 et 27,86mg/g) sont proches indiquant un bon accord avec les résultats expérimentaux.

II.2.4. Influence de la force ionique

Les résultats obtenus sont regroupés le tableau (II.5 et II.6) et représentés graphiquement dans les figures (II.7, II.8, II.9, II.10)

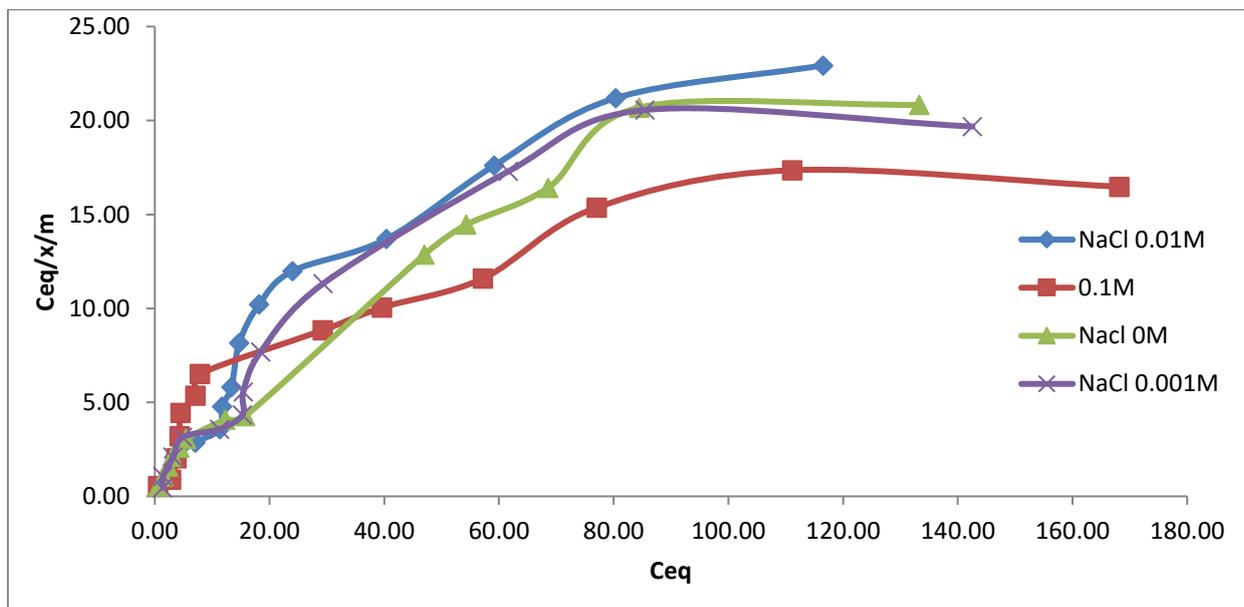


Figure II.7. Effet de la force ionique sur l'adsorption de la RHB

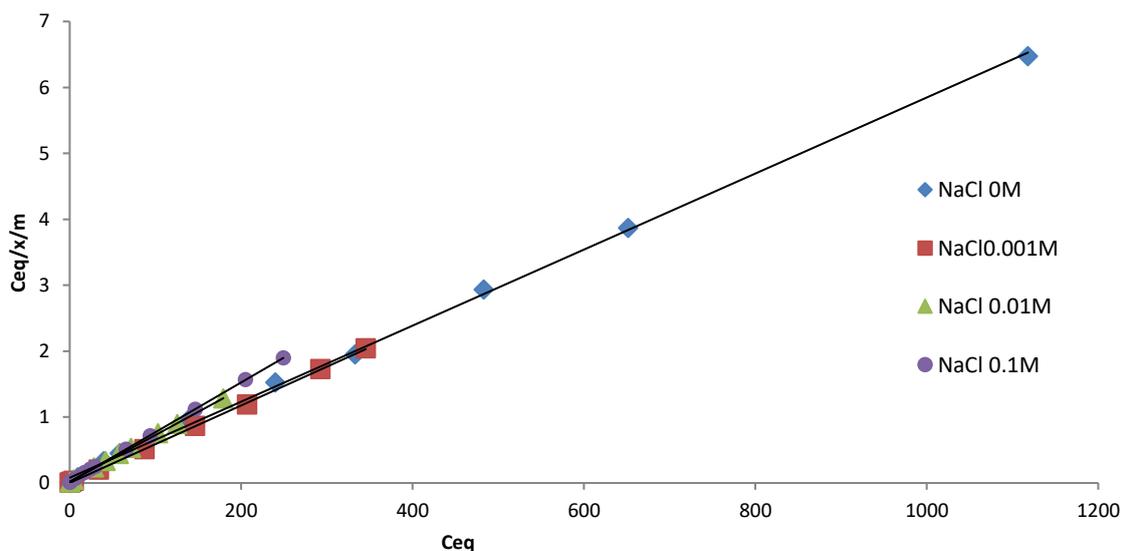


Figure II.8. Représentation de Langmuir pour l'effet de la force ionique sur l'adsorption de la RHB

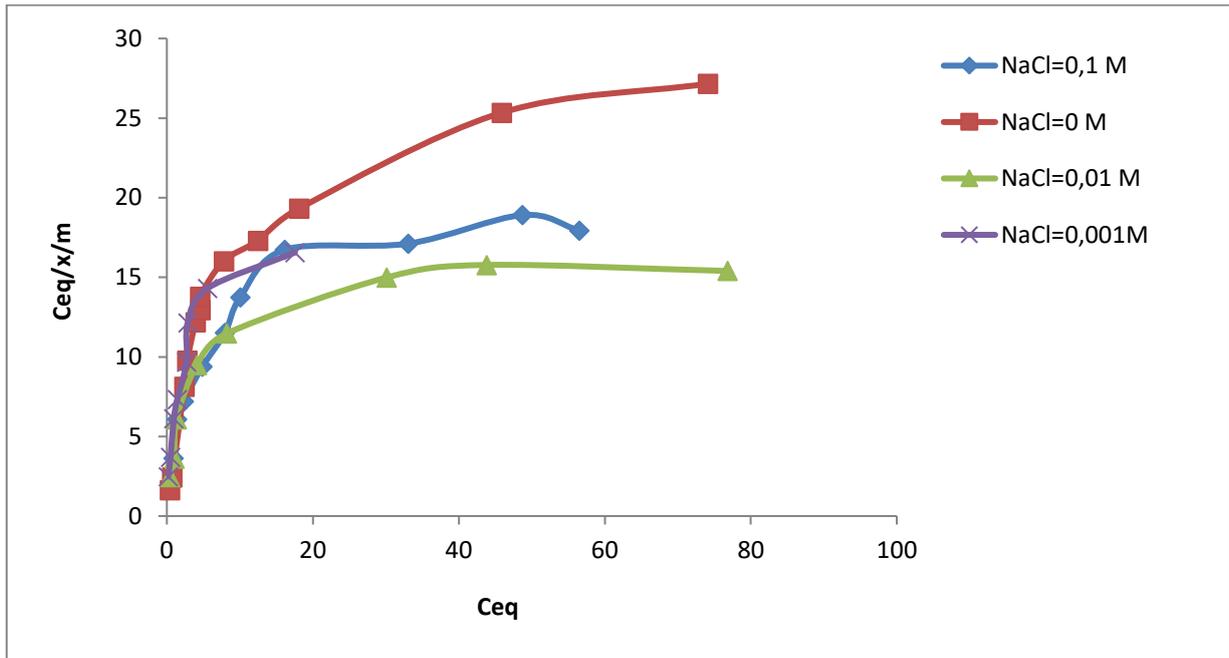


Figure II.9. Effet de la force ionique sur l'adsorption de le BM

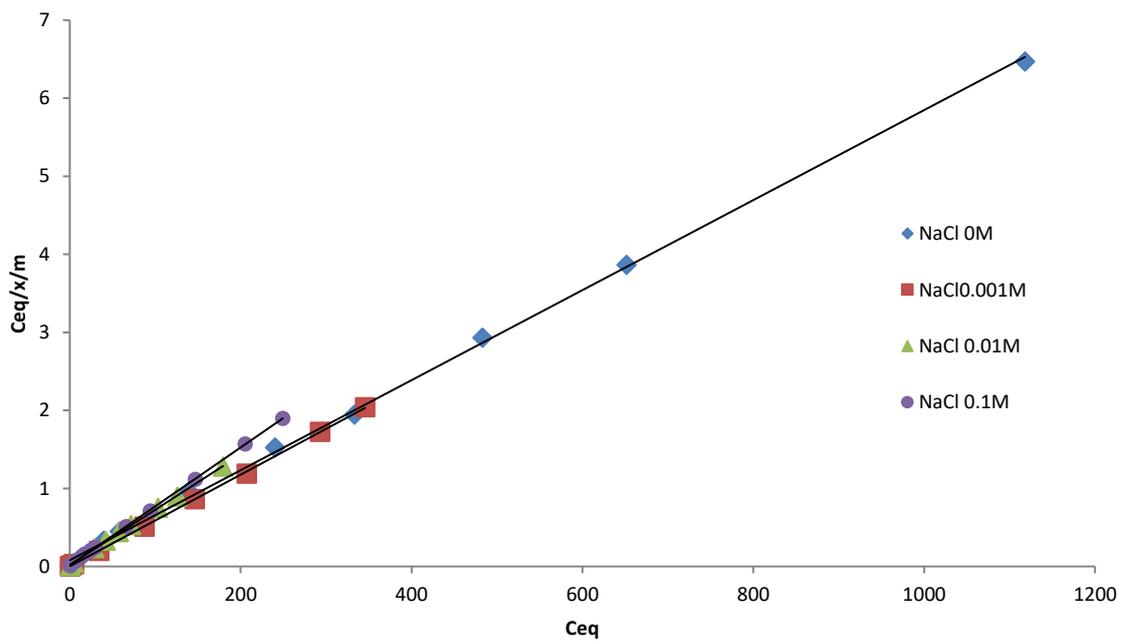


Figure II.10. Représentation de Langmuir pour l'effet de la force ionique sur l'adsorption de le BM

Tableau.II.7 : Effet de la force ionique sur l'adsorption

Sel	NaCl (0M)	NaCl (0,001M)	NaCl (0,01M)	NaCl (0,1M)
BM	Y =0,034x+0,266 R ² =0,99 b=29,24	Y = 0,05x+0,214 R ² =0,99 b=19,72	Y = 0,056x+0,014 R ² =0,98 b=17,98	Y = 0,062x+0,164 R ² =0,99 b=16,12
RHB N	Y =0,03x+1,78 R ² =0,91 b=29,30	Y=0,04x+1,95 R ² =0,89 b=25,19	Y = 0,046x+1,214 R ² =0,97 b=21,74	Y = 0,054x+1,12 R ² =0,74 b=18,51

Les résultats obtenues montrent que l'augmentation de la concentration de NaCl de 0,001 à 0,01(mol/L) n'a pas influencé la capacité d'adsorption du BM mais la concentration de 0,1(mol/L) NaCl engendre une diminution de la capacité d'adsorption du BM ceci peut être expliqué par la compétition entre les ions Na⁺ et le colorant cationique la même remarque pour la RHB l'augmentation de la concentration de NaCl engendre une diminution de la capacité d'adsorption de 29,30 (mg/g) à 18,51 (mg/g).

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la protection de l'environnement, par la valorisation d'une plante sauvage qui est les roseaux afin d'obtenir un biosorbant efficace pour l'élimination du BM et RHB

La capacité maximale d'adsorption est 34,4 (mg/g) pour le BM et pour le RHB=27,86(mg/g)

Une étude comparative des modèles linéaires et le modèle non linéaire de Langmuir de l'adsorption du BM et RHB était faite on comparant le coefficient de corrélation R^2 et les calculs d'erreurs Chi Square χ^2 et APE

L'augmentation de la concentration de NaCl pour la plante sauvage préparée engendre une diminution de la capacité d'adsorption des deux colorants

En conclusion générale, nous pouvons dire que les roseaux peuvent être valorisés en vue de leur utilisation dans le traitement des eaux polluées, notamment les eaux de rejets industriels, contribuant ainsi à la protection de l'environnement.

Références bibliographiques

- [1] J.J.Donzé, Colorantstextiles, Techniques de l'Ingénieur, K 350(1988) p¹.
- [2] R.M Christie, << Colour Chemistry >>. The Royal Society of Chemistry 2001
- [3] Daneshvar N., Salari, D., Khataee, A.R., J.Photochem. Photobiol A: Chemistry, 157(2003) 111.
- [4] F. Benamraoui. <<Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. >> (2009).
- [5] M. Capon, v. Courrilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique.
- [6] H. Ben Mansour, O. Boughzala. D. Dridi. D. Barillier. L. Chekir Ghedira. R. Mosrati. <<Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement>>. Journal of Water Science 24,209-238. (2011)
- [7] N Alaounia. Dégradation photocatalytique de polluants organique <<Méthyle orange. Pentachlorophénol et Acide benzoïque>> en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel. (2009).
- [8] P. Velmurugan, V. Rathina Kumar, G. Dhinakaran, Dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent, Int. J.Environ.Sci.1 (2011) 1492-1503. 134.
- [9] F. Yuzhu, T. Viraraghavan, Fungal decolorization of dye wastewaters: a review Bioresour. Technol.79 (2001) 251-262.
- [10] Gherardi B., Organisation multi échelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argile organophile en milieu organique, Thèse Université d'Orléans (1998).
- [11] [http://fr.wikipedia.org/wiki/ Adsorption](http://fr.wikipedia.org/wiki/Adsorption).
- [12] N.GHALMI et A. SIFER, (2006)'Essais d'adsorption du phénol et cuivre sur charbon
- [13] BOUGDAH NABIL, étude de l'adsorption de micropolluant organiques sur la bentoite, Université 20 Aout 55, SKIKDA, 2007.
- [14] Mlle BOUAZZA Fayza, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées a Grace à leurs propriétés, les argiles sont utilisables pour différentes applications, Université Bou Bekr Belkaid-Tlemcen ; 2012
- [15] Harrat Mohamed. Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude sur site : unité Maghreb céramique de Touggourt, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2007.
- [16] BOUGDAH NABIL, étude de l'adsorption de micropolluant organiques sur la bentoite, Université 20 Aout 55, SKIKDA, 2007.
- [17] BATOUCHE Khaled, intercalation de liquides ioniques dans les argiles, Université Mentouri Cotentine ; 2010.
- [18] Gherardi B., Organisation multi échelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argile organophile en milieu organique, Thèse Université d'Orléans (1998).
- [19]. Meryem IBN GHAZALA, synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargée en métaux lourds, THÈSE DE DOCTORAT, Université Mohammed V – Agdal Faculté des Sciences Rabat ,11/07/2009.
- [20] N.Gherbi (2008), 'Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels', Mémoire de doctorat, Université de Constantine.

- [21] A. MEKARZIA. (2000) '' Utilisation du charbon actif préparé à partir du marc de café dans le traitement et l'épuration des eaux ''.Thèse de Magister. Ecole Nationale polytechnique.
- [22] Rachidi M. H. (1994). Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques. Mémoire de CEA
- [23] Meryem IBN GHAZALA, synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des Science Rabat, 11/07/2009.
- [24] JANKOWSKA H., SWIATKOWSKI A., CHOMA J. Active Carbon. Ellis Horwood series in physical chemistry, Editions KEMP T.J.P.
- [25] Morvan Clotaire NKO'O ABUIBOTOI*,JéroMe AVOMI, riChard MPONI. Evaluation des propriétés de charbons actifs de résidus de moabi (baillonella toxisperma pierre) par adsorption d'iode en solution aqueuse. Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Faculté des Science, Université de Yaoundé I, B.P. 812 Yaoundé, Cameroun.
- [26] RICHARD Y., FIESSINGER F., 1970. Chapter I'' le choix du charbon'' ; chapter 3''la régénération du charbon''. In : la technologie du traitement des eaux potables par le charbon actif granulé. Techniques et sciences municipales, N°7, 8,9 et 10.
- [27] Mémoire Master 2 GPE Cherief Fatima Zohra et Djezzar Sara Zohra (2019/2020)
- [28] la norme Chemviron- Carbon company method TM-11
- [29] la norme Chemviron- Carbon company method TM-11
- [30] shi, J. and I. chen, Determination of rhodamine B in lipsticks by high performance liquid chromatography after extraction With AOT reversed micelles. Analytical Methods, 2014.6:p.8627.
- [31] Helttunen, K., et al., Interaction of aminomethylated resorciarenes with rhodamine B. New Journal of Chemistry, 2009. 33(5): p. 1148
- [32]] M. Mrowetz, C. Pirola, E. Selli 'Degradation of organic water pollutants through Sonophotocatalysis in the presence of TiO₂' Ultrasonics Sonochemistry 10 (2003) 247–254.
- [33] Y.-C. Chen and P. Smirniotis 'Enhancement of Photocatalytic Degradation of Phenol and Chlorophenols by Ultrasound' Ind. Eng. Chem. Res. 41(2002) 5958-5965.
- [34] V. Augugliaro, M. Litter, L. Palmisano, J. Soria 'The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance' Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 7 (2006) 127–144.
- [35] I. Poullos, D. Makri, X. Prohaska 'Photocatalytic treatment of olive milling waste water: Oxidation of protocatocatechuic acid' Global Nest : the Int. 1 (1999) 55-62.
- [36] S. Mozia, A. W . Morawski, M. Toyoda, T . Tsumura 'Effect of process parameters on photodegradation of Acid Yellow 36 in a hybrid photocatalysis-membrane distillation system' Chemical Engineering Journal 150 (2009) 152-159.

