



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم -
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2.... / IP/2020

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Industries pétrochimiques

Option : Génie pétrochimique

Thème

Etude comparative des modèles des isothermes linéaires et non linéaires pour l'adsorption de la Safranine

Présenté par :

GANNA Abdelmalek

Soutenu le 25/08/2020 devant le jury composé de :

Président	Mr. Boukabcha Nourdine	M.C.A	UMAB - Mostaganem
Examinatrice	Mme. Khelladi Malika	M.A.A	UMAB - Mostaganem
Encadrant	Mme. Attouti Salima	M.C.B	UMAB - Mostaganem

Année Universitaire 2019/2020

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier « ALLAH » le tout puissant pour m'avoir donné la foi en lui, d'avoir éclairé mon chemin et de m'avoir guidé dans le meilleur vers le bon chemin.

En second lieu, Je tiens à remercier mon encadrant «Dr. Attouti Salima » pour son aide, ses conseils et pour son temps qu'il a bien voulu me consacrer m'a poussé à réaliser ce mémoire.

Je remercie les membres du jury Mr.Boukabcha Nourdine et Mme.Khelladi Malika d'avoir accepté d'évaluer ce travail par leurs commentaires constructifs, leur bon sens et leur expérience

Je tiens aussi à remercier mes enseignants de département de Génie des procédés pour la formation que j'ai bien reçue.

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

Dédicaces

J'ai le grand honneur de dédier ce travail à mes parents ;

*A la mémoire à feu et à la plus chère personne qui ma plus aides Benyoussa
Fatima*

A ma chère meilleurs amis « Djamila » ;

A mes frères et surtout mon grand frère Omar ;

A toute ma famille ;

A tous mes amis sans exception ;

A tous les enseignants surtout mon encadrant Mme

Attouti et les enseignantes da la faculté ;

Et à tous ceux qui me sont chers.

Résumé

Dans cette étude deux algues marines l'algue verte « ulva lactuca » et l'algue brune « cystoseira stricta » ont été activées chimiquement par de l'acide phosphorique afin de préparer des charbons actifs.

Les charbons actifs préparés sont utilisés pour l'élimination d'un colorant cationique qui est la Safranine à partir des solutions aqueuses, les résultats obtenus ont été comparés avec un charbon actif commercial Merck

Des tests d'adsorption ont été effectués et les données expérimentales sont modélisées à l'aide des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin dans leur version linéaire et non linéaire afin d'estimer les paramètres d'équilibre.

Une étude comparative des méthodes de régression linéaire et non linéaire a été appliquée. Deux fonctions d'erreurs : chi-square (χ^2) et le pourcentage d'erreur moyen (APE) ont été utilisés pour l'optimisation des isothermes

Abstract

In these study two seaweeds, the green alga "ulva lactuca" and the brown alga "cystoseira stricta" were chemically activated with phosphoric acid to prepare activated carbons.

The prepared activated carbons are used for the removal of a cationic dye which is Safranin from aqueous solutions; the results obtained were compared with a commercial Merck activated carbon.

Adsorption tests have been performed and experimental data are modeled using Langmuir, Freundlich and Temkin models in their linear and non-linear versions to estimate equilibrium parameters.

A comparative study of linear and non-linear regression methods was applied. Two error functions: chi-square (χ^2) and mean percent error (APE) were used for isothermal optimization.

Liste des tableaux

Tableau 1 : Propriétés physiques et chimiques de la Safranine.....	13
Tableau 2 : Quantité adsorbée de la Safranine par l'algue brune activée chimiquement par H_3PO_4	13
	14
Tableau 3 : Quantité adsorbée de la Safranine par l'algue verte activée chimiquement par H_3PO_4	14
Tableau 4 : Quantité adsorbée de la Safranine par le charbon actif commercial	15
Tableau 5 : Formes linéaires du modèle de Langmuir	17
Tableau 6 : Paramètres des modèles de Langmuir	19
Tableau 7 : Paramètres du modèle de Freundlich	22
Tableau 8 : Paramètres de Temkin.....	24

Liste des figures

Figure.I.1. Types d'isothermes que distingue la classification de l'IUPAC.....	7
FigureI. 2. Charbon actif en poudre.....	10
Figure II.1. L'algue verte « Ulva LACTUCA ».....	11
Figure II.2 .L'algue brune « Cystoseira stricta ».....	11
Figure II.3. Structure de la Safranine.....	12
Figure II.4. Isotherme d'adsorption de la Safranine par les algues et le charbon actif de Merck	15
Figure II.5. Représentation graphique du modèle de Langmuir linéarisé I(a),II (b),III(c) , IV (d) pour l'adsorption de la Safranine par CAB ,CAV et CM.....	18
Figure II.6. Représentation linéaire du modèle du Freundlich pour l'adsorption de la Safranine par les algues et le charbon actif de Merck.....	21
Figure II. 7. Représentation linéaire du modèle de temkin pour l'adsorption de la Safranine par les algues et le charbon actif de Merck	23

Sommaire

Introduction générale.....	1
Partie I. Etude bibliographique	
I.I. Généralités sur les colorants	3
I.I.1. Introduction.....	3
I.I.2. Définitions	3
I.I.3. Pollution par les colorants	3
I.I.4. Procédés de traitement des colorants	3
I.II. Adsorption en phase liquide.....	4
I.II.1. Définition de l'adsorption.....	4
I.II.2. Applications.....	4
I.II.3. Différents types d'adsorption.....	4
I.II.3.1. Adsorption physique	5
I.II.3.2. Adsorption chimique	5
I.II.3.3. Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique.....	5
I.II.4. Description du mécanisme d'adsorption.....	6
I.II. 5. Paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption.....	7
I.II.6. Isothermes d'adsorption.....	7
I.II.6.1. Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption.....	7
I.II.6.2. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption.....	9
I.III. Charbon actif.....	9
I.III.1. Généralités.....	9
I. III.1.1. Définition	9
I.III.1.2. Utilisation	10
Partie II. Etude pratique	
II.1. Introduction.....	11
II.2. Préparation de l'adsorbant	11
II.2.1. la Safranine O	11
II.4. Isotherme d'adsorption du Vert de Malachite par le charbon actif issu des algues	13
II.5. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption.....	16
II.5.1. Isotherme de Langmuir.....	16

II.5.2 Isotherme de Freundlich.....	20
II.5.3. Isotherme de Temkin.....	23
Conclusion générale.....	25
Référence Bibliographiques	11
	13
	16
	16
	20
	23
	25

Liste des abréviations

K_d : Coefficient de distribution (L/g)

C_o : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)

$C_{\text{éq}}$: Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)

V : Volume de l'adsorbat (mL)

m : Masse de l'adsorbant (g)

ΔH : Enthalpie (KJ/mole)

R : Constante des gaz parfaits (J/mole. °K)

T : Température (°K)

m : Masse d'adsorbat (g)

V : Volume d'adsorbat (mL)

C_{eq} : Concentration à l'équilibre en mg/L

q_e : Quantité de substance adsorbée par une unité de masse d'adsorbant en mg/g

q_m : Quantité d'adsorbat nécessaire couvrir la première couche de l'adsorbant (mg/g)

K_L : Constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

b : Capacité maximale d'adsorption en mg/g

K_F et n : Les constantes de Freundlich.

bT /AT : Constantes d'isotherme de Temkin

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau. C'est un élément vital dont l'importance au niveau planétaire sa qualité, nécessaire à une utilisation saine par la nature et l'humanité, est en grand péril. L'eau joue un rôle très important dans tous les domaines de la vie (industries, agriculture, ...) en l'espace d'un siècle, la consommation mondiale d'eau a considérablement augmenté.

L'eau devient de plus en plus rare et sa qualité se dégrade. L'eau doit devenir l'affaire de tous. L'organisation mondiale de la santé (OMS) ne considère que 80 % des maladies qui affectent la population mondiale et qui sont directement véhiculées par l'eau : 400 millions de personnes sont atteintes en permanence de gastro-entérites, 160 millions de paludisme et 30 millions d'onchocercose [1].

La pollution de l'eau a plusieurs origines, pollution chimique qui peuvent être issues des rejets des stations d'épuration, de l'agriculture (dans les pesticides qui sont utilisés), de l'industrie, des transports... Excès de sels nutritifs, pesticides, métaux et autres substances toxiques sont déversés chaque jour et menacent la chaîne alimentaire, pollution organique qui concerne toutes les bactéries ou les virus contenues dans les déjections humaines ou animales.

Les colorants sont une source de pollution aquatique majeure dans plusieurs pays émergents ayant une forte activité textile comme le Vietnam, le Maroc, la Tunisie, l'Algérie. Environ 700000 tonnes de colorants sont produites annuellement dans le monde, la moitié étant constituée par des colorants azoïques. La part rejetée comme effluent est estimée à 15 % de ce total [2] textiles sont souvent peu biodégradables et s'accumulent dans l'environnement. Ils ont également une tendance à complexer les ions métalliques en produisant une micro-toxicité pour la faune et d'autres organismes [3] Par conséquent, Les colorants alimentaires semblent en revanche plus accessibles à la biodégradation [4].

La dépollution des eaux contaminées par ces composés chimiques s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux non-conventionnelles et en minimisant les pertes d'eau du fait de ce recyclage.

Introduction générale

L'élimination de ces polluants à partir des rejets industriels est très souvent réalisée par des traitements chimiques classiques tels que : la décantation, coagulation floculation, oxydation, etc. Les eaux résiduaires traitées par ce procédé contiennent encore des polluants et sont chargées du fait du nombre de réactifs ajoutés. Dans la plupart des cas, ces procédés sont très onéreux. Il est nécessaire de réfléchir à des techniques d'efficacité sévère et à moindre coût.

Le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organique

L'objectif de ce travail est l'étude comparative des différents modèles des isothermes d'adsorption de la Safranine par les charbons actifs à base d'algues et le charbon actif commercial Merck afin de comprendre le mécanisme de cette technique.

Notre travail est divisé en deux parties :

- La première partie est une étude bibliographique sur les colorants, l'adsorption et le charbon actif
- La deuxième partie comporte l'étude de la modélisation de l'adsorption de la Safranine sur les charbons actifs étudiés.
- Finalement, on termine avec une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

I.I. Généralités sur les colorants

I.I.1. Introduction

La couleur et le colorant ont toujours joué un rôle important dans la vie de l'homme depuis des époques préhistoriques. Nous devons seulement ouvrir nos yeux et regarder autour pour observer l'importance de la couleur dans nos vies quotidiennes et rendre compte qu'elle a de l'influence sur nos modes et sur nos émotions. Elle augmente généralement la manière dont nous apprécions notre environnement [5]

I.I.2. Définitions

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable [6]. En générale, il consiste en un assemblage de groupes chromophores (qui lui confèrent la couleur), auxochromes (qui permettent sa fixation) et de structures aromatiques [7]. Les colorants sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans spectre visible (380 à 750 nm) [8].

I.I.3. Pollution par les colorants

La qualité de l'eau se dégrade par la présence dans les effluents de substances organiques et minérales souvent toxiques. Les colorants utilisés dans l'industrie textile comptent parmi ces substances. De récentes estimations indiquent qu'environ 12% des colorants produits disparaissent au cours des transactions commerciales et 20% pendant les opérations du procédé industriel de coloration [9]. Cette quantité de colorant perdue se retrouve le plus souvent dans l'atmosphère ou dans le milieu marin. Certains colorants causent de sérieux problèmes à l'environnement (persistance, Bio-accumulation) en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité [10].

I.I.4. Procédés de traitement des colorants

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

I.II. Adsorption en phase liquide

I.II.1. Définition de l'adsorption

Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Il s'agit donc du passage de l'état de dissous à celui d'adsorbé. Le processus inverse est la désorption. Cette définition s'applique à toutes les substances dissoutes qu'elles soient ionisées ou pas et à toutes les surfaces solides. L'accès à ces surfaces se fait toujours par diffusion moléculaire dans les pores et peut constituer une limite à la fois cinétique et quantitative à l'adsorption.

La description de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales :

- Les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption.
- Les vitesses d'adsorption obtenues par des études de cinétique.
- Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et l'aptitude à repasser en solution, donc désorbées.

I.II.2. Applications

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de Purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant.

I.II.3. Différents types d'adsorption

Les forces agissant à la surface d'un solide qu'il soit catalyseur ou pas proviennent d'une insaturation. Quand un solide est exposé à un gaz, la concentration de ce gaz à la surface du solide est très supérieure à celle en phase gazeuse. Cette concentration très importante des molécules de gaz est appelée l'adsorption, selon la force de cette adsorption et la nature des liaisons qui unissent les molécules adsorbées au solide. Il est possible de distinguer deux types d'adsorption :

Adsorption chimique (chimisorption).

Adsorption physique (physisorption).

I.II.3.1. Adsorption physique

L'adsorption physique (ou physisorption) met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 40 Kcal/mole [1,2,3,4], ce qui est considéré comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. .

En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

I.II.3.2. Adsorption chimique

La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. 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 [11]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 40 et 200 Kcal/mol [1, 2,3,4], La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

I.II.3.3. Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique

Expérimentalement, il est souvent possible de distinguer entre les deux types d'adsorption ; mais, dans certains cas, il est nécessaire d'examiner plusieurs critères Simultanément pour pouvoir conclure.

- **Nature des forces**

- La physisorption est causée par des forces d'interaction moléculaire, qui ont pour origine les attractions se manifestant entre les dipôles instantanés et induits, lors du rapprochement des molécules se trouvant sur les sites d'adsorption du solide. Pour cette raison l'adsorption physique est appelée adsorption de Van der Waals.

- La chimisorption implique un réarrangement d'électrons entre l'adsorbat et la surface du solide qui interagissent avec pour conséquence la formation d'une liaison chimique qui peut être covalente, polaire ou ionique quand il y a transfert d'électrons.

- **La chaleur d'adsorption**

La chaleur dégagée lors de l'adsorption est probablement le plus important de ces critères.

- En physisorption la chaleur libérée par mole de gaz adsorbée est généralement comprise entre 2 et 6 kcal, mais des valeurs allant jusqu'à 10 kcal peuvent être trouvées.
- En chimisorption elle est rarement inférieure à 40 kcal/mole. Elle est de quelques dizaines de kcal/mole. Cependant des valeurs inférieures comparables aux chaleurs d'adsorption physique peuvent être rencontrées. Ceci étant dû au concept d'adsorption endothermique.

- **La vitesse du processus d'adsorption et de désorption**

- L'adsorption physique s'établit très rapidement parce qu'elle ne requiert pas d'énergie d'activation.
- La chimisorption par contre, comme beaucoup de processus chimiques, requiert une énergie d'activation qui ralentit le processus.

- **La réversibilité**

- L'adsorption physique est complètement réversible avec les cycles d'adsorption et de désorption se produisant alternativement sans changement de la nature de l'adsorbat.
- La chimisorption peut être réversible ou pas, un changement chimique de l'adsorbat durant la désorption est une preuve de la non réversibilité du phénomène de chimisorption. L'exemple l'adsorption chimique de l'oxygène sur du charbon peut être citée et où la désorption se produit en libérant par chauffage à température élevée, l'oxygène sous forme de CO ou CO₂.

I.II.4. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes.

- 1- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).

- 4- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.II. 5. Paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption

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

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

Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative. La valeur positive de l'enthalpie indique que le processus est endothermique, la valeur élevée ($\Delta H > 40$ KJ/mole) indique que le comportement est de nature chimique (chimisorption).

I.II.6. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

I.II.6.1. Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption

La Figure I. 1 montre les cinq types d'isothermes que distingue la classification de l'IUPAC dans le cas de l'adsorption en phase gazeuse. Ces types d'isothermes se rencontrent aussi dans le cas de l'adsorption en phase aqueuse.

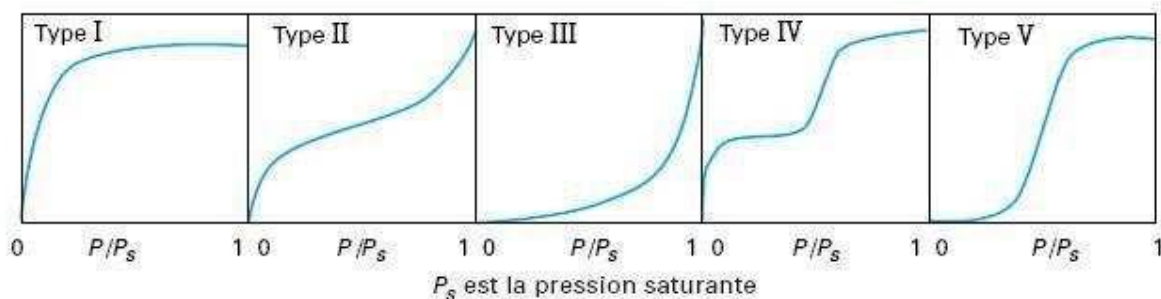


Figure.I.1. Types d'isothermes que distingue la classification de l'IUPAC.

Isotherme d'équilibre d'adsorption de type I

Une isotherme de type I est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations et la forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir dans lequel les sites d'adsorption sont considérés équivalents.

Isothermes d'équilibre d'adsorption de types II et III

Les isothermes de types II et III sont observées dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à condensation capillaire ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide.

Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, la majorité des isothermes rencontrées sont de type I ou II.

Isotherme d'équilibre d'adsorption de type IV

Les isothermes de type IV sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles des molécules entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.

Isotherme d'équilibre d'adsorption de type V

Les isothermes de type V sont caractéristiques d'adsorbants microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules qu'entre molécules et adsorbant [12].

Il est important de préciser que le lien entre la forme de l'isotherme et le mode d'adsorption s'applique dans le cas des gaz, mais cette vision apparaît moins adaptée au cas de l'adsorption en solution aqueuse. En effet, les interactions mises en jeu sont beaucoup plus diverses et les caractéristiques physiques de l'adsorbant ne sont plus aussi prépondérantes. La nature des fonctions de surface et celle des molécules jouent dans ces conditions un rôle important.

Dans le cas de l'adsorption sur charbon actif, deux grands types de comportement peuvent être rencontrés : une adsorption de type I ou isotherme de Langmuir et une adsorption de type II ou isotherme de Freundlich.

I.II.6.2. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée.

I.III. Charbon actif

I.III.1. Généralités

Le charbon actif est historiquement parlant, le premier adsorbant utilisé. De par ses propriétés médicinales, il était déjà employé en Egypte antique. C'est un composé obtenu par calcination de bois, noix de coco, charbon, lignite, tourbe, et en général tout composé organique. Il est souvent caractérisé par une surface quasi non polaire, qui lui permet d'adsorber préférentiellement les composés organiques ou non polaires par rapport aux composés polaires tels que l'eau. Il peut ainsi être utilisé pour des opérations de séparation purification de gaz sans déshumidification préalable contrairement à la plupart des autres adsorbants.

I. III.1.1. Définition

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 μm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Par exemple la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0,177 mm comme CAP. Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide.

De tels charbons sont donc utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en mode batch. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les vins, les sucres et de nombreux autres liquides organiques.



Figure I.2. Charbon actif en poudre.

I.III.1.2. Utilisation

- Le charbon actif en poudre est utilisé en combinaison avec un traitement de clarification.
- Le charbon actif en poudre est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculants. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau. La dose d'ozone nécessaire dans le cadre d'une inter oxydation est alors réduite. La principale conséquence est que le nombre de sous-produits d'ozonation diminue.

II.1. Introduction

L'objectif de ce travail est l'étude de l'adsorption de la Safranine par des charbons actifs préparés à partir de deux algues méditerranéennes l'algue verte « *Ulva actica* » et l'algue brune « *Cytoseira Stricta* ».

II.2. Préparation de l'adsorbant [13]

Les adsorbants utilisés sont l'algue brune et l'algue verte, les algues récoltées à la côte mostaganémoise, sont lavées avec l'eau distillée et séchées à 60 °C pendant une nuit, elles sont broyées dans un broyeur à boulets de type Croschop Viersen à 90 tours par minute et cela pendant un temps suffisant pour arriver à réduire les dimensions de grains, tamisées pour obtenir des particules dont le diamètre situe entre 0,5 et 1mm.

Elles sont ensuite activées chimiquement par l'acide phosphorique pour améliorer leur potentiel d'adsorption.



Figure II.1. L'algue verte « *Ulva LACTUCA* »



Figure II.2. L'algue brune « *cytoseira stricta* »

II.2.1. la Safranine O [14].

La Safranine O est un colorant industriel, solide à l'état poudre de couleur rouge foncé, il appartient à la famille des colorants basiques solubles dans l'eau

La Safranine est employée pour colorer des noyaux rouges dans le histopathologie médical qu'il est employé comme méthode métachromatique pour le cartilage qui est souillé jaune.

Le composé de la Safranine devrait être manipulé comme risque sanitaire potentiel.

Symptômes liés à l'utilisation :

- Les poussières éventuelles du produit peuvent provoquer une irritation respiratoire à la suite d'une exposition excessive par inhalation. Gorge sèche. Maux de tête.
- Le contact avec la peau cause l'irritation, les symptômes incluent la rougeur et douleur.
- Le Contact avec les yeux Risque de lésions oculaires graves. Vision brouillée.

En cas de contact, rincer immédiatement les yeux ou la peau avec de l'eau pendant au moins 15 minutes. Enlever l'habillement, le laver avant réutilisation, les gants protecteurs et lunettes de sécurité chimique sont indispensables.

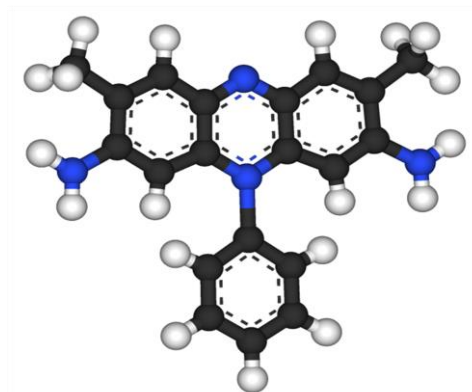
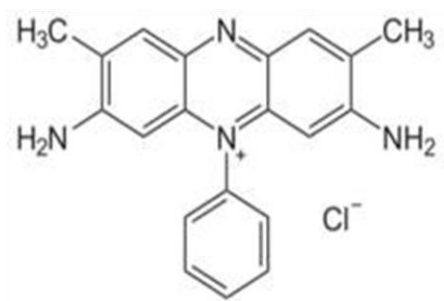


Figure II.3. Structure de la Safranine

Tableau II.1 : Propriétés physiques et chimiques de la Safranine.

Propriétés	Safranine O
Formule brute	C ₂₀ H ₁₉ N ₄ Cl
Masse molaire	350.85g/mole
Etat physique	solide
Aspect	poudre
Odeur	inodore
Solubilité	dans l'éthanol= 3.41%
Absorbance maximale	520nm

II.4. Isotherme d'adsorption du Vert de Malachite par le charbon actif issu des algues

Dans une série de béchers on a introduit successivement 0,2 g de charbon actif issu des algues brune et verte activées et de charbon actif de Merck avec 25 mL de la Safranine de concentration initiale C₀ allant de 50 à 4000 mg /L, le mélange est agité pendant un temps de contact de 2 heures, puis filtré et analysé. On calcule ensuite la quantité adsorbée (x/m) est déterminée par l'équation suivante :

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

où C₀ : concentration initial de l'adsorbant (mg/L).

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

m : masse d'adsorbant (g).

V : volume d'adsorbant (L).

Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux II.2, II.3 et II.4 et représenté graphiquement sur la figure II.4

Tableau II.2 : Quantité adsorbée de la Safranine par l'algue brune activée chimiquement par H_3PO_4

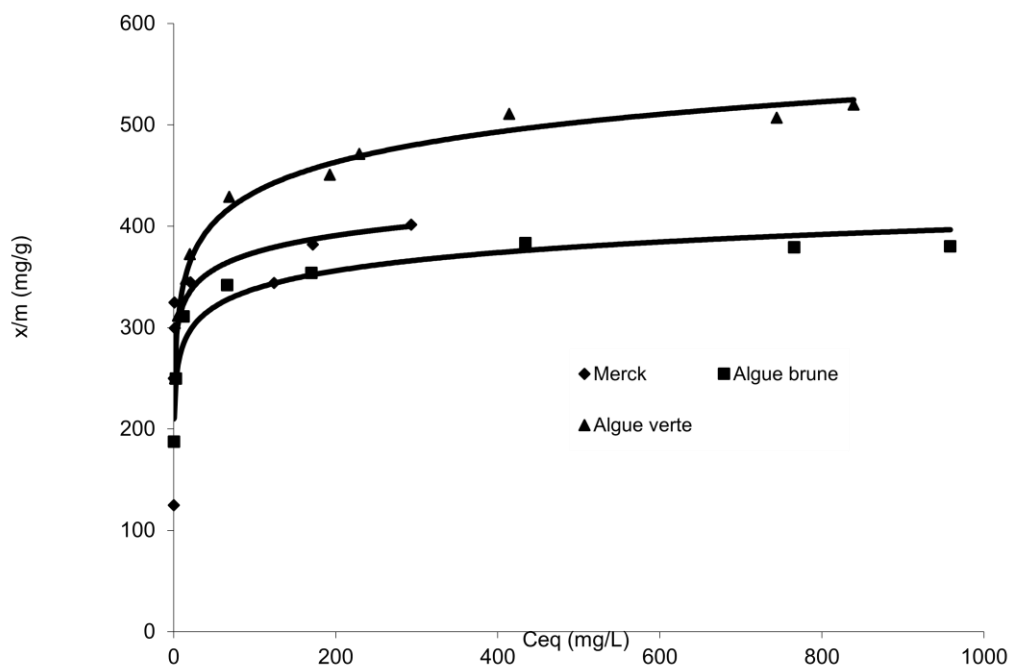
C₀ (mg/L)	1500	2000	2500	2800	3000	3500	3800	4000
C_{eq} (mg/L)	0,722	3,107	12,319	66,000	170,022	434,136	766,025	958,425
Q_e=x/m (mg/g)	187,41	249,61	310,96	341,75	353,75	383,23	379,25	380,20
C_{eq}/x/m (g/L)	0,004	0,012	0,040	0,193	0,481	1,133	2,020	2,521
Log C_{eq}	-0,141	0,492	1,091	1,820	2,231	2,638	2,884	2,982
Log(C_{eq}/x/m)	2,273	2,397	2,493	2,534	2,549	2,583	2,579	2,580

Tableau II.3 : Quantité adsorbée de la Safranine par l'algue verte activée chimiquement par H_3PO_4

C₀ (mg/L)	2000	2500	2800	3000	3500	3800	4000	4500
C_{eq} (mg/L)	1,751	5,142	15,361	20,000	68,709	192,779	228,884	414,004
Q_e=x/m (mg/g)	249,78	311,86	348,08	372,50	428,91	450,90	471,39	510,75
C_{eq}/x/m (g/L)	0,0070083 2	0,01648 906	0,04413 082	0,053691 28	0,160193 87	0,427540 19	0,485551 82	0,810582 12
Log C_{eq}	0,2431737 9	0,71115 166	1,18642 091	1,30103	1,837013 45	2,285059 71	2,359615 48	2,617004 93
Log(C_{eq}/x/m)	2,3975597 2	2,49395 58	2,54167 891	2,571126 28	2,632367 57	2,654082 76	2,673379 9	2,708207 91

Tableau II.4 : Quantité adsorbée de la Safranine par le charbon actif commercial Merck

C_0 (mg/L)	500	1000	1200	1300	1400	1500	1700	1900
C_{eq} (mg/L)	0,109	0,241	1,269	0,932	20,569	124,070	171,772	293,217
$Q_e=x/m$ (mg/g)	124,973	249,940	299,683	324,767	344,858	343,982	382,057	401,696
$C_{eq}/x/m$ (g/L)	0,000875	0,000963	0,00423	0,00287	0,059644	0,36068	0,4496	0,7299
Log C_{eq}	-0,961	-0,618	0,10351	-0,0305	1,313	2,093	2,235	2,467
Log($C_{eq}/x/m$)	2,096	2,397	2,476	2,511	2,537	2,536	2,582	2,603

**Figure II.4.** Isotherme d'adsorption de la Safranine par les algues et le charbon actif de Merck

II.5. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

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

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

Afin de déterminer le mécanisme d'adsorption de la Safranine O sur les trois charbons actifs, nous avons tenté de reproduire les données expérimentales en utilisant les équations des isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin. Les paramètres pour ces modèles d'adsorption ont été calculés par régression en utilisant les formes linéaires et non linéaires des équations d'isotherme.

* Méthode d'analyse d'erreurs

Plusieurs fonctions d'erreurs sont utilisées dans la littérature pour évaluer la validité des modèles mathématiques (théoriques) d'adsorption avec les résultats expérimentaux. Dans ce contexte, on a choisi deux types de fonction erreur parmi les plus utilisés dans la littérature [15, 16, 17], on peut citer :

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

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

II.5.1. Isotherme de Langmuir

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

- * les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ; chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- * l'adsorption se fait en monocouche ;
- * il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

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

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

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

L'équation de Langmuir peut être transformé en cinq formes linéaires [18, 19], elles sont représentées dans le tableau (II.5).

Tableau II.5. Formes linéaires du modèle de Langmuir.

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

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption de la Safranine par CAB, CAV et CAM modélisés par l'équation de Langmuir de forme I, II, III et IV sont représentés sur la figure II.5, et les valeurs de la capacité maximale d'adsorption q_m et la constante de Langmuir K_L ont été obtenus par les relations cités dans le tableau II.5, et sont reportés dans le tableau II.6

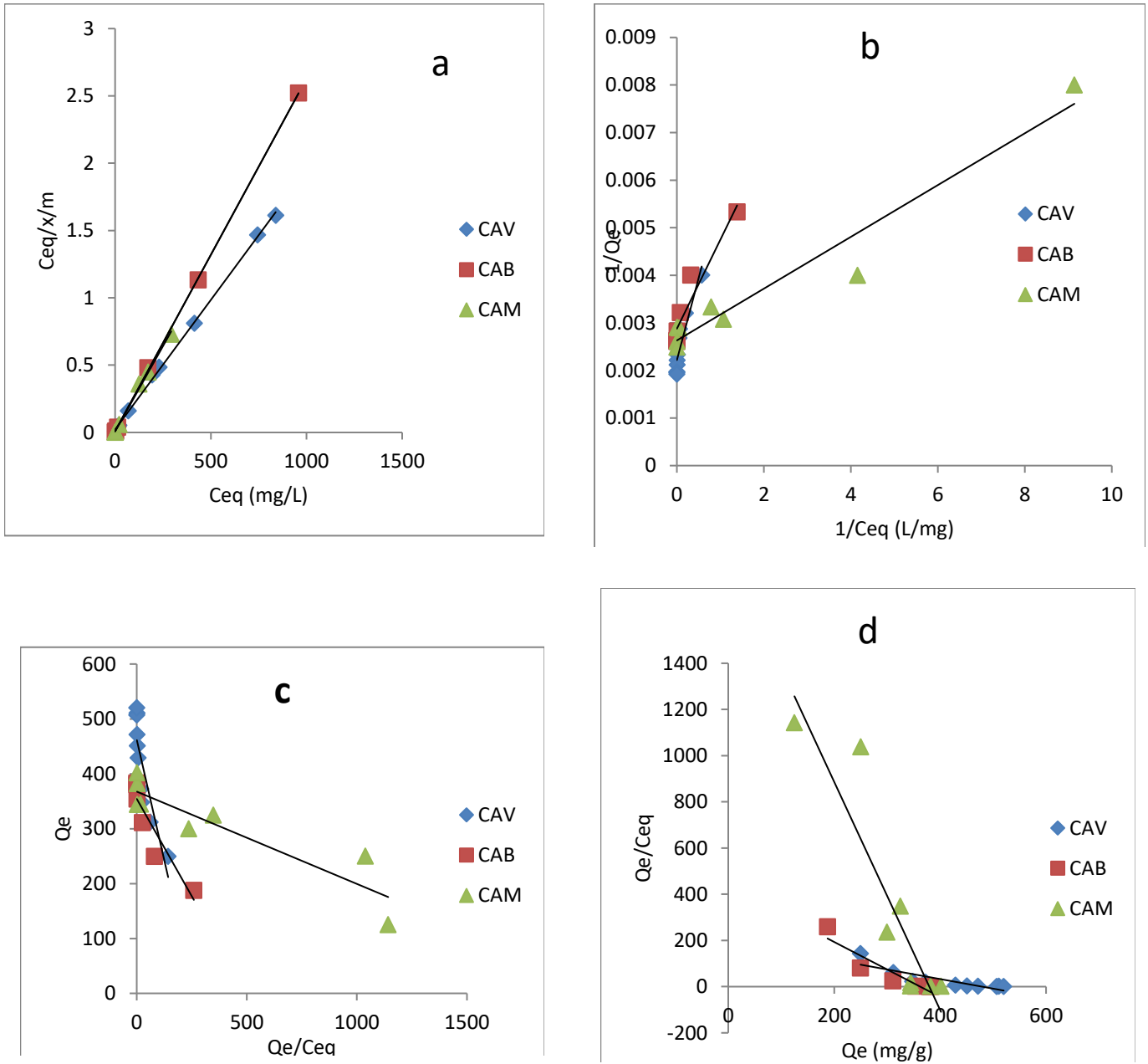


Figure II.5. Représentation graphique du modèle de Langmuir linéarisé I(a),II (b),III(c) ,IV (d) pour l'adsorption de la Safranine par CAB ,CAV et CM

Tableau II.6 : Paramètres des modèles de Langmuir

	Type	R ²	k (L/mg)	Qm(mg/g)	X ²	APE%
CAB						
$\frac{C_{eq}}{x/m} = 0,0093 + 0,0026C_{eq}$	I	0,99	0,28	384,61	264,13	40,29
$\frac{1}{q_e} = 0,0019 * \frac{1}{C_{eq}} + 0,0029$	II	0,92	1,52	344,82	30,42	9,23
$q_e = 354,44 - \frac{1}{0,71} * \frac{q_e}{C_{eq}}$	III	0,84	1,40	354,44	30,63	9,44
$\frac{q_e}{C_{eq}} = k * b - k * q_e$	IV	0,84	1,19	362,75	32,52	10,55
$Q = \frac{k_L Q_m C_{eq}}{1 + k_L C_{eq}}$	Non linéaire	0,89	1,07	362	35,80	11,72
CAV						
$\frac{C_{eq}}{x/m} = 0,0219 + 0,0019C_{eq}$	I	0,99	0,087	526,31	626,26	16,75
$\frac{1}{q_e} = 0,0035 * \frac{1}{C_{eq}} + 0,0022$	II	0,84	0,62	454,54	157,75	10,06
$q_e = 462,41 - 1,7567 * \frac{q_e}{C_{eq}}$	III	0,72	0,57	462,41	158,56	10,29
$\frac{q_e}{C_{eq}} = 198,8 - 0,4148 * q_e$	IV	0,72	0,41	484,87	168,02	11,42
$Q = \frac{k_L Q_m C_{eq}}{1 + k_L C_{eq}}$	Non linéaire	0,92	0,41	477	169,82	11,56
CAM						
$\frac{C_{eq}}{x/m} = 0,0071 + 0,0025C_{eq}$	I	0,99	0,35	400	3145	40
$\frac{1}{q_e} = 0,0005 * \frac{1}{C_{eq}} + 0,0026$	II	0,94	5,2	384,61	19,65	8,29
$q_e = 367,63 - 0,1682 * \frac{q_e}{C_{eq}}$	III	0,83	5,94	367,63	49,03	14,26
$\frac{q_e}{C_{eq}} = 1874,1 - 4,937 * q_e$	IV	0,83	4,93	379,6	19,86	7,84
$Q = \frac{k_L Q_m C_{eq}}{1 + k_L C_{eq}}$	Non linéaire	0,96	5,90	374	16,88	8,44

Comme il est montré sur la figure II. 5, ces isothermes obéissent au modèle de Langmuir I pour tous les systèmes étudiés.

La forme linéaire de l'équation de Langmuir portée graphiquement donne des coefficients de corrélation de 0,99 pour les charbons actifs utilisés

La plus grande capacité d'adsorption a été obtenue pour le charbon actif à base d'algue verte avec $b = 526,31 \text{ mg/g}$ suivi du charbon actif de Merck et charbon actif à base d'algue brune avec une capacité d'adsorption 400 mg/g et 384 mg/g , respectivement.

Ceci veut dire que l'algue verte activée présente un meilleur potentiel d'adsorption pour la Safranine.

L'adaptation du modèle non linéaire de Langmuir pour tous les systèmes étudiés présente des coefficients de corrélation satisfaisants. Les fonctions d'erreurs tels que le Chi-square sont très élevés mais par contre l'APE est significative et égale à 11,72 % pour le CAB et 11,56% pour CAV et pour le CAM le APE égale 8,44%

II.5.2 Isotherme de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur le charbon actif, à des concentrations relativement élevées dans l'eau et l'eau usée.

Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par les équations suivantes :

$$q_e = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (5)$$

L'équation de Freundlich est empirique mais souvent utile pour la description des données. La forme logarithmique est :

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (6)$$

Le tracé de $\log q_e$ en fonction de $\log C_{eq}$ donne une droite d'ordonnée à l'origine le constant $\log K_f$ qui est un indicateur de la capacité d'adsorption et est égale à la valeur de q_e lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1 ($\log C_{eq} = 0$), et de pente $1/n$ représentant l'intensité de l'adsorption.

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption de la Safranine par CAB ,CAV et CAM modélisés par l'équation de Freundlich linéarisée sont représentés dans la figure II.6

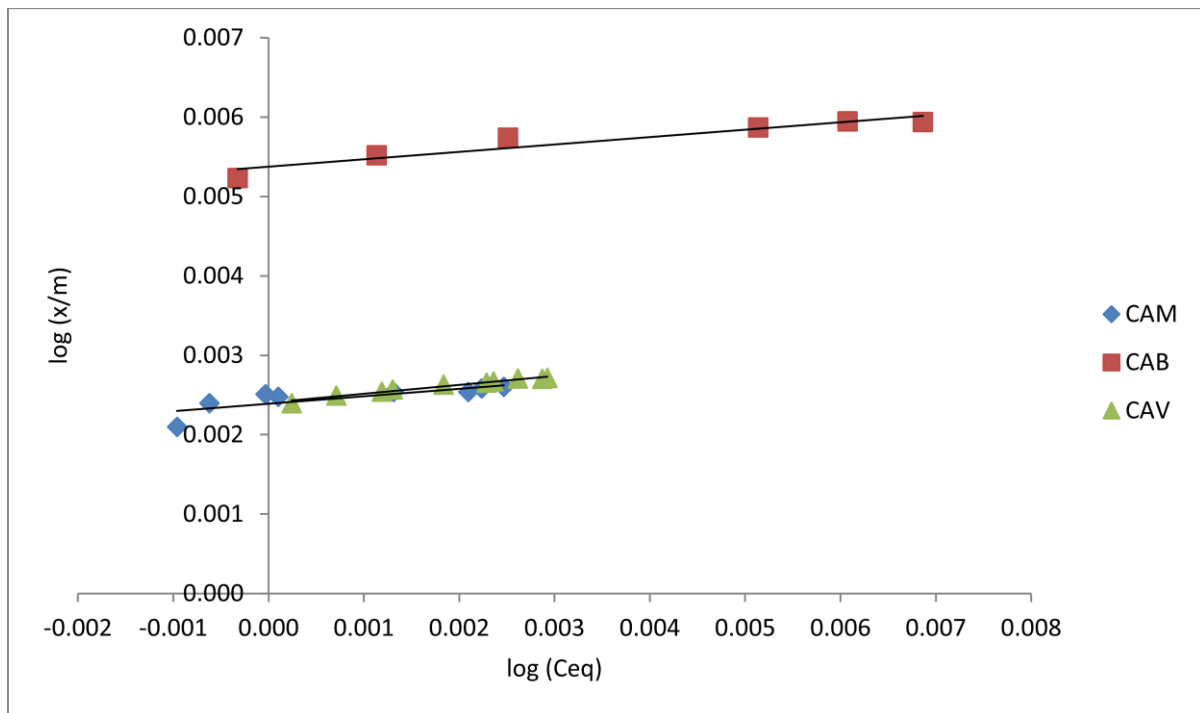


Figure II.6. Représentation linéaire du modèle du Freundlich pour l'adsorption de la Safranine par les algues et le charbon actif de Merck.

Les paramètres de Freundlich K_F , n et les coefficients de corrélation (R^2) obtenus sont regroupés dans le tableau II.7.

Tableau II.7. Paramètres du modèle de Freundlich

	R ²	k _f	n	X ²	APE
CAB					
$\log Q_e = 0,0904 C_{eq} + 2,34$	0,90	218,77	11,06	9,90	6,29
$Q_e = k_f C_{eq}^{\frac{1}{n}}$	0,95	229	12,5	10,35	6,50
CAV					
$\log Q_e = 0,1118 C_{eq} + 2,40$	0,97	253,74	8,47	6,04	3,48
$Q_e = k_f C_{eq}^{\frac{1}{n}}$	0,98	270	10	7,03	3,54
CAM					
$\log Q_e = \frac{1}{n} \log C_{eq} + \log k_f$	0,61	245,47	10,64	76,84	17,61
$Q_e = k_f C_{eq}^{\frac{1}{n}}$	0,85	264	12,5	67,38	16,91

Le paramètre n est lié à l'intensité de l'adsorption et indique que l'adsorption est favorable pour toutes les concentrations étudiées si $n > 1$. Comme il est remarqué dans le tableau II.6, la valeur de n pour tous les adsorbants est supérieure à 1, indiquant une meilleure adsorption avec la formation des liaisons fortes entre l'adsorbat et l'adsorbant. La valeur de K_F indique une capacité d'adsorption élevée.

les modèles de Freundlich linéaires et non linéaires décrivent bien l'adsorption de la Safranine par les charbons préparés avec des coefficients de corrélation supérieur de 0,90 des valeurs de K sont 253,74 et 218,77 et des valeurs de n de 8,47 et 11,06 pour l'algue verte et l'algue brune respectivement par contre le modèle de Freundlich ne décrit pas l'adsorption de la safranine par le charbon actif de Merck et les fonctions d'erreurs tels que le Chi-square et l'APE sont faibles et significatives les charbons actifs préparés

II.5.3. Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich. L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante [20].

$$q_e = (RT/b_T) \cdot \ln(A_T C_e) \quad (7)$$

Où

b_T et A_T sont des constantes d'isotherme de Temkin,

R : constante de gaz universel (8,314 K J/ mol),

C_e : la concentration à l'équilibre (mg/l)

T : la température absolue

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption sont représentés sur la figure II.7 et les paramètres de Temkin sont regroupés dans le tableau I1.7

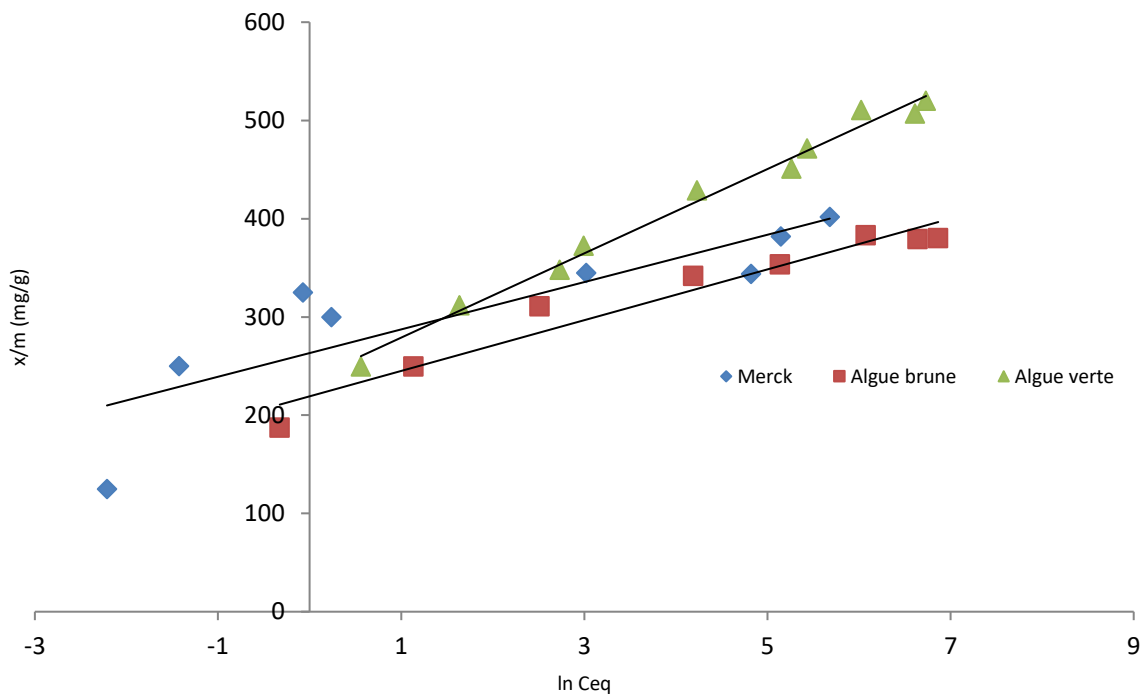


Figure II. 7. Représentation linéaire du modèle de temkin pour l'adsorption de la Safranine par les algues et le charbon actif de Merck :

Tableau II.7. Paramètres de Temkin

	R ²	B	lnA	A	X ²	APE
CAB						
$q_e = B \ln A + B \ln C_{eq}$	0,94	25,84	8,48	4833	5,96	4,70
$Q_e = B \ln A C_{eq}$	0,97	25,84	8,48	4833	5,96	4,70
CAV						
$q_e = B \ln A + B \ln C_{eq}$	0,99	42,89	5,50	244,69	2,21	2,16
$Q_e = B \ln A C_{eq}$	0,99	41,6	5,89	362	4,69	2,63
CAM						
$q_e = B \ln A + B \ln C_{eq}$	0,74	24,08	10,92	55270	290	15,09
$Q_e = B \ln A C_{eq}$	0,88	26,67	9,96	21173	305	15,82

D'après les paramètres regroupés dans le tableau II.8 on peut dire les modèles linéaires et non linéaires de Temkin permettent aussi de reproduire l'isotherme des charbons préparés.

Pour l'algue brune les deux modèles linéaire et non linéaire présentent des résultats similaires des paramètres de temkin B avec une valeur de 25,84 et A avec une valeur de 4833, les coefficients de corrélation (R²) est 0,94 pour le modèle linéaire et 0,97 pour le modèle non linéaire. Les fonctions d'erreurs sont faibles le chi square avec une valeur de 5,96 et l'APE avec une valeur de 4,70

Pour l'algue verte les coefficients de corrélation (R²) sont 0,99 pour les deux modèles linéaire et non linéaire et les paramètres de temkin calculés B et A sont proches et les valeurs de chi square et l'APE sont faibles inférieure de 5 donc le modèle de temkin décrit bien l'adsorption de la safranine par l'algue verte.

L'adsorption de la safranine ne suit pas le modèle de temkin, les coefficients de corrélation sont inférieurs de 0,90 et les valeurs de chi square sont élevés

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la dépollution des eaux a eu pour objectif d'étudier l'application des charbons actifs préparés au laboratoire SEA2M à partir des algues marines dans l'élimination d'un colorants cationique qui est la Safranine.

L'application du processus d'adsorption dans le domaine de traitement des eaux de rejets constitue une technologie intéressante et fait l'objet d'un intérêt croissant ces dernières années.

L'adsorption est habituellement décrite par un isotherme ce dernier indique comment les molécules s'adsorbent et se distribuent entre la phase liquide et la phase solide où le processus d'adsorption atteint l'état d'équilibre. Afin de comprendre le mécanisme d'adsorption de colorant étudié la modélisation des isothermes est une étape importante

Les isothermes d'adsorption de la Safranine sur les charbons actifs préparés ont été établies, cette étude a montré que les charbons actifs issu des algues sont capable d'adsorber efficacement ce colorant, la meilleure capacité d'adsorption a été trouvée pour l'algue verte 500 (mg/g).

Les résultats obtenus des isothermes d'adsorption étudiés sont adoptés à plusieurs modèles des isothermes le modèle de Freundlich, Langmuir et Temkin,

Deux s fonctions d'erreurs Chi Square et APE sont utilisées pour évaluer la validité des modèles mathématiques (théoriques) d'adsorption avec les résultats expérimentaux.

L'analyse des résultats montre que les modèles de Langmuir , Freundlich et Temkin conclue que l'adsorption est favorable, Langmuir I est la forme linéaire de l'équation la plus adapté avec des coefficients de corrélation sont très bons dans tous les cas ($R^2 > 0,95$) pour les charbons préparés,

Références bibliographiques

- [1] R.M Christie, << Colour Chemistry >>. The Royal Society of Chemistry 2001
- [2] F. Benamraoui. « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. » (2009).
- [3.4] H. Ben Mansour, O. Boughzala. D. Dridi. D. Barillier. L. Chekir Ghedira. R. Mosrati. « Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement ». Journal of Water Science 24,209-238. (2011)
- [5] N. Alaounia. Dégradation photocatalytique de polluants organique « Méthyle orange. Pentachlorophénol et Acide benzoïque » en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel. (2009).
- [6] P. Velmurugan, V. Rathina kumar, G. Dhinakaran, Dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent, Int. J. Environ. Sci. 1 (2011) 1492- 1503. 134
- [7] F. Yuzhu, T. Viraraghavan, Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. Bioresour. Technol. 79 (2001) 251-262.
- [8] T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, « The study of the effect of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II. Dyes Pigments », 2002, 54, 67-78.
- [9] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985.
- [10] W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, Water Res. 25 (1991) 499-528.
- [11] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, Langmuir 14 (1998) 1880-1886
- [12] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron 31 (1980) 385-427
- [13] Julien Reungoat Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zeolites et oxydation par l'ozone .Application au traitement d'effluent aqueux industriels Ph.D. These, Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés
(LISBP, UMR 5504 CNRS/UMR 792 INRA/INSA Toulouse)
Ecole doctorale Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)(2007)
- [14] S. Attouti ; Activation de deux algues méditerranéennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants ; thèse de doctorat, (2015).

Références bibliographiques

[15] Sites web : <http://fr.m.wikipedia.org/wiki/Safranine>.

[16] B. Subramanyam; A. Das 'Linearized and non-linearized isotherm models comparative study on adsorption of aqueous phenol solution in soil' *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 6 (2009) 633-640.

[17] F. AL MARDINI 'Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux effet compétiteur des matières organiques naturelles' thèse de doctorat, école supérieure d'ingénieurs de Poitiers, 2008.

[18] Maather F. Sawalha, Jose R. Peralta-Videa , Jaime Romero-González , Maria Duarte-Gardea, Jorge L. Gardea-Torresdey, Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*), *J. Chem. Thermodynamics*, 39 (2007) 488–492.