

Valorization of neem, Azadirachta indica A. Juss, seeds hulls as bioadsorbant :Application to the removal of a dye (methylene blue)

Adama Diop, Mamadou Faye, Djibril Diedhiou, Papa Lat Dior Diop, Codou Mar Diop

▶ **To cite this version:**

Adama Diop, Mamadou Faye, Djibril Diedhiou, Papa Lat Dior Diop, Codou Mar Diop. Valorization of neem, Azadirachta indica A. Juss, seeds hulls as bioadsorbant :Application to the removal of a dye (methylene blue). Afrique Science : revue internationale des sciences et technologies, 2022, 20 (6), pp.100-120. hal-03765594

HAL Id: hal-03765594
https://hal.inrae.fr/hal-03765594

Submitted on 31 Aug 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

Afrique SCIENCE *20(6) (2022) 100 - 120*
ISSN 1813-548X, http://www.afriquescience.net

Valorisation des coques de graines de neem, *Azadirachta indica* A. Juss, comme bioadsorbant : Application à l'élimination d'un colorant (bleu de méthylène)

Adama DIOP[1*], Mamadou FAYE[1,2], Djibril DIEDHIOU[1,2,3], Papa Lat Dior DIOP[1] et Codou Mar DIOP[1,4]

[1] Université Cheikh Anta Diop (UCAD), Ecole Supérieure Polytechnique (ESP), Laboratoire Eau, Energie, Environnement et Procédés Industriels (LE3PI), BP 5085 Dakar-Fann, Sénégal
[2] Institut National Polytechnique (INP), Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques (ENSIACET), UMR 1010 Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle, BP 44362 - 31030 Toulouse Cedex 4, France
[3] Université du Sine Saloum El Hadji Ibrahima Niass (USSEIN), UFR, Sciences Fondamentales et de l'Ingénieur (UF-SFI), BP 55 Kaolack, Sénégal
[4] Université Amadou Makhtar MBOW, BP 45 927 Dakar-Nafa-VDN, Villa N°4334, Amitié 3, Dakar, Sénégal

(Reçu le 30 Avril 2022 ; Accepté le 27 Juin 2022)

* Correspondance, courriel : *diopbabol92@gmail.com*

Résumé

L'objectif de la présente étude est de tester l'efficacité d'un sous-produit de la transformation des graines de neem, comme bioadsorbant pour le traitement des eaux usées. La première partie a consisté à la caractérisation de ces coques de neem. Ainsi, les paramètres tels que les taux d'humidité, de cendres, de carbone fixe, la masse volumique apparente, les indices de bleu de méthylène et d'iode, les fonctions de surface, le pH au point de charge nulle (pH_{PCN}) ont été déterminés. Les résultats de la caractérisation physico-chimique ont montré que la surface des poudres de coques de graines de neem a un caractère acide. Les résultats obtenus ont également montré que ces coques ont une bonne capacité à fixer les molécules de grande taille (indice de bleu de méthylène égale à 256,43 $mg.g^{-1}$) et de petite taille (indice d'iode égal 534,80 $mg.g^{-1}$). Après la caractérisation, la capacité d'élimination du bleu de méthylène a été évaluée. De ce fait, les effets de la masse d'adsorbant, du temps de contact, de la concentration initiale en bleu de méthylène de la solution et de la température sur l'élimination du bleu de méthylène ont été évalués. L'étude de la cinétique d'adsorption a montré que le modèle du pseudo-second ordre est le modèle qui décrit le mieux la cinétique d'adsorption. L'étude des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir est le plus adapté pour décrire le mécanisme d'adsorption. La capacité maximale d'adsorption est de 9,50 $mg.g^{-1}$. Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre ($\Delta G°$), l'enthalpie standard ($\Delta H°$) et l'entropie ($\Delta S°$) ont été calculés et les résultats obtenus ont montré que l'adsorption du bleu de méthylène est un processus spontané et exothermique. Les résultats de cette étude confirment que les coques de neem peuvent être utilisées comme bioadsorbant pour l'élimination des colorants en solution aqueuse dans le traitement des eaux usées.

Mots-clés : *adsorption, bleu de méthylène, cinétique, isotherme, coque de neem, valorisation.*

Abstract

Valorization of neem, *Azadirachta indica* A. Juss, seeds hulls as bioadsorbant : Application to the removal of a dye (methylene blue)

The aim this present study is to test the effectiveness of a by-product of neem seed processing, neem hulls, as a bioadsorbent for wastewater treatment. The first part of this work consisted on the characterization of neem hulls. Thus parameters such as moisture, ash, fixed carbon, bulk density, methylene blue and iodine numbers, surface functions, pH at zero charge point (pH_{PZC}) were investigated. The results of the physicochemical characterisation showed that the surface powders of neem seed hull has an acidic character. The results also showed that neem hulls have a good capacity to bind large (methylene blue number is 256.43 $mg.g^{-1}$) and small (iodine number is 534.80 $mg.g^{-1}$) molecules. After characterization, the removal capacity of methylene blue was evalueted. For this purpose, the effects of adsorbent mass, contact time, initial methylene blue concentration of the solution and temperature of methylene blue removal were evaluated. The study of the adsorption kinetics showed that the pseudo-second order model is the most suitable model to describe the adsorption kinetics. The study of the adsorption isotherms showed that the Langmuir model is the most suitable to describe the adsorption mechanism. The maximum adsorption capacity is 9.50 $mg.g^{-1}$. The thermodynamic parameters such as $\Delta G°$, $\Delta H°$ and $\Delta S°$ were calculated and the results obtained showed that methylene blue adsorption is a spontaneous and exothermic process. The results of this study showed that neem hulls can be used for the removal of dyes in aqueous solution in wastewater treatment.

Keywords : *adsorption, methylen blue, kenetic, isotherm, neem seed hulls, valorization.*

1. Introduction

Depuis quelques années, avec la forte croissance démographique, la demande en eau potable ne cesse d'augmenter. Aujourd'hui, se pose un problème d'accès à l'eau potable pour plus d'un milliard de personnes. Le tiers de la population mondiale manquera d'eau durant les prochaines années s'il n'y pas de gestion rationnelle de l'eau. C'est d'ailleurs une des raisons pour lesquelles le problème d'accès à l'eau figure parmi les « Objectifs de Développement Durable » [1]. De plus, les rejets industriels et urbains contribuent largement à la pollution des eaux de surfaces et souterraines [2]. Ainsi, la purification et la dépollution des eaux usées s'avèrent nécessaires pour minimiser leurs impacts négatifs sur les milieux récepteurs. Pour se faire, plusieurs techniques ont été développées pour la dépollution des eaux. Parmi ces procédés, nous pouvons citer la floculation, la décantation [3, 4], la précipitation, la filtration [5, 6], l'osmose inverse [7], l'oxydation [8], la dégradation photocatalytique [9], l'échange d'ions [10] etc. Ces méthodes classiques de traitement des eaux sont très efficaces pour l'élimination de la matière biodégradable. Cependant, elles ont une efficacité limitée pour les colorants à cause de leur forte solubilité dans l'eau et de leur non biodégradabilité [2]. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées et le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment employé du fait de son efficacité, même si son coût est relativement élevé. En effet, la préparation du charbon actif nécessite une pyrolyse et une activation. Ce qui fait que son coût est souvent élevé et les procédés d'adsorption sont donc peu rentables. Ainsi, la recherche de nouveaux matériaux adsorbants disponibles, renouvelables et à faible coût devient une priorité. C'est pourquoi, les recherches se sont orientées vers des solutions alternatives à faible coût comme l'utilisation de bioadsorbants. De nombreux travaux ont ainsi porté sur l'utilisation de bioadsorbants naturels à base de matériaux lignocellulosiques comme les résidus agricoles et les déchets des agroressources tels que les coques d'arachide [11], les balle de riz [12], les pelures d'orange [13], les pelures de banane [14], les pelures de pomme de terre [15], les coques de dattier du désert

[16, 17], les coques de jatropha [18], les coques de noix de coco [19] etc. du fait de leur efficacité, de leur disponibilité, de leur biodégradabilité et de leur coût relativement bas. C'est pourquoi, nous nous sommes intéressés à la valorisation des coques de graines de neem, *Azadirachta Indica*, comme bioadsorbant pour le traitement de colorants et de molécules récalcitrantes des eaux usées. Parallèlement, le neem est présent aussi bien en ville qu'en campagne. Le nombre de plantes de neem est estimé entre 18 et 30 millions au Sénégal selon la direction forestière [20]. Sa grande capacité de production, 50 kg de fruit par an, soit 30 kg de graines par an, soit environ 15 kg de coques par an, fait du neem un potentiel pour la production de coques [20], les amandes étant exploitées pour la production d'huile et de biopesticide. L'utilisation de ses feuilles, de son bois et de ses écorces comme matériau précurseur pour la production d'adsorbants a fait l'objet de plusieurs études [21 - 23]. Par contre, l'utilisation de ses coques pour la production d'adsorbants n'est pas encore très connue. L'objectif de cette étude est donc de tester l'efficacité des coques de neem pour le traitement des eaux usées chargées en colorants afin de valoriser ces coques souvent considérées comme un déchet. Ainsi, il s'agira de caractériser les coques de neem à l'état naturel, sans traitement chimique et de tester leur efficacité pour l'élimination d'un colorant, le bleu de méthylène, en solution aqueuse.

2. Matériel et méthodes

2-1. Préparation du bioadsorbant

La matière première utilisée, dans le cadre de cette étude, est constituée de graines de neem collectées à Babol, village situé dans la région de Kaolack (Sénégal). Après collecte, les graines sont séchées puis triées. Un décorticage manuel est effectué pour séparer la coque de l'amande. Les coques ainsi obtenues sont lavées abondamment à l'eau pour éliminer la poussière et les autres composés hydrosolubles. Après lavage, les coques sont séchées à l'étuve à 105 °C pendant 24h puis broyées à l'aide d'un broyeur électrique à couteau (Saachi NB-0002) et tamisées afin d'obtenir une poudre de granulométrie inférieure à 800 µm utilisées comme bioadsorbant.

2-2. Détermination des paramètres physico-chimiques du bioadsorbant

2-2-1. Détermination de l'humidité

L'humidité est déterminée selon la norme (NF V 03- 603) par la perte de masse d'un échantillon d'environ 1 g ayant subi un séchage à l'étuve à 105°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

2-2-2. Détermination de la teneur en matières minérales (cendres)

La teneur en matières minérales, ou cendres, est déterminée par la perte de masse à partir de la matière sèche par incinération de cette dernière dans un four à moufle, à chauffage électrique, à 550°C environ pendant trois heures (NF V 03-922). L'échantillon calciné est ensuite refroidi jusqu'à la température du laboratoire dans un dessiccateur et pesé.

2-2-3. Détermination de la teneur en matières volatiles

La teneur en matières volatiles est déterminée par la perte de masse d'un échantillon sec ayant subi une incinération au four à 1000°C pendant 3h.

2-2-4. Détermination du pH

Le pH est déterminé selon la méthode ASTM 3838-80. Une masse d'environ 1 g de coques de neem est mis dans un erlenmeyer et 100 mL d'eau distillée sont ensuite ajoutés. Le mélange est agité pendant une heure puis filtré. Le pH du filtrat est mesuré à l'aide d'un pH-mètre (HI 2211, Hanna Instruments, France).

2-2-5. Détermination de la teneur en carbone fixe

Le taux de carbone fixe est calculé à partir des taux d'humidité, de cendres et de matières volatiles. Il est obtenu à partir de la ***Relation (1)*** suivante [24] :

$$C = 100 - (H + MM + MV) \quad (1)$$

Avec, C : Taux de carbone fixe en %, H l'humidité en %, MM les Matières Minérales en %, MV les Matières Volatiles en %.

2-2-6. Détermination de la masse volumique apparente

Pour la détermination de la masse volumique apparente, une fiole de 50 mL est remplie jusqu'au trait de jauge avec une masse connue de coques broyées. La densité est calculée à partir de la masse de l'échantillon et du volume apparent de l'échantillon.

2-2-7. Détermination de la surface spécifique

La surface spécifique des poudres de coques de neem est déterminée selon la ***Formule*** suivante [25] :

$$S = Q_{max}.N_A.A_{BM} \quad (2)$$

S étant la surface spécifique en $m^2.g^{-1}$, Q_{max} la capacité d'adsorption maximale obtenue à partir du modèle de Langmuir en $mg.g^{-1}$, N_A le nombre d'Avogadro, A_{BM} la surface occupée par une molécule de bleu de méthylène (175.10^{-20} m^2).

2-2-8. Détermination de l'indice d'iode

L'indice d'iode est déterminé selon la norme AWWA B 600 - 78 [26]. Une masse connue de coques préalablement séchée à 105°C pendant 24h est mise en contact avec un volume connu de solution d'iode. Le mélange est agité pendant 30 minutes avant d'être filtré sur papier filtre. Un volume connu du filtrat est dosé par une solution de thiosulfate de sodium. L'emploi d'amidon est utilisé comme indicateur coloré.

2-2-9. Détermination de l'indice de bleu de méthylène

L'indice de bleu de méthylène est déterminé selon la méthode tirée des travaux de DAS [27]. Une masse d'environ 1 g de poudre de coque préalablement séchée est mise en contact avec 50 mL d'une solution de bleu de méthylène de concentration 200 $mg.L^{-1}$ pendant 30 minutes sous agitation continue. La suspension est ensuite filtrée et la concentration résiduelle de bleu de méthylène est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV (Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis) à une longueur d'onde $\lambda = 654$ nm. L'inde de bleu de méthylène est déterminé par la ***Formule (3)*** suivante :

$$I_{BM} = \frac{(C_i - C_f)V}{m_{CA}} * 100 \quad (3)$$

I_{BM} étant l'indice de bleu de méthylène en mg.g^{-1}, C_i la concentration massique initiale en bleu de méthylène en mg.L^{-1}, C_f la concentration massique finale en bleu de méthylène en mg.L^{-1}, V le volume de la solution de bleu de méthylène adsorbée en L, m_{CA} la masse d'adsorbant en g.

2-2-10. Estimation des fonctions de surfaces

La détermination des fonctions de surface a été effectuée selon la méthode de Boehm. Il correspond à un titrage acido-basique. Les groupements basiques qui se trouvent sur la surface des coques de neem sont dosés dans leur globalité alors que les groupements acides sont dosés séparément. Des masses d'environ 0,1 g de coques sont mises en contact avec 50 mL de chacune des solutions aqueuses de NaOH et de HCl de concentration molaire 0,01 M. Chaque mélange est agité pendant 24 heures afin de s'assurer que le maximum de groupements de surface ait réagi. Les suspensions sont ensuite filtrées et 10 mL du filtrat de chacune des solutions sont dosés. La solution basique est dosée par de l'acide chlorhydrique à 0,01 M et la solution acide par de la soude à 0,01 M. Les fonctions de surface recherchées sont exprimées en milliéquivalent par gramme d'adsorbant (m-éq.g^{-1}).

2-2-11. Détermination du pH au point de charge nulle

Le pH au point de charge nulle, pH_{PCN}, correspond au pH de la solution pour lequel la charge électrique globale de la surface du solide est nulle. Le pH_{PCN} est déterminé selon le protocole proposé par Boudrahem et al. [28]. Des solutions de 50 mL de NaCl à 0,01 M sont préparées dans plusieurs erlenmeyers. Leur pH est ajusté aux valeurs désirées au moyen de solutions de NaOH ou de HCl à 0,01 M. Une fois le pH constant, une masse d'environ 0,15 g de poudre de coque de neem est ajoutée dans chaque erlenmeyer. Les erlenmeyers sont scellés et agités pendant 24 heures. Les filtrats sont ensuite récupérés et leurs pH sont mesurés à nouveau. Le tracé de la courbe pH final en fonction du pH initial permet de déterminer le pH_{PCN}. Il correspond au point d'intersection de cette courbe avec la première bissectrice.

2-3. Adsorption du bleu de méthylène sur les coques de neem

Les essais d'adsorption ont été réalisés en réacteur batch, agités dans des erlenmeyers de 250 mL, à la température ambiante (environ 25°C) et à la vitesse d'agitation de 400 rpm. Les effets du temps de contact, de la masse d'adsorbant, de la concentration initiale en bleu de méthylène, de la température et du pH ont été étudiés. Après chaque essai d'adsorption, les solutions sont filtrées sur papier filtre et le filtrat est analysé pour déterminer la concentration résiduelle en bleu de méthylène grâce à un spectrophotomètre (UV-Vis 60 Cary 60 Agilent Technologies). La capacité d'adsorption et le taux d'élimination sont calculés respectivement, selon les ***Equations (4)*** *et* ***(5)*** suivantes :

$$Q_e = \frac{(C_i - C_f)V}{m_{CA}} * 100 \quad (4)$$

$$\mathrm{T} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} * 100 \quad (5)$$

Q_e étant la capacité d'adsorption en mg.g^{-1}, C_i la concentration massique initiale en BM en mg.L^{-1}, C_f la concentration massique de la solution après adsorption en mg.L^{-1}, V le volume de la solution en L, T le taux d'élimination du BM en %.

2-3-1. Effet de la masse de l'adsorbant sur l'élimination du bleu de méthylène

L'effet de la masse de l'adsorbant sur l'élimination du bleu de méthylène a été étudié en la faisant varier de 0,1 à 0,6 g. Les masses d'adsorbant sont mises en contact avec 100 mL de solution de BM de concentration initiale 50 $mg.L^{-1}$ sans ajustement du pH de la solution de départ dans des erlenmeyers de 250 mL. L'ensemble est agité pendant 120 min à une température de 25°C. Les suspensions sont ensuite filtrées et les filtrats analysés.

2-3-2. Effet du temps de contact sur l'élimination du bleu de méthylène

Pour déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre de l'adsorption, il est indispensable d'étudier la cinétique d'adsorption. Pour cela, nous avons suivi la capacité d'adsorption du bleu de méthylène en faisant varier le temps de contact jusqu'à l'équilibre. La variation du temps de contact a été réalisée dans les conditions suivantes : la concentration initiale en BM est fixée à 50 $mg.L^{-1}$, le volume de la solution à 100 mL, la masse d'adsorbant à 0,3 g, la température à 25°C et sans ajustement du pH de la solution initiale de BM préparée.

2-3-3. Effet de la concentration initiale en BM sur l'adsorption

Pour déterminer la capacité d'adsorption maximale de bleu de méthylène, la quantité de bleu de méthylène adsorbée a été suivie en fonction de la concentration initiale en bleu de méthylène entre 10 et 100 $mg.L^{-1}$. La masse d'adsorbant est fixée à 0,3 g, le temps de contact à 120 min, la température à 25°C et sans ajustement de pH de la solution de BM.

2-3-4. Effet de la température sur l'élimination du bleu de méthylène

L'effet de la température du milieu sur la quantité de BM adsorbée a été étudié dans une plage de température variant entre 25 et 60°C en fixant le volume de la solution à 100 mL, la concentration initiale en BM à 100 $mg.L^{-1}$, la masse d'adsorbant à 0,3 g et le temps de contact à 120 min.

2-3-5. Effet du pH sur l'élimination du bleu de méthylène

Dans le but de déterminer le pH optimal du processus d'adsorption de BM, l'évolution de quantité de BM adsorbée a été étudiée en faisant varier le pH du milieu réactionnel de 2 à 12 du milieu réactionnel. Pour se faire, le volume de la solution est fixé à 100 mL, la concentration initiale à 100 $mg.L^{-1}$, la masse d'adsorbant à 0,3 g, le temps de contact à 120 min et la température à 25°C.

2-3-6. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour déterminer la capacité d'adsorption à l'équilibre ainsi que le mécanisme de ce phénomène, la cinétique d'adsorption a été modélisée. Les quatre modèles suivants ont testé : le modèle du pseudo premier ordre, le modèle du pseudo second ordre, le modèle de la diffusion intraparticulaire et le modèle d'Elovich.

2-3-6-1. Modèle du pseudo premier ordre : Modèle de Lagergren

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{K_1}{Q_e}\frac{1}{\mathrm{t}} + \frac{1}{Q_e} \qquad (6)$$

K_1 étant la constante de vitesse du pseudo premier ordre en min^{-1} ; t le temps de contact en min, Q_e la capacité d'adsorption à l'équilibre en $mg.g^{-1}$, Q_t la capacité d'adsorption à l'instant t en $mg.g^{-1}$.

La courbe $\frac{1}{Q_t}$ en fonction de $\frac{1}{\mathrm{t}}$ donne une droite de pente égale $\frac{K_1}{Q_e}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\frac{1}{Q_e}$.

2-3-6-2. Modèle du pseudo second ordre : Modèle de HO et Mckay

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e}t + \frac{1}{K_2 Q_e^2} \quad (7)$$

K_2 étant la constante de vitesse apparente du pseudo second ordre en g.mg^{-1}.min^{-1}, Q_e la capacité d'adsorption à l'équilibre en mg.g^{-1}, Q_t la quantité de soluté adsorbée par le matériau à l'instant t en mg.g^{-1}.

La courbe $\frac{t}{Q_t}$ en fonction du temps t donne une droite de pente égale à $\frac{1}{Q_e}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\frac{1}{K_2 Q_e^2}$.

2-3-6-3. Modèle de la diffusion intraparticulaire : Modèle de Webber et Morris

$$Q_t = K_{int}.t^{1/2} + C \quad (8)$$

Q_t étant la capacité d'adsorption à l'instant t en mg.g^{-1}, K_{int} la constante de vitesse de la diffusion intraparticulaire en mg.g^{-1}.min^{-1}, C la constante liée à l'épaisseur de la couche limite en mg.g^{-1}.

La courbe Q_t en fonction du temps $t^{1/2}$ donne une droite de pente égale à K_{int} et d'ordonnée à l'origine égale à C.

2-3-6-4. Modèle d'Elovich : Chien et al. [29]

$$Q_t = \frac{1}{\beta} lnt + \frac{1}{\beta} l\,n(\alpha\beta) \quad (9)$$

Q_t étant la capacité d'adsorption à l'instant t en g.mg^{-1}, α la vitesse initiale d'adsorption en mg.g^{-1}.min^{-1}, β la constante de désorption en g.mg^{-1}.

La courbe Q_t en fonction de lnt donne une pente égale à $\frac{1}{\beta}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\frac{1}{\beta} ln(\alpha\beta)$.

2-3-7. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les modèles de Freundlich, Langmuir, Temkin, B.E.T, Elovich, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich et de Jovanovich, sous leur forme linéaire, ont été utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les coques de neem.

2-3-7-1. Modèle de Langmuir

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} C_e + \frac{1}{bQ_m} \quad (10)$$

Qe étant la quantité adsorbée à l'équilibre en mg.g^{-1}, Q_m la quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption en mg.g^{-1}, Ce la concentration massique à l'équilibre en mg.L^{-1}, b constante de Langmuir.

2-3-7-2. Modèle de Freundlich

$$lnQ_e = \frac{1}{n} lnC_e + lnK_F \quad (11)$$

Q_e étant la capacité d'adsorption à l'équilibre en mg.g^{-1}, C_e la concentration du soluté à l'équilibre en mg.L^{-1}, K_F et n des constantes empiriques à déterminer (sans dimension).

2-3-7-3. Modèle de Temkin

$$Q_e = B_T \ln C_e + B_T \ln A_T \quad (12)$$

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad (13)$$

Q_e étant la capacité d'adsorption à l'équilibre en mg.g^{-1}, C_e la concentration de la solution à l'équilibre en mg.L^{-1}, R la constante des gaz parfaits en J.K^{-1}.mol^{-1}, T la température absolue en K; B_T la constante liée à la chaleur d'adsorption, A_T la constante liée à l'équilibre en L.mg^{-1}, b la constante d'isotherme de Temkin liée à la chaleur d'adsorption.

2-3-7-4. Modèle de Sips

$$\beta_s \ln C_e = \ln \frac{K_s}{Q_e} + \ln a_s \quad (14)$$

Q_e étant la capacité d'adsorption à l'équilibre en mg.g^{-1}, C_e la concentration à l'équilibre en mg.L^{-1}, β_s la constante du modèle d'isotherme de Sips en mL.mg^{-1}, K_s et a_s : des constantes d'isotherme de Sips.

2-3-7-5. Modèle de Redlich-Peterson (R-P)

L'Equation pour ce modèle est la suivante :

$$\ln \frac{C_e}{Q_e} = \beta_{RP} \ln C_e - \ln A_{RP} \quad (15)$$

Où :

$$K_F = \frac{A_{RP}}{B_{RP}} \quad (16)$$

Ce étant la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en mg.L^{-1}, Qe la quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en mg.g^{-1}, A_{RP} la constante d'isotherme de Redlich-Peterson, β_{RP} l'exposant d'isotherme de Redlich-Peterson, qui se situe entre 0 et 1; K_F la capacité maximale d'adsorption en mg.g^{-1}.

2-3-7-6. Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R)

$$\ln Q_e = \varepsilon \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right) + \ln Q_d \quad (17)$$

$$\varepsilon = 2 B_d RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (18)$$

ε étant le potentiel de Polanyi ; Q_e la capacité d'adsorption à l'équilibre en mg.g^{-1}, Q_d la capacité d'adsorption théorique de saturation en mg.g^{-1}, C_e la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en mg.L^{-1}, B_d la constante liée à l'énergie d'adsorption en mol^2.kJ^2.

L'énergie moyenne d'adsorption (E) calculée à partir de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D–R) permet de déterminer le mécanisme d'adsorption.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_d}} \quad (19)$$

E étant l'énergie moyenne d'adsorption en kJ.mol^{-1}.

- E < 8 kJ.mol^{-1} : la physisorption domine le mécanisme d'adsorption ;
- 8 < E < 16 kJ.mol^{-1} : l'échange ionique est le facteur dominant (chimisorption) ;
- E > 16 kJ.mol^{-1} : l'adsorption est dominée par la diffusion intra particule.

2-3-7-7. Modèle de Jovanovich

$$lnQ_e = K_J C_e + lnQ_{max} \quad (20)$$

Qe étant la capacité d'adsorption à l'équilibre en mg.g^{-1}, Ce la concentration à l'équilibre en mg.L^{-1}, Q_{max} la capacité d'adsorption maximale en mg.g^{-1}, K_J la constante de Jovanovich.

2-3-7-8. Modèle de Harkin-Jura

$$\frac{1}{Q_e^2} = \frac{1}{A} logC_e + \frac{B}{A} \quad (21)$$

Q_e étant la capacité d'adsorption à l'équilibre en mg.g^{-1}, C_e la concentration à l'équilibre en mg.L^{-1}, A, B les constantes de Harkin-Jura.

2-3-7-9. Modèle de Halsey

$$lnQ_e = \frac{1}{n_H} lnC_e + \frac{1}{n_H} lnK_H \quad (22)$$

Q_e étant la capacité d'adsorption à l'équilibre en mg.g^{-1}, C_e la concentration à l'équilibre en mg.L^{-1}, n_H, K_H des constantes d'isotherme de Halsey.

2-3-8. Paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption

La connaissance de la quantité d'énergie mise en jeu lors du processus d'adsorption est nécessaire pour une caractérisation complète de l'adsorbant. La quantité d'énergie permet de déterminer les paramètres thermodynamiques tels que l'entropie (ΔS°), l'enthalpie standard (ΔH°) et l'enthalpie libre (ΔG°) qui renseignent respectivement sur le degré du désordre à l'interface adsorbat-adsorbant, sur l'exothermocité ou l'endotherthermocité du processus d'adsorption et sur la spontanéité de la réaction d'adsorption. Ces paramètres sont déterminés à l'aide des ***Equations (23), (24), (25)*** *et* ***(26)*** suivantes :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (23)$$

K_d étant le coefficient de distribution en L.g^{-1}, Qe la quantité de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant en mg.g^{-1}, Ce la quantité de soluté en solution par litre de solution en mg.L^{-1}.

La variation de l'enthalpie libre est fonction du coefficient de distribution et s'obtient à partir de la ***Formule (24)*** suivante :

$$\Delta G^{\circ} = -RTLnK_d \quad (24)$$

ΔG° étant la variation de l'énergie libre en kJ.mol^{-1}, R la constante des gaz parfaits (R = 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}), K_d la température absolue en K.

L'enthalpie libre est reliée à l'enthalpie standard et à l'entropie par la formule (25) suivante :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (25)$$

Ce qui entraine :

$$\mathrm{Ln}K_d = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (26)$$

ΔH° étant la variation de l'enthalpie libre en kJ.mol^{-1}, ΔS° la variation de l'entropie libre en kJ.mol^{-1}.

La courbe LnK_d en fonction de $\frac{1}{T}$ est une droite qui permet de déterminer la valeur de l'entropie et de l'enthalpie standard.

3. Résultats et discussion

3-1. Caractérisation des coques de graines de neem

3-1-1. Détermination des paramètres physico-chimiques des coques de neem

Les paramètres principaux physico-chimiques des coques de neem sont rassemblés dans le ***Tableau 1.*** Les taux d'humidité (3,34 %) et de cendres (4,42 %) des coques sont inférieurs aux valeurs maximales tolérables pour un charbon actif qui est de 6 % [30]. Cette faible valeur du taux de cendres indique que les coques de neem peuvent avoir un excellent pouvoir adsorbant car la cendre est une charge inactive qui réduit les performances d'un adsorbant par obstruction des pores et par encombrement de la surface d'échange. Le taux de carbone fixe (20,82 %) est supérieur à ceux des coques d'arachide [26], de jatropha [26], de dattier du désert [31] et de baobab [32] et proche à celle des noix de coco [26], principal matériau précurseur pour la préparation de charbons actifs. Ce qui montre que les coques de neem présentent beaucoup d'intérêt pour la production de charbons actifs. La faible masse volumique apparente (0,582 g.cm^{-3}) des coques de neem, est un avantage pour son utilisation industrielle (sous forme de lit filtrant). L'indice d'iode donne une indication sur la microporosité tandis que l'indice de bleu de méthylène renseigne sur la macroporosité d'un adsorbant. Les valeurs obtenues pour les indices de bleu de méthylène (256,43 mg.g^{-1}) et d'iode (534,8 mg.g^{-1}) montrent que les coques de neem ont la capacité à adsorber des molécules de grandes tailles comme les molécules organiques mais aussi des molécules de petites tailles comme les métaux lourds.

Tableau 1 : *Paramètres physico-chimiques des coques de neem*

Paramètres	Unités	Résultats
Humidité	%	3,34
Taux de cendres	%	4,42
Taux de carbone fixe	%	20,82
Masse volumique	$g.cm^{-3}$	0,582
Indice de bleu méthylène	$mg.g^{-1}$	256,43
Indice d'iode	$mg.g^{-1}$	534,80
pH	-	6,27
pH_{PZC}	-	5,90

3-1-2. Etude des fonctions de surface des coques de graines de neem

Pour déterminer la nature des groupements fonctionnels présents à la surface des coques de neem, les fonctions de surface ont été dosées. Les résultats obtenus sont représentés à la ***Figure 1***. Les résultats obtenus montrent que les coques de neem contiennent plus de fonctions acides (2,65 $méq.g^{-1}$) que de fonctions basiques (1,65 $méq.g^{-1}$). Ce qui est en accord avec la valeur de son pH_{PCN} (5,90), inférieure à 7.

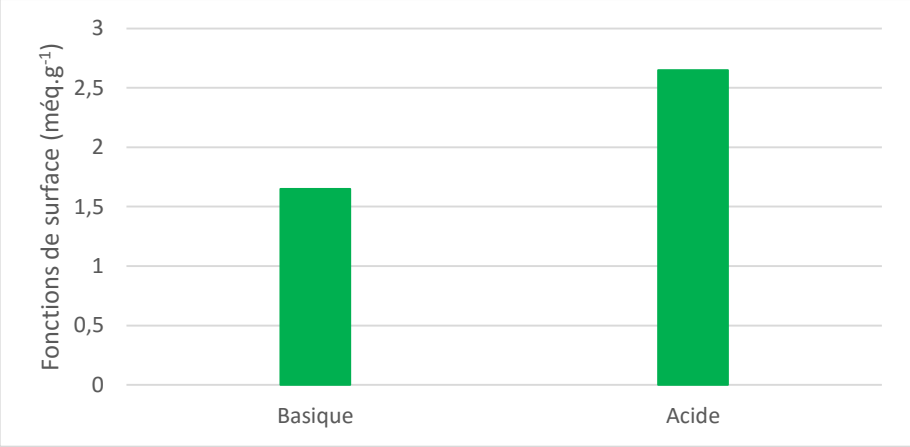


Figure 1 : *Fonctions de surface des coques de neem*

3-2. Adsorption du bleu de méthylène sur les coques de neem

3-2-1. Cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène sur les coques de graines de neem

Afin de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre de l'adsorption du bleu de méthylène sur les coques de neem, il est important de suivre la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène. La ***Figure 2*** ci-après présente l'évolution du taux d'adsorption de BM en fonction du temps. La courbe montre que l'adsorption du bleu de méthylène sur les coques de neem se fait principalement en deux phases. Une première phase rapide entre 0 et 30 minutes, pendant laquelle, le taux d'élimination augmente rapidement et atteint 30 %. Une deuxième phase, plus lente au-delà de 30 minutes, marquée par une faible variation de la quantité de bleu de méthylène adsorbée jusqu'à l'équilibre. L'adsorption rapide pendant les premières minutes du processus est due au fait qu'en début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant est élevé. Ce nombre de sites diminuent avec le temps entrainant un ralentissement de l'adsorption.

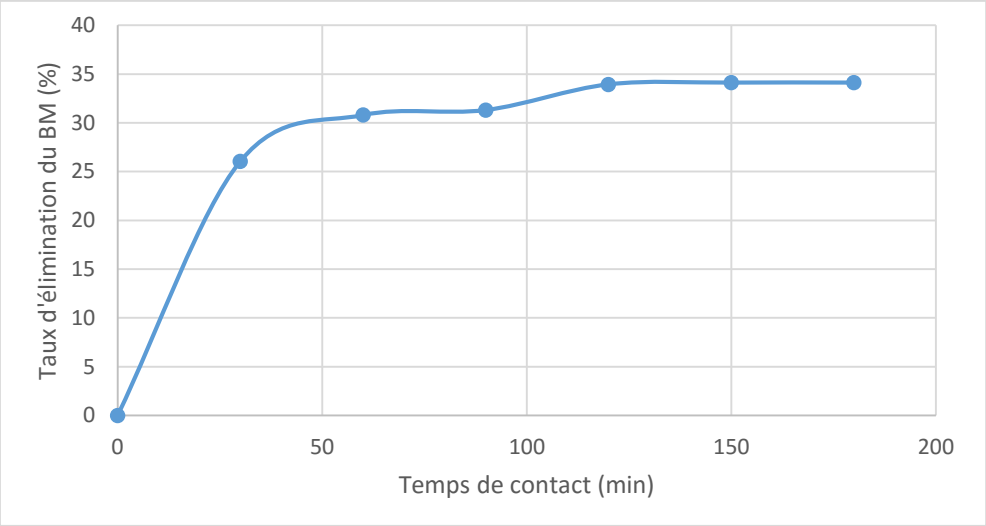


Figure 2 : *Variation du taux d'élimination de BM en fonction du temps (CBM = 50 mg.L^{-1}; pH=6,21; T=25 °C; m=0,1 g)*

3-2-2. Effet de la masse de l'adsorbant sur l'élimination du bleu de méthylène

L'effet de la masse de l'adsorbant sur l'élimination du bleu de méthylène a été étudié en suivant la variation de la quantité de bleu de méthylène adsorbée en fonction de la masse de l'adsorbant ***(Figure 3)***. Les résultats montrent que la quantité de bleu de méthylène adsorbée augmente avec la masse de l'adsorbant. Le taux d'adsorption passe de 0 à 78 % lorsque la masse augmente 0 à 0,3 g. Cette évolution est en accord avec les résultats obtenus pour les coques d'arachide [33], pour les noix de mangue [34] et pour les feuilles de neem [35]. En effet, l'augmentation de la masse de l'adsorbant entraine une augmentation de la surface d'échange. Ainsi, le nombre de sites disponibles à la surface de l'adsorbant devient plus important, ce qui a pour effet, l'augmentation de la quantité de BM adsorbée. Par contre, la capacité d'adsorption de BM diminue avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant. La diminution de la capacité d'adsorption avec la masse de l'adsorption peut être aussi due à une agglomération des particules qui entraine une diminution de la surface spécifique [36]. Au-delà de 0,3 g, une augmentation de la masse n'a plus d'effet significatif sur l'élimination du bleu de méthylène. Ainsi, la masse d'adsorbant optimale sera considérée comme égale à 0,3 g.

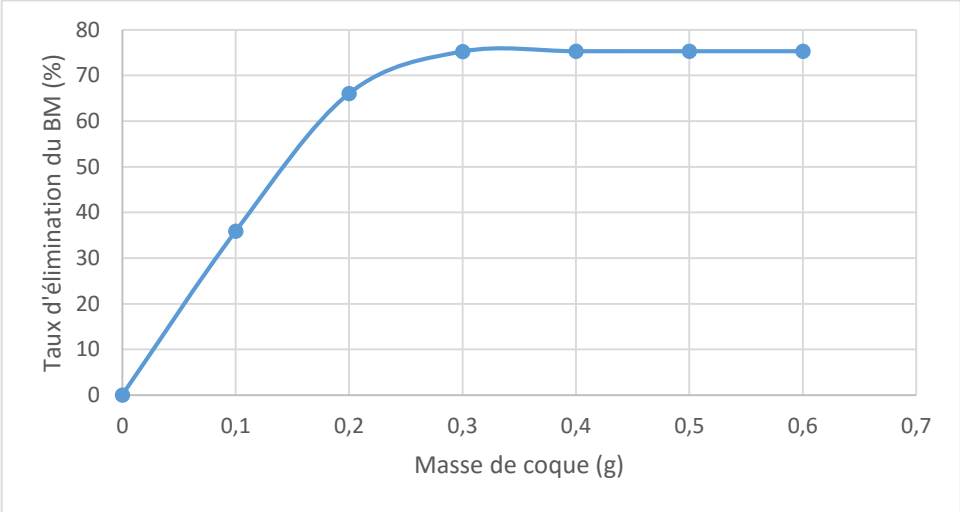


Figure 3 : *Effet de la masse des coques de neem sur la quantité de BM adsorbée (V = 100 mL ; CBM= 50 mg.L^{-1}; pH=6,21; T=25 °C; t= 120 min)*

3-2-3. Effet de la concentration initiale en BM sur l'efficacité de l'adsorption

Dans le but de déterminer la capacité d'adsorption maximale des coques de neem, l'évolution de la quantité de BM adsorbée en fonction de la concentration initiale a été étudiée. L'isotherme d'adsorption est représentée à la ***Figure 4***. L'isotherme d'adsorption du BM montre que la quantité de BM adsorbée par les coques augmente avec la concentration initiale en BM. Cette évolution de la quantité de BM adsorbée en fonction de la concentration initiale peut être corrélée avec l'augmentation de la force d'entrainement du gradient de concentration. Le même phénomène est rapporté par d'autres chercheurs lors de l'adsorption de colorants sur des bioadsorbants comme les feuilles de neem et les racines de *Calotropis procera* [37].

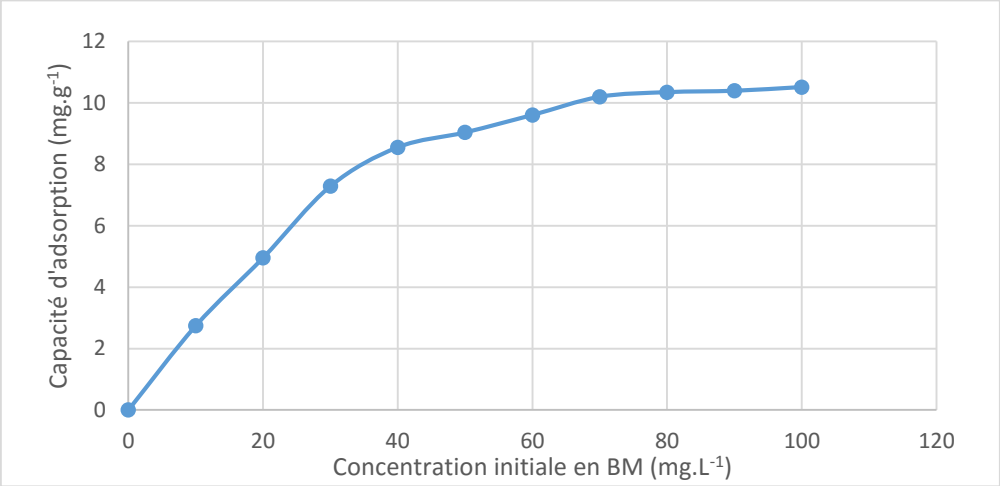


Figure 4 : *Efficacité de l'adsorption du BM en fonction de la concentration initiale en BM (V = 100 mL; CBM = 50 mg.L^{-1}; pH = 6,21; T = 25 °C; t = 120 min)*

3-3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour déterminer le modèle cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène sur les coques de neem, les quatre modèles cinétiques les plus étudiés à savoir, le modèle du pseudo premier ordre, le modèle du pseudo second ordre, le modèle de la diffusion intraparticulaire et le modèle d'Elovich ont été étudiés. Les cinétiques d'adsorption sont représentées sur les ***Figures 5*** *et* ***6*** et les paramètres cinétiques sont calculés et présentés dans le ***Tableau 2***. La cinétique d'adsorption a permis de montrer que le modèle du pseudo-second ordre (R^2 = 0,9921) est le modèle plus adapté pour décrire le mécanisme d'adsorption du système coques de neem/bleu de méthylène. Ce module est généralement utilisé pour décrire la chimisorption. Plusieurs chercheurs ont rapporté que les cinétiques d'adsorption des colorants sur des bioadsorbants sont conformes aux hypothèses du modèle du pseudo-second-ordre, selon lesquelles, les molécules interagissent avec les différents groupements fonctionnels de surface de ces adsorbants [26]. Ces résultats viennent étayer l'hypothèse selon laquelle l'adsorption du BM sur les coques de neem est principalement due aux groupements fonctionnels de surface [38]. Des vitesses d'adsorption similaires sont également rapportées dans la littérature. Le coefficient de corrélation associé au modèle de la diffusion intraparticulaire (R^2 = 0,9906), proche de 1, montre aussi l'existence de phénomènes de diffusion intraparticulaire qui interviennent pendant le processus d'adsorption.

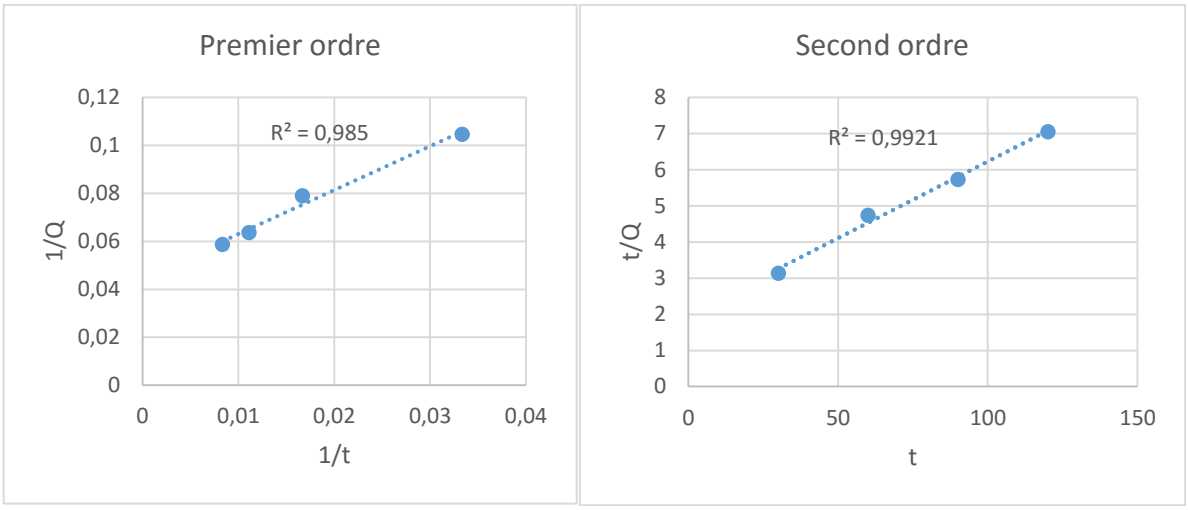
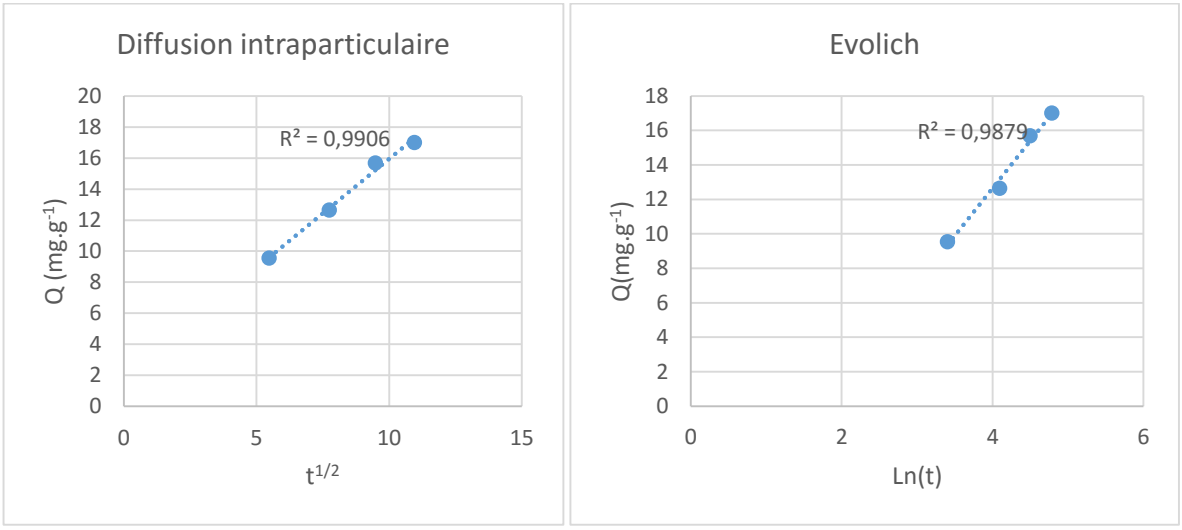


Figure 5 : *Modèles de la cinétique du pseudo-premier-ordre et du pseudo-second-ordre de l'adsorption du BM sur les coques de neem*



Figue 6 : *Modèles de la cinétique de la diffusion intraparticulaire et d'Evolich de l'adsorption du BM sur les coques de neem*

Tableau 2 : *Paramètres cinétiques de l'adsorption du BM sur les coques de neem*

Modèles	Paramètres	Unités	Valeurs
Pseudo-premier ordre	Qe	$mg.g^{-1}$	22,32
	K_1	min^{-1}	40,80
	R^2	-	0,9853
Pseudo-second ordre	Q_{max}	$mg.g^{-1}$	4,85
	K_2	$g.mg^{-1}.min^{-1}$	0,0009
	R^2	-	0,9921
Diffusion intraparticulaire	K_p	$mg.g^{-1}.min^{-1/2}$	1,40
	C	$mg.g^{-1}$	1,90
	R^2	-	0,9906
Modèle d'Elovich	α	$mg.g^{-1}.min^{-1}$	1,00
	β	$g.mg^{-1}$	0,18
	R^2	-	0,9879

3-4. Modélisation des isothermes d'adsorption

Dans le but de déterminer le modèle d'isotherme qui décrit le mieux la fixation du BM sur les sites de coques de neem, les isothermes d'adsorption ont été modélisées. Pour cela, les modèles de Freundlich, Langmuir, Temkin, B.E.T, Elovich, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich et de Jovanovich ont été testés. Les isothermes d'adsorption sont représentées sur les ***Figures 7, 8, 9, 10 et 11***. Les paramètres des modèles étudiées sont calculés et présentés dans le ***Tableau 3***. Les résultats montrent que l'ordre décroissant des coefficients de corrélation des modèles d'isotherme étudiés est le suivant : Langmuir (0,9835) > Dubinin-Radushkevich (0,9706) > Redlich-Peterson (0,969) > Halsey (0,8967) > Freundlich (0,7983) > Temkin (0,7551) > Harkin-Jura (0,6865) > Jovanovich (0,5517). Ainsi, le modèle de Langmuir (0,9835) est le modèle qui décrit le mieux le mécanisme d'adsorption du BM sur les coques de neem. Ce qui indique que la surface des coques de neem est énergétiquement homogène et que la fixation du BM sur les sites d'adsorption à la surface de ces coques se fait par formation d'une monocouche (chimisorption) avec des interactions entre les molécules adsorbées qui sont négligeables ou nulles. Des résultats similaires ont été rapportés par plusieurs auteurs [1, 2]. La capacité d'adsorption maximale (9,50 $mg.g^{-1}$) obtenue montre que les coques de neem sont plus efficaces que certains adsorbants tels que les feuilles de neem [23], les cendres volantes, le son de blé [39], les charbons actifs à base des fibres de coco [40], de graines de goyave [41], de coques de palme, le charbon actif commercial de marque Calgon [42], etc. La capacité maximale de fixation du bleu de méthylène sur les coques de neem est comparable à celles d'autres adsorbants tels que les mâchefers, mais reste faible comparée à d'autres charbons actifs [1, 20, 35]. La surface spécifique calculée à partir du modèle de Langmuir est de 431,60 $m^2.g^{-1}$. La constante de Freundlich K_f (1,88 $mg.g^{-1}$) indique une affinité moyenne des coques de neem pour le BM. La constante d'isotherme de Freundlich n (2,28) comprise entre 1 et 10 montre que la fixation du BM sur les coques de neem est favorable. Le facteur d'hétérogénéité $\frac{1}{n}$ (0,44) inférieur à 1 montre l'affinité du système, coques de neem/bleu de méthylène. Cette valeur confirme également que l'adsorption du BM sur les coques de neem est de type chimisorption. Ce résultat est en accord avec ceux de l'étude cinétique. La valeur positive, 1,49 $J.mol^{-1}.g.mg^{-1}$ de B_T, indique que le processus d'adsorption du BM sur les coques de neem est exothermique. Ceci est en accord avec les résultats des travaux de Gottipati [43] et de Fayoud et al. [44]. L'énergie d'adsorption (27,74) supérieure à 16 $kJ.mol^{-1}$ montre l'existence des phénomènes de diffusion intraparticulaire. Les faibles coefficients de régression associés aux modèles de Freundlich, de Temkin, de Sips, de D-R, de Jovanovich, de H-J et de Halsey indiquent que ces modèles ne décrivent pas bien l'adsorption du BM sur les coques de neem. Le ***Tableau 4*** ci-dessous rassemble des capacités d'adsorption de quelques adsorbants naturels.

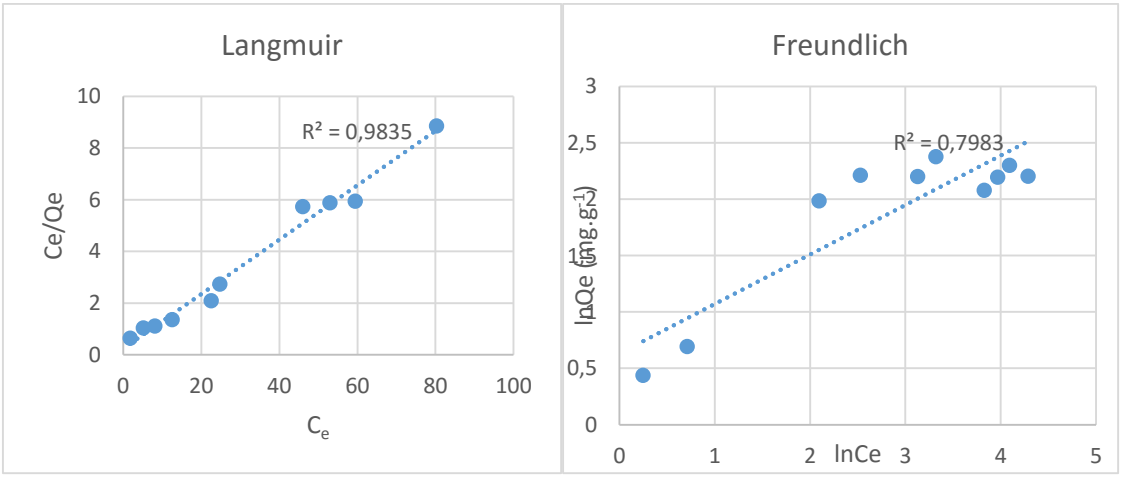


Figure 7 : *Modélisation de l'isotherme d'adsorption du BM sur les coques de neem selon Langmuir et Freundlich*

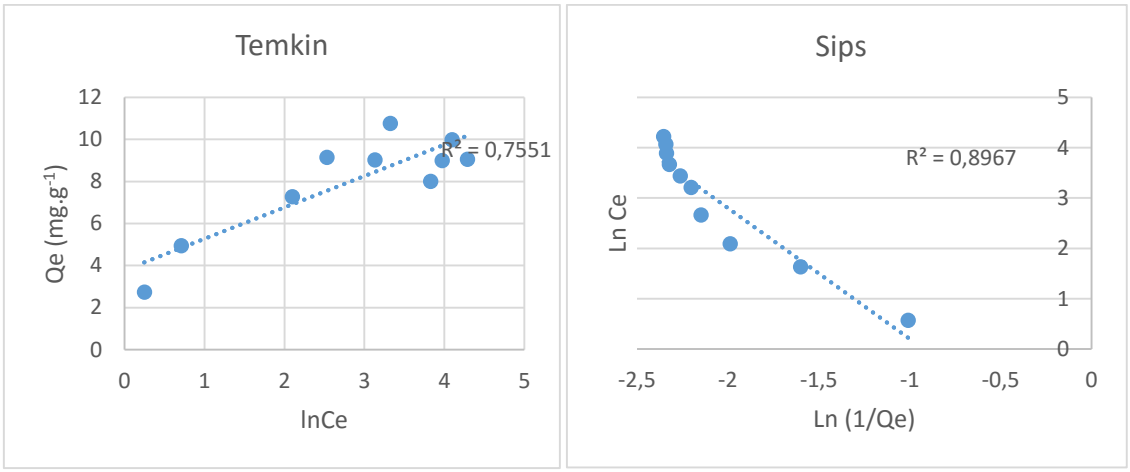


Figure 8 : *Modélisation de l'isotherme d'adsorption du BM sur les coques de neem selon Temkin et Sips*

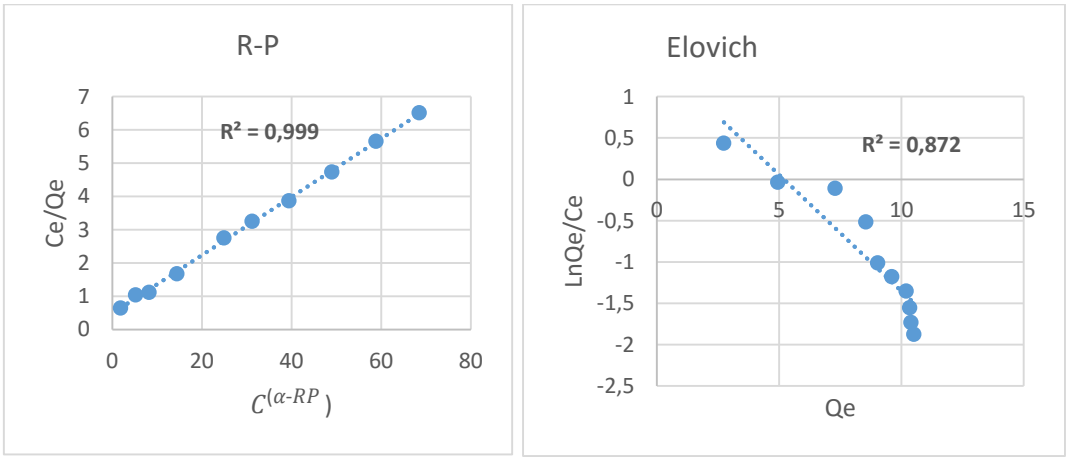


Figure 9 : *Modélisation de l'isotherme d'adsorption du BM sur les coques de neem selon Redlich-Peterson et Evolich*

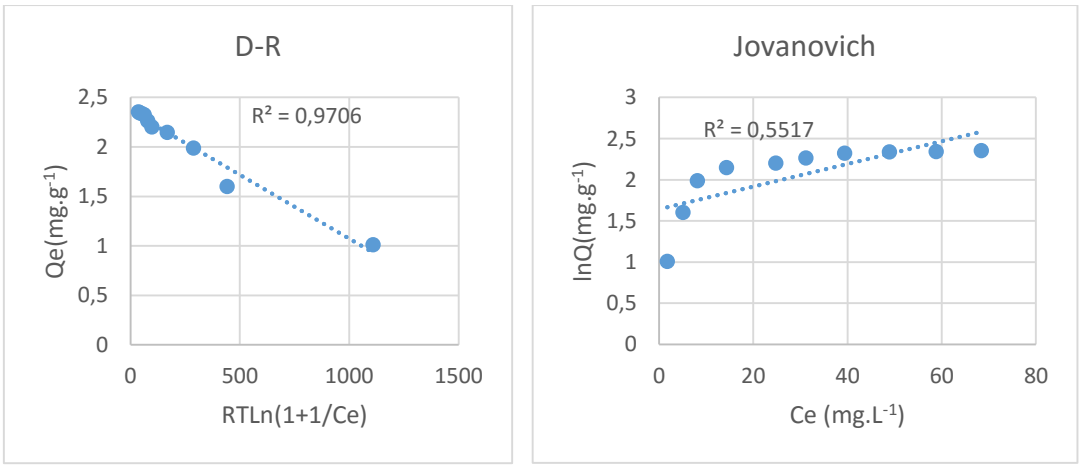


Figure 10 : *Modélisation de l'isotherme d'adsorption du BM sur les coques selon Dubinin-Radushkevich et Jovanovich*

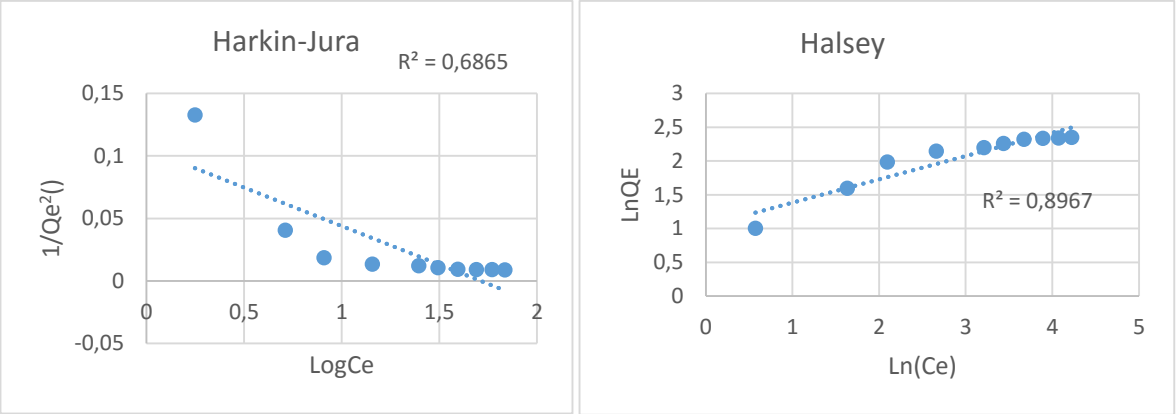


Figure 11 : *Modélisation de l'isotherme d'adsorption du BM sur les coques selon Harkin-Jura et Halse*

Tableau 3 : *Paramètres des isothermes étudiés*

Modèles	Paramètres	Unités	Valeurs
Isotherme de Freundlich	K_F	-	1,88
	1/n	-	0,44
	n	-	2,28
	R^2	-	0,7983
Isotherme Langmuir	Q_{max}	$mg.g^{-1}$	9,50
	b	$L.mg^{-1}$	0,43
	R_L	-	0,06
	S	$m^2.g^{-1}$	431,60
	R^2	-	0,9835
Isotherme Temkin	B_T	$J.mol^{-1}.g.mg^{-1}$	1,49
	A_T	$L.mg^{-1}$	12,63
	R^2	-	0,7551
Isotherme de Dubinin-Radushkevich	B_D	$(J.mol)^{-2}$	0,001
	Q_D	$mg.g^{-1}$	10,60
	E	$J.mol^{-1}$	27,74
	R^2	-	0,9706
Isotherme de Redlich-Peterson	β_{RP}	-	0,65
	A	$L.mg^{-1}$	2,82
	B	$L.g^{-1}$	1,50
	R^2	-	0,969
Isotherme Jovanovich	Q_{max}	$mg.g^{-1}$	5,16
	K_J	-	-0,01
	R^2	-	0,5517
Isotherme Harkin-Jura	B	$L.mg^{-1}$	-1,7131
	A	$g.mg^{-1}$	-16,2074
	R^2	-	0,69
Isotherme Halsey	K_H	$L.mg^{-1}$	-0,05
	n_H	-	-2,90
	R^2	-	0,8967

Tableau 4 : *Comparaison des capacités d'adsorption du BM de quelques bioadsorbants naturels*

Adsorbants	Capacité maximale ($mg.g^{-1}$)	Références
Coque de neem	9,50	**Cette étude**
Coque d'arachide	7,05	[45]
Cosse de sorgho	15,38	[45]
Coque de noix	3,53	[45]
Amande de noix	1,33	[46]
Noyaux d'abricot	8,82	[46]
Coque de noix	36,63	[47]
Pelure de banane	111,11	[14]
Cabosse de cacao	12,64	[29]

3-4. Etude thermodynamique de l'adsorption du BM sur les coques de neem

La température est l'un des facteurs les plus influents du processus d'adsorption. La connaissance des paramètres thermodynamiques est nécessaire pour une caractérisation complète des coques de neem. Pour déterminer la nature de l'adsorption, les paramètres thermodynamiques tels que l'entropie ($\Delta S°$), l'enthalpie standard ($\Delta H°$) et l'enthalpie libre ($\Delta G°$) ont été déterminés. Les résultats obtenus sont présentés dans le ***Tableau 5***. L'enthalpie libre montre la faisabilité et la spontanéité de l'adsorption du bleu de méthylène sur les coques de neem à toutes les températures. La diminution de $\Delta G°$ avec la température montre également que l'adsorption est plus favorable aux basses températures. L'enthalpie (-8,85 $kJ.mol^{-1}.K^{-1}$), négative, montre que le processus d'adsorption est exothermique et de type chimisorption [48]. Ce résultat est également en accord avec les résultats de l'étude cinétique. L'entropie (-43,12 $kJ.mol^{-1}.K^{-1}$) indique un faible désordre à l'interface coques de graines neem/solution de BM au cours du processus d'adsorption [49].

Tableau 5 : *Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur les coques de neem*

Paramètres	Unités	Température (°C)			
		30	40	50	60
$\Delta G°$	$kJ.mol^{-1}$	- 4,14	- 4,84	- 5,09	- 5,43
$\Delta S°$	$kJ.mol^{-1}$	- 43,12			
$\Delta H°$	$kJ.mol^{-1}$	- 8,85			

4. Conclusion

L'objectif de la présente étude était d'une part de proposer une nouvelle voie de valorisation des coques de neem et d'autre part de tester l'efficacité des coques de neem pour l'élimination d'un colorant (bleu de méthylène) en solution aqueuse. Les paramètres tels que la masse de l'adsorbant, la concentration initiale en bleu de méthylène de la solution, la température et le temps de contact ont été étudiés pour déterminer les conditions optimales de l'adsorption. L'étude de la cinétique d'adsorption montre que l'adsorption du bleu de méthylène sur les coques de graines de neem suit le modèle du pseudo-second-ordre avec une contribution des phénomènes de la diffusion intraparticulaire. Le meilleur rendement d'élimination du bleu de méthylène est obtenu pour un temps d'adsorption de 2 heures, pour une masse d'adsorbant de 0,3 g, une concentration initiale en bleu de méthylène de 100 $mg.L^{-1}$ à un pH de 6,27 et une capacité maximale d'adsorption de 9,33 $mg.g^{-1}$. L'étude des isothermes d'adsorption a permis de montrer que le mécanisme d'adsorption peut

être modélisé par l'isotherme de Langmuir. Les paramètres thermodynamiques calculés ont montré que l'adsorption du BM est un processus spontané et exothermique. Les coques brutes de neem, considérées comme un déchet, disponibles et à bon prix, présentent des performances comparables à celles de certains charbons actifs et son utilisation pourrait donc être envisagée dans le traitement des eaux usées chargées en colorants. La capacité d'adsorption de coques de graines de neem peut être améliorée par modification chimique ou physique des coques.

Références

[1] - B. A. DE L'OUEST, RAPPORT 2020 SUR LE DÉVÉLOPPEMENT DURABLE EN AFRIQUE DE L'OUEST, (2020)

[2] - H. AHSAINE, Z. ANFAR, M. ZBAIR, M. EZAHRI and N. ALEM, " Adsorptive removal of methylene blue and crystal violet onto micro-mesoporous Zr3O/activated carbon composite : a joint experimental and statistical modeling considerations ", *Journal of Chemistry*, 2018 (2018) 1 - 14

[3] - M. U DAO, H. S. LE, H. Y. HOANG, A. V. A. TRAN, V.D DOAN, T. T. N. LE, A. S SIROTKIN, V. T. LE, " Natural core-shell structure activated carbon beads derived from Litsea glutinosa seeds for removal of methylene blue : Facile preparation, characterization, and adsorption properties ", *Environmental Research*, 198 (2021) 110481

[4] - K. PIASKOWSKI, R. SWIDERSKA-DĄBROWSKA, and P. K. ZARZYCKI, " Dye removal from water and wastewater using various physical, chemical, and biological processes ", *Journal of AOAC International*, 101 (5) (2018) 1371 - 1384

[5] - M. MOZUMDER and M. ISLAM, " Development of treatment technology for dye containing industrial wastewater ", *Journal of Scientific Research*, 2 (3) (2010) 567 - 567

[6] - S. MAITI, B. PRASAD and A. K. MINOCHA, " Optimization of copper removal from wastewater by fly ash using central composite design of Response surface methodology ", *SN Applied Sciences*, 2 (12) (2020) 1 - 14

[7] - P. ATHEBA, P. DROGUI and A. TROKOUREY, " Adsorption kinetics and thermodynamics study of butylparaben on activated carbon coconut based ", *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 8 (02) (2018) 39

[8] - W. XIAO, X. JIANG, X. LIU, W. ZHOU, Z. N. GARBA, I. LAWAN, L. WANG, Z. YUAN, " Adsorption of organic dyes from wastewater by metal-doped porous carbon materials ", *Journal of Cleaner Production*, 284 (2021) 124773

[9] - N. LASKAR and U. KUMAR, " Adsorption of Safranin (Cationic) dye from water by Bambusa tulda : Characterization and ANN modeling ", *Environmental Engineering Science*, 35 (12) (2018) 1361 - 1375

[10] - J. WU, T. WANG, J. WANG, Y. ZHANG and W. PAN, " A novel modified method for the efficient removal of Pb and Cd from wastewater by biochar : Enhanced the ion exchange and precipitation capacity ", Science of the Total Environment, 754 (2021) 142150

[11] - A. Witek-Krowiak, R. G. Szafran, and S. Modelski, " Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent ", Desalination, 265 (1-3) (2011) 126 - 134

[12] - M. AHMARUZZAMAN and V. K. GUPTA, " Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater treatment ", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (24) (2011) 13589 - 13613

[13] - T. F. AKINHANMI, E. A. OFUDJE, A. I. ADEOGUN, P. AINA and I. M. JOSEPH, " Orange peel as low-cost adsorbent in the elimination of Cd (II) ion : kinetics, isotherm, thermodynamic and optimization evaluations", Bioresources and Bioprocessing, 7 (1) (2020) 1 - 16

[14] - F. MOUBARAK, R. ATMANI, I. MAGHRI, M. ELKOUALI, M. TALBI, M. L. BOUAMRANI, M. SALOUHI, A. KENZ, Elimination of methylene blue dye with natural adsorbent " banana peels powder ", *Global Journal of Science Frontier Research : B Chemistry*, 14 (1) (2014) 39 - 44

[15] - C. K. ENENEBEAKU, N. J. OKOROCHA, E. E. UCHECHI and I. C. UKAGA, " Adsorption and equilibrium studies on the removal of methyl red from aqueous solution using white potato peel powder", *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, 72 (2017) 52

[16] - U. YUNUSA and M. IBRAHIM, " Removal of crystal violet from aqueous solution using desert date (*Balanites aegyptiaca*) seed shell ", *Bayero Journal of Pure and Applied Sciences*, 12 (1) (2019) 504 - 512

[17] - A. D. N'DIAYE and M. S. A. KANKOU, " Valorization of *Balanites aegyptiaca* seeds from Mauritania : Modeling of adsorption isotherms of caffeine from aqueous solution ", *Journal of Environmental Treatment Techniques,* 7 (3) (2019) 450 - 455

[18] - N. JAIN, T. A. JOHNSON, A. KUMAR, S. V MISHRA and N. GUPTA, " Biosorption of Cd (II) on jatropha fr *Environmental monitoring and assessment*, 187 (7) (2015) 1 - 12

[19] - G. H. PINO, L. M. S. MESQUITA, M. L. TOREM and G. A. S. PINTO, " Biosorption of cadmium by green coconut shell powder ", Minerals engineering, 19 (5) (2006) 380 - 387

[20] - M. FAYE, Nouveau procédé de fractionnement de la graine de Neem (*Azadirachta Indica* A. Jussi) sénégalais : production d'un bio-pesticide d'huile et de tourteau, thèse de doctorat, université Toulouse, (2010)

[21] - H. PATEL, " Batch and continuous fixed bed adsorption of heavy metals removal using activated charcoal from neem (*Azadirachta indica*) leaf powder ", Scientific Reports, 10 (1) (2020) 1 - 12

[22] - I. QADIR and R. CHHIPA, " Synthesis, characterization, and evaluation of adsorption properties of activated carbon obtained from neem leaves (*Azadirachta Indica*) ", *Oriental Journal of Chemistry*, 33 (4) (2017) 2095 - 102

[23] - S. THIRUKETHEESWARANATHAN and W. SOMASIRI, " Comparative Study of Neem (*Azadirachta Indica*) Leaf, Bark and Seed as An Adsorbent for Dye, Methylene Blue, Removal ", *International Journal of Applied Research*, (2019)

[24] - Z. BAHNES, Activation des noyaux des jujubes pour l'obtention d'un charbon actif, thèse de doctorat, Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis, (2019)

[25] - K. M. Kifuani, A. K. K. Mayeko, P. N. Vesituluta, B. I. Lopaka, G. E. Bakambo, B. M. Mavinga, J. M. Lunguya, " Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis mannii Naudin* ", *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 12 (1) (2018) 558 - 575

[26] - M. GUEYE, Développement de charbon actif a partir de biomasses lignocellulosiques pour des applications dans le traitement de l'eau, thèse de doctorat, Institut International de l'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE), (2015)

[27] - S. Das, Characterization of activated carbon of coconut shell, rice husk and Karanja oil cake, (2014)

[28] - S. SAIDI, F. BOUDRAHEM, I. YAHIAOUI and F. AISSANI-BENISSAD, " Agar-agar impregnated on porous activated carbon as a new adsorbent for Pb (II) removal ", Water Science and Technology, 79 (7) (2019) 1316 - 1326

[29] - D. O. Omokpariola, " Experimental Modelling Studies on the removal of crystal violet, methylene blue and malachite green dyes using Theobroma cacao (Cocoa Pod Powder) ", *Journal of Chemistry Letters*, (2) (2021) 9 - 24

[30] - M. OUEDRHIRI, K. JAAOUAN, F. MOHTADI, C. BENISMAIL and A. A. BEGDOURI, " Charbons actifs à partir des coques d'olives (Picholine marocaine) : préparation, caractérisation et évaluation de leur capacité de dépollution des margines", *Revue Marocaine des Sciences Agronomiques et Vétérinaires*, 6 (3) (2018) 362 - 373

[31] - R. B. N. LEKENE, N. O. ANKORO, N. J. NSAMI, D. KOUOTOU, A. N. RAHMAN, K. J. MBADCAM, " Preparation of Activated Carbons based Balanites Aegyptiaca Shells by Chemical Activation : Optimization Conditions Using the Methodology of Experimental Design", E*uropean Journal of Advanced Chemistry Research,* 1 (6) (2020)

[32] - N. A. KABBASHI, M. E. S. RGHANI, M. D. Z. ALAM, QUDSIEH, S. YASSIN, BELLO, I. ADEBAYO, Characterization of the Baobab fruit shells as adsorption material. *International Food Research Journal*, 24 (2017) 24

[33] - S. RAHDAR, M. AHMADABADI, E. BAZRAFSHAN, M. TAGHAVI and M. AMROLLAHI, Evaluation of methylene blue removal from aqueous solution using peanut shell powder, Toloo-e-behdasht, Volume 15 (55) (2016) 36 - 50

[34] - K. V. KUMAR and A. KUMARAN, " Removal of methylene blue by mango seed kernel powder " *Biochemical Engineering Journal*, 27 (1) (2005) 83 - 93

[35] - G. MOSOARCA, C. VANCEA, S. POPA, M. GHEJU and S. BORAN, Syringa vulgaris leaves powder a novel low-cost adsorbent for methylene blue removal : isotherms, kinetics, thermodynamic and optimization by Taguchi method. Scientific reports, 10(1) (2020) 1 - 9

[36] - N. BOUCHELKIA et L. MOUNI, Etude de l'élimination du plomb, du zinc et du cadmium par adsorption sur un charbone actif préparé à base des noyaux de jujuba, Mémoire, Université Abderrahmane Mira-Bejaia, (2015)

[37] - B. MEROUFEL-ZENASNI, Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et noyaux de dattes, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, (2015)

[38] - O. JOSEPH, Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse, INSA LYON, (2009)

[39] - HAMDAOUI, O. AND M. CHIHA, " Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Wheat Bran ", Acta Chimica Slovenica, 54 (2) (2007)

[40] - D. KAVITHA and C. NAMASIVAYAM, " Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon ", *Bioresource technology*, 98 (1) (2007) 14 - 21

[41] - M. P. ELIZALDE-GONZÁLEZ and V. HERNÁNDEZ-MONTOYA, Guava seed as an adsorbent and as a precursor of carbon for the adsorption of acid dyes. Bioresource technology, 100 (7) (2009) 2111 - 2117

[42] - C. O. IJAGBEMI, J. I. CHUN, D. H. HAN, H. Y. CHO, S. J. O, D. S. KIM, " Methylene Blue adsorption from aqueous solution by activated carbon : Effect of acidic and alkaline solution treatments ", *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 45 (8) (2010) 958 - 967

[43] - N. FAYOUD, S. ALAMI YOUNSSI, S. TAHIRI et A. ALBIZANE, " Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes) ", *J. Mater. Environ. Sci*, 6 (11) (2015) 3295 - 3306

[44] - R. GOTTIPATI, Preparation and characterization of microporous activated carbon from biomass and its application in the removal of chromium (VI) from aqueous phase, Thesis, National Institute of Technology Rourkela-Odisha, (2012)

[45] - A. M. HAMMARI, A. HAYATUDDEEN, M. I. MISAU, U. O. AROKE and U. D. HAMZA, "Adsorption Equilibrium and Kinetic Studies of Methylene Blue Dye Using Groundnut Shell and Sorghum Husk Biosorbent", *Journal of Environmental Bioremediation and Toxicology*, 3 (2) (2020) 32 - 39

[46] - N. V. PERERA, A. C. HERATH, C. GUNATHILAKE, C. A. FERNANDO and C. S. KALPAGE ", Methylene Blue Adsorption onto Surface Modified Beli (Aegle Marmelos) Fruit Shell Biochar ", *Biomedical Journal of Scientific & Technical Research,* 11 (5) (2018) 8730 - 8738

[47] - R. TANG, C. DAI, C. LI, W. LIU, S. GAO, C. WANG, " Removal of methylene blue from aqueous solution using agricultural residue walnut shell : equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies ", *Journal of Chemistry,* (2017)

[48] - B. ZOHRA, Activation des noyaux de jujube pour l'obtention d'un charbon actif, Thèse de doctorat, Uversite Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, (2018)

[49] - I. M TRIFI, Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée, Université Paris-Est, 2012