



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM



Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique

Département de Chimie.

Filière : Chimie appliquée.

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Chimie.

Option : **Chimie appliquée.**

THEME :

**Étude de l'élimination des colorants industriels par une
biomasse brute et modifiée**

Présenté par :

❖ **Zahaf Nesrine**

❖ **Saadi Yousra**

Devant le jury composé de :

Président :	Pr. HARRANE	Amine	Université de Mostaganem
Examinatrice:	Dr. BOULENOUAR	Imène	Université de Mostaganem
Encadrant :	Pr. BOURAADA	Mohamed	Université de Mostaganem
Co-encadrante :	Dr. EL AKEB	Kheira	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2022-2023

Remerciements

Nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage, la patience et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

*Nous exprimons notre plus profonde gratitude à monsieur **BOURAADA .M** Professeur à l'Université de Mostaganem qui nous a encadré et orienté, nous le remercions pour tous ses conseils, et son aide à progresser dans nos recherches grâce à son esprit critique et son soutien tout le long de la réalisation de ce modeste travail.*

*Nous remercions également Madame **ELAKEB Kheira** doctorante à l'Université de Mostaganem pour sa précieuse aide et pour son intérêt à l'égard de ce travail et surtout pour sa gentillesse, sa disponibilité et soutien morale.*

*Nous exprimons notre sincère gratitude aux membres du jury Madame **BOULENOUAR Imane**, docteur à l'Université de Mostaganem, Monsieur **HARRANE Amine**, Professeur à l'Université de Mostaganem qui ont généreusement donné de leur temps et de leur expertise pour revoir notre travail et l'enrichir de leurs précieuses suggestions.*

*Nous tenons à témoigner notre gratitude particulièrement à toutes ses personnes ingénieurs et techniciens du laboratoire de **L'UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM***

Nous tenons à remercier nos familles qui nous ont soutenues tout au long de ces années d'études.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Merci à tous.

Dédicace :

Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chères,

À ma mère,

La personne la plus précieuse dans ma vie. Ton amour inconditionnel, ta bienveillance et ton soutien indéfectible ont été les piliers de ma réussite. Grâce à toi, j'ai accompli mon parcours jusqu'à la fin de mes études. Je te suis éternellement reconnaissante pour tout ce que tu as fait pour moi. Je t'aime de tout mon cœur.

À mon père,

Ta sagesse et tes conseils avisés ont éclairé mon parcours académique. Ta patience et ton soutien m'ont donné la confiance nécessaire pour surmonter les obstacles. Tu es mon roc, toujours présent pour me guider.

À mon frère et ma sœur,

Vos encouragements, votre camaraderie et votre soutien ont été précieux. Nos échanges intellectuels et nos discussions passionnantes ont nourri ma curiosité et mon apprentissage. Votre présence à mes côtés a rendu cette étape de ma vie plus significative et enrichissante.

Youssra.

Dédicace :

Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chers

A la mémoire de ma mère, la source de mes efforts « Yamina »

Ce travail est dédié à ma chère mère, décédée trop tôt, qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études.

Qui a fait mon bonheur, qui m'a donné la vie, et l'espoir de vivre, qui n'a jamais cessé de prier pour moi.

J'espère que, du monde qui est sien maintenant, elle apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours prié pour le salut de son âme. Puisse dieu, le tout puissant, l'avoir en sa miséricorde, tu resteras à jamais gravé dans mon cœur.

A mon cher père, mon soutien « Abdelkader »

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération Pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être. Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et J'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours. Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices. Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie.

A mon soutien moral et la source de ma joie, mes frères

« Ahmed », « Reda », « Fouad », « Abdelhak », « Anouar »

Vous avez toujours été là pour moi. Vous êtes l'épaule sur laquelle je peux toujours compter, le mur derrière lequel je peux me cacher, votre amour et gentillesse ont conquis mon cœur, vous êtes mon exemple de réussite, merci d'être les meilleurs grands frères qu'une petite sœur puisse demander dans la vie. Je tiens à remercier aussi mes belles sœurs pour le soutien, la gentillesse, et l'amour que vous m'avez donné, que dieu vous protège pour mes chers adorables neveux et nièces.

A la meilleure tante au monde

« Fatiha »

Ton soutien a été d'une importance capitale pour moi lorsque je traversais une période difficile. Le simple fait de savoir que tu étais là pour moi a fait toute la différence.

Merci à toutes la famille « ZAHAF »

A ma meilleure cousine « Houda » pour ton soutien moral, ta tendresse, merci d'être là pour moi à tout moment.

Nesrine.

RÉSUMÉ :

Les rejets de l'industrie textiles dans la nature sans aucun traitement préalable constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, végétale et animale et affecte beaucoup de cycles biologiques. C'est un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité qui rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement.

Le traitement des eaux colorées a fait l'objet de plusieurs études afin de réduire l'intensité de la couleur et la matière organique contenue dans ces eaux. Pour que ces rejets soient conformes à la réglementation avant leur déversement dans les milieux naturels, des procédés de dépollution efficaces sont utilisés et constamment améliorés et l'adsorption reste une méthode assez largement utilisée dans le traitement des eaux contaminées.

L'objectif de ce travail est porté sur l'application de deux adsorbants issus de déchets agroalimentaires préparés et modifiés par voie chimique et physique dans l'adsorption ou l'élimination de deux colorants textiles industriels en l'occurrence " Rhodamine B " et " Bleu Evans " en solution aqueuse, en outre de comparer l'efficacité de ces adsorbants afin de protéger prochainement les ressources en eaux. Les effets de divers paramètres physico-chimiques sur cette adsorption ont été examinés notamment le temps de contact, le pH de la solution, la concentration initiale des polluants et la température. Les processus d'adsorption sont bien décrits par le modèle cinétique de pseudo-second ordre. Les données des isothermes d'adsorption correspondent aussi bien au modèle de l'isotherme de Langmuir qu'au modèle de Freundlich. Les valeurs positives de ΔH^0 et de ΔS^0 et négatives de ΔG^0 révèlent bien que l'adsorption des polluants sur les adsorbants est de nature endothermique, irréversible et spontanée.

Mots clés : Polluants, Bleu Evans, Rhodamine B, Adsorption, déchets agroalimentaires

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE :	1
CHAPITRE I : LA POLLUTION DE L'EAU	3
I.1 Introduction :	3
I.2 Classification de la pollution :	3
I.2.1 La pollution chimique :	3
I.2.2 La pollution microbiologique :	4
I.2.3 La pollution physique :	4
CHAPITRE II : LES COLORANTS	5
II.1 Introduction :	5
II.2 Définition des colorants :	5
II.3 Classification des colorants	6
II.4 Toxicités des colorants :	9
II.5 Procédés de traitement des colorants :	9
CHAPITRE III : ADSORPTION	11
III.1 Introduction :	11
III.2 Différents types d'adsorption :	12
III.2.1 Adsorption physique (physisorption) :	12
III.2.2 Adsorption chimique (chimisorption) :	12
III.3 Modèles d'adsorption :	13
III.4 Capacité d'adsorption :	13
III.5 Isothermes d'adsorption :	14
III.5.1 Modèle de Langmuir :	14
III.5.2 Modèle de Freundlich :	15
III.6. Modèles cinétiques :	15
III.6.1 Modèle cinétique du pseudo-premier ordre :	16
III.6.2 Modèle cinétique du pseudo-second ordre :	16
III.7 Etude des paramètres thermodynamiques :	17
III.8 Différents types d'adsorbants :	18
CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE	20
IV-I Applications à l'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse sur biomasse brute et modifiée :	20
Introduction :	20
IV.I-1 Elimination de la Rhodamine B :	20

IV.I-2 Influence du pH sur la longueur d'onde λ_{\max} de la Rhodamine B :	21
IV.I-3 Détermination du pH de charge zéro (pH_{pcz}).....	22
a) La biomasse brute (CAB).....	22
b) La biomasse modifiée (CAA)	23
IV.I-4 Etude cinétique de l'élimination de colorant Rhodamine B (RB) par CAA et CAB :	24
Modélisation de la cinétique :	26
IV.I-5 Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant Rhodamine B par CAA et CAB.....	29
IV.I-6 Effet de la température sur l'élimination de colorant Rhodamine B par CAA :	31
IV.I-7 Isothermes de sorption de colorant RB par CAA et CAB :	33
Modélisation des isothermes :	35
Conclusion :	37
IV. II Applications à l'élimination d'un colorant acide Bleu Evans en solution aqueuse sur biomasse brute et modifiée.....	38
Introduction :	38
IV.II-1 Elimination de Bleu Evans :	38
IV.II-2. Influence du pH sur la longueur d'onde λ_{\max} de colorant Bleu Evans	39
IV.II-3 Etude cinétique de l'élimination de colorant Bleu Evans (BE) par CAA et CAB :	40
Modélisation de la cinétique :	42
IV.II-4 Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant Bleu Evans par CAA et CAB :	45
IV.II- 5 Effet de la température sur l'élimination de colorant Bleu Evans par CAA :	47
IV.II-6 Isothermes de sorption de colorant BE par CAA et CAB :	49
Modélisation des isothermes :	50
Conclusion :	53
CONCLUSION GENERALE :	54
Références bibliographiques	56

LISTE DES TABLAUX :

Tableau II-1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	6
Tableau II-2 : Différents types de colorants et leurs structures principales	7
Tableau III-1 : Les différents types d'adsorbants.	18
Tableau IV-1 : Valeurs des paramètres cinétiques d'ordres 1 et 2 d'élimination du colorant Rhodamine B (RB) par CAA et CAB :	29
Tableau IV-2 : Valeurs des paramètres thermodynamiques pour l'élimination de colorant Rhodamine B par CAA :	33
Tableau IV-3 : Résultats des paramètres des isothermes de sorption du colorant RB par CAA et CAB :	37
Tableau IV-4 : Valeurs des paramètres cinétiques d'ordres 1 et 2 d'élimination du colorant Bleu Evans (BE) par CAA et CAB :	45
Tableau IV-5 : Valeurs des paramètres thermodynamiques pour l'élimination de colorant Bleu Evans par CAA :	48
Tableau IV-6 : Résultats des paramètres des isothermes de sorption du colorant BE par CAA et CAB :	52

LISTE DES FIGURES :

Figure.IV.1: Structure chimique de Rhodamine B	20
Figure.IV.2: Effet du pH sur la longueur d'onde d'absorption	21
Figure.IV.3: Courbe d'étalonnage de RB	22
Figure.IV.4 : Point de charge zéro de CAB.....	23
Figure.IV.5: Point de charge zéro de CAA	23
Figure.IV.6: Cinétique d'adsorption de RB sur CAA.....	25
Figure.IV.7: Cinétique d'adsorption de RB sur CAB	25
Figure.IV.8: Cinétique du pseudo premier ordre d'élimination de la Rhodamine B par CAA	26
Figure.IV.9: Cinétique du pseudo premier ordre d'élimination de la Rhodamine B par CAB	27
Figure.IV.10: Cinétique du pseudo second ordre d'élimination de la Rhodamine B par CAA	28
Figure.IV.11 : Cinétique du pseudo second ordre d'élimination de la Rhodamine B par CAB.....	28
Figure.IV.12: Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant sur CAB	30
Figure.IV.13: Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant sur CAA	30
Figure.IV.14: Rendement d'adsorption du RB à différentes températures par CAA.....	31
Figure.IV.15: Evolution de Ln Kd en fonction de 1000/T de l'adsorption du RB sur CAA	32
Figure.IV.16: Isotherme de sorption du RB par CAA.....	34
Figure.IV.17: Isotherme de sorption du RB par CAB.....	34

Figure.IV.18: Isotherme d'adsorption RB sur CAA selon le modèle de Freundlich	35
Figure.IV.19: Isotherme d'adsorption RB sur CAB selon le modèle de Freundlich.....	35
Figure.IV.20: Isotherme d'adsorption RB sur CAA selon le modèle de Langmuir	36
Figure.IV.21 : Isotherme d'adsorption RB sur CAB selon le modèle de Langmuir	36
Figure.IV.22: Structure chimique de Bleu Evans.....	38
Figure.IV.23: Effet du pH sur la longueur d'onde d'absorption	39
Figure.IV.24 : Courbe d'étalonnage de BE.....	40
Figure.IV.25 : Cinétique d'adsorption de BE sur CAA	41
Figure.IV.26: Cinétique d'adsorption de BE sur CAB	41
Figure.IV.27 : Cinétique du pseudo premier ordre d'élimination de le Bleu Evans par CAA.....	42
Figure.IV.28 : Cinétique du pseudo premier ordre d'élimination de le Bleu Evans par CAB	43
Figure.IV.29: Cinétique du pseudo second ordre d'élimination de le Bleu Evans par CAA	44
Figure.IV.30: Cinétique du pseudo second ordre d'élimination de le Bleu Evans par CAB	44
Figure.IV.31 : Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant sur CAA	46
Figure.IV.32 : Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant sur CAB	46
Figure.IV.33: Rendement d'adsorption du BE à différentes températures par CAA	47
Figure.IV.34: Evolution de Ln Kd en fonction de 1000/T de l'adsorption du BE sur CAA.....	48
Figure.IV.35: Isotherme de sorption du BE par CAA.....	49
Figure.IV.36: Isotherme de sorption du BE par CAB.....	50
Figure.IV.37: Isotherme d'adsorption BE sur CAA selon le modèle de Freundlich.....	50
Figure.IV.38 : Isotherme d'adsorption BE sur CAB selon le modèle de Freundlich	51
Figure.IV.39: Isotherme d'adsorption BE sur CAA selon le modèle de Langmuir	51
Figure.IV.40: Isotherme d'adsorption BE sur CAB selon le modèle de Langmuir	52

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE :

La pollution constitue un sujet majeur de santé publique et de l'environnement. Le problème de la pollution des eaux représente sans aucun doute un des aspects les plus inquiétants de la dégradation du milieu naturel et donc de son équilibre.

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve celle du textile avec celle de la tannerie en tête de liste. Les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place de choix. Ces activités génèrent une pollution importante en eaux résiduaires. Ces effluents sont très chargés en colorants acides ou basiques, des sels et des adjuvants. Ils sont une source importante de contamination de l'environnement ; ils sont le plus souvent chargés d'une grande diversité de polluants organiques toxiques et non biodégradables [1].

Les rejets de l'industrie textiles dans la nature sans aucun traitement préalable constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, végétale et animale et affecte beaucoup de cycles biologiques. C'est un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. En effet, la présence de colorants même à de très faibles concentrations dans l'eau est nettement visible et déplaisante [2, 3].

Le traitement des eaux colorées a fait l'objet de très nombreuses études afin d'éliminer ou de récupérer la matière organique contenue dans ces eaux. Toutefois, l'adsorption demeure la technique classique la plus préconisée en raison de sa simplicité, son efficacité, sa facilité de mise en œuvre et son faible coût.

De par leur toxicité, les rejets industriels à forte teneur en colorants organiques déversés sans traitement préalable représentent un danger réel pour l'environnement et sont à l'origine de la pollution aquatique [4].

Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'élimination de deux colorants industriels anionique " Bleu Evans (BE) " et cationique " Rhodamine B " en solution aqueuse, par deux adsorbants locaux et abondants dans notre pays afin de protéger prochainement les ressources en eaux. Cette étude vise entre autres à valoriser et tester l'efficacité de ces derniers.

Le présent mémoire est subdivisé en quatre chapitres :

INTRODUCTION GENERALE

- Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous avons donné une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les colorants synthétiques et l'intérêt du développement d'une technique de dépollution adaptée aux effluents chargés de ces colorants, notamment par adsorption.
- Le deuxième chapitre est consacré aux généralités sur la pollution de l'eau.
- Le troisième chapitre s'intéresse à l'adsorption, la cinétique d'adsorption et leurs modélisations, ainsi qu'aux différents adsorbants.
- Le quatrième chapitre fait l'objet de l'élimination par adsorption des colorants textiles en l'occurrence "bleu Evans (BE) "et "Rhodamine B" en solution aqueuse sur deux adsorbants issus de déchets agroalimentaires préparés et modifiés par voie chimique et physique. L'investigation a porté sur l'étude de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques tels que : le temps de contact, la concentration initiale du colorant, le pH de la solution et la température est décrit et discuté.

Enfin, une conclusion générale rassemble les principaux résultats de cette étude.

CHAPITRE I : LA POLLUTION DE L'EAU

I.1 Introduction :

La pollution est une dégradation d'un milieu naturel par des polluants de nature organique et/ou minérale, est un problème majeur pour la protection des ressources en eaux.

La pollution ou la contamination de l'eau est la modification de la composition de l'eau ayant un caractère gênant ou nuisible pour les usages humains. Cette modification peut être causée par l'ensemble des rejets de composés toxiques que l'homme libère dans l'écosphère, ou par des déversements, rejets, dépôts directs ou indirects de corps étrangers ou de matières indésirables telles que les microorganismes, les produits toxiques, les déchets industriels ou naturels (à l'exemple désordres ménagères). Ces substances polluantes peuvent avoir différentes origines : Urbaine (activités domestiques ; eaux d'égout, eaux de cuisine...), Agricole (engrais, pesticides), Industrielle (chimie-pharmacie, pétrochimie, raffinage, colorants industriels...)[5].

La source la plus courante de contamination des eaux de surface (telles que les rivières, les lacs, les réservoirs et les mers) ainsi que les eaux souterraines [6] est constituée par les eaux usées industrielles non traitées, qui constituent une menace importante pour l'environnement et la santé humaine. Cette perturbation a un impact important sur les conditions de vie de la faune et de la flore.

I.2 Classification de la pollution :

I.2.1 La pollution chimique :

Elle est due aux polluants chimiques de nature organique et minérale générés par les différentes activités anthropiques. Les polluants minéraux sont principalement constitués de métaux toxiques qui proviennent de l'activité anthropique et quelques fois de la géologie des sols en ce qui concerne les eaux souterraines [6]. Les minéraux comme l'arsenic (As), les cyanures (CN⁻), le Plomb (Pb), le mercure (Hg), le cadmium (Cd) et le chrome (Cr) sont des micropolluants toxiques issus de diverses industries chimiques et métallurgiques. Les éléments tels que le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le fer (Fe), le fluor (F) les nitrates (NO₃⁻) et les phosphates (PO₄³⁻) sont présents naturellement dans les eaux. Ils peuvent aussi être considérés comme des indicateurs de pollution d'origine anthropique lorsqu'ils sont retrouvés

CHAPITRE I : LA POLLUTION DE L'EAU

à des concentrations relativement élevées. Les hydrocarbures, les asphaltènes, les phénols, les pesticides [7] les colorants, et les produits pharmaceutiques [8] sont fortement représentés parmi les polluants chimiques d'origine organique. Cette catégorie de polluants est couramment détectée dans les masses d'eau de surface telles que les rivières et les lacs, ainsi que dans les eaux souterraines [9,10].

I.2.2 La pollution microbiologique :

La pollution microbiologique de l'eau résulte de la présence des microorganismes pathogènes (bactéries, virus, parasite, protozoaires) qui sont répandus dans les sources d'eau contaminées par les déchets domestiques, le ruissellement, les opérations d'élevage, et peuvent présenter des conséquences dangereuses et des risques importants pour l'environnement et pour la santé humaine et publique [11].

I.2.3 La pollution physique :

Il s'agit d'une pollution qui se traduit par la présence des particules de taille et de matière très variés dans l'eau, qui lui confèrent un caractère trouble. On distingue aussi les matières décantées (plus lourdes que l'eau), les matières flottables (plus légères que l'eau) et les matières non séparables (de même densité que l'eau). On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution nucléaire (retombées de radio-éléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires) [5-12].

CHAPITRE II : LES COLORANTS

II.1 Introduction :

La pollution des eaux, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants...) ou agricole (pesticides, engrais, ...) est un souci majeur pour la protection des ressources en eaux, de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

De nos jours, les préoccupations environnementales ont un aspect indispensable des plans et programmes de développement de chaque nation au niveau national que sectoriel. Les différentes instances internationales chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement, ou certaines organisations non gouvernementales sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes.

L'environnement et la santé publique sont tous deux impactés par la pollution et les activités industrielles étant un contributeur clé à ce problème. Les industries telles que l'automobile, la chimie, la papeterie et la fabrication de textiles sont considérées comme les principales sources de pollution, contribuant de manière significative à la dégradation de l'environnement.

Les colorants sont largement utilisés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, du papier, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et trouvent un emploi comme additifs de produits alimentaires ou pharmaceutiques. Ils sont aussi utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), les indicateurs colorés de pH.

Au cours du processus de dégradation de certains colorants peuvent produire des substances et des sous-produits dangereux liés au cancer. Ils peuvent causer de sérieux problèmes à l'environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité.

II.2 Définition des colorants :

Un colorant est une substance (corps) d'origine organique ou minérale, capable de se fixer sur un support (textile, papier, aliment...) afin de lui donner une teinte (coloration) désirée. Il doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors de la transformation en raison de l'affinité particulière entre le colorant et la fibre.

CHAPITRE II : LES COLORANTS

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores dans la molécule du colorant ($=C=O$, $=C=S$, $C=N--$) et de groupes auxochromes ($-OH$, $-NH_2$, $-NRH$, $-SH$) et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Ces groupes possèdent la propriété de transformer la lumière blanche en lumière colorée dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) [13]. Quelques exemples de groupes chromophores et auxochromes habituels, classés par intensité croissante, sont présentés dans le tableau II-1 [14-16].

Tableau II-1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [14-16].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo ($-N=N-$)	Amine primaire (Amino $-NH_2$)
Nitroso ($-N=O$ ou $-N-OH$)	Amine secondaire (Méthylamino $-NHCH_3$)
Carbonyle ($>C=O$)	Amine tertiaire (Diméthylamino $-N(CH_3)_2$)
Vinyl ($-C=C-$)	Hydroxyl ($-HO$)
Nitro ($-NO_2$ ou $=NO-OH$)	Alkoxy ($-OR$)
Thiocarbonyle ($>C=S$)	Groupes donneurs d'électrons :
Méthine ($-CH=$, $-CR=$)	NH_3 , $-COOH$, $-SO_3H$.
Azométhine ($-CH=NH$)	Iodi (I)
Azométhine N substitué ($-CH=N-$)	Bromo (Br^-)
	Chloro (Cl^-)

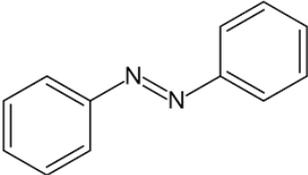
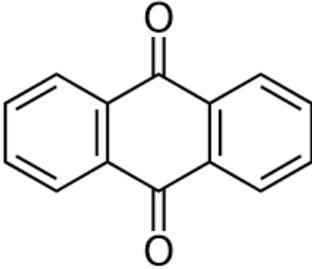
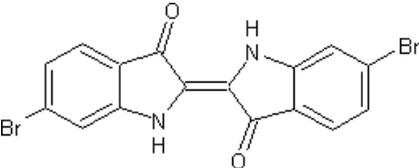
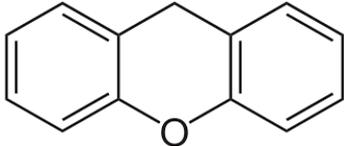
II.3 Classification des colorants

Les principaux modes de classification des colorants les plus rencontrés sont :

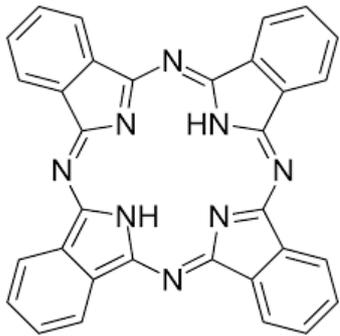
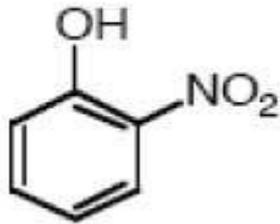
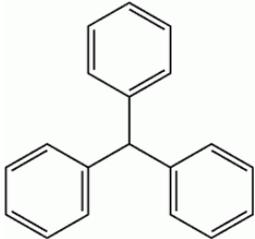
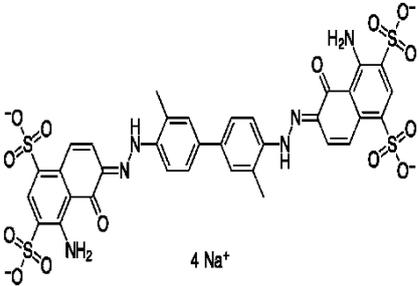
- 1- La classification chimique est en fonction de la structure chimique des colorant, plus précisément de la nature de leurs groupes chromophores et auxochromes [17].
- 2- La classification tinctoriale est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur. Ce type de classification, nous renseigne sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour diverses fibres et sur la nature de la fixation de la couleur. Celle-ci est de force variable selon la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes. Les différents types de colorants et leurs structures principales sont classés dans le tableau II-2.

CHAPITRE II : LES COLORANTS

Tableau II-2 : Différents types de colorants et leurs structures principales [18-20] :

Les types de colorants	Utilisation	Structure
<p>1. Les colorants azoïques : leurs caractéristiques</p> <p>En raison de la présence du groupe azoïque (-N=N-) relie deux groupes alkyles ou aryle.</p>	<p>Teinture des fibres Cellulosique.</p>	
<p>2. Anthraquinonique : Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinone sur le quel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.</p>	<p>La coloration des fibres polyester, acétate et Tri-acétate de cellulose</p>	
<p>3. Indigoïdes : la structure de ce type des colorants dérive de l'indigo qui est un Pigment extrait d'une plante indigotier. Il a été synthétisé pour la première fois par Adolf Von Baeyer en 1882</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Colorants textiles, -Additifs en produits pharmaceutiques et en confiserie, - Dans les diagnostics médecine. 	
<p>4. Xanthènes : ils sont des composés hétérocycliques de formule C₁₃H₁₀O, dont le squelette se retrouve dans de nombreux colorants naturels et synthétiques.</p>	<ul style="list-style-type: none"> -Teinture de textile, alimentation, cosmétique, impression. 	

CHAPITRE II : LES COLORANTS

<p>5. Phtalocyanines : ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, P ...etc.)</p>	<p>Pigments</p>	
<p>6. Nitrés et nitrosés : leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho et d'un Groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).</p>	<p>Coloration de papier.</p>	
<p>7. Triphénylméthanes : sont des hydrocarbures possédant trois cycles phényle liés à un carbone central.</p>	<p>- Les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le Coton. - Le domaine médical.</p>	
<p>8. colorant acide : Ce sont des colorants qui comportent une ou plusieurs fonctions acides surtout : -COOH, -SO₃H, -SO₃Na, etc., qui leur donnent une grande solubilité en facilitant leur ionisation au sein du solvant.</p>	<p>La teinture en coloris clairs à moyens de la laine, de la soie et du polyamide.</p>	<p>Bleu Evans :</p>  <p>4 Na⁺</p>

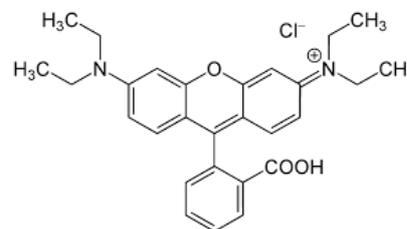
CHAPITRE II : LES COLORANTS

9. colorant basique :

Ce sont des sels d'amines organiques ce qui explique leur solubilité dans l'eau, ils servent à teindre la laine et la soie en bain neutre. Ces colorants ont reçu le nom de colorants cationiques, mais présentent des structures différentes.

-En teinturerie pour teindre la laine en coloris pastel (bébés).
- Sur coton, ainsi que sur certains types de polyamides et polyester modifiés.

RhodamineB :



II.4 Toxicités des colorants :

De nombreux travaux de recherche [21,22] indiquent la présence de toxicité et d'effets cancérogènes des colorants azoïques, obligeant les effluents contenant ces colorants à subir un traitement avant d'être rejetés dans l'environnement. La toxicité de ces colorants est attribuée à la présence de groupements aromatique, azoïque (-N=N-), phtalogue, cyanure, baryum et sel de plomb. Ces groupements, sous leurs formes électrophiles ou radicalaires, attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN, provoquant une mutation du code génétique et un risque accru de cancer [23].

II.5 Procédés de traitement des colorants :

Les rejets d'effluents industriels chargés en colorants, dans le milieu naturel et sans aucun traitement préalable, constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, végétale et animale et affecte beaucoup de cycles biologiques. C'est un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité qui rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans le milieu récepteur, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...).

Durant les trois dernières décennies, plusieurs méthodes de traitement des effluents industriels ont été rapportées et mises en œuvre pour l'élimination de colorants

CHAPITRE II : LES COLORANTS

organiques. Les méthodes couramment appliquées pour le traitement d'effluents contaminés par les colorants peuvent être classées en trois catégories :

- Les techniques conventionnelles : coagulation/floculation, précipitation/floculation, biodégradation, adsorption sur charbon actif...
- Les techniques établies : oxydation, traitement électrochimique, séparation sur membrane, échange ionique, incinération...
- Les techniques émergentes : biosorption, biomasse, oxydation avancée...

CHAPITRE III : ADSORPTION

III.1 Introduction :

Le procédé préconisé comme étant le plus efficace pour éliminer des colorants textiles dans l'eau est celui de l'adsorption. L'adsorption est une des méthodes qui montre une efficacité intéressante pour le traitement des effluents colorés. En effet l'adsorption est une des méthodes de choix qui permet d'éliminer totalement les colorants surtout lorsque les eaux en contiennent de très petites quantités [24].

L'adsorption est un processus de surface ou un phénomène dans lequel les molécules de solutés (contenue dans une phase liquide ou gazeuse) appelés **adsorbats**, se fixent à la surface du solide appelé **adsorbant** par l'intermédiaire de liaisons de type de Van Der Waal ou chimiques. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté [25]. C'est un phénomène de surface qu'il faut distinguer de l'absorption qui, lui est un phénomène de volume.

L'affinité de l'adsorbant vers l'adsorbat est due à deux types de liaisons : chimique ou physiques et on parle alors de chimisorption et physisorption [26].

Les différents mécanismes conduisant à une adsorption sont :

- L'échange d'ions.
- La complexation de surface.
- La précipitation de surface.
- L'incorporation du soluté dans la matrice solide.
- La diffusion dans la phase solide.

L'adsorbant ou le solide d'adsorption est caractérisé par une grande surface grâce à l'existence de pores dans le solide. Cette surface est définie comme l'espace accessible aux particules minérales ou organiques, c'est ainsi que chaque solide possède une capacité d'adsorption vis-à-vis d'une substance.

Cette capacité d'adsorption dépendra :

- De la surface spécifique du solide (adsorbant) qui est une fraction de la surface totale disponible pour l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse du solide, pour augmenter sa porosité globale.
- De la porosité qui est liée à la répartition de la taille des pores de l'adsorbant. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux.

CHAPITRE III : ADSORPTION

- De la polarité de l'adsorbat : le soluté ou adsorbat polaire a une plus grande affinité de se fixer sur l'adsorbant le plus polaire.
- De la nature de l'adsorbat : moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée.
- De la dimension, de la vitesse et de la concentration des substances à adsorber.
- Des paramètres hydrodynamiques : temps de contact, température, vitesse d'agitation et du pH.

III.2 Différents types d'adsorption :

Selon l'énergie et la nature des liaisons ou forces d'interaction mises en jeu au cours de l'accumulation des molécules de soluté à la surface du solide, l'adsorption peut être classée en deux catégories adsorption chimique (chimisorption) ou adsorption physique (physisorption) [27].

III.2.1 Adsorption physique (physisorption) :

L'adsorption physique ou physisorption est un phénomène d'accumulation de molécules de substance à la surface d'un solide (adsorbant). Elle se produit sans modifier la structure moléculaire aux basses températures et caractérisé par des énergies relativement faibles, soit une enthalpie d'adsorption de l'ordre de 40 KJ/mole [27]. L'interaction entre l'adsorbant et la molécule adsorbée sont des liaisons de type Van Der Waal et d'hydrogènes. Par l'intermédiaire de groupements hydroxyle ou amine. [28-29]. Par un simple chauffage où baisse de pression les molécules adsorbées sont immédiatement libérées. Le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface d'adsorbant peut être recouverte de multiples couches moléculaires de substance adsorbée [29].

III.2.2 Adsorption chimique (chimisorption) :

Elle met en jeu une énergie élevée (supérieure à 40Kcal/mol) et correspond aux liaisons covalentes ou ioniques plus permanentes entre l'adsorbat et l'adsorbant [29]. Les mécanismes les plus fréquents dans ce cas sont la protonation et l'échange d'ions. L'adsorption chimique (chimisorption) est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées [30-31]. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. La chaleur de la chimisorption est importante, généralement comprise entre 80 et 800 KJ/mol [32-34].

CHAPITRE III : ADSORPTION

III.3 Modèles d'adsorption :

Les modèles d'adsorption classiques peuvent être appliqués dans le cas des phénomènes d'échange, si les sites d'échange sont assimilés à des sites d'adsorption et cela, lorsque la répartition de ces sites est régulière, et proportionnelle à la surface spécifique du matériau solide.

Cette utilisation de ces modèles est reportée dans de nombreuses recherches publiées dans la littérature dans des études se rapportant aux phénomènes, qui régissent les interactions entre les solides et les espèces chimiques.

Plusieurs modèles mathématiques peuvent être utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption en solution aqueuse. Parmi les modèles d'isotherme les plus répondus, on cite : Isotherme d'adsorption de Langmuir, de Freundlich, d'Elovich, de Sips, de Redlich Peterson, Dubinin–Radushkevich, mais seuls les modèles de Langmuir et de Freundlich sont fréquemment appliqués [33-35 -37].

Une isotherme d'adsorption permet d'évaluer la répartition d'un polluant entre deux phases, à l'équilibre et à la température donnée.

Une courbe isotherme d'adsorption est définie par le tracé de la quantité adsorbée par unité de masse du solide Q_e (mg/g) en fonction de la concentration d'adsorbant en équilibre C_e (mg/l) dans la solution et à la température constante.

III.4 Capacité d'adsorption :

La quantité adsorbée par unité de masse du solide à l'équilibre est déterminée par la relation :

$$Q_e = (C_i - C_e) \times \frac{V}{m}$$

m : masse du solide (adsorbant) (g)

C_i : concentration initiale du soluté (adsorbat) (mg/L)

C_e : concentration résiduelle du soluté (adsorbat) à l'équilibre dans la solution (mg/L)

V : volume de la solution (L).

III.5 Isothermes d'adsorption :

Un nombre conséquent d'auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu. Il s'agit de relation non cinétique, que l'on nomme isotherme. Les formules mathématiques les plus utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption sont le modèle de Langmuir et de Freundlich les plus fréquents.

III.5.1 Modèle de Langmuir :

Ce modèle décrit la formation d'une monocouche de l'adsorbat à la surface de l'adsorbant. Il considère une unique espèce issue de la solution adsorbée sur un nombre fini et identique des sites d'adsorption. Il suppose aussi que l'énergie d'adsorption est uniforme sur la surface du support [24]. En se basant sur ces hypothèses, la formule de Langmuir est exprimée par la relation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_{max} K_l C_e}{1 + K_l C_e}$$

Avec :

C_e : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/l)

Q_e : Quantité adsorbée du soluté par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

Q_{max} : Capacité maximale d'adsorption du solide (mg/g) ou capacité maximale de sorption du solide.

K_l : Constante de Langmuir est une fonction de l'énergie d'adsorption dépend de la température et croit avec la force de l'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. (l/mg ou dm^3/g).

L'isotherme de Langmuir permet de déterminer la capacité maximale de sorption d'une surface donnée pour une espèce donnée. La valeur de Q_{max} peut être déduite à partir de l'expression linéarisée de ce modèle qui s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} \times C_e + \frac{1}{Q_{max} K_l}$$

En portant C_e/Q_e en fonction de C_e on obtient une droite linéaire de pente $1/Q_{max}$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_{max}K_l$.

Certains auteurs définissent le rapport R_L comme une grandeur sans unité indiquant si la valeur de R_L varie entre zéro et un ($0 < R_L < 1$) l'adsorption est favorable, si la valeur de R_L est

CHAPITRE III : ADSORPTION

supérieure à un ($R_L > 1$) l'adsorption est défavorable et si R_L égale à zéro ($R_L = 0$) l'adsorption est irréversible [38]. La formule de R_L est la suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + k_i C_i}$$

Avec:

C_i : concentration initiale de soluté (mg/l)

K_L : Constante de Langmuir est une fonction de l'énergie d'adsorption dépend de la température et croit avec la force de l'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. (l/mg ou dm³/g).

III.5.2 Modèle de Freundlich :

C'est une équation semi empirique largement utilisée pour décrire l'adsorption sur des surfaces hétérogènes [24]. Ce modèle consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées [39]. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$Q_e = K_F \times C_e^{1/n}$$

Où :

Q_e : Capacité d'adsorption en (mg/g).

K_F : Constante de Freundlich estime approximativement la capacité d'adsorption.

n : Intensité d'adsorption.

L'équation linéaire du modèle de Freundlich peut être exprimée par la formule logarithmique suivante :

$$\text{Log } Q_e = \frac{1}{n} \text{Log } C_e + \text{Log } K_F$$

Le tracé de la droite $\text{Log } Q_e$ en fonction de $\text{Log } C_e$ permet de déterminer les valeurs des constantes K_F et n de Freundlich [39].

III.6. Modèles cinétiques :

La cinétique représente l'étude de la vitesse d'adsorption du soluté à la surface de l'adsorbant. Elle consiste à suivre la variation de la concentration résiduelle du soluté dans la solution en fonction du temps. D'une manière générale, la cinétique d'adsorption peut

CHAPITRE III : ADSORPTION

s'exprimer par deux modèles : cinétique du pseudo-premier ordre et la cinétique du pseudo-second ordre.

III.6.1 Modèle cinétique du pseudo-premier ordre :

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre est toujours exprimé par l'équation de Lagergren de la forme [40] :

$$\frac{dQ}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t)$$

Après intégration et l'application des conditions aux limites ($t=0, Q_t=0$) et ($t=t, Q=Q_t$), on obtient l'équation linéaire suivante :

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t$$

Q_t : quantité adsorbée (mg/g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant au temps t .

Q_e : quantité adsorbée (mg/g) du soluté à la saturation en monocouche.

t : temps de contact (min ou h).

k_1 : constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre (min^{-1} ou h^{-1}).

Le tracé de $\ln (Q_e - Q_t)$ en fonction du temps t est représenté par une droite linéaire dont sa pente égale à $-k_1$ et son ordonné à l'origine $\ln Q_e$, nous permet de calculer les valeurs de la constante de vitesse k_1 et la capacité de sorption à l'équilibre Q_e .

III.6.2 Modèle cinétique du pseudo-second ordre :

Il peut être exprimé par la formule ci-après [41] :

$$\frac{dQ}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2$$

Après intégration, on peut obtenir plusieurs formes linéaires parmi lesquelles :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} \times t + \frac{1}{k_2 Q_e^2}$$

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \times \frac{1}{t}$$

Où :

Q_e et Q_t : représentent les quantités adsorbées (mg/g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps t .

t : temps de contact (min ou h).

k_2 : constance de vitesse d'adsorption du pseudo deuxième ordre ($g/mg^{-1}min^{-1}$ ou $g/mg^{-1}h^{-1}$).

CHAPITRE III : ADSORPTION

Le tracé de l'une de ces formes linéaires, nous permet de déduire les valeurs de k_2 et de Q_e .

III.7 Etude des paramètres thermodynamiques :

Les paramètres thermodynamiques peuvent être calculés après une étude expérimentale qui concerne l'influence de la température sur le processus de sorption. La variation de l'enthalpie libre (ΔG°), enthalpie (ΔH°) et entropie (ΔS°) peuvent être estimés en utilisant l'équation ci-après :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

Cette formule, contient trois inconnus, doit être associée avec deux autres équations permettant le calcul des paramètres thermodynamiques.

La première relation est obtenue par intégration de l'équation de Van't Hoff :

$$\Delta G^\circ = RT \ln K_d$$

En substituant ΔG° de cette dernière formule par l'équation précédente, on obtient :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T}$$

Où :

R : est la constante des gaz parfaits (j/mole. K)

T : la température absolue en Kelvin (K)

K_d : est le coefficient de distribution.

L'équation de Van'tHoff introduit un nouveau paramètre appelé coefficient de distribution (K_d). Ce coefficient de distribution (en cm^3/g) caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant et il est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la concentration de soluté restante en solution. La seconde équation permet de calculer le coefficient de distribution à partir des résultats expérimentaux par l'expression suivante :

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m}$$

Avec :

C_i : concentration initiale de soluté (mg/l)

C_e : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/l)

CHAPITRE III : ADSORPTION

m : masse de l'adsorbant (solide) (g)

V : le volume de la solution (cm^3)

III.8 Différents types d'adsorbants :

En général, le coût des adsorbants est l'un des facteurs majeurs de l'impact économique global du procédé. Beaucoup de chercheurs s'orientent vers la valorisation des adsorbants moins coûteux. Les déchets agricoles locaux ou agroalimentaires peuvent être utilisés comme adsorbants pour l'élimination des teintures textiles. Dans les travaux en cours, des biosorbants à base de déchets agricoles ou agroalimentaires abondants dans la nature [42] ont été choisis comme matières premières pour la synthèse de biosorbants.

Tableau III-1 : Les différents types d'adsorbants [43].

Types d'adsorbants	Caractéristiques	
	Origine (précurseur)	Méthodes d'obtention et principales caractéristiques
Les charbons actifs	- Charbon ou matériau végétal.	- Préparé par pyrolyse. - Plusieurs centaines de qualités suivant le précurseur et les conditions de traitement.
Les zéolites	- Aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale $(AlO_2M, nSiO_2)$. (M est un métal alcalin ou alcalinoterreux, $n \geq 1$)	- Cristaux de synthèse - Plus de 100 espèces. - différentes par la valeur de n et la structure cristallographique.
Les alumines activées	$Al_2O_3, 0,5 H_2O$.	- Produit de synthèse. - Surface couverte de groupement

CHAPITRE III : ADSORPTION

		<p>AlOH.</p> <ul style="list-style-type: none">- Adsorption préférentielle par liaison hydrogène.- Adsorbant amorphe, moyennement polaire et hydrophiles- Surface spécifique 150 à 300 m^2 /g
Les gels de silice	$(SiO_2)_n, (H_2O)_x$	<ul style="list-style-type: none">- Procédé hydrothermale, (formation du $[Si(OH)_4]$ puis polycondensation progressive) - Surface couverte de groupements SiOH. Adsorption préférentielle par liaison hydrogène.- Surface spécifique 350 à 800 m^2 /g
Les argiles activées	Des aluminosilicates de formule brute proche des zéolithes	<ul style="list-style-type: none">- Produit naturel, utilisés surtout pour le séchage.- Structure cristalline différente de celle des zéolithes.

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

IV-I Applications à l'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse par une biomasse brute et modifiée :

Introduction :

Pour minimiser la pollution des eaux par les colorants de l'industrie textile. On fait appel à des procédés qui ont apporté des preuves de leur efficacité dans le traitement des effluents industriels contaminés par ces substances. Le procédé préconisé comme étant le plus efficace pour éliminer des colorants textiles dans l'eau est celui de l'adsorption [44]. L'adsorption est une des méthodes qui montre une efficacité intéressante pour le traitement des effluents colorés. En effet l'adsorption est une des méthodes de choix qui permet d'éliminer totalement les colorants surtout lorsque les eaux en contiennent de très petites quantités

Nous avons choisi un colorant de l'industrie textile (Rhodamine B) et étudié son élimination des solutions aqueuses par deux matériaux brute et modifiée (CAB et CAA). Ce travail est subdivisé en plusieurs parties où on a étudié l'effet des différents paramètres importants tels que : le temps de contact, la concentration initiale en colorant, le pH de la solution, température, les isothermes de sorption afin de déterminer les conditions optimales de sorption de cette espèce cationique sur ces matériaux.

IV.I-1 Elimination de la Rhodamine B :

La Rhodamine B est une matière organique, solide à l'état de poudre fine et de couleur rose foncée. Il appartient à la famille des colorants cationiques, solubles dans l'eau. Sa structure chimique est représentée ci-dessous :

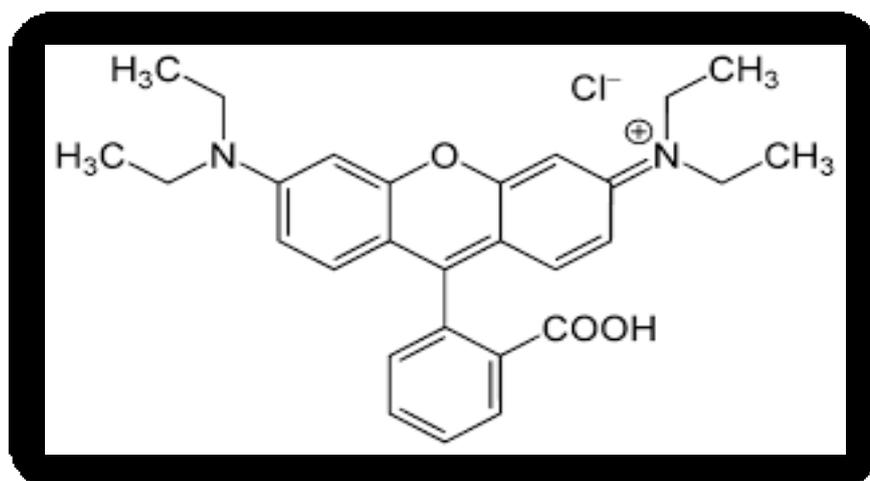


Figure.IV.1. Structure chimique de Rhodamine B

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

- Propriétés physiques et chimiques de la Rhodamine B :

Colorant	Rhodamine B
Formule brute	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Masse molaire (g/mol)	479,01
Odeur	Inodore
Absorbance (λ_{max}) nm	553,5
Couleur	Rose foncée
Solubilité dans l'eau	Soluble

IV.I-2 Influence du pH sur la longueur d'onde λ_{max} de la Rhodamine B :

Nous avons effectué un balayage de longueurs d'ondes (400 – 800 nm) de solutions de colorants à 06 mg/l à différents pH. Les spectres obtenus ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible de type HACH DR/4000 U, muni d'une cuve de 1 cm de trajectoire optique, sont similaires et présentent tous les mêmes bandes et en particulier celle observée à 553.5 nm. Cela confirme que le pH n'influe pas sur l'absorbance (figure IV.2).

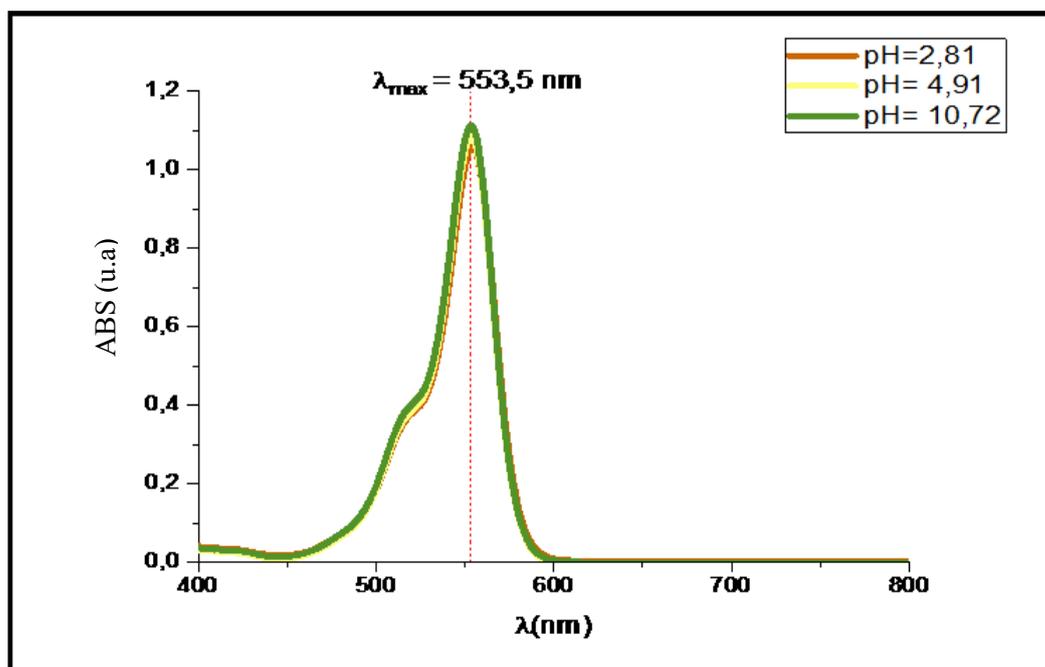


Figure.IV.2. Effet du pH sur la longueur d'onde d'absorption

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

A cette valeur λ_{\max} , nous avons établi la courbe d'étalonnage du colorant, ce qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, dans un domaine de concentration compris entre 0 et 6 mg/l. La droite représente la densité optique DO (ou Absorbance), au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C, obéit à la loi de Beer-Lambert avec un coefficient de détermination $R^2 > 0,99$ (figure IV.3).

L'équation de la courbe d'étalonnage s'écrit :

$$\text{Abs} = 0.212C \text{ avec un coefficient de détermination } R^2 = 0,9997$$

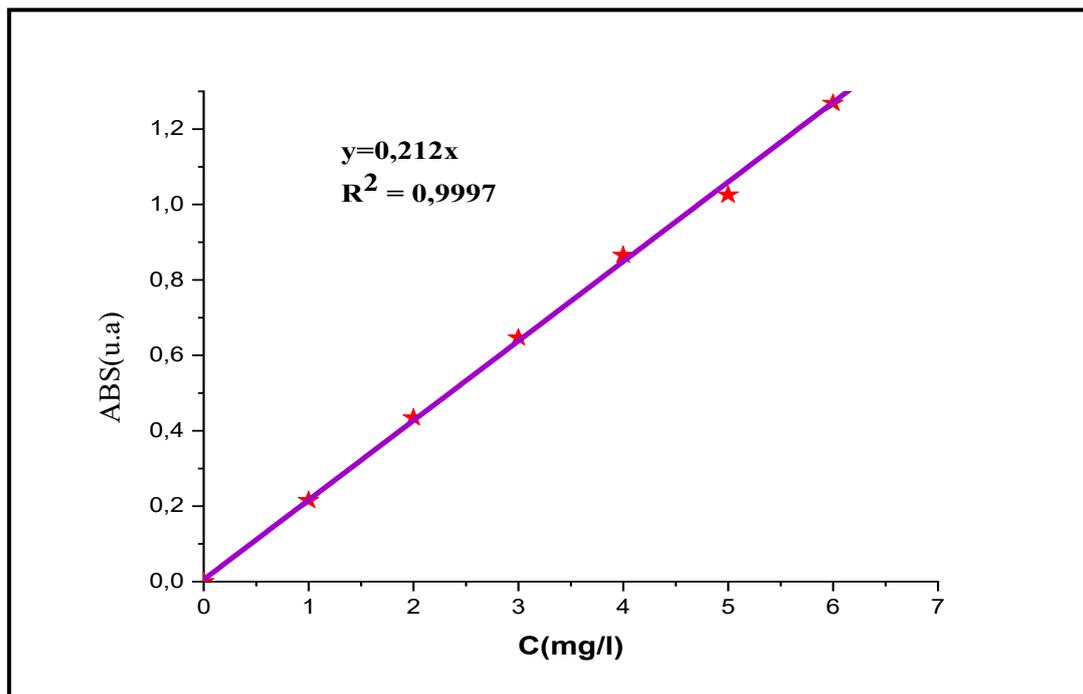


Figure.IV.3. Courbe d'étalonnage de RB

IV.I-3 Détermination du pH de charge zéro (pH_{pcz})

Dans une série des béchers contenant chacun 50 ml de NaCl (0,1M) à des pH ajustés entre 2 et 12 avec des solutions de l'acide chlorhydrique ou de l'hydroxyde de sodium (0,1M /0,01M).

a) La biomasse brute (CAB)

On introduit 150 mg de CAB dans chaque bécher. Le mélange est agité pendant 48 heures après on mesure le pH final. On trace le graphe $\text{pH}_f - \text{pH}_i$ en fonction du pH initial ; le point d'intersection correspond au pH_{pcz} .

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

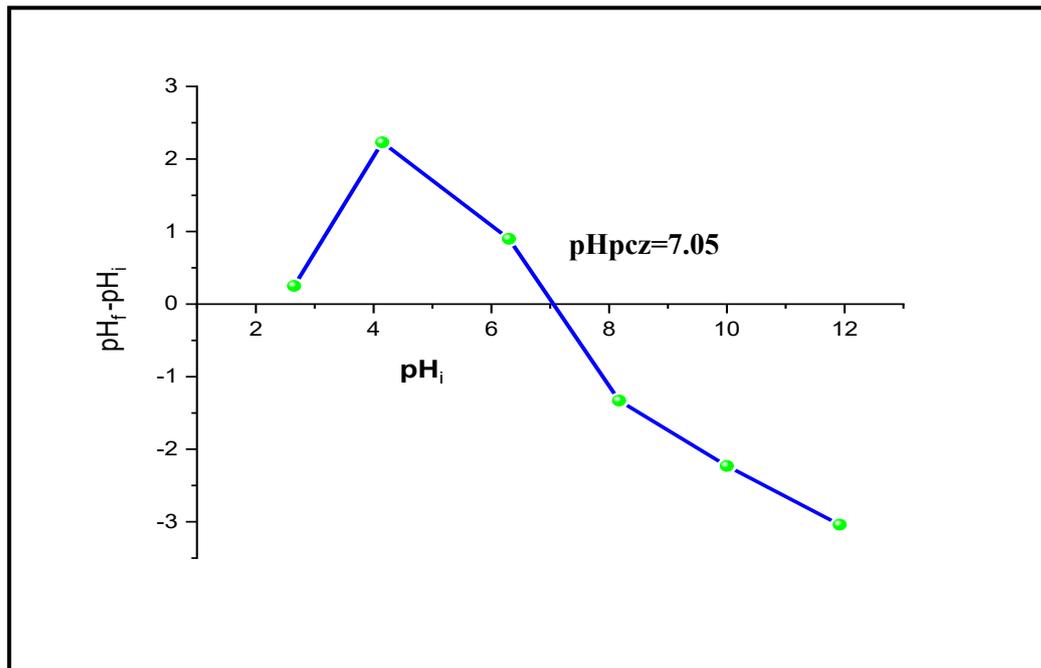


Figure. IV.4 . Point de charge zéro de

La surface de l'adsorbant est neutre lorsque le $pH = pH_{pcz}$. Elle est chargée négativement lorsque le pH est supérieur au pH_{pcz} et positivement quand le pH est inférieur à celui du pH_{pcz} . D'après les résultats obtenus, la valeur de pH_{pcz} obtenue est égale à **7,05**.

b) La biomasse modifiée (CAA)

On introduit 150 mg de CAA dans chaque bécher. Le mélange est agité pendant 48 heures après on mesure le pH final. On trace le graphe $pH_f - pH_i$ en fonction du pH initial ; le pH qui correspond au point d'intersection est le pH_{pcz} .

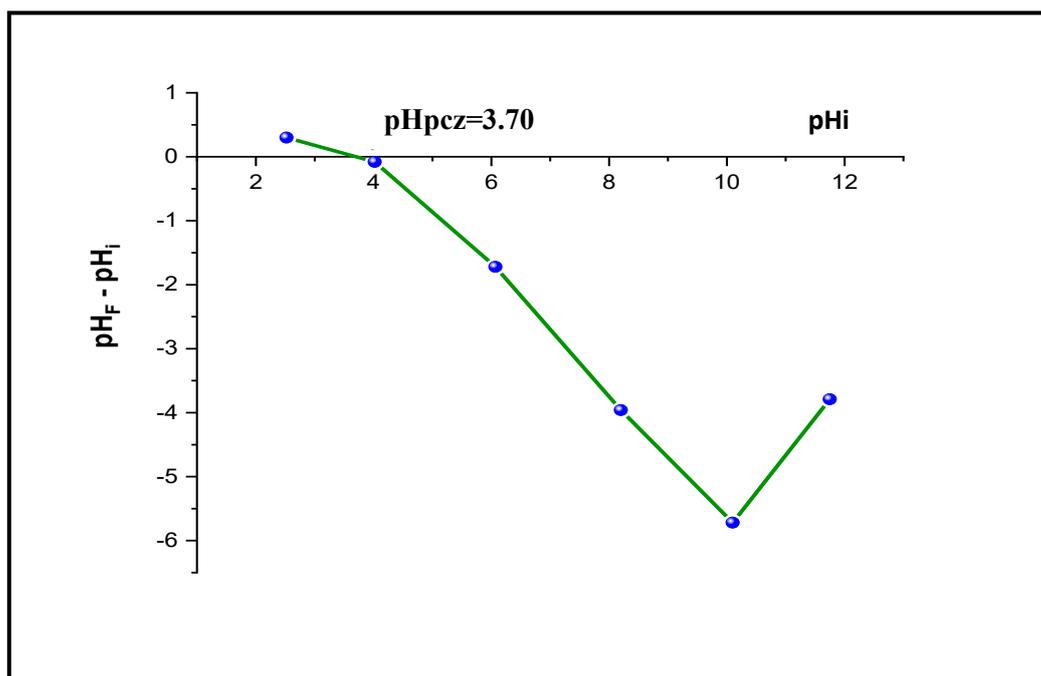


Figure. IV.5. Point de charge zéro de CAA

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

La surface de l'adsorbant est neutre lorsque le $\text{pH}=\text{pH}_{\text{pcz}}$. Elle est chargée négativement lorsque le pH est supérieur au pH_{pcz} et positivement quand le pH est inférieur à celui du pH_{pcz} . D'après les résultats obtenus, la valeur de pH_{pcz} obtenue est égale à **3,70**.

IV.I-4 Etude cinétique de l'élimination de colorant Rhodamine B (RB) par CAA et CAB :

La cinétique d'élimination nous a permis de déterminer le temps de contact (temps optimum) pour que l'équilibre soit quasiment atteint au-delà duquel le taux ou (rendement) d'élimination n'évolue plus, et déterminer éventuellement l'ordre apparent de la vitesse d'élimination.

L'étude cinétique a été réalisée en mode de batch, sur une série de suspensions de 20 mg de matériaux préparés CAA et CAB respectivement dans 25 ml d'une solution du colorant RB de concentration 25 mg/l. Les suspensions sont mises sous agitation constante pendant des durées allant de 25 min à 8h à la température ambiante. A la fin du temps imparti de chaque échantillon, le surnageant est séparé par centrifugation (4000 tours/min pendant 30 minutes). La concentration résiduelle en colorant est déterminée par spectrophotomètre à la longueur d'onde 553.5 nm.

La quantité du colorant fixée a été exprimée en milligramme de Rhodamine B par gramme de solide et notée q_t . Elle s'obtient à partir de la différence entre la concentration initiale (C_i) et la concentration à l'instant t (C_t).

Résultats et discussions :

L'évolution de la quantité adsorbée de la Rhodamine B fixée sur CAA et CAB en fonction du temps de contact sont représentés dans la figure IV.6 et IV.7 respectivement.

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

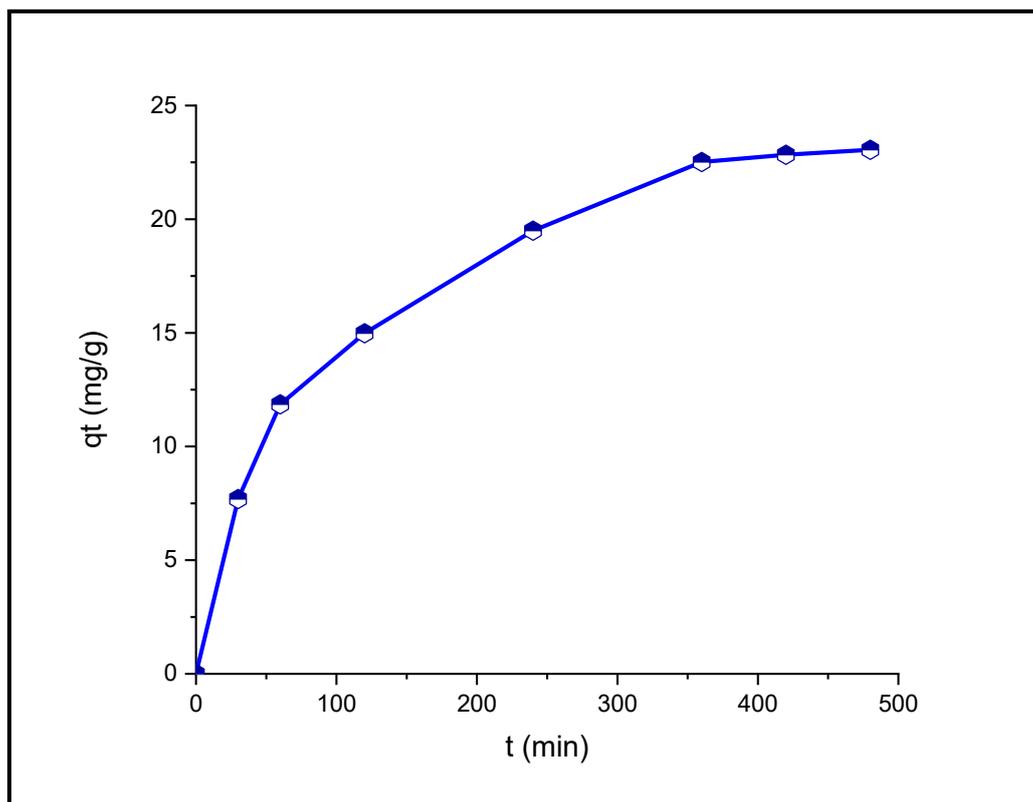


Figure.IV.6. Cinétique d'adsorption de RB sur CAA

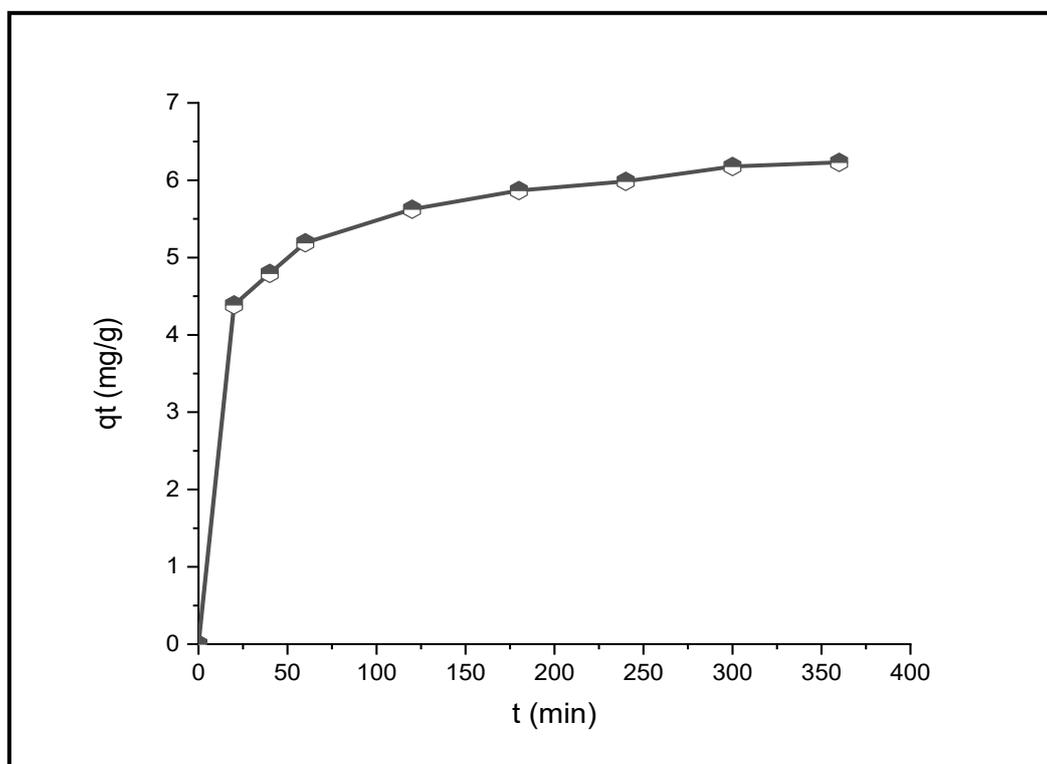


Figure.IV.7. Cinétique d'adsorption de RB sur CAB

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

Les allures des courbes de la figure IV.6 et la figure IV.7 montrent que l'équilibre de sorption a été atteint après 6 heures avec CAA et CAB. En effet, les quantités adsorbées de sorption de la RB sur CAA et de CAB, sont respectivement 23.51 mg /g et 6.23 mg/g.

Ces résultats préliminaires nous permettent de déduire que CAA est plus efficace que CAB dans le processus de sorption de colorants basiques.

Modélisation de la cinétique :

La cinétique de sorption est un aspect important dans le contrôle du procédé d'élimination du polluant.

Les modèles cinétiques fréquemment utilisés pour prévoir le mécanisme qui décrit le phénomène de sorption sont le modèle du pseudo premier ordre de Lagergren et celui du pseudo second ordre de Ho et McKay.

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre de Lagergren, est souvent décrit par l'équation suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 \times t + \ln q_e$$

Le tracé $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps t donne une droite linéaire de pente $-K_1$ et l'ordonnée à l'origine $\ln q_e$, nous permet de déduire les valeurs de la constante de vitesse k_1 et la capacité de sorption à l'équilibre q_e . Ces paramètres cinétiques sont déterminés pour la sorption de la Rhodamine B à une concentration initiale équivalente à 25 mg/l sur CAA et CAB. Les résultats sont reportés dans le tableau IV.1 et représentés sur la figure IV.8 et la figure IV.9 :

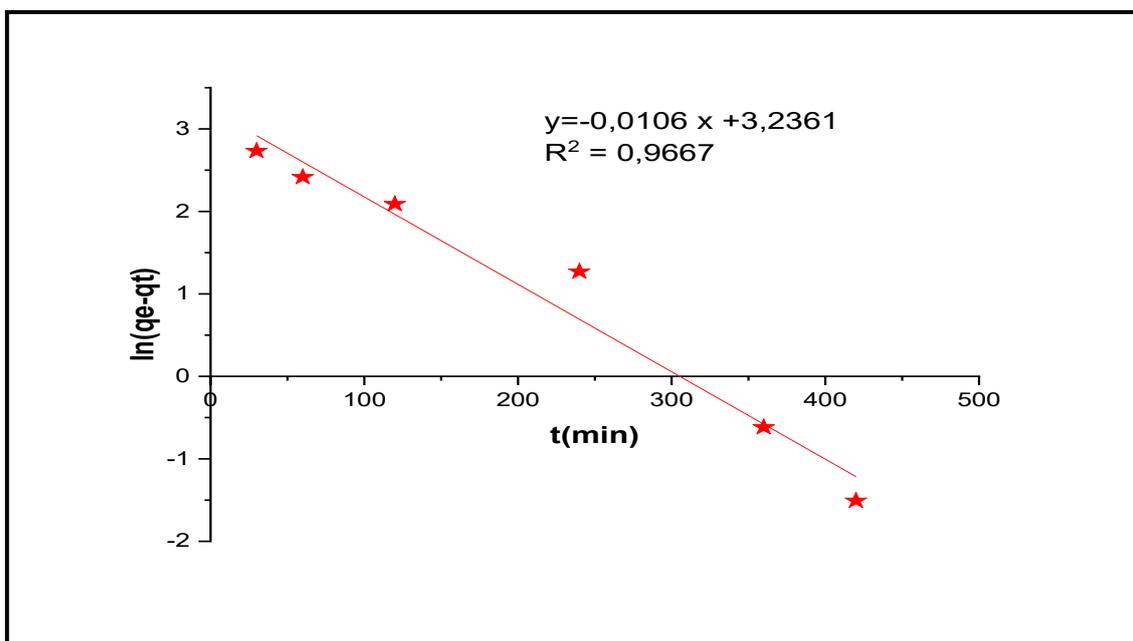


Figure.IV.8. Cinétique du pseudo premier ordre d'élimination de la Rhodamine B par CAA

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

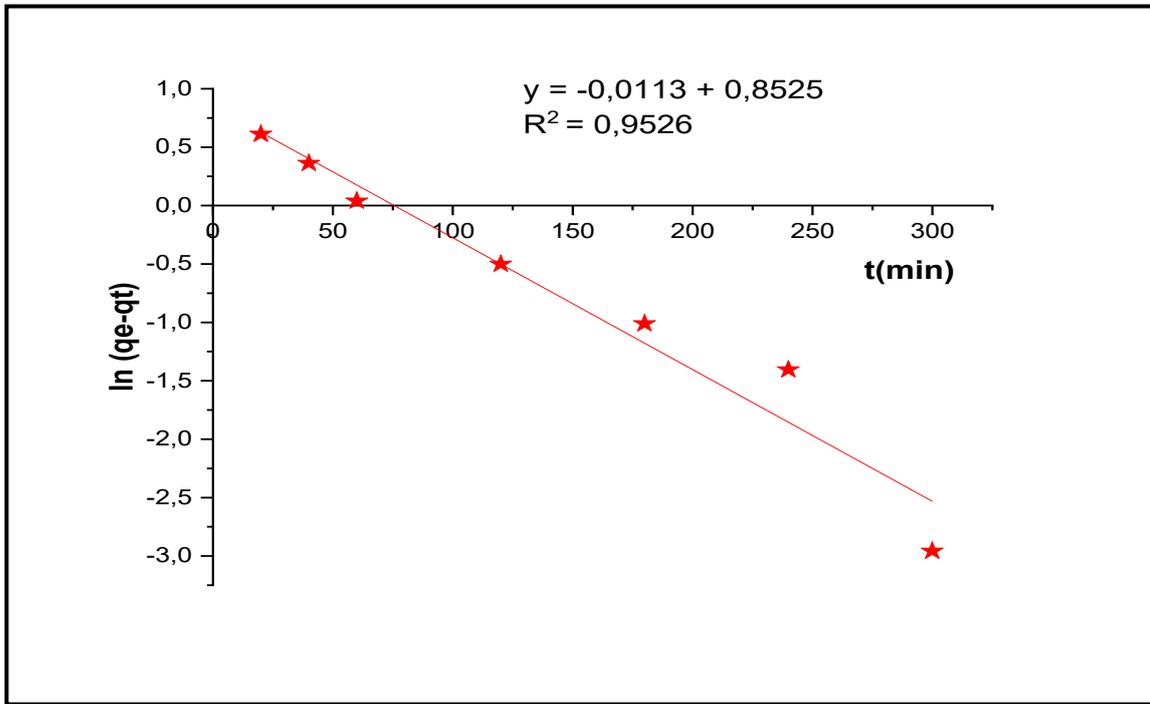


Figure.IV.9. Cinétique du pseudo premier ordre d'élimination de la Rhodamine B par CAB

Les valeurs calculées à partir du modèle cinétique du pseudo premier ordre montrent que les résultats expérimentaux obtenus sont en accord avec ce modèle, et ayant des valeurs de coefficients de détermination de 0,9667 et 0,9526 pour CAA et CAB respectivement. De plus, le tableau IV-1 montre de larges variations dans les valeurs expérimentales et calculées des capacités de sorption à l'équilibre, ce qui suggère que le modèle cinétique du pseudo premier ordre n'est pas adaptable pour décrire le processus de sorption.

Très récemment, en raison de la bonne corrélation avec les résultats expérimentaux, le modèle du pseudo second ordre est largement utilisé par de nombreux chercheurs. Ce modèle est exprimé après intégration selon l'équation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Le tracé de $\frac{t}{q_t}$ en fonction du temps t , représenté sur la figure IV.10 et la figure IV.11

donnera une droite linéaire de pente $\frac{1}{q_e}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{k_2 q_e^2}$. Ces valeurs obtenues

permettent de déterminer la constante de vitesse apparente K_2 et la capacité de sorption à l'équilibre q_e . Les valeurs calculées de K_2 et q_e ainsi que les valeurs correspondantes aux

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

coefficients de détermination R^2 sont reportées dans le tableau IV.1. Une bonne corrélation a été observée entre les données expérimentales et le modèle cinétique du pseudo second ordre dont les valeurs des coefficients de détermination sont plus élevées que 0,99.

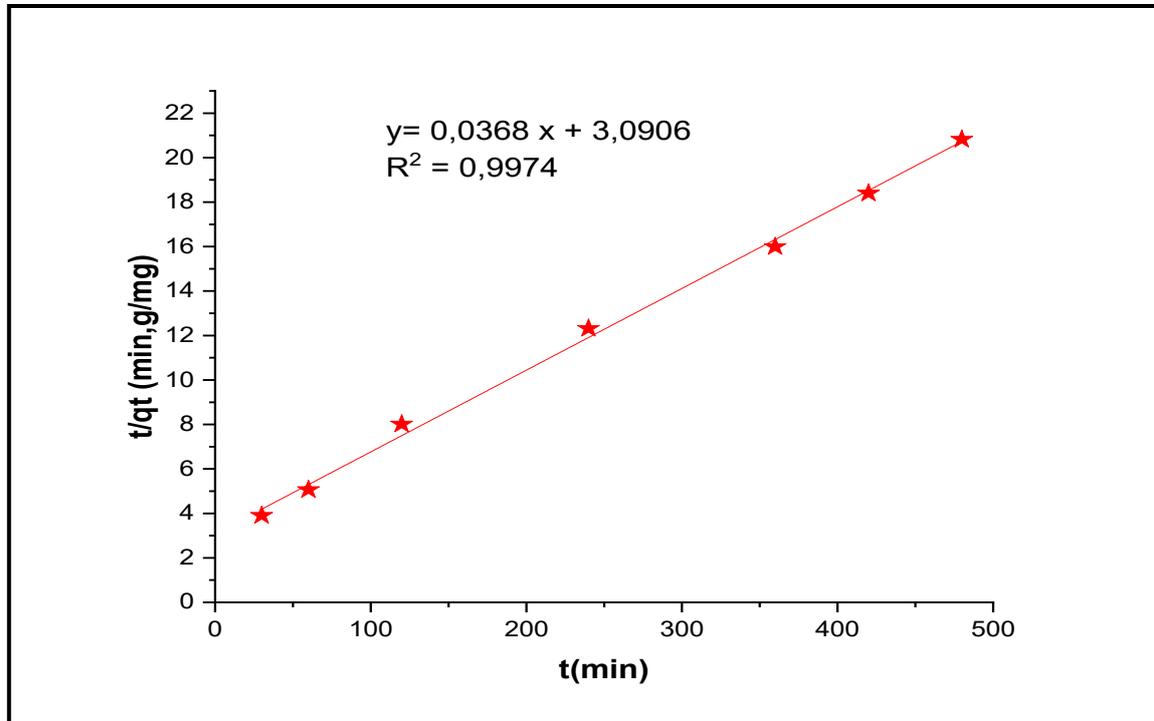


Figure. IV.10. Cinétique du pseudo second ordre d'élimination de la Rhodamine B par CAA

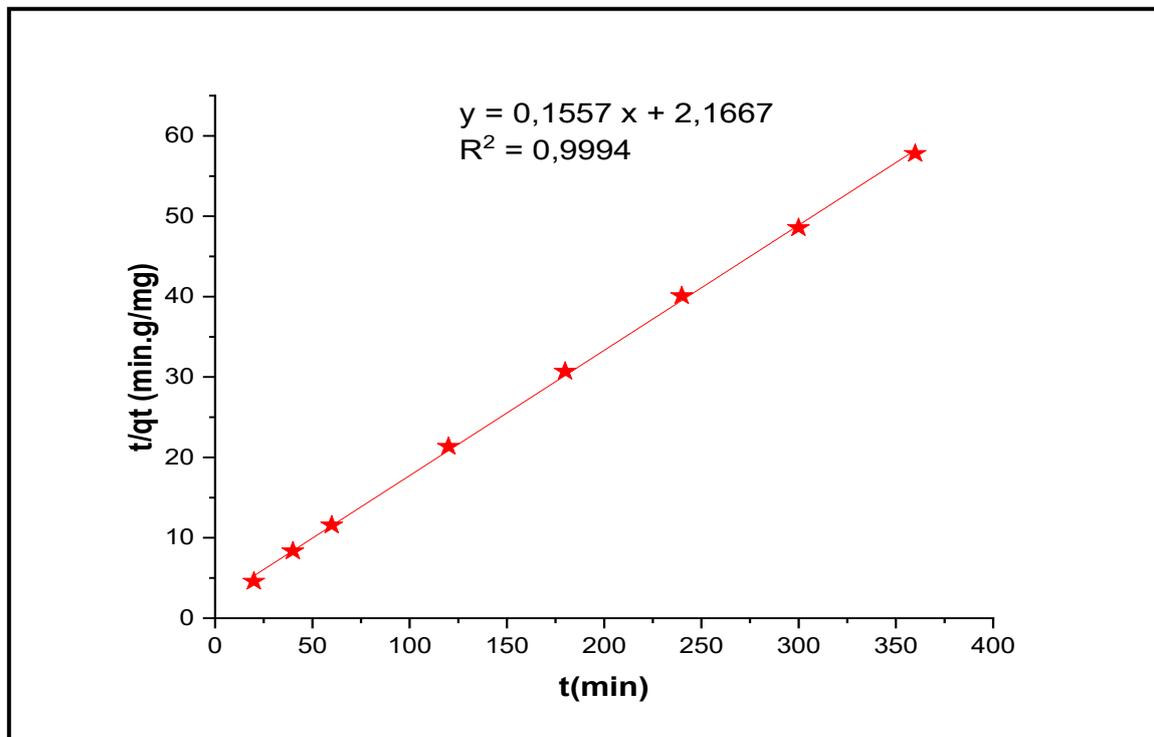


Figure. IV.11 . Cinétique du pseudo second ordre d'élimination de la Rhodamine B par CAB

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

Tableau IV-1: Valeurs des paramètres cinétiques d'ordres 1 et 2 d'élimination du colorant Rhodamine B (RB) par CAA et CAB :

Matériaux	Cinétique d'ordre 1			Cinétique d'ordre 2			
	$q_e(\text{cal})$ (mg/g)	$K_1 \cdot 10^{-2}$ (min ⁻¹)	R^2	$q_e(\text{cal})$ (mg/g)	$q_e(\text{exp})$ (mg/g)	$K_2 \cdot 10^{-4}$ (g/mg/min)	R^2
CAA	25.43	1.06	0.9667	27.17	23.053	4.38	0.9974
CAB	2.34550329	0.0113	0.9526	6.42	6.23	1.12	0.9994

Interprétations :

En comparant les coefficients de détermination des deux modèles cinétiques (premier et second ordre), il apparaît après analyse de ces résultats (Tableau IV.1) que l'élimination du colorant RB par CAA et CAB est mieux décrite par le modèle du pseudo second ordre avec un temps de contact optimum de 6heures, pour une concentration initiale des colorants C_i de 25 mg/l. Les capacités maximales du colorant éliminées par unité de masse de matériaux CAA et CAB sont respectivement de 27.17 et 6.42 mg/g.

IV.I-5 Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant Rhodamine B par CAA et CAB

L'effet du pH a été étudié dans la gamme des valeurs de 2 à 12 sur des suspensions de 20 mg de solide dans 25 mg/L de solution de colorant. Les solides sont séparés par centrifugation et les concentrations en colorant dans les surnageants sont mesurées par spectrophotomètre à la longueur d'onde de 553.5 nm (figure IV.12 et figure IV.13)

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

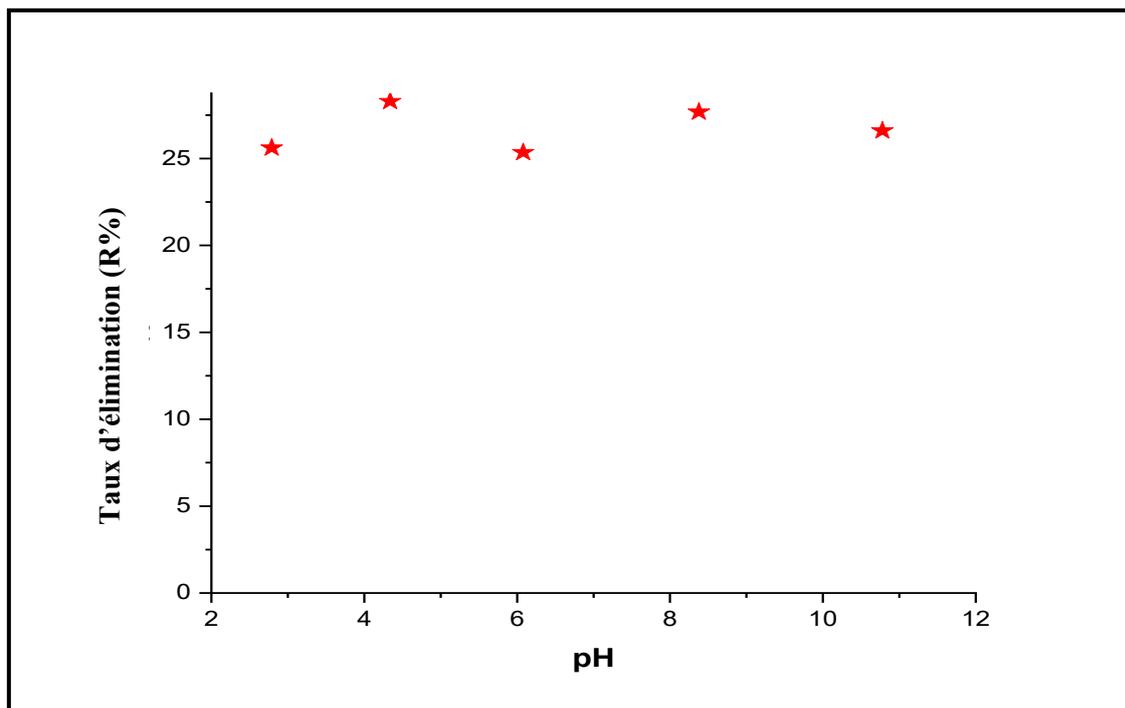


Figure. IV.12. Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant sur CAB

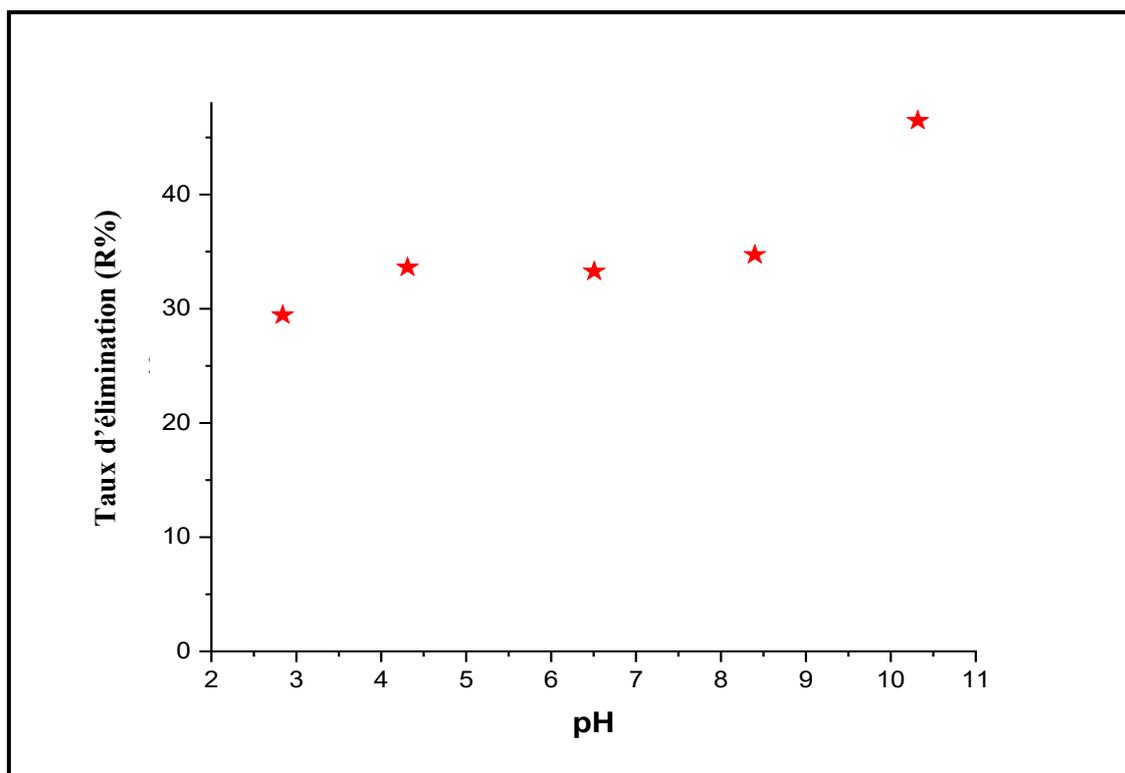


Figure. IV.13. Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant sur CAA

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

Les résultats des taux d'élimination de colorant Rhodamine B par les matériaux CAA et CAB étudiés en fonction du pH_i sont présentés sur la figure IV.12 et la figure IV.13.

L'examen des deux figures permet de constater que dans le domaine de pH de 2 à 11, l'allure des deux courbes est presque identique, et les taux d'élimination de colorant par CAB et CAA sont constants ce qui prouve que le pH de la solution n'influence pas sur l'élimination. Cette stabilité de pH est probablement due aux propriétés d'amortissement du matériau. Le pH de la solution de colorant n'a qu'une faible influence sur les interactions colorant-matériau et l'élimination est favorisée par un pH de l'ordre de 4,39 pour CAB et de 10,36 pour CAA.

IV.I-6 Effet de la température sur l'élimination de colorant Rhodamine B par CAA :

Nous avons étudié l'influence de quatre températures 25, 35, 45 et 55°C sur l'élimination de colorant Rhodamine B par CAA. Des flacons contenant 20 mg de solides CAA en suspension dans 25 ml de solution de colorant de concentration 30 mg/l. Ces suspensions sont placées dans un Bain marie réglé à la température désirée, sont agitées sous agitation constante pendant 6 heures. Une fois le temps de contact épuisé, les solides sont séparés par centrifugation et les concentrations sont déterminées par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 553.5 nm.

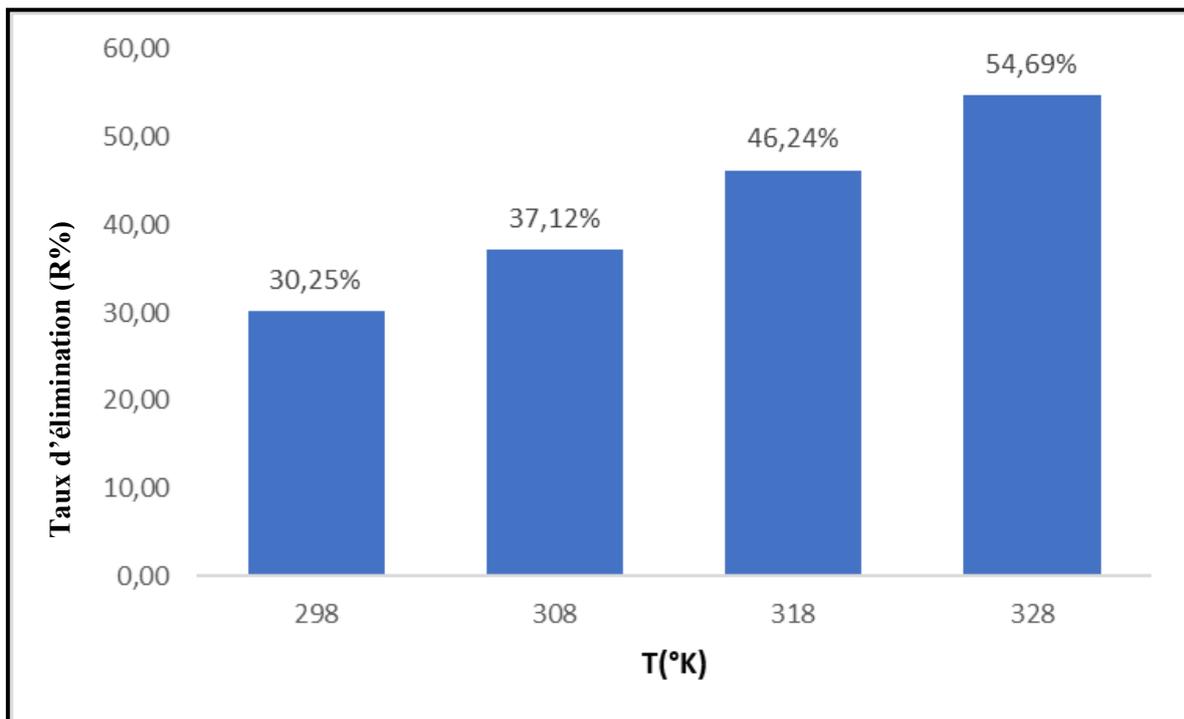


Figure. IV.14. Rendement d'adsorption du RB à différentes températures par CAA

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

Les résultats obtenus à différentes températures sont illustrés dans la figure IV.14 ; IV.15 et le tableau IV.2 ci-dessous, nous permettent de déterminer le coefficient de distribution k_d , ainsi que les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) en employant les équations suivantes.

$$k_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (a)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \log(k_d) \quad (b)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (c)$$

$$\log(k_d) = \frac{\Delta S^\circ}{R} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (d)$$

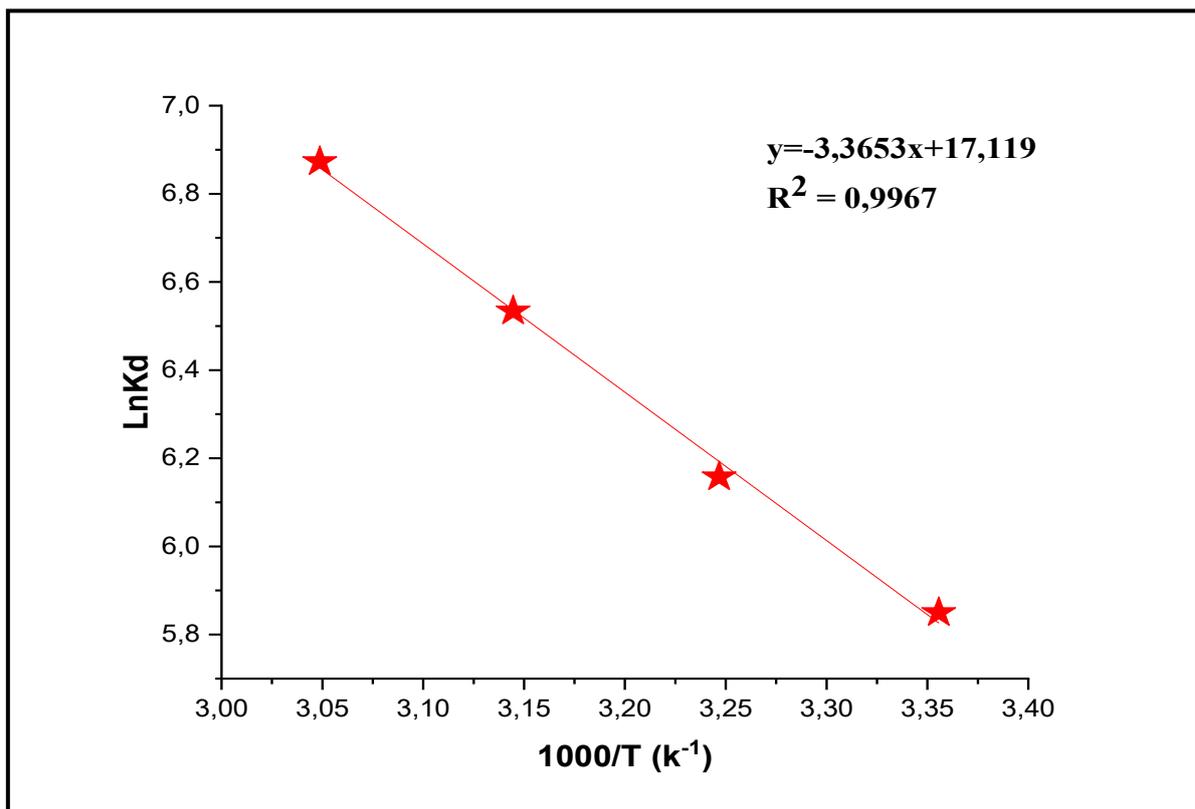


Figure. IV.15. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$ de l'adsorption du RB sur CAA

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

Tableau IV-2 : Valeurs des paramètres thermodynamiques pour l'élimination de colorant Rhodamine B par CAA

Matériau	ΔG (KJ/mol)				ΔH (KJ/mol)	ΔS (KJ/mol. K)
	T=298°k	T=308°K	T= 318°K	T=328°k		
CAA	-14,76	-16,18	-17,61	-19,03	27,66	0,1433

Le tracé de la courbe $\ln(k_d) = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ (voir la figure IV.15) permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS^0 et ΔH^0 à partir de l'ordonnée ($\Delta S^0/R$) et de la pente ($-\Delta H^0/R$) respectivement, sont présentés dans le tableau IV-2.

Le graphe $\ln(k_d)$ en fonction de $\frac{1000}{T}$ (voir la figure IV.15) pour l'élimination de colorant Rhodamine B par CAA présente une droite linéaire avec une pente négative pour CAA.

La valeur négative de ΔG^0 indique que le processus d'élimination est spontané pour la biomasse modifiée CAA. ΔS^0 peut être employé pour décrire l'aspect aléatoire à l'interface solide- solution pendant le phénomène de sorption.

La valeur positive de ΔH^0 a montré que le processus est endothermique. La faible valeur de ΔH^0 (< 50 KJ/mole) indiquent que le processus est probablement de type physisorption.

IV.I-7 Isothermes de sorption de colorant RB par CAA et CAB :

Dans des flacons de 250 ml de capacité on disperse une masse m de 20 mg de solide CAA ou CAB dans 25 ml de solution de colorant à teneurs croissantes de 10 à 60 mg/l. Les suspensions sont maintenues pendant une durée de 6 heures sous agitation constante à la température ambiante. Elles sont ensuite centrifugées et la concentration de colorant dans le surnageant est analysée par spectrophotométrie dans le visible à la longueur d'onde de 553,5 nm.

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

Soit C_e (mg/l), la concentration en colorant dans le surnageant, on déduit la quantité de colorant éliminée en mg par gramme de matériaux (CAA ou CAB) Q_e (ou X/m). Les résultats obtenus nous permettent de tracer les isothermes d'adsorption qui sont finalement traitées selon les équations linéaires de Freundlich et Langmuir (décrite au chapitre III), sont reportés dans les figures IV.16 à IV.21 ci-dessous.

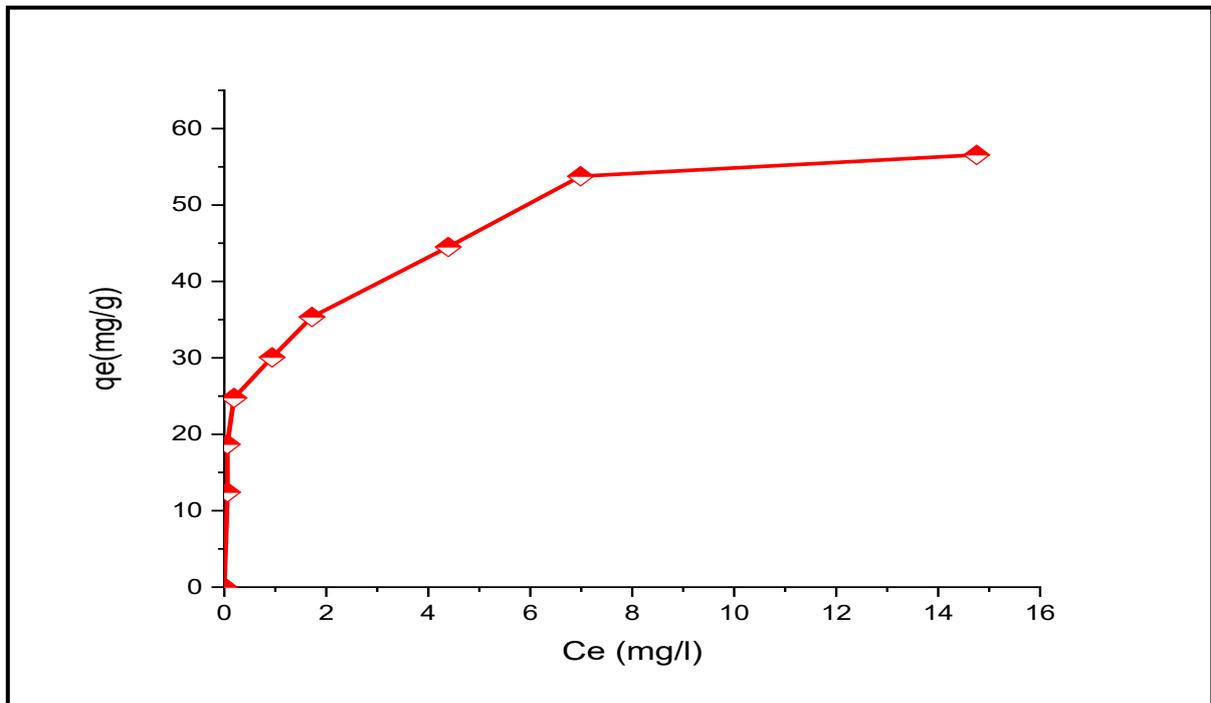


Figure. IV.16. Isotherme de sorption du RB par CAA

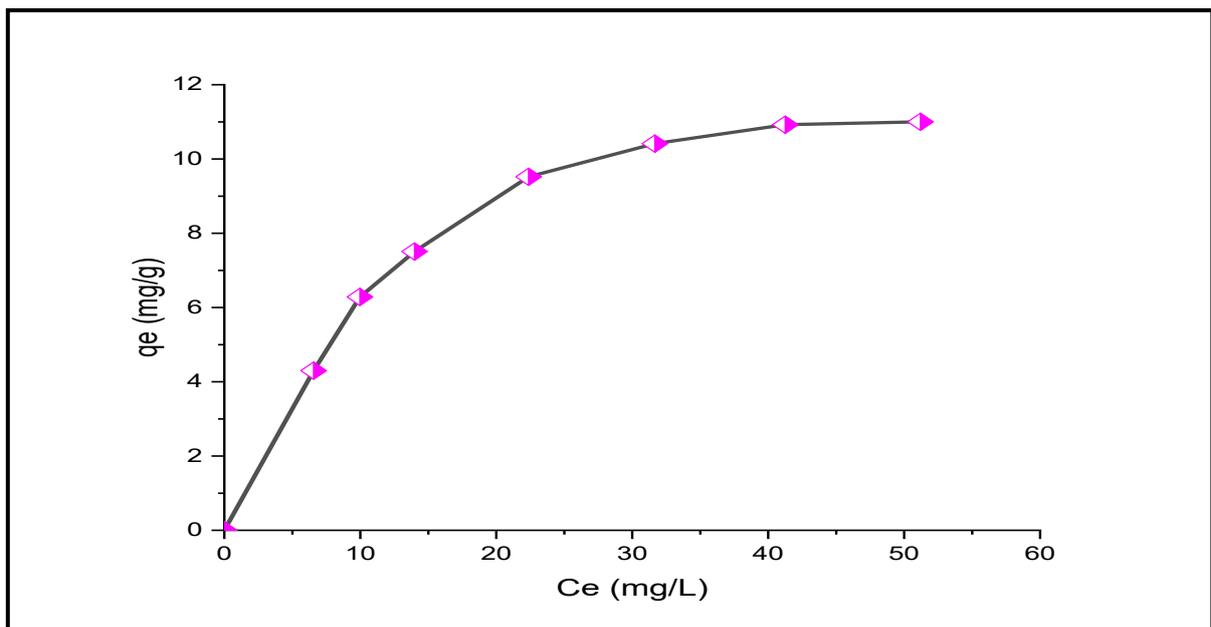


Figure. IV.17. Isotherme de sorption du RB par CAB

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

Modélisation des isothermes :

Modèle de Freundlich :

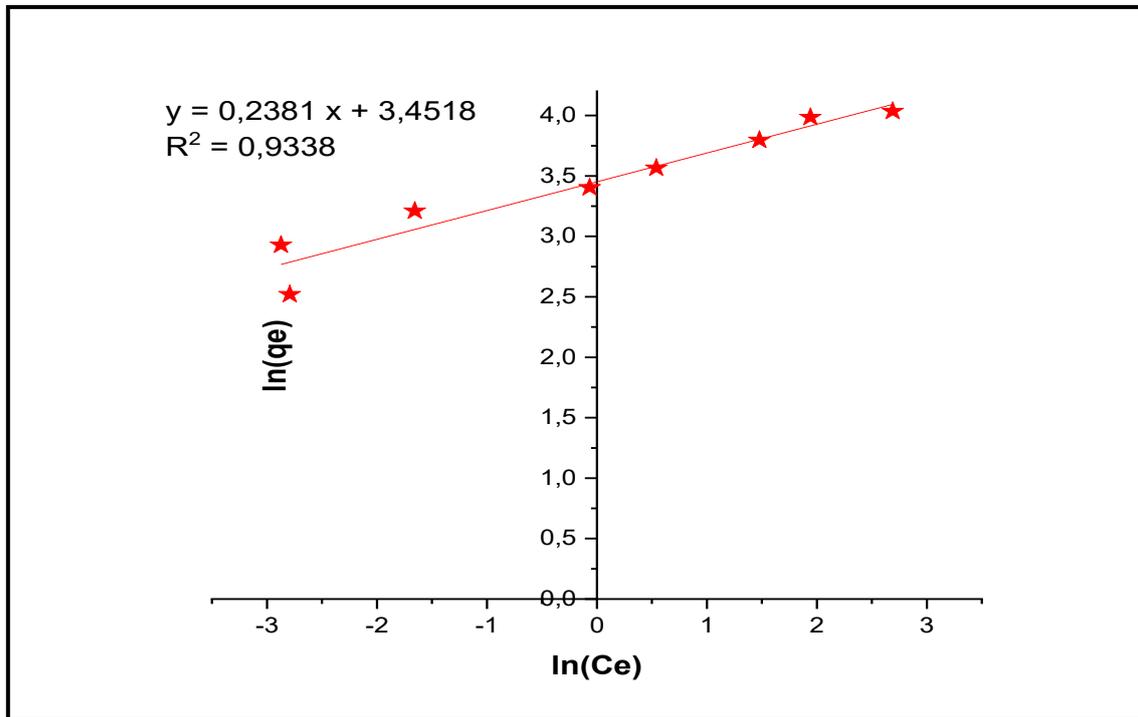


Figure. IV.18. Isotherme d'adsorption RB sur CAA selon le modèle de Freundlich

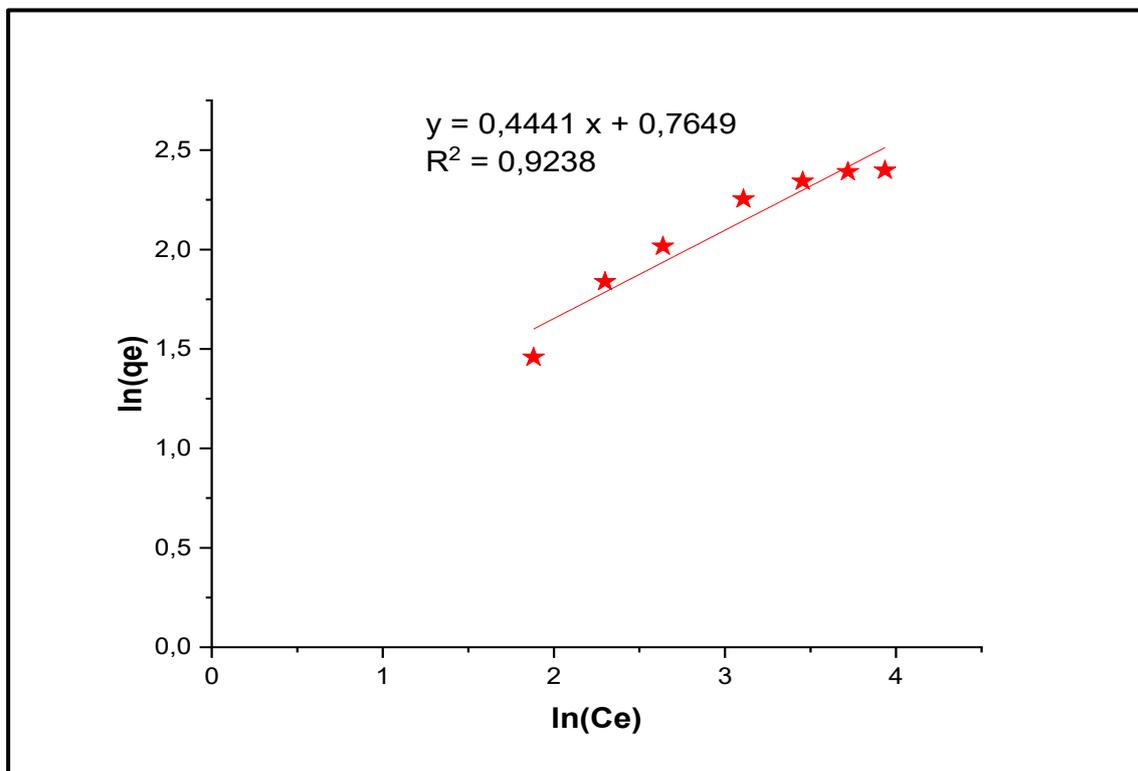


Figure. IV.19. Isotherme d'adsorption RB sur CAB selon le modèle de Freundlich

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

Modèle de Langmuir :

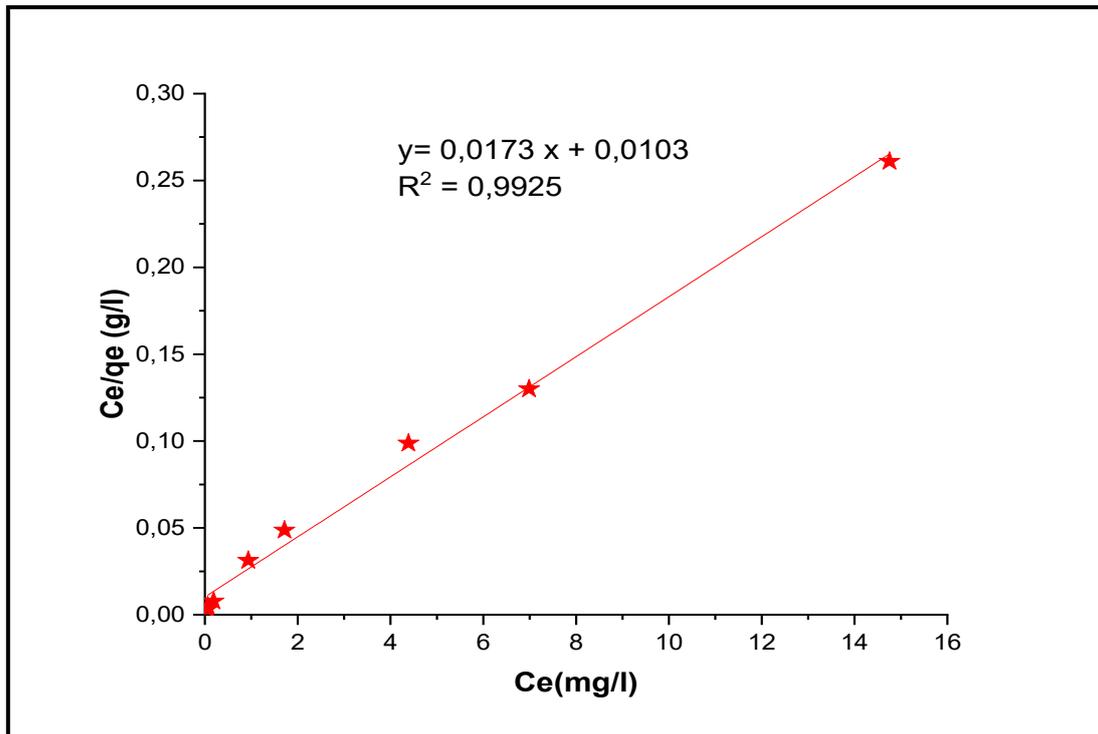


Figure. IV.20. Isotherme d'adsorption RB sur CAA selon le modèle de Langmuir

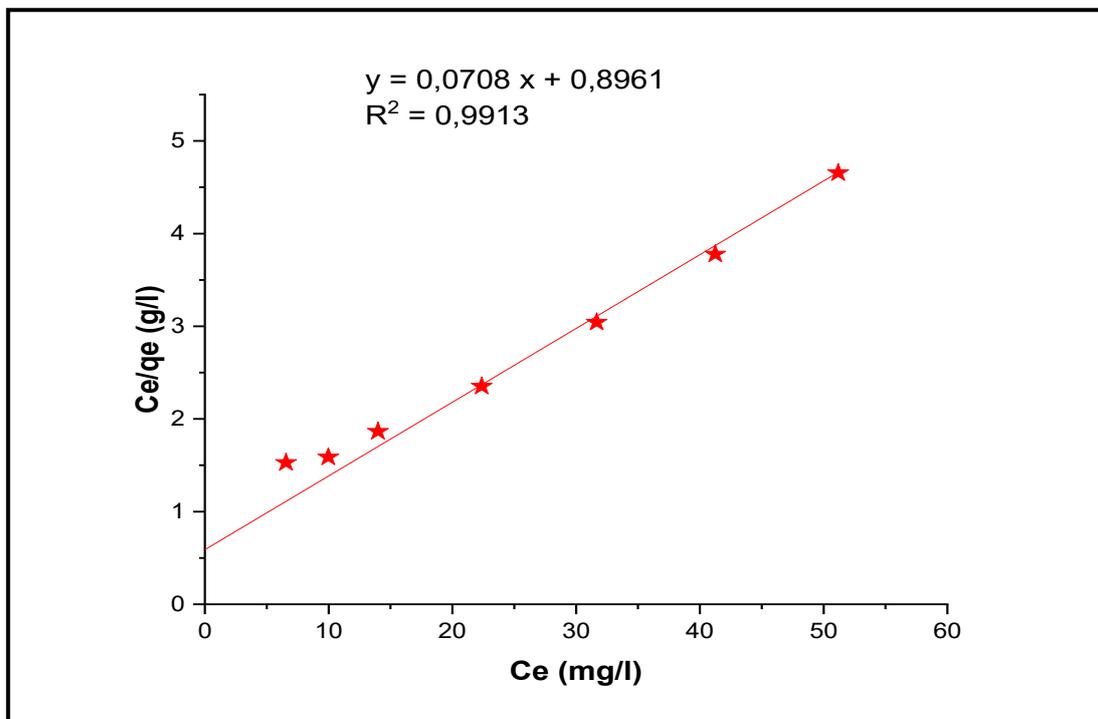


Figure. IV.21 . Isotherme d'adsorption RB sur CAB selon le modèle de Langmuir

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

Tableau IVI-3 : Résultats des paramètres des isothermes de sorption du colorant RB par CAA et CAB :

Matériau	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	Q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_f	n	R^2
CAA	57,8	1,68	0,9925	31,56	4,2	0,9338
CAB	14,124	0,079	0,9913	2,15	2,25	0,9238

Interprétations

Les observations faites à partir des figures IV.16 à IV.21 révèlent que les résultats expérimentaux sont bien décrits par le modèle de Langmuir. Les valeurs du coefficient de détermination R^2 pour le modèle de Langmuir (0,9925 et 0,9913) sont plus élevées que ceux du modèle de Freundlich (0,9338 et 0,9238) avec CAA et CAB, respectivement.

Les paramètres calculés de Freundlich et de Langmuir sont reportés dans le tableau IV.3. Les valeurs de la capacité maximale Q_{\max} de sorption et la constante de Langmuir K_L sont plus élevées pour CAA que pour CAB (57,8 mg/g et 1,68L/mg pour CAA contre 14,124mg/g et 0,079 L/mg pour CAB respectivement).

Conclusion :

Les matériaux (CAA et CAB) préparés ont été appliqués à l'élimination d'un colorant basique Rhodamine B en solution aqueuse. Les analyses des données cinétiques et de la sorption de la Rhodamine B obéissent au modèle cinétique du pseudo second ordre, et au modèle de Langmuir respectivement, avec des valeurs élevées du coefficient de détermination. Le pH de la solution n'influence pas sur l'élimination et le processus de sorption est une physisorption, endothermique et spontané.

IV.II Applications à l'élimination d'un colorant acide Bleu Evans en solution aqueuse par une biomasse brute et modifiée

Introduction :

Les colorants synthétiques ont été depuis longtemps utilisés comme agents de teinture dans diverses applications industrielles [45]. Toutefois ces colorants contenus dans les rejets d'effluents présentent un danger sérieux pour l'environnement. La coloration des eaux par ces colorants peut interférer avec la pénétration de la lumière affectant ainsi les écosystèmes aquatiques [46]. Désormais, l'élimination des colorants à partir des effluents est d'une importance capitale pour la protection de l'environnement. Les méthodes biologiques, physiques et chimiques sont généralement appliquées pour l'élimination des colorants [47]. Cependant, plusieurs colorants ne sont pas totalement biodégradables dans les conditions environnementales à cause de leur structure complexe. De plus ces colorants sont toxiques et pourraient causer une destruction ou une inhibition de leur propriété catalytique des micro-organismes [48]. Les techniques d'oxydation chimique et électrochimique, la coagulation et l'osmose inverse ne sont pas efficaces pour l'utilisation à grande échelle en raison de leur coût onéreux. Cependant, l'adsorption demeure l'une des techniques les plus efficaces pour l'élimination des colorants.

C'est dans ce contexte que nous avons examiné les possibilités de l'élimination d'un colorant de l'industrie textile (le Bleu Evans) en solution aqueuse par deux matériaux Brute et Modifiée (CAB et CAA).

IV.II-1 Elimination de Bleu Evans :

Le bleu Evans est une matière organique, solide à l'état de poudre fine et de couleur bleu foncée. Il appartient à la famille des colorants anionique, solubles dans l'eau. Sa structure chimique est représentée ci-dessous.

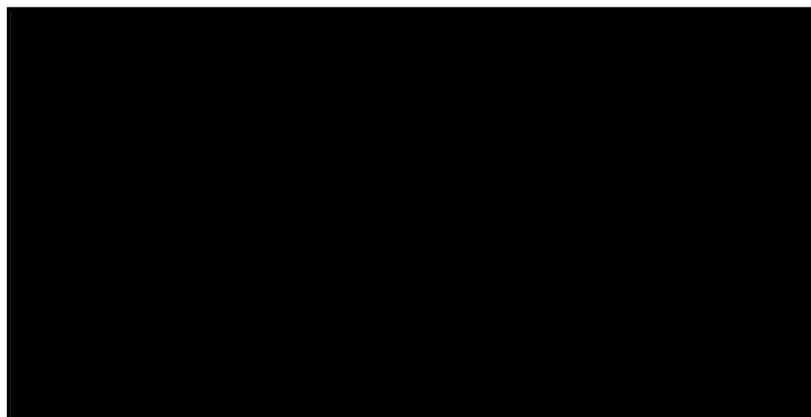


Figure. IV.22. Structure chimique de Bleu

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

- Propriétés physiques et Chimiques de Bleu Evans :

Colorant	Bleu Evans
Formule brute	$C_{34}H_{24}N_6Na_4O_{14}S_4$
Masse molaire (g/mol)	960,817
Odeur	Inodore
Absorbance (λ_{max}) nm	607.5
Couleur	Bleu foncée
Solubilité dans l'eau	Soluble

IV.II-2. Influence du pH sur la longueur d'onde λ_{max} , de colorant Bleu Evans

Nous avons effectué un balayage de longueurs d'ondes (400 – 800 nm) de solutions de colorants à 20 mg/l à différents pH. Les spectres obtenus ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible de type HACH DR/4000 U, muni d'une cuve de 1 cm de trajectoire optique, sont similaires et présentent tous les mêmes bandes et en particulier celle observée à 607,5nm. Cela confirme que le pH n'influe pas sur l'absorbance (figure IV.23).

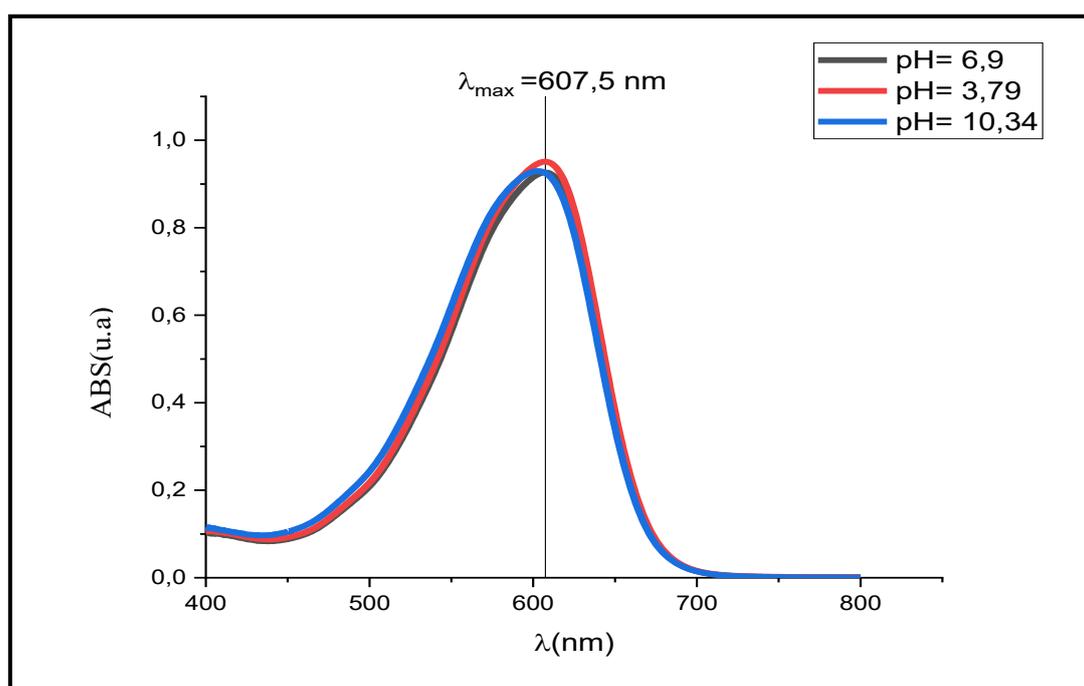


Figure.IV.23: Effet du pH sur la longueur d'onde d'absorption

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

A cette valeur λ_{\max} , nous avons établi la courbe d'étalonnage en colorant, ce qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, dans un domaine de concentration compris entre 0 et 25 mg/l. La droite d'étalonnage représentant la densité optique DO (ou Absorbance), au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C, obéit à la loi de Beer-Lambert avec un coefficient de détermination $R^2 > 0,99$, (figure IV.24).

L'équation de la courbe d'étalonnage s'écrit :

$$\text{Abs} = 0,0454 C \text{ avec un coefficient de détermination } R^2 = 0,9995$$

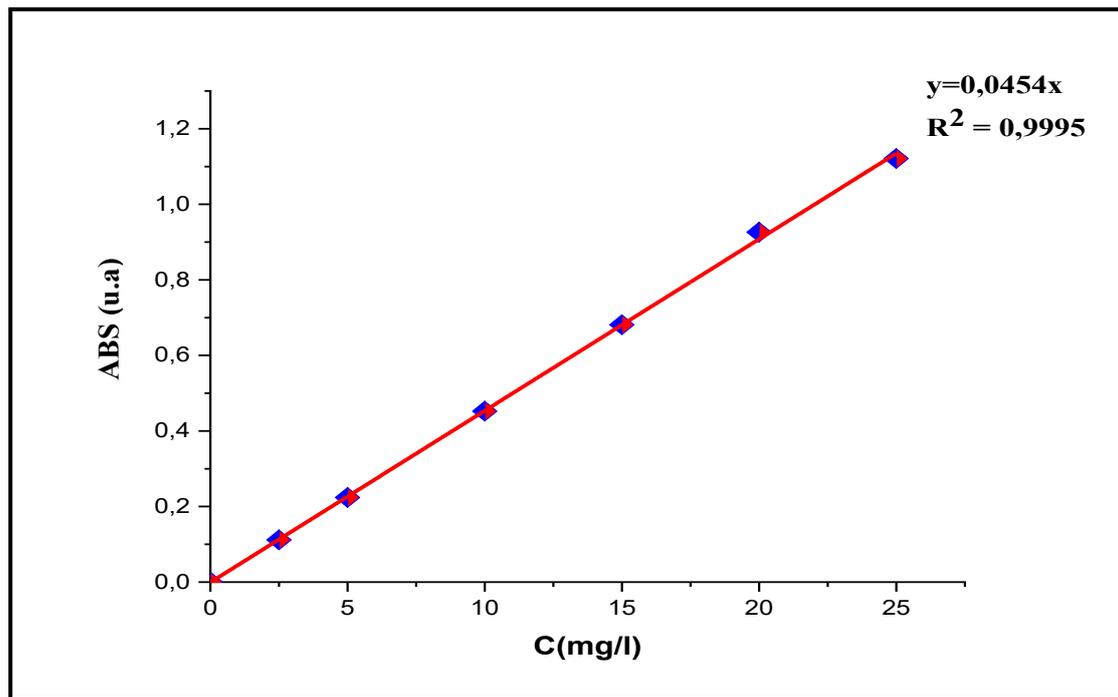


Figure. IV.24 . Courbe d'étalonnage de BE

IV.II-3 Etude cinétique de l'élimination de colorant Bleu Evans (BE) par CAA et CAB :

Dans deux séries de flacons contenant 25 ml de solution de colorant BE à 25 mg/l, on ajoute une masse de 20 mg de solide CAA ou de CAB. Les échantillons sont laissés à la température ambiante sous agitation constante pendant des durées fixées comprises entre 25 min et 8 heures. A la fin du temps imparti à chaque échantillon, le surnageant est immédiatement centrifugé. La concentration en colorant dans le surnageant mesurée par spectrophotomètre dans le visible à la longueur d'onde 607.5 nm, est déterminée par l'équation de la droite de la courbe d'étalonnage. Les résultats obtenus sont tracés sur les courbes de la figure IV.25 et IV.26.

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

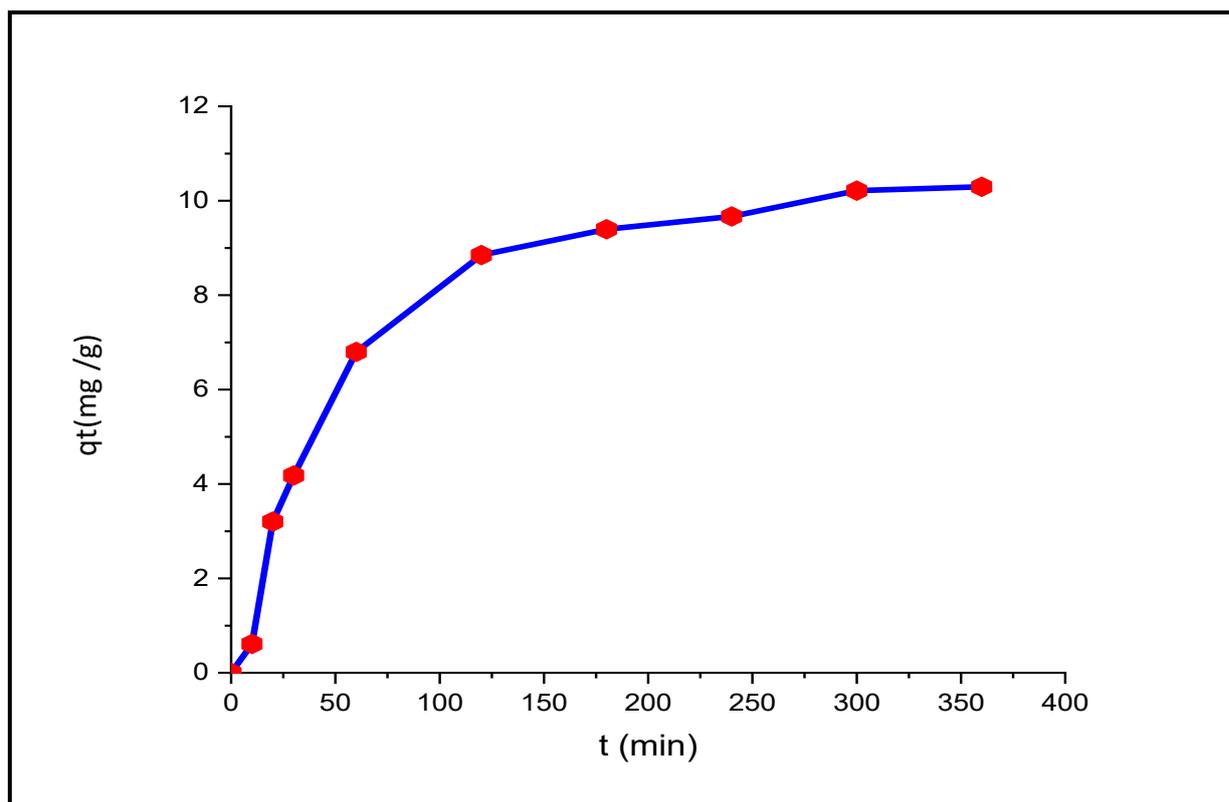


Figure. IV.25 . Cinétique d'adsorption de BE sur CAA

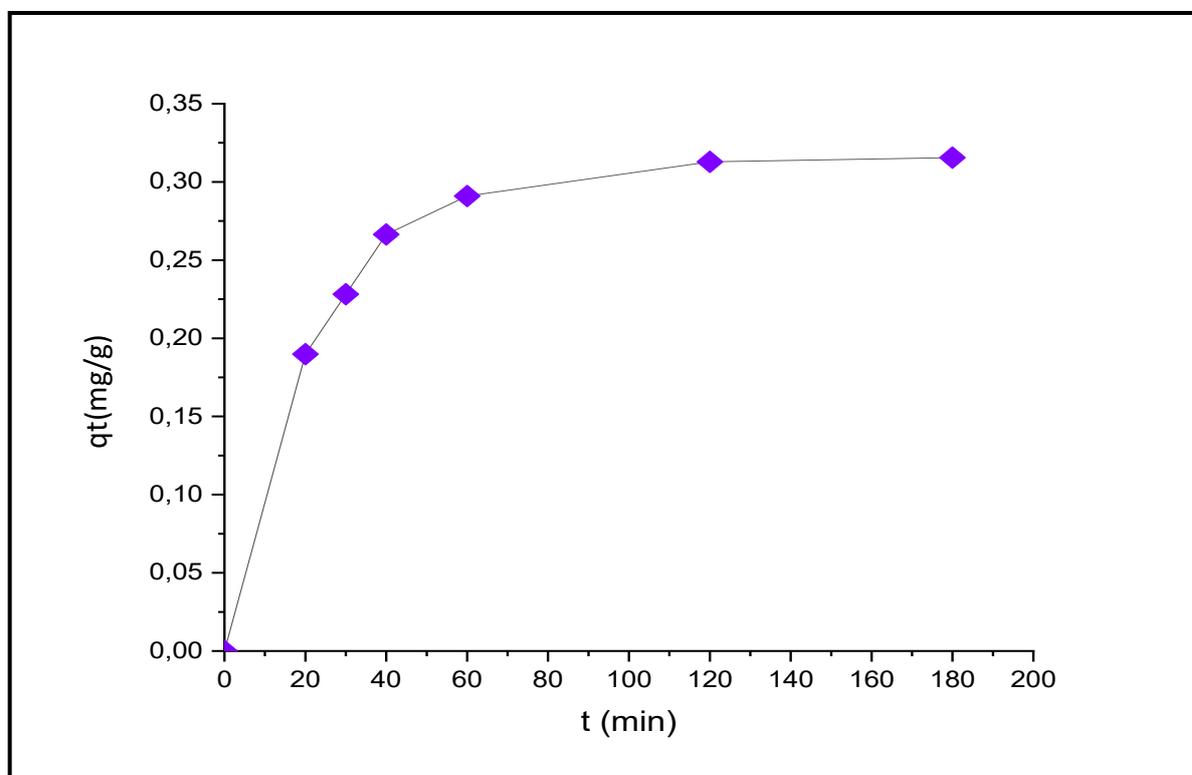


Figure. IV.26. Cinétique d'adsorption de BE par CAB

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

Les allures des courbes de la figure IV.25 et la figure IV.26 montrent que l'équilibre de sorption est atteint après 6 heures avec CAA et après plus de 3 heures de contact avec CAB. En effet, les quantités adsorbées de sorption de la BE sur CAA et de CAB, sont respectivement 10,29 mg/g et 0,3556 mg/g tandis que les valeurs plus basses ont été observées pour CAB.

Pour la suite de notre travail et pour plus de sécurité nous avons choisi une durée de contact de 6 heures matériaux-solution de colorant, suffisant pour l'établissement de l'équilibre (Figure IV.25 et IV.26).

Ces résultats préliminaires nous ont conduits à déduire que CAA est plus efficace que CAB dans le processus de sorption de colorants acides.

Modélisation de la cinétique :

Modèle cinétique du premier ordre :

L'exploitation des résultats de la figure IV.27 et IV.28 nous permet de conclure si la cinétique de l'élimination est du premier ordre. Le tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps de contact t en utilisant l'équation $\ln(q_e - q_t) = -k_1 \times t + \ln q_e$ donne une droite linéaire de pente $-k_1$ et l'ordonnée à l'origine $\ln q_e$ nous permet de calculer les valeurs de la constante de vitesse k_1 et la capacité de sorption à l'équilibre q_e .

Les valeurs expérimentales et calculées des capacités de sorption à l'équilibre à partir du modèle cinétique du pseudo premier ordre (voir tableau IV-4) ont de larges variations de valeurs, ce qui suggère que le modèle cinétique du pseudo premier ordre n'est pas applicable dans ce cas. Pour cela nous avons testé le modèle cinétique du pseudo second ordre.

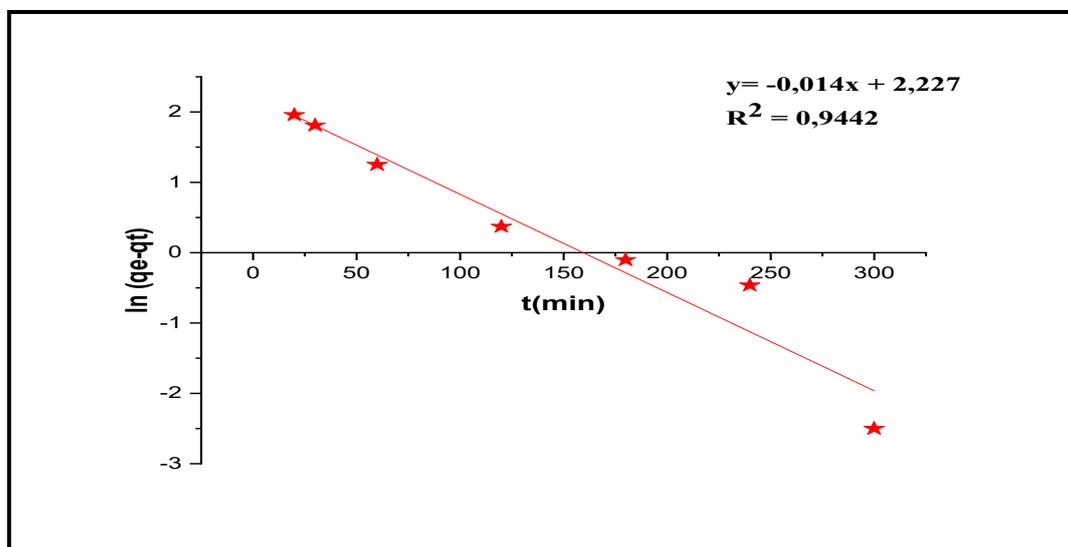


Figure.IV.27 : Cinétique du pseudo premier ordre d'élimination de le Bleu Evans par CAA

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

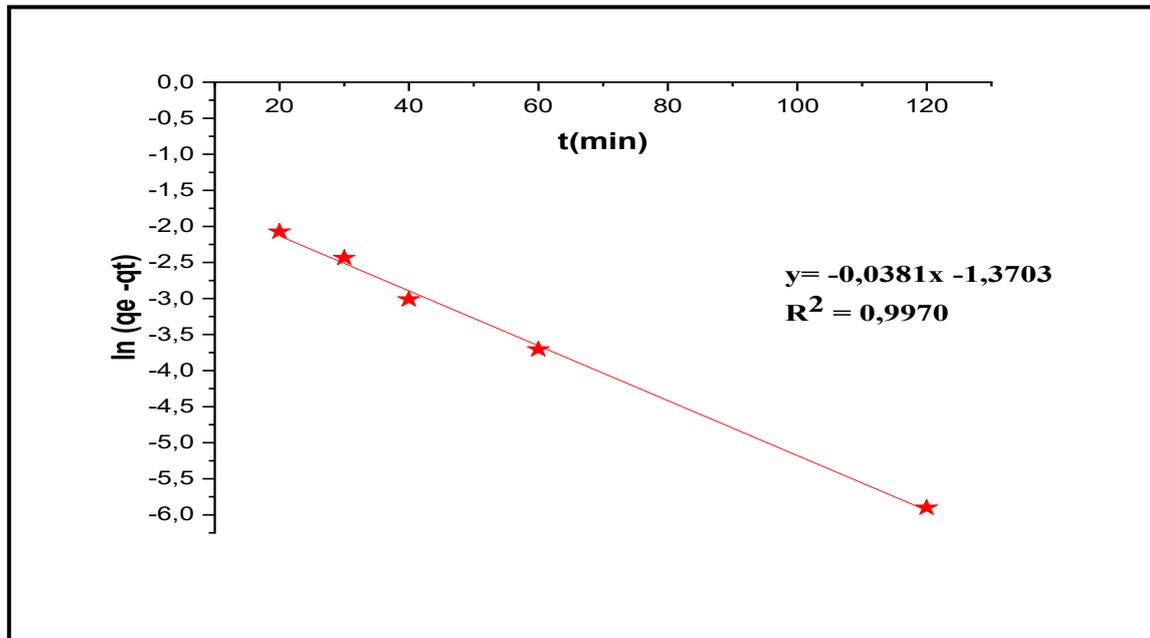


Figure. IV.28 . Cinétique du pseudo premier ordre d'élimination de le Bleu Evans par CAB

Modèle cinétique du deuxième ordre :

L'exploitation des résultats de la figure IV.29 et IV.30 ont permis de tracer les graphes $\frac{t}{q_t}$ en fonction du temps t en utilisant l'équation $\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{(k_2 q_e^2)}$ donnera une droite linéaire de pente $\frac{1}{q_e}$ et l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{k_2 q_e^2}$. Ces valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente k_2 et la capacité de sorption à l'équilibre q_e . Les valeurs calculées de k_2 et de q_e ainsi que les valeurs linéaires correspondantes aux coefficients de détermination R^2 et les résultats numériques sont regroupés dans le tableau IV-4. Une bonne corrélation a été observée entre les données expérimentales et calculées, et le modèle cinétique du pseudo second ordre dont les valeurs des coefficients de détermination sont plus élevées que 0,99.

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

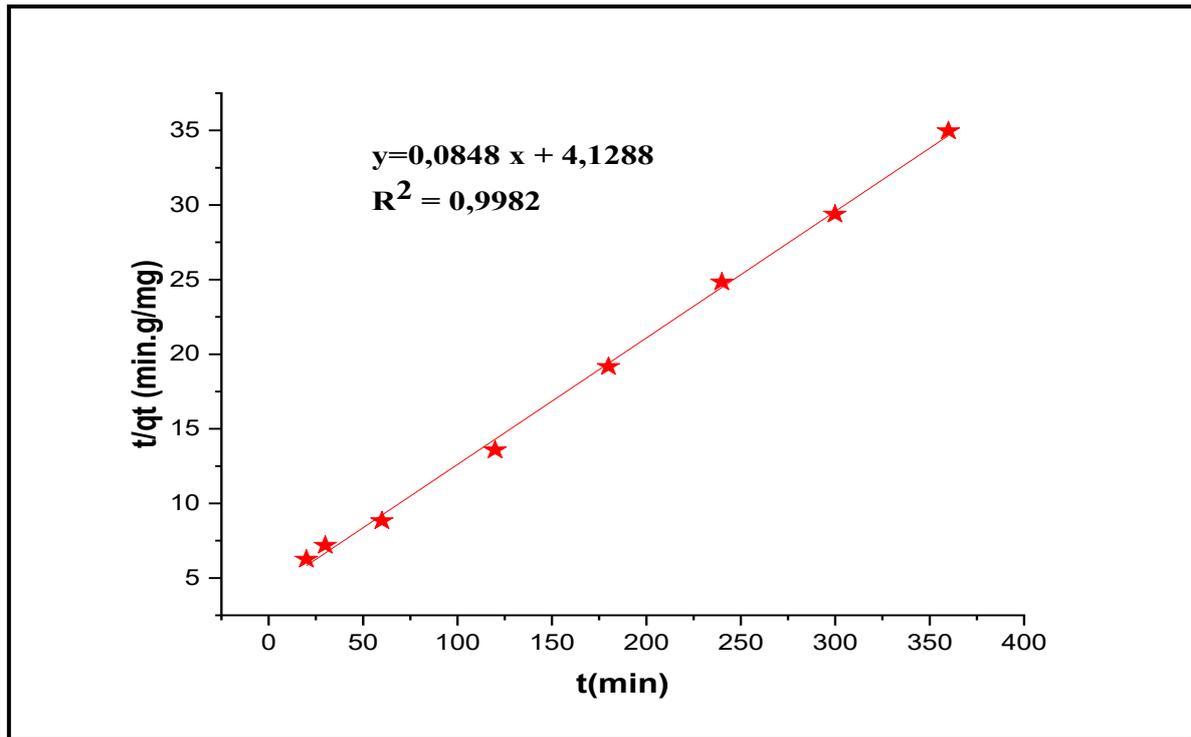


Figure. IV.29. Cinétique du pseudo second ordre d'élimination de le Bleu Evans par CAA

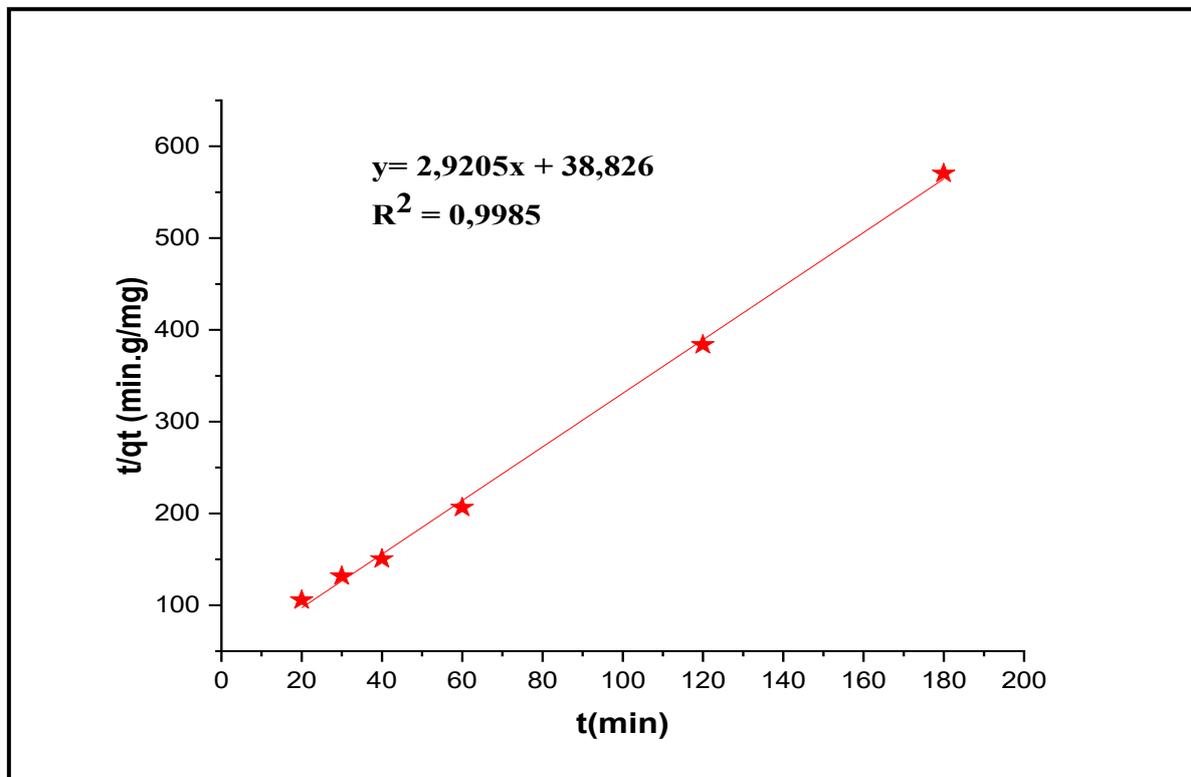


Figure. IV.30. Cinétique du pseudo second ordre d'élimination de le Bleu Evans par CAB

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

Tableau IVII-4 : Valeurs des paramètres cinétiques d'ordres 1 et 2 d'élimination du colorant Bleu Evans (BE) par CAA et CAB :

Matériaux	Cinétique d'ordre 1			Cinétique d'ordre 2			
	$q_e(\text{cal})$ (mg/g)	$K_1 \cdot 10^{-2}$ (min^{-1})	R^2	$q_e(\text{exp})$ (mg/g)	$q_e(\text{cal})$ (mg/g)	$K_2 \cdot 10^{-4}$ (g/mg/min)	R^2
CAA	9,27	1,4	0,9442	11,79	10,26	1,74	0,9982
CAB	0,254	3,81	0,9970	0,3424	0,3155	2,20	0,9985

Interprétations :

En comparant les coefficients de détermination des deux modèles cinétiques (premier et second ordre), il apparaît après analyse de ces résultats (Tableau IV-4) que l'élimination du colorant BE par CAA et CAB est mieux décrite par le modèle du pseudo second ordre avec un temps de contact optimum de 6 heure. Pour une concentration initiale des colorants C_i de 25 mg/l. Les capacités maximales du colorant éliminées par unité de masse de matériaux CAA et CAB sont respectivement de 10,26 et 0,3155 mg/g. Les différences entre les valeurs expérimentales et calculées de la capacité de sorption à l'équilibre sont grandes.

IV.II-4 Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant Bleu Evans par CAA et CAB :

L'effet du pH a été étudié dans la gamme des valeurs de 2 à 12 sur des suspensions de 20 mg de solide dans 25 mg/L de solution de colorant Les solides sont séparés par centrifugation et les concentrations en colorant dans les surnageants sont mesurées par spectrophotomètre à la longueur d'onde de 607,5nm (figure IV.31 et figure IV.32).

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

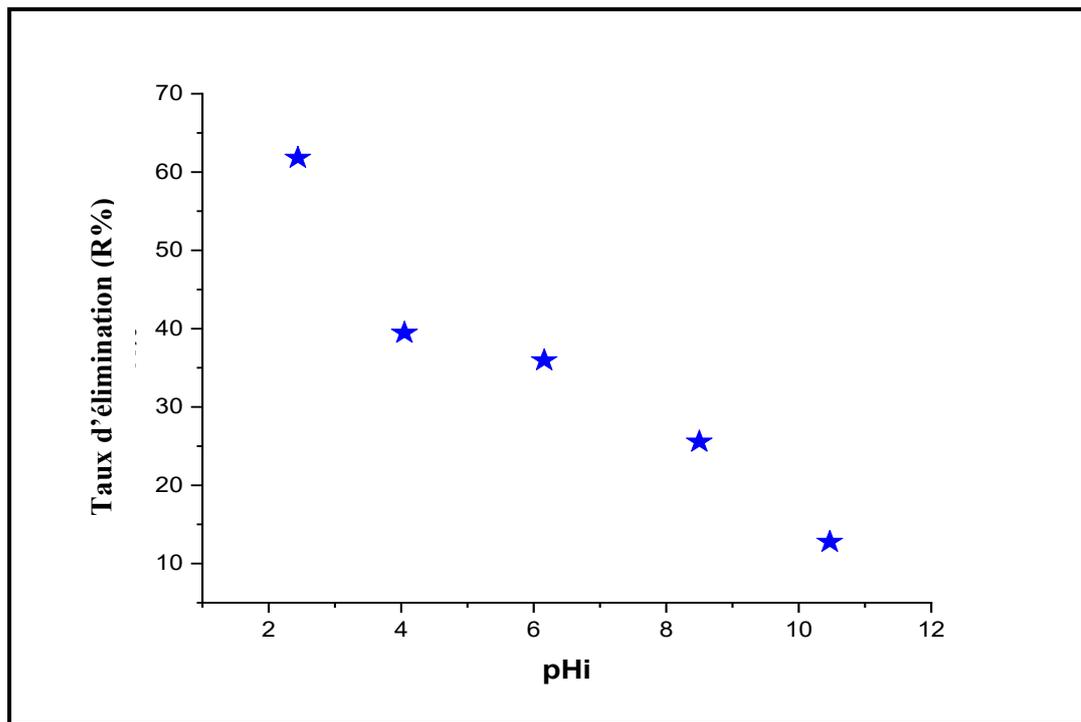


Figure. IV.31 . Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant par CAA

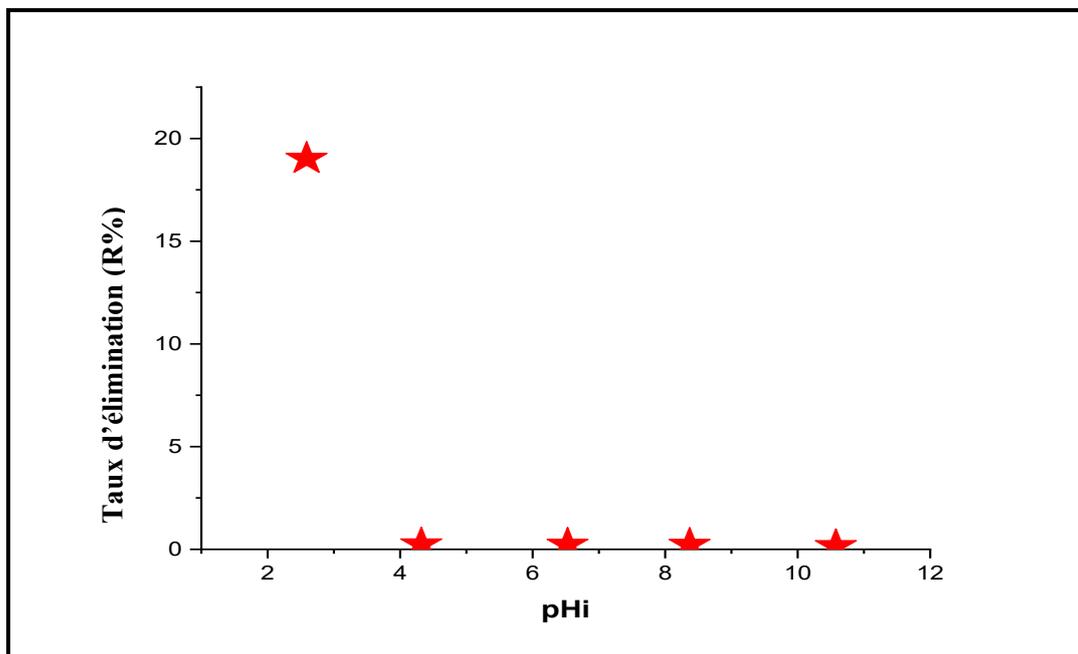


Figure. IV.32 . Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant par CAB

Les résultats des taux d'élimination de colorant bleu Evans par les matériaux CAB et CAA étudiés en fonction du pH sont présentés sur la figure IV.31 et la figure IV.32 respectivement.

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

L'examen des deux figures permet de constater que dans le domaine de pH de 2 à 11, La variation du pH des solutions de colorant a un effet sensible sur la capacité de sorption par les matériaux (CAA et CAB). En outre les quantités de colorant éliminée par unité de masse des solides CAA et CAB ne sont pas constantes ce qui prouve que le pH de la solution influe sur l'élimination. L'élimination est favorisée par un pH = 2,44 pour CAA et d'un pH = 2,59 pour CAB.

IV.II- 5 Effet de la température sur l'élimination de colorant Bleu Evans par CAA :

Nous avons étudié l'influence de quatre températures 25, 35, 45 et 55°C sur l'élimination de colorant BE par CAA. Des flacons contenant 20 mg de solide CAA dans 25 ml de solution de colorant de concentration 30 mg/l. Ces suspensions sont placées dans un Bain marie régler à la température de 25°C sous agitation constante pendant 6 heures. Lorsque la durée de l'agitation est épuisée, les solides sont séparés par centrifugation et les concentrations du colorant dans le surnageant sont déterminées par spectrophotométrie à 607.5 nm.

La même opération est répétée pour les températures du bain marie de 35 ; 45 et 55°C. Les résultats obtenus à différentes températures sont illustrés dans les figures IV.33, IV.34 et le tableau IV-5 ci-après, nous permettent de déterminer le coefficient de distribution k_d , ainsi que les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°).

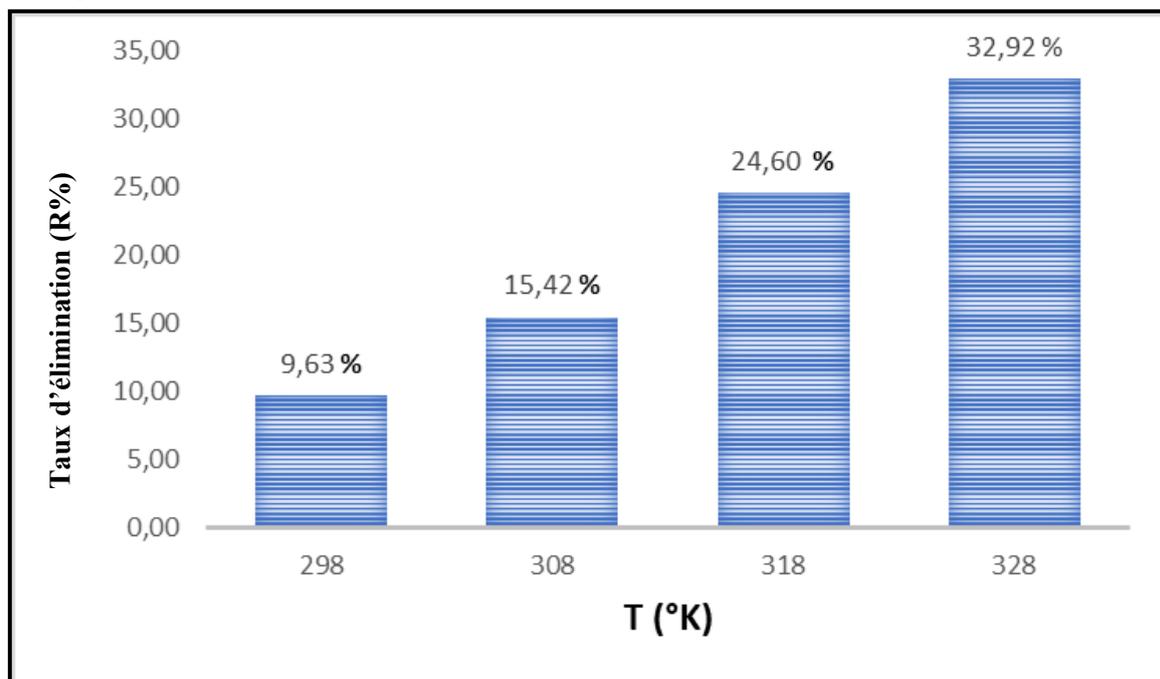


Figure. IV.33. Rendement d'adsorption du BE à différentes températures par CAA

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

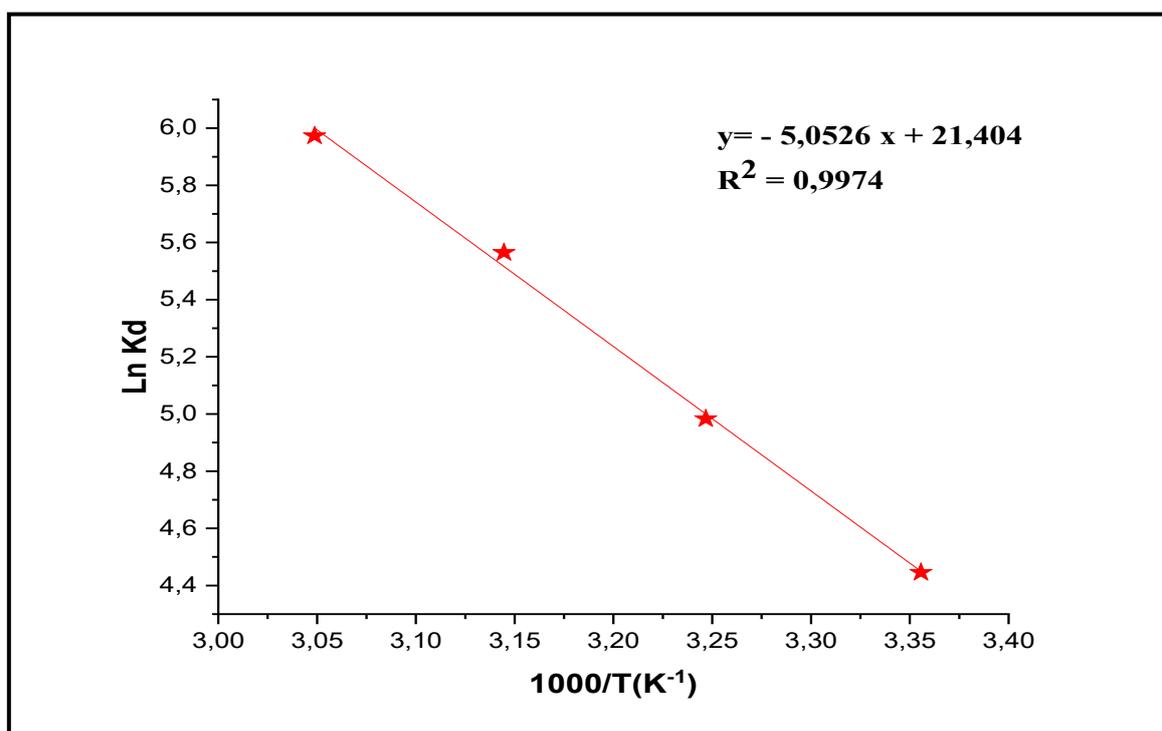


Figure. IV.34. Evolution de Ln K_d en fonction de 1000/T de l'adsorption du BE par CAA

Tableau IVIII-5 : Valeurs des paramètres thermodynamiques pour l'élimination de colorant Bleu Evans par CAA :

Matériau	ΔG (KJ/mol)				ΔH (KJ/mol)	ΔS (KJ/mol. K)
	T=298°k	T=308°K	T= 318°K	T=328°k		
CAA	-9,60	-12,80	-14,59	-16,36	42,01	0,1780

Le graphe $\text{Ln}(k_d)$ en fonction de $\frac{1000}{T}$ (voir la figure IV.34) présente une droite linéaire avec une pente négative pour l'élimination du colorant BE par CAA permettant de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS^0 et ΔH^0 à partir de l'ordonnée ($\Delta S^0/R$) et de la pente ($-\Delta H^0/R$) respectivement.

Les paramètres thermodynamiques calculés à partir des résultats obtenus lors de l'étude ont montré que la variation de l'enthalpie ΔH du système est positive. On peut dire d'abord que ce processus de sorption est endothermique.

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

La valeur de ΔG° étant négative indique que le processus d'élimination est spontané pour CAA. L'entropie ΔS° peut être employé pour décrire l'aspect aléatoire à l'interface solide-solution pendant le phénomène de sorption.

Les faibles valeurs de ΔH° et ΔG° (< 50 KJ/mole) indiquent que le processus est probablement de type physisorption. (Voir le tableau IV-5)

IV.II-6 Isothermes de sorption de colorant BE par CAA et CAB :

Dans des flacons de 250 ml de capacité on disperse une masse m de 20 mg de solides CAA ou CAB dans 25 ml de solution de colorant à teneurs croissantes de 0 à 60 mg/l. Les suspensions sont maintenues pendant une durée de 6 heures sous agitation constante à la température ambiante. Elles sont ensuite centrifugées et la concentration de colorant dans le surnageant est analysée par spectrophotométrie dans le visible à la longueur d'onde de 553,5 nm.

Soit C_e (mg/l), la concentration en colorant dans le surnageant, on déduit la quantité de colorant éliminée en mg par gramme de matériaux (CAA ou CAB) Q_e (ou X/m). Les résultats obtenus nous permettent de tracer les isothermes d'adsorption qui sont finalement traitées selon les équations linéaires de Freundlich et Langmuir (décrite au chapitre 3). Ils sont reportés dans les graphes des figures IV.35 à IV.40 ci-dessous.

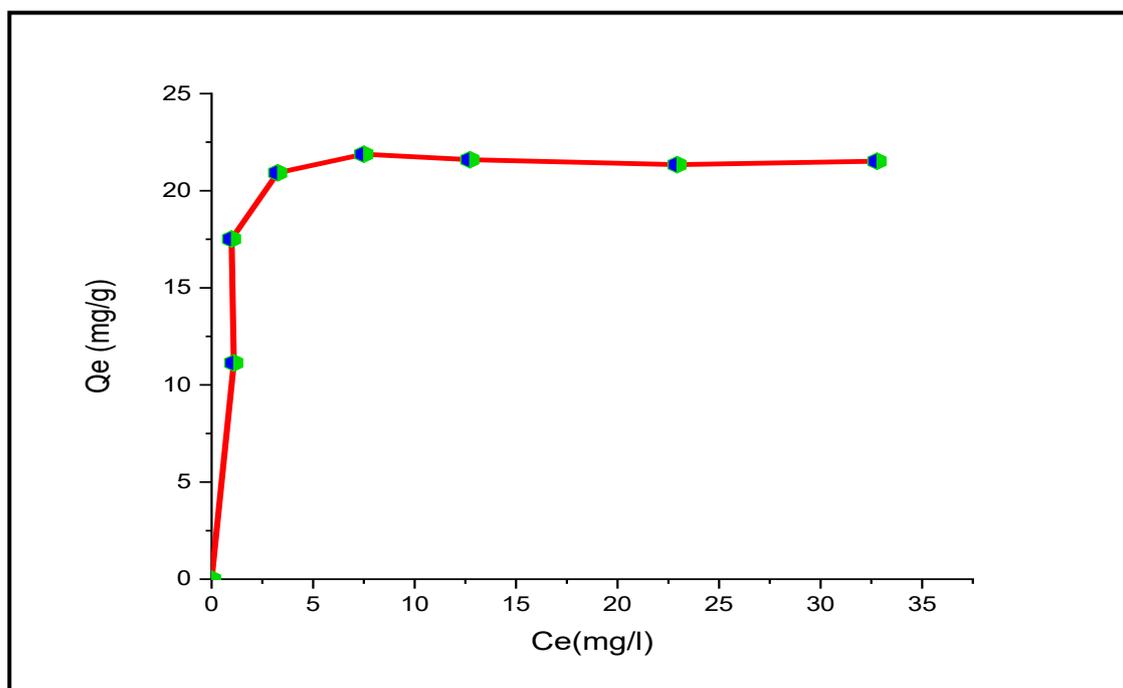


Figure. IV.35. Isotherme de sorption du BE par CAA

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

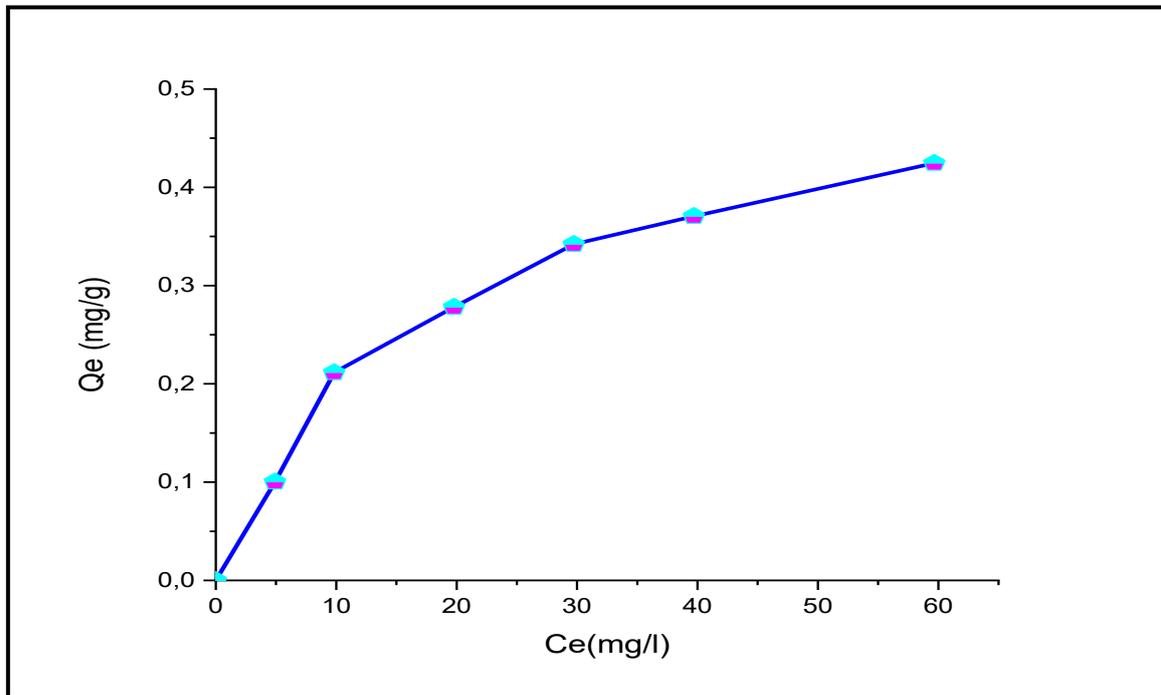


Figure. IV.36. Isotherme de sorption du BE par CAB

Modélisation des isothermes :

- Modèle de Freundlich :

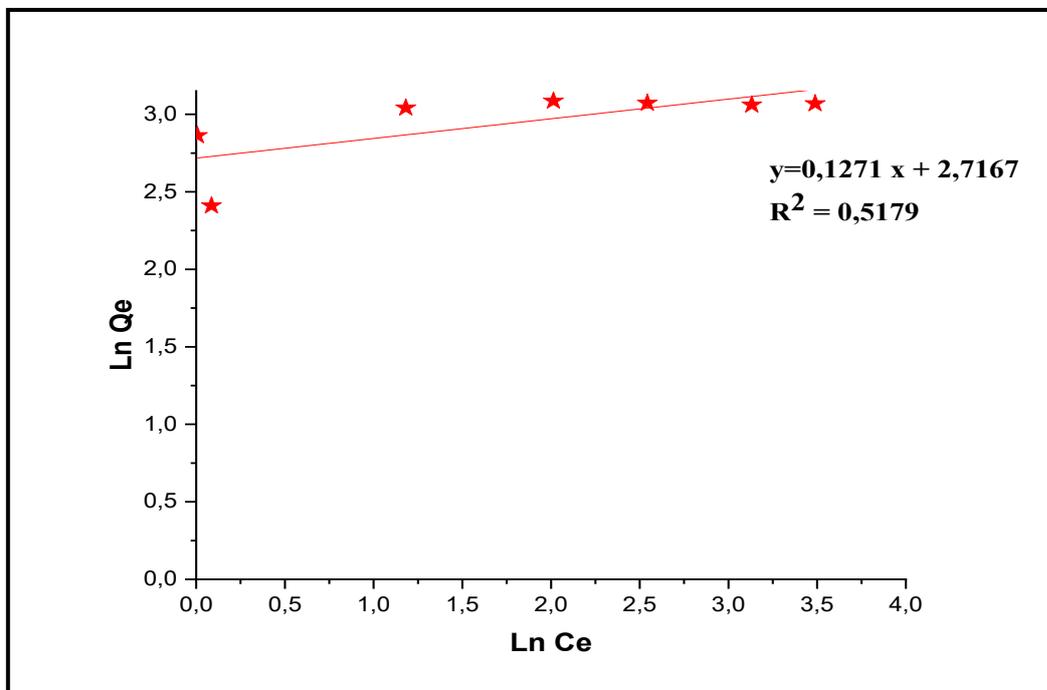


Figure. IV.37. Isotherme d'adsorption BE par CAA selon le modèle de Freundlich

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

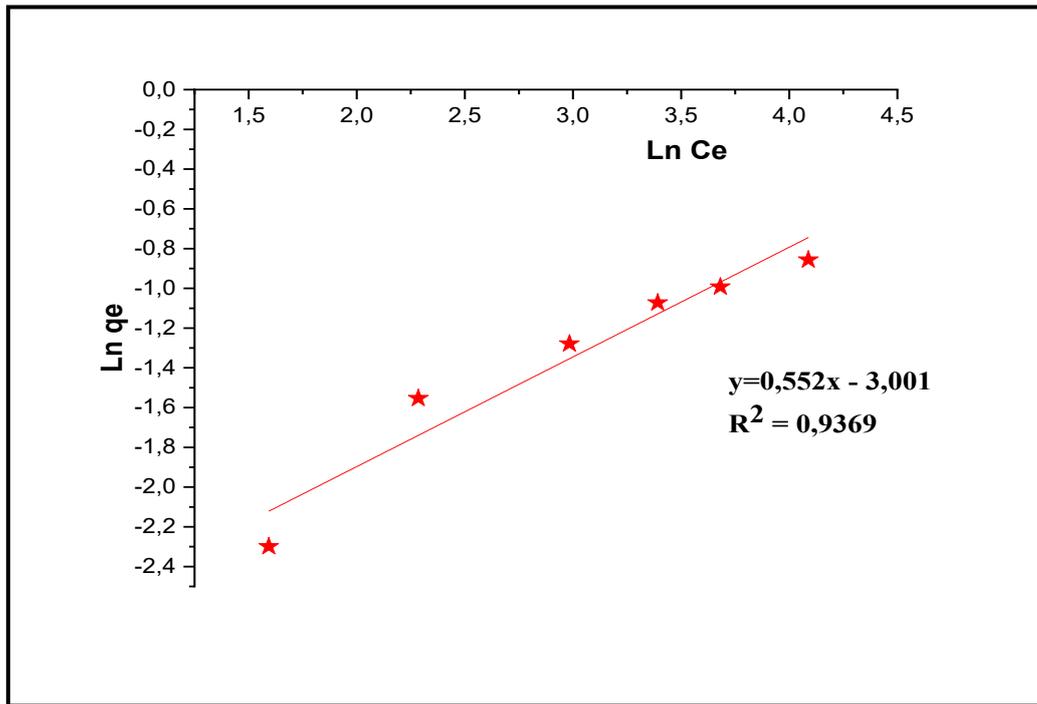


Figure. IV.38 . Isotherme d'adsorption BE par CAB selon le modèle de Freundlich

- **Modèle de Langmuir :**

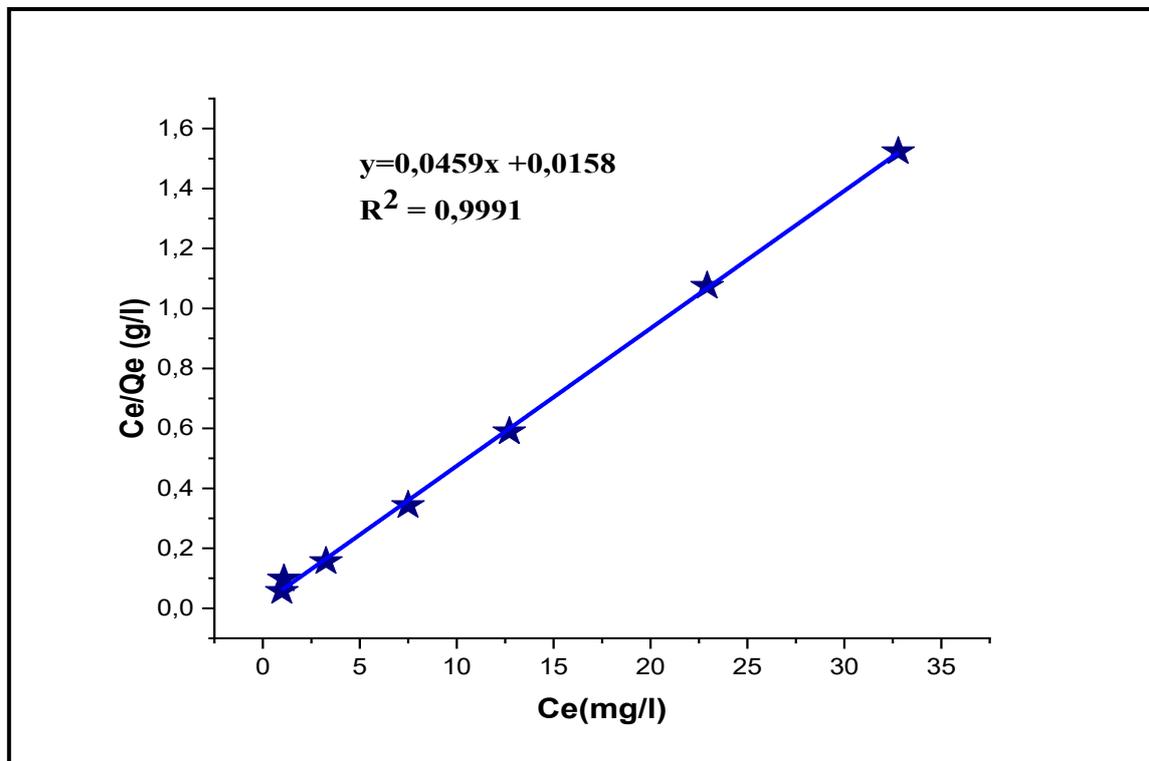


Figure. IV.39. Isotherme d'adsorption BE par CAA selon le modèle de Langmuir

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

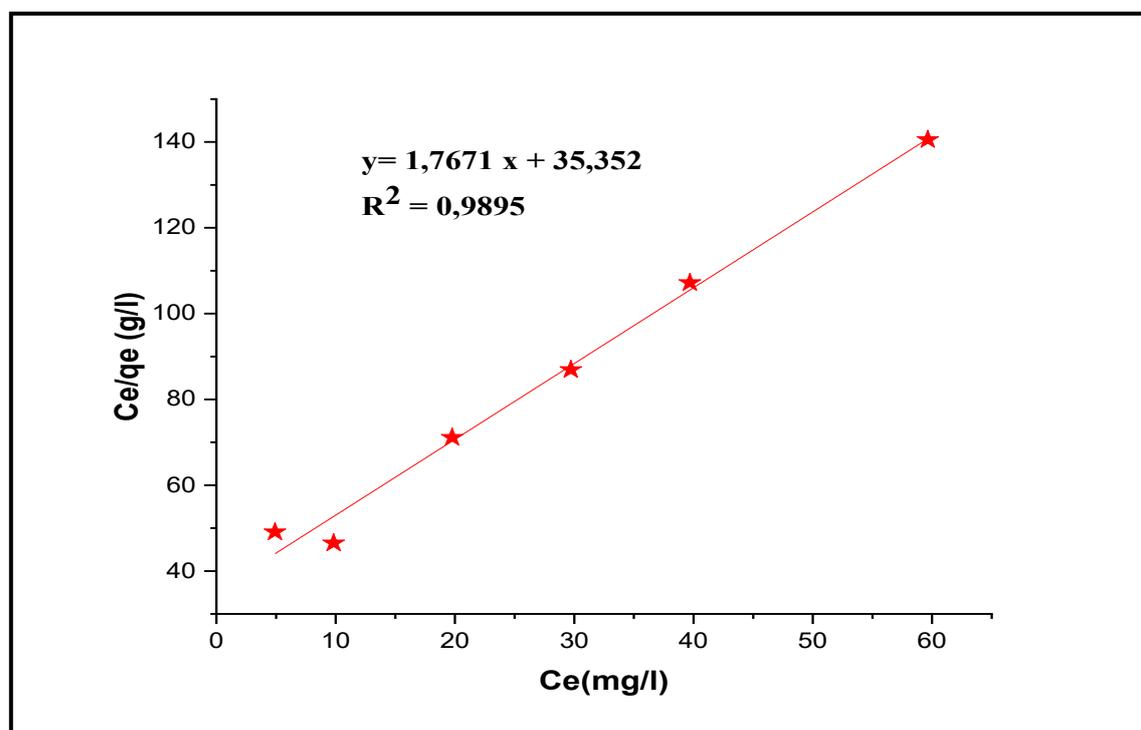


Figure. IV.40. Isotherme d'adsorption BE par CAB selon le modèle de Langmuir

Tableau IXV-6 : Résultats des paramètres des isothermes de sorption du colorant BE par CAA et CAB :

Matériau	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	$Q_{\max}(\text{mg/g})$	$K_L(\text{L/mg})$	R^2	K_f	n	R^2
CAA	21,7867	2,887	0,9991	15,1307	5,80	0,5179
CAB	0,5657	0,0499	0,9895	0,04977	1,8116	0,9369

Interprétations

Les observations faites à partir des figures IV.35 à IV.40 révèlent que les résultats expérimentaux sont bien décrits par les deux modèles, mais le modèle de Langmuir convient mieux pour ce type de sorption. Les valeurs du coefficient de détermination pour le modèle de Langmuir (0,9991 et 0,9895) sont plus élevées que ceux du modèle de Freundlich (0,5179 et 0,9369) avec CAA et CAB, respectivement.

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

Les paramètres calculés de Freundlich et de Langmuir sont rapportés dans le tableau IV-6. Les valeurs de la capacité maximale Q_{\max} de sorption et la constante de Langmuir K_L sont plus élevées pour CAA que pour CAB (21,786 mg/g et 2,887 L/mg pour CAA contre 0,567 mg/g et 0,049 L/mg pour CAB respectivement). Ces résultats suggèrent que CAA peut être employé pour éliminer les colorants anioniques des concentrations relativement élevées, tandis que CAB peut seulement être employé pour éliminer les colorants anioniques des basses concentrations.

Conclusion :

Les matériaux (CAA et CAB) ont été préparés et appliqués à l'élimination d'un colorant acide en solution aqueuse. Les analyses des données cinétiques et de la sorption de Bleu Evans obéissent au modèle cinétique du second ordre, et au modèle de Langmuir respectivement, avec des valeurs élevées du coefficient de détermination. Le pH de la solution influe sur l'élimination et le processus de sorption est une physisorption, endothermique et spontané.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail est porté sur l'application de deux adsorbants issus de déchets agroalimentaires préparés et modifiés par voie chimique et physique (CAA et CAB) dans l'élimination de deux colorants textiles industriels en l'occurrence " Rhodamine B " et " Bleu Evans " en solution aqueuse, en outre de comparer l'efficacité de ces adsorbants afin de protéger prochainement les ressources en eaux. Les effets de divers paramètres physico-chimiques sur cette adsorption ont été examinés notamment le temps de contact, le pH de la solution, la concentration initiale des polluants et la température.

Les résultats obtenus montrent que :

- Les points de charge zéro pH_{pcz} des deux biosorbants CAA et CAB sont respectivement de 3.70 et 7.05. Ces résultats peuvent expliquer l'attraction ou la répulsion des polluants vis-à-vis des biosorbants.

Les matériaux CAA et CAB ont été préparés et appliqués à l'élimination d'un colorant basique (Rhodamine B) en solution aqueuse.

Les résultats de cette sorption indiquent que :

- L'étude cinétique et la sorption de la Rhodamine B obéissent au modèle cinétique du pseudo second ordre, et au modèle de Langmuir respectivement.
- Les valeurs de la capacité maximale Q_{max} de sorption et la constante de Langmuir K_L sont plus élevées pour CAA que pour CAB (57,8 mg/g et 1,68L/mg pour CAA contre 14,124mg/g et 0,079 L/mg pour CAB respectivement).
- Le pH de la solution n'influe pas sur l'élimination qui est favorisée par un pH de l'ordre de 4,39 pour CAB et de 10,36 pour CAA.
- L'effet de la température sur l'élimination de colorant Rhodamine B (RB) par CAA a montré que le processus est endothermique ($\Delta H^0 > 0$). Les valeurs négatives de l'énergie de Gibbs ($\Delta G^0 < 0$) indiquent que les processus d'élimination de ce polluant par les matériaux synthétisés sont spontanés.

CONCLUSION GENERALE

- L'évaluation des quantités d'énergies faibles mises en jeu lors des phénomènes de sorption montre que les interactions colorant-matériau sont de types physiques.

Dans le deuxième volet, nous avons examiné les possibilités de l'élimination d'un colorant acide de l'industrie textile (Bleu Evans) en solution aqueuse par les mêmes matériaux CAA et CAB.

Les résultats de cette sorption indiquent que :

- Les analyses des données cinétiques de l'élimination de Bleu Evans CAA et CAB suivent beaucoup plus le modèle cinétique du second ordre, avec un temps de contact optimum de 6 heures avec CAA et plus de 3 heures avec CAB que celui du pseudo premier ordre.
- Les analyses des données des isothermes de l'élimination de Bleu Evans par CAA et CAB suivent beaucoup plus le modèle de Langmuir que le modèle de Freundlich. Les valeurs de la capacité maximale Q_{\max} de sorption et la constante de Langmuir K_L sont plus élevées pour CAA que pour CAB (21,786 mg/g et 2,88L/mg pour CAA contre 0,566 mg/g et 0,0499 L/mg pour CAB respectivement).
- L'effet du pH des solutions du colorant (Bleu Evans) a une influence sensible sur la capacité de sorption par ces matériaux CAA et CAB. Les quantités des colorants éliminées par unité de masse de solide ne sont pas constantes ce qui prouve que le pH de la solution influe sur l'élimination. La capacité de sorption maximale est obtenue à un pH = 2,44 pour CAA et à un pH = 2,59 pour CAB.
- Le processus de sorption est une physisorption, endothermique et spontané.

L'ensemble de ces paramètres physico-chimiques a été examiné et analysé afin de mieux comprendre leur impact sur l'adsorption des colorants textiles. Les résultats obtenus ont contribué à évaluer l'efficacité des adsorbants dérivés de déchets agroalimentaires et à formuler des recommandations pour une utilisation future dans la protection des ressources en eau.

LES REFERENCES

Références bibliographiques

- [1]. N. BARKA, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO_2 supporté, Thèse de doctorat, Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc, (2008).
- [2]. T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.* 77,247–55, (2001).
- [3]. I.M. Banat, P. Nigam, D. Singh, R. Marchant. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A review. *Bioresour. Technol.* 58 217–27, (1996).
- [4]. M. Ali, T.R. Sreekrishnan. Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: A review. *Adv. Environ. Res.* 5 175–96, (2001).
- [5]. F. Bouchemal, cours pollution des eaux, Université Echahid Hamm Lakhdar -El Oued, Algérie, (2021).
- [6]. B. Benalioua, Contribution à l'étude de l'élimination de quelques polluants minéraux et organiques par adsorption et photo catalyse, Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Algérie, (2016).
- [7]. F. Di Natale, A. Erto, A. Lancia, Desorption of arsenic from exhaust activated carbons used for water purification *J. Hazard. Mater.* 260, 451–458, (2013).
- [8]. G. Plantard, T. Janin, V. Goetz, S. Brosillon, Solar photocatalysis treatment of phytosanitary refuses: Efficiency of industrial photocatalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 115-116, 38–44, (2012).
- [9]. M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes, *Environ. Int.* 35, 402–417, (2009).
- [10]. C. Alpin. Écologie. En cyclopédie Universalis, p1993, (1991).
- [11]. C. Bailleux, F. Benoit-Marquié. Brevet sol-gel. Européen patent N°1132133, p 63, (2001).
-

LES REFERENCES

- [12]. N. Oubagha. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Thèse de Doctorat. 2011. Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, Algérie.
- [13]. Hedi Ben Mansour, Oualid Boughzala, dorra Dridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira et Ridha Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, Volu 24, numéro 3, p. 209–238, (2011).
- [14]. Guivarch, E, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton » : application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat. Université de Marne-la-Vallée, (2004).
- [15]. J. Swamy, The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus trametes versicolor, thèse doctorat University Kingston, Ontario, Canada March, (1998),.
- [16]. C. Yatome, T. Ogawa, K. Itosh, A. Sugigama, E. Idaka, Degradation of azo dyes by cell-free extract from Aeromonas hydrophila var. 24B, Society of dyes and colourists 103 395-398, (1987).
- [17]. U. Pagga, K. Taeger, Development of a method for adsorption of dyes tuffs on activated sludge, Wat. Res. 28 1051 – 1057, (1994).
- [18]. C. Raghavacharya, Colour Removal from Industrial effluents - A comparative review. Chemical Engineering World 32, 53-54, (1997).
- [19]. J. Swamy, The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus trametes versicolor. Thèse de Doctorat. University Kingston, Ontario, Canada March, (1998).
- [20]. C. Laoubi, La dégradation du blue méthylène par photocatalyse hétérogène (TiO₂/Ultraviolet). Mémoire de master. Université Larbi Ben M'hidi Oum EL Bouaghi, Algérie, (2017).
- [21]. A. Anliker, Ecotoxicol. Environ.Safety, vol 3, pp 59-74, (1979).
- [22]. K.T. Chung., G.E. Fulk., A.W. Andrew, Appl. Environ. Microbiol., vol 42, pp 641-648. (1981).
- [23]. H. Zollinger. Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publications, New York, N.Y, (1991)
- [24].M. BOURAADA, Synthèse, modifications et applications d'argiles du type hydrotalcite, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, (2008).
- [25].A. TALIDI. Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux

LES REFERENCES

- Aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée, Thèse de doctorat, Université Mohammed V-Agdal, Rabat- Maroc. (2006).
- [26]. MaE.F. Ibanez, Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, Thèse de doctorat, l'université de Granada, (2002).
- [27]. D.G. Krishna, G. Bhattacharyya, Adsorption of methylene blue on kaolinite, Appl. Clay. Sci. 20 295-303, (2002).
- [28]. El Azzouzi M, Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et L'eau. Thèse de doctorat d'état. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat. Maroc, (1999).
- [29]. Mechrafi E, Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse de doctorat. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat. Maroc, (2002).
- [30]. D. Pokhrel, T. Vira Raghavan. Treatment of pulp and paper mill wastewater – A review. *Sci. Total Environ.* 37–58. 333 (2004).
- [31]. W. Sebahi, H. Talhaoui, Evaluation de la performance des procédés d'adsorption pour la rétention maximale d'un polluant, Mémoire de master. Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem. Algérie, (2022).
- [32]. Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water treatment principals and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York, (1985).
- [33]. W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models, and effects on contaminant fate and transpor, *Water Res.* 25, 499-528, (1991).
- [34]. M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, Adsorption of Humic Substances on Activated Carbon from Aqueous Solutions and Their Effect on the Removal of Cr (III) Ions, *Langmuir* 14, 1880-1886, (1998).
- [35]. DJILALIYamina, Synthèse de Nouveaux Matériaux Cellulosiques - Application au traitement d'Effluents de l'Industrie Textile, **Mémoire** de magister, (2009).
- [36]. Jianlong Wang, Xuan Guo. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method, *Chemosphere*, 258, (2020).

LES REFERENCES

- [37]. A.O. Dada, A.P. Olalekan, A. M. Olatunya, O. Dada, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} onto, phosphoric acid modified rice husk, IOSR J. Appl. Chem. 338-45, (2012).
- [38]. T.N. Webber, R. K. Chakravarti, Pore and solid diffusion models for fixed bed adsorbers, J.Am.Inst.Chem.Eng. 20, 228-238, (1974).
- [39]. K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, Chem. Eng. J. 156, 2–10, (2010).
- [40]. S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substance, Handlingar, Vol.16, 1-39, (1998).
- [41]. Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochem. 34, 451–465, (1999).
- [42]. A. Bhatnagar, M. Sillanpää and A. Witek-krowiak, Chem. Eng. J., 270 ,244 – 271, (2015).
- [43]. Th. Makhloof, Valorisation d'un déchet agro-alimentaire, Application à la filtration des eaux, Mémoire de master, Université de Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU, (2015).
- [44]. Fu. Y, Vira Raghavan. T « Tungal decolorization of dye wastewater : à review», Bioresource Technology, 79 251-262, (2001).
- [45]. O. Gulnaz, A. Kaya, F. Matyar, B. Arikan, Sorption of basic dyes from aqueous solution by activated sludge, J. Hazard. Mater. B108, 183–188, (2004).
- [46]. W.T. Tsai, C.Y. Chang, M.C. Lin, S.F. Chien, H.F. Sun, M.F. Hsieh, Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste $ZnCl_2$ activation, Chemosphere, 45 51–58, (2001).
- [47]. K. Swaminathan, S. Sandhya, A.C. Sophia, K. Pachhade, Y.V. Subrahmanyam, Decolorization and degradation of H-acid and other dyes using ferrous-hydrogen peroxide system, Chemosphere 50, 619–625, (2003).
- [48]. H.M. Asfour, M.M. Nassar, O.A. Fadali, M.S. El-Guendi, Color removal from textile effluents using hardwood saw dust as an adsorbent, J. Chem. Technol. Biotechnol. 35A , 28–35, (1985).
-