

Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline (Title)

Mohamed LAABD, Abdelhadi EL JAOUHARI, Hafsa CHAFAI, Nouh AARAB, Mohammed BAZZAOUI, Abdallah ALBOURINE*

Equipe de Chimie de Coordination, Laboratoire Matériaux et Environnement, Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, B.P: 8106 Agadir, Maroc.

Received 9 July 2014, Revised 1 Jan 2015; Accepted 2 Jan 2015 *Author for correspondence: A. ALBOURINE; E-mail: <u>albourine@yahoo.fr</u>; Tel: (212)528220957 Fax: (212)528220100

Abstrat

This review focuses on the ability of polyaniline (PANi) to adsorb two monoazo dyes: Red Drimarene CL-5B (RD) and Orange G (OG) in aqueous solution. A systematic study of various parameters (amount of support, contact time, initial concentration, temperature, pH, ionic strength), was performed. The results obtained show that the two dyes are adsorbed quickly enough for the first few minutes to achieve a discoloration yield greater than 97% after 30 min of contact adsorbate-adsorbent. The adsorption kinetic modeling of RD and OG shows a better fit to the model pseudo second order. The retention mechanism of identification was carried out by different models of adsorption isotherms. It shows that the adsorption of the dyes studied follows the Langmuir model. The maximum retained amounts of RD and OG respectively 118.45 mg.g⁻¹ and 162.77 mg.g⁻¹. The values of thermodynamic parameters ΔG° , ΔH° and ΔS° indicate that the adsorption reactions are spontaneous and endothermic.

Key words: Adsorption; Kinetics; Isothermes; Monoazo-dye; Polyaniline; Thermodynamic.

Résumé

Le présent examen porte sur la capacité de la polyaniline (PANi) à adsorber deux colorants monoazoïques : le rouge drimarene CL-5B (RD) et l'orange G (OG) en solution aqueuse. Une étude systématique de divers paramètres (quantité du support, temps de contact, concentration en substrat, température, pH, force ionique), a été réalisée. Les résultats obtenus montrent que les deux colorants s'adsorbent assez rapidement pendent les premières minutes pour atteindre un rendement de décoloration supérieur à 97 % au bout de 30 min de contact adsorbat-adsorbat. La modélisation cinétique d'adsorption du RD et l'OG montre un meilleur ajustement au modèle pseudo second ordre. L'identification de mécanisme de rétention, a été effectuée par différents modèles d'isothermes d'adsorption. Il montre que l'adsorption des colorants étudiés suit le modèle de Langmuir. Les quantités maximales retenues du RD et l'OG sont respectivement 118,45 mg.g⁻¹ et 162,77 mg.g⁻¹. Les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° indiquent que les réactions d'adsorption sont spontanées et endothermiques.

Mots clés : Adsorption ; Cinétique ; Colorants monozoïques ; Isothermes ; Polyaniline ; Thermodynamique.

1. Introduction

L'utilisation intensive des colorants dans les différents domaines industriels (textiles, tannerie, impression ...) provoque l'altération de l'environnement. Ces produits transportés par les eaux usées présentent des risques importants vis-à-vis les écosystèmes aquatiques; ils sont donc qualifiés de polluants majeurs [1-3]. Ces industries choisissant l'utilisation des colorants synthétiques selon un certain nombre de critères tels que la résistance à l'abrasion, la stabilité photocalytique des couleurs, la résistance à l'oxydation chimique notamment des détergents et la persistance aux attaques microbiennes ; afin d'améliorer la qualité et la durée de vie de leurs produits. Ces caractéristiques persistantes des colorants synthétiques rendent leur biodégradabilité difficile dans l'environnement et présente des risques importants pour la santé humaine et l'écosystème aquatique [4,5].

On distingue plusieurs classes de colorants synthétiques organiques selon leurs structures chimiques : azoïques, indigoïdes, xanthènes, triphénylméthanes... [6-8]. Les colorants azoïques représentent plus de la moitié de la production mondiale des colorants à cause de leurs stabilité et leur polyvalence chimique, dont le pourcentage

J. Mater. Environ. Sci. 6 (4) (2015) 1049-1059 ISSN : 2028-2508 CODEN: JMESCN

rejeté comme effluent est estimée à 15% de la production mondiale des colorants [9-12]. Cette famille des colorants, possédants des groupements azoïques -N=N- liés avec des cycles aromatiques, à laquelle appartiennent nos colorants monoazïques : rouge drimarene (colorant réactif) et orange G, sont des composés organiques toxiques (cancérigènes), réfractaires et très résistants à la biodégradation naturelle [13-15].

Pour le traitement des eaux usées, de nombreuses méthodes peuvent être employées telles que : l'adsorption, biosorption, précipitation chimique, l'échange d'ions, coagulation-floculation... [16-19]. Dans le présent travail, nous intéressons à la l'adsorption, comme technique d'élimination, des deux adsorbats : le rouge drimarene et l'orange G sur la polyaniline, polymère organique synthétique. Dans ce but, nous avons effectué une étude systématique sur la cinétique et la thermodynamique du phénomène d'adsorption.

2. Matériel et méthodes

2.1. Synthèse du support

Le polymère organique utilisé dans ce travail est la polyaniline dopée. Il a été synthétisé par oxydation chimique de l'aniline, après la distillation de l'aniline commercial (C_6H_7N) à l'aide du persulfate de sodium hexahydraté ($Na_2O_8S_2.6H_2O$) en présence d'acide (HCl 1M), selon la réaction de la figure 1, avec un rapport monomère/oxydant de 1/2, sous agitation pendant deux heurs à température ambiante. Ensuite le produit obtenu est lavé à l'eau distillée puis à l'éthanol pour éliminer les traces de monomère et de l'oxydant. Enfin la polyaniline est séchée à l'étuve à une température de 65°C [20].



Figure 1. réaction de la synthèse de la polyaniline par oxydation chimique.

2.2. Préparation des solutions de colorants

Les solutions mères des deux colorants anioniques : rouge drimarene et orange G, sont préparées séparément par dissolution de 200 mg dans 1 litre d'eau distillée. L'ajustement de pH de la solution a été effectué par l'ajout de HCl ou NaOH concentrés. Les deux colorants sont très solubles dans l'eau à cause de leurs groupements sulfonates. Les formules chimiques, les masses molaires et le degré de pureté des deux adsorbats, sont regroupés dans le tableau 1.

Colorant	Structure et formule chimiques	Masse molaire	Degré de pureté	
Rouge drimarene (RD)	SO_3 NH $OHNH$ $OHCI$	615,23 g/mol	99.8 %	
Orange G (OG)	$\begin{array}{c} \overset{OH}{\underset{SO_3Na}{N}} \\ & \overset{SO_3Na}{\underset{C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2}} \end{array}$	452,37 g/mol	99.9 %	

Tableau 1. Caractéristiques physico-chimiques de RD et OG.

2.3. Méthode d'analyse

L'étude de l'influence des différents paramètres sur le phénomène d'adsorption, a été réalisée en régime statique. Après la séparation de la phase liquide et le support par filtration à l'aide du filtre millipore de $0,45\mu$ m, l'évolution de la concentration des filtrats à différents temps de contact, a été suivie par analyse spectrophotométrique dans le domaine du visible à l'aide de spectrophotomètre UV/visible (UV2300). Les longueurs d'onde d'absorption maximales de rouge drimarene et orange G sont respectivement 540 nm et 478 nm [21,22]. Le calcul de la capacité de rétention et du taux d'élimination des deux adsorbats a été effectué par les équations (1) et (2).

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (mg/g) \tag{1}$$

$$R(\%) = \frac{C_0 - Ce}{C_0} *100$$
(2)

Avec C_0 et C_e sont respectivement les concentrations initiale et à l'équilibre ; m est la masse du support et V le volume de soluté.

3. Résultats et discussion

3.1. Effet du rapport

Pour mettre en évidence la capacité extractive de la PANi vis-à-vis du RD et de l'OG, nous avons examiné l'effet de la masse du support sur la quantité adsorbée, en fixant le volume du soluté à 100 mL et en variant la masse de l'adsorbant introduite. La figure 2 traduit l'évolution du rendement de décoloration des solutions de RD et de l'OG en fonction du rapport (masse du support)/(volume de la solution). Nous constatons que le rendement d'adsorption des deux colorants augmente avec la masse de support. Ceci peut être dû à l'augmentation du nombre des sites actifs. Les rapports m/V optimaux sont 0,3 g/L pour le RD et 0,25 g/L pour l'OG.



Figure 2. Effet de rapport masse du support/volume du soluté sur l'adsorption de RD et OG sur la PANi. $(C_0 = 10 \text{ mg/L}; t = 30 \text{ min}; V = 100 \text{ mL}; T = 25 \text{ °C} \text{ et pH} = 6)$

3.2. Cinétique d'adsorption

Les tests de décoloration du RD et l'OG par adsorption sur la PANi, sont réalisés en fonction de temps de contact dans une gamme de 0 à 300 min. Un mélange de 100 mL de colorant de concentration initiale 10 mg/L avec des rapports (m/V) respectivement 0,3 g/L pour le RD et 0,25 g/L pour l'OG. Le mélange est ensuite laissé sous agitation magnétique à température ambiante et à pH résiduel de chaque colorant. Les résultats de la figure 3 montrent que la vitesse d'adsorption pour les deux adsorbats est rapide en début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps de contact pour atteindre la saturation du support (occupation quasi-totale des sites actifs) au bout de 30 min pour les deux colorants.



Figure 3. Cinétiques d'adsorption du RD et de l'OG sur le PANi. ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$; R = 0,3 g/L; V = 100 mL; T = 25 °C et pH = 6)

La modélisation cinétique de rétention du RD et de l'OG par la PANi, a été réalisée selon les trois modèles suivants :

La forme linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre :

$$Ln (Q_e - Q) = LnQ_e - K_1 t [23,24]$$
(3)

• La forme linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 Q^2} + \frac{t}{Q_e}$$
 [25,26] (4)

• La forme linéaire du modèle cinétique de diffusion intraparticulaire:

$$Q = K_{\rm p} t^{1/2} + C \qquad [27,28] \tag{5}$$

 K_1 (min⁻¹), K_2 (g/mg.min) et K_d (mg/g min^{1/2}) sont respectivement les constantes cinétiques du pseudo premier ordre, du pseudo second ordre et de diffusion intraparticulaire.

D'après les résultats du tableau 2 et des figures 4, 5 et 6, les valeurs des coefficients de corrélations du modèle cinétique de pseudo deuxième ordre sont très porche de 1 par rapport aux autres modèles. Aussi, les valeurs des quantités adsorbées $Q_{e.cal}$ calculées par ce modèle sont comparables à celles expérimentales $Q_{e.exp}$ des colorants traités. Ceci montre que la cinétique d'adsorption est parfaitement décrite par le modèle cinétique de pseudo deuxième ordre pour les deux adsorbats étudiés. Ce modèle suppose que l'étape limitant, l'adsorption est la chimisorption qui implique des échanges d'électrons à l'interface solide-liquide [29,30]. Les valeurs de constante cinétique K₂ montrent que la rétention de RD et OG par la PANi est assez rapide.



Figure 4. Représentation linaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre pour le RD et l'OG.



Figure 5. Représentation linaire du modèle cinétique du pseudo deuxième ordre pour le RD et l'OG.



Figure 6. Représentation linaire du modèle cinétique la diffusion intraparticulaire pour le RD et l'OG.

Modèles	eles Paramètres		OG	
	R^2	0,978	0,932	
pseudo 1 ^{ere} ordre	$K_1(\min^{-1})$	0,179	0,242	
	$Q_{e.cal}$ (mg/g)	38,24	56,99	
	$Q_{e.exp}$ (mg/g)	32,42	39,95	
pseudo 2 ^{ème} ordre	\mathbf{R}^2	0,999	0,999	
pseudo 2 ordre	$K_2(g/mg.min)$	0,011	0,0087	
	$Q_{e.cal}$ (mg/g)	34,47	42,12	
	$Q_{e.exp}$ (mg/g)	32,42	39,95	
diffusion intraparticulaire	R^2	0,505	0,440	
	$k_{p} (mg/g \min^{1/2})$	1,615	1,968	
	С	15,86	18,93	

3.3. Effet du pH du milieu

Le pH de la solution a un effet important sur le processus d'adsorption. Il peut affecter la charge superficielle du support et les structures moléculaires des adsorbats. Ce qui rend l'étude de l'effet de ce facteur sur la capacité de

J. Mater. Environ. Sci. 6 (4) (2015) 1049-1059 ISSN : 2028-2508 CODEN: JMESCN

rétention indispensable. L'optimisation de pH a été réalisée par l'examen de la variation de la capacité de rétention du RD et l'OG par la PANi en fonction du pH de la solution allant de 2 à 12. Les résultats de la figure 7 montrent que les pH acides n'ont pas d'effet sur le taux de décoloration des deux colorants, et que les valeurs de pH basique supérieur à 11 entrainent une forte diminution des quantités adsorbées des deux adsorbats. Ceci peut s'expliquer par l'existence des ions hydroxyles (OH⁻) en excès dans la solution en compétition avec les molécules des colorants vis-à-vis de l'adsorption sur la PANi (dédopage de la PANi) [31].



Figure 7. Effet de pH de la solution sur le rendement de décoloration de RD et OG par adsorption sur la PANi. $(C_0 = 10 \text{ mg/L}; R = 0.3 \text{ g/L}; t = 30 \text{ min}; V = 100 \text{ mL et } T = 25 \text{ °C})$

3.4. Effet de la force ionique

Les eaux usées contiennent des ions inorganiques, l'adsorption des composés organiques peut être influencée par la variation de la force ionique de la solution [32,33]. Pour étudier l'impact de ce paramètre sur le phénomène d'adsorption des deux colorants anioniques sur la PANi, nous introduisons des masses différentes de KCl et NaNO₃ à des mélanges de concentration initiale de 10 mg/L et un rapport de la PANi de 0,3 g/L pour le RD et de 0,25 g/L pour l'OG à pH résiduel de la solution. Les figures 8 et 9 présentent l'influence des sels KCl et NaNO₃ sur le taux d'extraction des deux polluants par la PANi. Les résultats obtenus indiquent que la force ionique (KCl et NaNO₃) n'a pratiquement pas d'influence sur le processus d'adsorption.



Figure 8. Effet de la concentration en NaNO₃ sur le rendement de rétention de RD et OG par la PANi. ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$; R = 0.3 g/L; t = 30 min; V = 100 mL; T = 25 °C et pH = 6)



Figure 9. Effet de la concentration en KCl sur le rendement de rétention de RD et OG par la PANi. ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$; R = 0,3 g/L; t = 30 min; V = 100 mL; T = 25 °C et pH = 6)

3.5. Effet de la température.

Il est intéressant d'étudier l'effet de l'agitation thermique sur le pourcentage d'élimination des deux colorants, parce que l'augmentation de la température de la solution favorise la diffusion intragranulaire des molécules de l'adsorbat ce qui influe sur la capacité de rétention [34]. D'après les résultats de la figure 10, nous remarquons que le chauffage favorise légèrement la capacité de fixation de RD et OG sur la PANi. Ceci peut se justifier par l'augmentation de la mobilité des molécules des colorants qui favorise leur pénétration à l'intérieur des pores du support [35].



Figure 10 : Effet de la température sur le rendement de rétention de RD et OG par la PANi. $(C_0 = 10 \text{ mg/L}; R = 0.3 \text{ g/L}; t = 30 \text{ min}; V = 100 \text{ mL et } pH = 6)$

3.6. Isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption permet de déterminer la capacité d'adsorption des adsorbats (RD et OG) sur l'adsorbant (PANi) et le type de mécanisme d'adsorption. Pour cela notre étude est réalisée avec différents concentrations initiales pour un rapport du support de 0,3 g/L pour le RD et 0,25 g/L pour l'O G pendant 30 min d'agitation à pH 6 et à température 25°C. La figure 11 illustre la variation de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration d'équilibre $Q_e = f(C_e)$. Les résultats obtenus montrent que l'isotherme est de type S selon la classification de Giles [36]. Ceci indique que le processus d'adsorption de ces colorants pourrait se produire en monocouche.



Figure 11. Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption du RD et l'OG sur la PANi. (R = 0,3 g/L; t = 30 min ; V = 100 mL ; T = 25 °C et pH = 6)

Les transformées linéaires des modèles d'isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Temkin sont représentés par les équations (6), (8) et (9):

Langmuir :
$$\frac{C_{e}}{Q_{e}} = \frac{1}{K_{L}Q_{m}} + \frac{C_{e}}{Q_{m}}$$
 [37,38] (6)

Le facteur de séparation r_L (sans dimension) est calcule par l'équation (7) suivante.

$$r_{\rm L} = 1/(1 + K_{\rm L}C_{\rm e})$$
 (7)

Freundlich

$$LnQ_e = LnK_f + \frac{1}{n_f LnC_e}$$
 [39, 40] (8)

Temkin :
$$Q_e = BLnK_T + BLnC_e$$
 [41] (9)
Avec

K_L : Constante liante de Langmuir ;

:

Ce : Concentration résiduelle en solution à l'équilibre d'adsorption en mg/L ;

Q_e : Quantité d'adsorbat adsorbée en équilibre en mg/g ;

 Q_m : Quantité maximale adsorbée en mg/g ;

K_f, n_f: Constantes empiriques de Freundlich ;

K_T, B : Constantes de Temkin ;

Les figures 12, 13 et 14 illustrent les tracés linaires des isothermes d'adsorption selon les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.



Figure 12. Représentation linéaire du modèle de Langmuir d'adsorption de RD et OG sur la PANi.



Figure 13. Représentation linéaire du modèle de Freundlich d'adsorption de RD et OG sur la PANi.



Figure 14. Représentation linéaire du modèle de Temkin d'adsorption de RD et OG sur la PANi.

Les valeurs des constantes de chaque modèle (tableau 3), indiquent que le modèle de Langmuir représente parfaitement le processus d'adsorption des deux colorants, avec des valeurs de coefficient de corrélation proche de l'unité (0,999). Les quantités adsorbées maximales obtenues par le modèle de Langmuir respectivement du RD et l'OG : 125 mg.g⁻¹ et 166,67 mg.g⁻¹ sont très proches de celles obtenues expérimentalement 118,45 mg.g⁻¹ et 162,77 mg.g⁻¹; ainsi que les valeurs des facteurs de séparation de Langmuir appartiennent au domaine de validité (entre 0 et 1). Ceci renforce la validité du modèle de Langmuir qui repose sur l'absence d'interactions entre les entités adsorbées sur des sites de même nature.

Tableau 3. Valeurs des constantes des modèles des isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Temkinpour RD et OG sur la PANi.

Isothermes	Paramètres	RD	OG
Langmuir	\mathbb{R}^2	0,999	0,999
	K _L	0,727	1,2
	$Q_m(mg/g)$	125	166,67
	r_L	0,839-0,0083	0,985-0,0051
Freundlich	\mathbb{R}^2	0,878	0,928
	\mathbf{K}_{f}	51,37	81,206
	n _f	4,762	6,578
Temkin	\mathbb{R}^2	0,899	0,902
	K _T	39,147	1045,376
	В	15,33	13,37

3.7. Thermodynamique d'adsorption

Les paramètres thermodynamiques de la réaction d'adsorption à l'équilibre : enthalpie libre standard ΔG° , enthalpie standard ΔH° et entropie standard ΔS° sont exprimés par les équations (10), (11) et (12). Les valeurs de ces paramètres sont présentées dans le tableau 4.

La constante de distribution [42]:

$$K_{d} = \frac{Q_{e}}{C_{e}} (en L/g)$$
⁽¹⁰⁾

$$LnK_{d} = \frac{\Delta S^{\circ}}{\Delta T} - \frac{\Delta H^{\circ}}{\Delta T}$$
(11)

$$\Lambda G^{\circ} = -RTLnK_{a}$$
(12)

Les valeurs de l'enthalpie et l'entropie ont été obtenues à partir du tracé linéaire de la variation de $Ln(K_d)$ en fonction de 1/T (Figure 15); $\Delta H^{\circ}/R$ et $\Delta S^{\circ}/R$ sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption des deux polluants sont regroupées dans le tableau 4. Ils montrent que les réactions d'adsorption de RD et OG sur la PANi sont spontanées ($\Delta G^{\circ} < 0$) et endothermiques ($\Delta H^{\circ} > 0$). Aussi, une interférence aléatoire à l'interface solide-liquide a été montrée par les faibles valeurs positives des variations de l'entropie ΔS° (0,229 kJ.mol⁻¹.K⁻¹ pour le RD et 0,280 kJ.mol⁻¹.K⁻¹ pour l'OG). La diminution des valeurs de l'énergie libre d'adsorption (ΔG°) avec la température indique que l'adsorption des polluants traités est favorisée par l'agitation thermique dans la gamme des températures étudiées.



Figure 15. Représentation linaire de la variation de LnK_d en fonction de 1/T pour l'adsorption du RD et de l'OG sur la PANi. (C₀ = 10 mg/L ; R = 0,3 g/L; t = 30 min ; V = 100 mL et pH = 6)

Adsorbats	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol K)	ΔG° (KJ/mol)					
			298 °K	303 °K	308 °K	313 °K	318 °K	323 °K
RD	56,668	0,229	-11,4	-12,6	-13,7	-14,9	-16,0	-17,2
OG	71,567	0,280	-12,1	-13,2	-14,4	-16,2	-18,0	-18,7

Tableau 4. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de RD et OG sur la PANi.

4. Conclusion

La polyaniline dopée par HCl synthétisée par oxydation chimique de l'aniline à l'aide de persulfate de sodium $Na_2S_2O_8.6H_2O$, est un adsorbant efficace vis-à-vis des deux colorants monoazoïques anioniques, rouge drimarene et orange G en solution aqueuse. Les résultats obtenus montrent que l'effet de la concentration initiale en colorant, la masse de la PANi et la température a eu une influence positive sur la capacité de rétention des deux adsorbats. La variation de la force ionique de la solution (NaNO₃ et KCl) n'a pratiquement aucun effet sur le processus de décoloration par la PANi. Le pH de la solution n'influe que le domaine des pH supérieurs à 11. Il affecte négativement le processus d'adsorption. La modélisation de la cinétique d'adsorption montre que le modèle de pseudo deuxième ordre est le mieux adapté pour décrire la cinétique d'adsorption, avec un temps

de contact d'équilibre de 30 min. Ceci implique un mécanisme d'adsorption de type chimisorption. L'étude des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Langmuir décrit correctement le processus d'adsorption avec des quantités adsorbées maximales de 125 mg.g⁻¹ pour le RD et 166,67 mg.g⁻¹ pour l'OG. Les valeurs des paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°) révèlent que les réactions d'adsorption sont spontanées et endothermiques pour les deux colorants.

Références

- 1. Sauer T., Cesconeto G., José H.J., Moreira R.F.P.M., Photochem. Photobiol. A: Chem. 149 (2002) 147-154.
- 2. Weber E.J., Stickney V.C., Wat Res. 27 (1993) 63-67.
- 3. Daneshvar N., Salari D., khataee A.R., Photochem. Photobiol A: Chem. 157 (2003) 111-116.
- 4. Pagga U., Brown D., Chemosphere. 15 (1986) 479-491.
- 5. Davydov L., Reddy E.P., France P., Smirniotis P.G., Appl. Catal. 32 (2001) 95-105.
- 6. Moncada S., Palmer R.M., Higgs E.A., Pharmacol. Rev. 43 (1991) 109-142.
- 7. Nestmann E.R., Douglas G.R., Matula T.I., Grant C.E., Kowbel D.J., Cancer Res. 39 (1979) 4412-4417.
- 8. Rao K.V.K., Toxicol. Lett. 81 (1995) 107-113.
- 9. Neamtu M., Siminiceanu I., Yediler A., Kettrup A., Dyes Pigm. 53 (2002) 93-99.
- 10. Bauer C., Jacques P., Kalt A., Photochem. Photobiol. A: chem. 140 (2001) 87-92.
- 11. Galino P. Jacques, A. Kalt, Chemosphere 45 (2001) 997-1005.
- 12. Weber E.J., Adams R.L, Envir. Sci. Tech. 29 (1995) 1163-1170.
- 13. Brown M.A., Devito S.C., Critical review in Environ. Sc. Techn. 12 (1993) 405-414.
- 14. Tsuda S., Matsusaka N., Madarame H., Mut. Res. 465 (2000) 11-26.
- 15. Cooper P., Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press. (1995) 9-21.
- 16. Mazet M., Dussort O., Roger M., Dussoubes-Marmier D., Rev sci eau. 3 (1990) 129-149.
- 17. Muthukrishnan M., Guha B.K., Desalination 200 (2006) 351-353.
- 18. Perineau F., Molinier J., Gazet A., Wat. Res. 17 (1983) 559-567.
- 19. Lisheng Z., Dobias B., Wat.r treat. 7 (1992) 221-232.
- 20. Cao Y., Andreatta A., Heeger A. J., Smith P., Polymer 30 (1989) 2305-2311.
- 21. Xu X.-R., Li X.-Z., Sep. Purif Technol 72 (2010) 105-111.
- 22. Ababou N., Meziane D., Kherbeche A., Chaqroune A., Phys. Chem. News 6 (2002) 130-134.
- 23. Lagergren S., Svenska B.K., Vetenskapsakad. Handl. 24 (1898) 1-39.
- 24. Özacar M., Şengil İ.A., Hazard. Mater. 98 (2003) 211-224.
- 25. Ho Y.S., McKay G., Process Biochem. 34 (1999) 451-465.
- 26. Ho Y.S., McKay G., Adsorpt. Sci. Technol. 17 (1999) 233-243.
- 27. Annadurai G., Juang R.-S., Lee D-J., Hazard. Mater. 92 (2002) 263-274.
- 28. Wu F. C., Tseng R. L., Juang R. S., Environ. Technol. 22 (2001) 205-213.
- 29. Mohan D., Singh K.P., Singh V.K., Hazard. Mater. 135 (2006) 280-295.
- 30. Suhas P.J., Carrott M.M., Ribeiro C., Biores. Technol. 98 (2007) 2301-2312.
- 31. MacDiarmid Alan G., Synth Met. 40 (2001) 2581-2590.
- 32. Porschmann J., Kopinke F.D., Pawliszyn J., Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 3629-3636.
- 33. Fontaine D.D., Lehmann R.G., Miller J.R., Environ. Qual. 20 (1991) 759-762.
- 34. Al-qodah Z., Wat. Res. 34 (2000) 4295-4303.
- 35. Venkat S.M., Indra D.M., Vimal C.S., Dyes Pigm. 73 (2007) 269-278.
- 36. Giles C.H., Evant MC M., Nakhawas S.W., Smith D. J., Chem. Soc. (1960) 3973-3993.
- 37. Hiemenz P.C., in: principales of colloid and surface chemistry, *Ed., Marcel Dekker, New York*, (1986) 353-419.
- 38. Weber T.W., Chakkravorti R.K., AIChE J. 20 (1974) 228-238.
- 39. Stumm W., Morgan J.J., Aquatic chemistry, Ed.2, Wiley inter-science J., Wiley & sons (1981).
- 40. Calvet R., Terce M., Arvieu J.C., Ann. Argon. 31 (1980) 239-257.
- 41. Temkin M.J., Pyzhev V., Acta Physiochim. USSR, 12 (1940) 217-222.
- 42. Rubin E., Rodriguez P., Herrero R., de Vicente E.S., J. Chem. Eng. Data. 55 (2010) 5707-5714.
- (2015) ;http://www.jmaterenvironsci.com