

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de RELIZANE
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département : Chimie



MEMOIRE
En vue de l'obtention du diplôme de MASTER en :
Chimie des matériaux

Intitulé

Mise en œuvre d'un déchet agroalimentaire pour l'optimisation de ses performances d'adsorption de matières organiques récalcitrantes en milieux aqueux

Présenté par :

Mr :OULLAA Abdelhamid

Mlle :KIHIL Chahinez

Devant les membres de jury :

Président : Mr.SEGHIER Abdelkrim

Maître de conférences (A) (U. Relizane)

Encadrant :Mme .BENDJELLOUL Meriem

Maître de conférences (A) (U. Relizane)

Co-encadrant :Mr.ELANDALOUSSI EL Hadj

Professeur (U. Relizane)

Examinatrice : Mme . AICHOUNI Sara

Maître assistant (A) (U. Relizane)

Année universitaire : 2023/2024

Remerciement_s

Tout d'abord, nous exprimons notre profonde gratitude envers Dieu le tout-puissant pour nous avoir donné le courage et la volonté d'accomplir ce travail.

*Nous adressons nos sincères remerciements à notre encadreur, **Dr. BENDJELLOUL Meriem**, pour avoir accepté d'encadrer ce mémoire. Merci pour le temps précieux que vous nous avez consacré. Vous avez fait preuve d'une grande disponibilité, d'une écoute attentive tout au long de la réalisation de ce mémoire. Merci pour votre patience, vos explications et vos encouragements.*

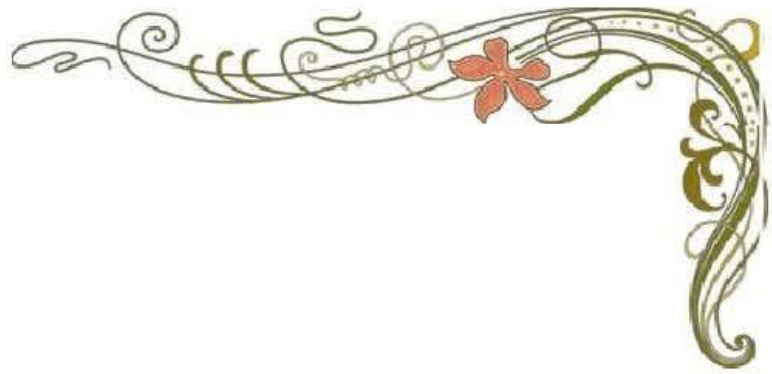
*Nous tenons également à exprimer notre gratitude envers notre co-encadreur, **Mr. EL HADJ EL ANDALOUSSI**, Professeur à l'Université de Relizane, pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail et pour ses judicieux conseils.*

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour le temps qu'ils vont consacré à évaluer ce travail.

Dr.SEGHIER Abdelkrim, maitre de conférences A à l'université de Relizane.

Mme.AICHOUNI Sara, maitre assistant A à l'université de Relizane.

Nous exprimons également nos remerciements à tous les enseignants du département de chimie de l'Université de Relizane pour leurs formations, leur patience et leurs efforts au cours de notre parcours d'études.



DEDICACE

Je dédie avant tout cet humble travail à mes chers parents, ma mère et mon père, pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs encouragements.

*À mes chères sœurs et à toute la famille
OULLAA et **TOUMI**, petits et grands, sans oublier mes amis qui sont mes frères avant tout, tout sourire et dignité.*

Et à toutes les autres personnes que je n'ai pas citées nommément.

OULLAA Abdelhamid





DEDICACE

*Je dédie cette remise de diplôme à l'âme de mon
cher père, qu'il repose en paix,
ma chère mère et mes frères.*

*À tous les professeurs qui m'ont suivie depuis le
début du voyage jusqu'à ce beau moment.*

*Je remercie toutes les personnes qui ont été à mes
côtés et m'ont soutenu tout au long de mon
parcours académique,
et je félicite tous mes amis qui ont obtenu leurs
diplôme et je félicite leurs
Familles.*

KIHAL chehinez



Résumé

Au cours de ce travail nous avons étudié l'efficacité d'adsorption d'un déchet agroalimentaire dans l'élimination des colorants cationique **Bleu de Méthylène** et anionique **Rouge congo** à partir des solutions aqueuse.

L'étude de l'adsorption des colorants à l'interface solide-liquide a été étudiée par la cinétique, les isothermes d'adsorption, effet de dose, effet de pH et effet de température.

Nos résultats indiquent que la cinétique d'adsorption des colorants sur le biosorbant **DA** est bien décrite par le modèle second ordre. Les isothermes d'adsorption des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés sont décrites de manière satisfaisante par le modèle mathématique de Langmuir. Le biosorbant **DA** possède une meilleure efficacité dans l'élimination des colorants cationiques et anioniques en particulier le **Bleu de Méthylène et Rouge Congo** avec des capacités d'adsorption maximales de l'ordre de 250 et 55.24mg/g, respectivement. Ce taux d'élimination est bien meilleur que celui de bon nombre de matériaux jusqu'ici rapportés dans la littérature. L'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption est spontanée et endothermique.

Mots clés : déchet agroalimentaire ; adsorption, Bleu de Méthylène, Rouge Congo ; isotherme d'adsorption.

TABLE DES MATIERES

Remerciement

Dédicace

Résumé

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE	1
PARTIE A : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	3
A.I Généralités sur les déchets végétaux	3
A.I.1 L'origine des déchets végétaux.....	3
A.I.2 Les Biosorbants	4
A.I.2.1 La composition des biosorbants d'origine végétale.....	4
A.I.2.2 L'application des biosorbants dans le domaine du traitement des eaux	7
1. Biochar.....	7
2. Coagulants à base de déchets	8
3. Filtres à base de déchets	8
A. II GENERALITES SUR L'ADSORPTION	8
A. II .1 Définition.....	8
A. II .2 Principe.....	9
A. II .3 Types d'adsorption.....	9
A. II .3.1 Adsorption physique ou physisorption	9
A. II .3.2 Adsorption chimique ou chimisorption	10
A. II .4 Différence entre chimisorption et physisorption	10
A. II .5 Mécanisme de l'adsorption	11
A. III Généralités sur les colorants	12
A. III.2 Définition	12
A. III.3 Nature des colorants	12
A. III.4 Classification des colorants.....	13
A. III.4.2 Classification tinctoriale.....	14
A. III.5 Utilisation des colorants	15

A. III.6 Toxicité des colorants	16
A. III.7 Choix des molécules étudiées.....	16
A. III.7.1 Propriété de Bleu de Méthylène (BM) et Rouge de Congo (RC)	16
A. III.8 Procédés d'élimination des colorants	20
PARTIE B: PROCEDURE EXPERIMENTALE	21
B.I PREPARATION ET CARACTERISATION DE BIOSORBANT	21
B.I.1 Préparation du biosorbant.....	21
B.I.2 Caractérisation du biosorbant	21
B.I.2.1 Détermination du pH de charge zéro (PH_{PZC})	21
B.II ETUDE DE LA RETENTION DES COLORANTS BLEU DE METHYLENE ET ROUGE CONGO PAR LE DA	22
B.II.1 Etablissement de la courbe d'étalonnage	22
B.II.2 Influence du pH sur l'adsorption du RC et BM.....	23
B.II.3 Effet de dose (masse)	25
B.II.4 Effet du Temps de contact	26
<i>B.II.4.2 Modèle de la cinétique du pseudo- second ordre</i>	29
B.II.5 Effet de la concentration	31
Tableau 6 : Etudes comparatives de l'élimination de Bleu de méthylène et Rouge Congo par différents adsorbants.	35
B.II.6 Effet de température	36
Conclusion générale.....	39

LISTE DES FIGURES

Figure 01: Représentation schématisée de la molécule de cellulose.....	05
Figure 02: Exemple d'une unité d'hémicellulose	06
Figure 03: Structure de la lignine. (I) : Alcool p-coumarylique ; (II) : Alcool coniférylique ; (III) : Alcool sinapylique.....	06
Figure 04: Structure moléculaire de la lignine.....	07
Figure 05: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.....	09
Figure 06 : Les différentes étapes de transfert d'une molécule vers un adsorbant (mécanisme de phénomène d'adsorption).....	11
Figure 07 : Exemple de colorant anionique : le Rouge Congo.....	15
Figure 08 : Exemple de colorant cationique: le Bleu de Méthyle.....	15
Figure 09 : Schéma récapitulatif des différents procédés utilisés pour l'élimination des colorants.....	20
Figure 10: Courbe de détermination du pH correspondant à la charge zéro (PH_{pzc}) de DA.....	23
Figure 11: Influence du pH sur les taux d'élimination de BM et RC sur DA	25
Figure 12 : Effet de la masse de DA sur la sorption de RC et BM	26
Figure 13 : Cinétique d'élimination des colorants RC et BM par DA	27
Figure 14 : Le biosorbant DA avant et après adsorption des colorants RC et BM	28
Figure 15: Modèle cinétique (pseudo-premier-ordre) appliqué à l'adsorption du RC et BM sur DA	29

Figure 16: Modèle cinétique (pseudo-deuxième-ordre) appliqué à l'adsorption du RC et BM sur DA	31
Figure 17 : L'isotherme d'adsorption de RC et BM par DA	33
Figure 18: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption des colorants RC et BM sur DA	34
Figure 19 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption des colorants RC et BM par DA	35
Figure 20 : Effet de la température sur la sorption de RC et BM par DA	38

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 01 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	10
Tableau 02 : Classification des colorants selon leur nature chimique.....	14
Tableau 03 : Propriété de Bleu de Méthylène (BM) et Rouge de Congo (RC).....	17
Tableau 04: Paramètres cinétiques (premier et second ordre) relatifs à l'adsorption des colorants RC et BM sur DA.....	31
Tableau 05: Paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes de sorption de Rouge Congo et Bleu de Méthylène par DA.....	36
Tableau 6 : Etudes comparatives de l'élimination de Bleu de méthylène et Rouge Congo par différents adsorbants.....	36
Tableau 07: Les valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption de BM et RC par DA	39

INTRODUCTION GENERALE

La pollution des eaux devient de plus en plus visible et elle devient une des principales préoccupations de nos dirigeants, et de l'ensemble des populations. Elle est une destruction de l'environnement par des produits qui se diffusent dans plusieurs milieux (l'air, l'eau, le sol) composant notre univers.

Elle peut avoir des impacts non négligeables sur notre santé ; aussi faut-il l'identifier et la limiter. Heureusement, les choses avancent et nous avons pris conscience de ses dangers. Les états et les pays commencent à s'organiser pour limiter son développement.

La contamination des eaux par des polluants d'origines diverses est un problème d'actualité.

Les rejets de l'industrie textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine et l'environnement. Les eaux résiduaires de ce type d'industrie, sont l'une des plus importantes sources de pollution des eaux superficielles, des nappes souterraines, des terres agricoles, de la faune et de la flore [1].

En fait, les différents colorants, utilisés dans ces industries, causent de sérieux problèmes en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Ainsi, il est nécessaire de traiter ces rejets avant qu'ils ne soient déversés dans le milieu récepteur [2]. Les colorants issus de ces industries, sont des composés qui présentent une grande affinité avec le textile sur lesquelles ils sont appliqués.

Les rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre des colorants est toxique[3]. La décoloration des rejets textile a fait l'objet de très nombreuses études.

Les procédés physico-chimiques tels que la coagulation-floculation, l'oxydation avancée, l'adsorption et la filtration membranaire ont largement été étudiés et ont révélé une grande efficacité de décoloration des eaux [4].

En revanche, les procédés de traitement biologique sont très peu utilisés dans le traitement des eaux polluées par des colorants à cause de leur faible biodégradabilité.

A l'échelle industrielle, ils ont utilisé le traitement mixte (physico-chimique/biologique) [5]. Toutes ces méthodes sont sensiblement différentes en termes d'élimination de la couleur, de fonctionnement et du coût [6,7].

L'élimination des colorants dans les solutions aqueuses par adsorption sur différents matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasse, résidus agricoles, sous-produits industriels, en particulier sur le charbon actif) a fait l'objet de beaucoup de travaux [8,9].

Les recherches sont orientées vers l'utilisation des adsorbants de faible coût, disponible localement, fabriqué à partir des sources naturelles. Parmi ces matériaux, les charbons synthétisés à partir des résidus d'agriculture sont les plus utilisés pour traiter les effluents colorés en raison de leur structure poreuse, leur grande surface spécifique, leur grande capacité d'adsorption et leur disponibilité.

L'objectif principal de notre travail est d'étudier le potentiel de l'adsorption des colorants cationique et anionique (**Bleu de Methylene et Rouge Congo**) sur un déchet agricole à son état brut qui est un adsorbant naturel et disponible.

Ce mémoire est subdivisé en deux parties organisées comme suite :

- La première partie de ce mémoire est consacrée à la synthèse bibliographique, dans laquelle seront présentés : des généralités sur les déchets végétaux (origine, composition et leur application dans le domaine de traitement des polluants), des généralités sur l'adsorption (principe, type et mécanisme d'adsorption) et des généralités sur les colorants (nature, classification, utilisation et toxicité des colorants).
- La deuxième partie est consacrée à l'étude expérimentale d'adsorption des colorants anionique **Rouge Congo** et cationique **Bleu de Méthylene** sur le biosorbant. On a commencé par la préparation, caractérisation du biomatériau et l'étude de l'influence des paramètres physico-chimiques sur le phénomène d'adsorption mise en jeu : l'effet de temps, l'effet de masse, le potentiel d'hydrogène, la concentration et la température

Les résultats et les discussions sont éventuellement intégrés dans cette partie.

Enfin, nous avons terminé le manuscrit par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

PARTIE A : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

A.I Généralités sur les déchets végétaux

Les déchets végétaux regroupent l'ensemble des résidus organiques issus des végétaux. Il peut s'agir de feuilles mortes, de branchages, de tiges, de fleurs fanées ou encore de débris résultant de la taille des plantes. Cette catégorie inclut également les résidus des cultures agricoles ainsi que les déchets verts produits par les jardiniers amateurs.

La caractéristique principale de ces déchets est leur richesse en matières organiques. C'est pourquoi ils se prêtent particulièrement bien au compostage permettant de les recycler en un amendement naturel pour les sols. Une autre solution de valorisation consiste à les utiliser comme paillis ou mulch étalés au pied des plantes pour protéger le sol. Plutôt que de les jeter aux ordures ménagères, il est donc recommandé de donner une seconde vie à ces déchets végétaux.

A.I.1 L'origine des déchets végétaux

Les déchets végétaux proviennent principalement de l'entretien des jardins, des parcs, des zones agricoles, et des restes de fruits et légumes issus de la consommation humaine. Ils se composent de divers types de matières organiques, dont la composition peut varier selon la source spécifique du déchet. Voici les principales sources des déchets végétaux :

➤ **Feuille**

Les feuilles mortes sont une source majeure de déchets végétaux, surtout en automne. Elles sont riches en minéraux mais se décomposent lentement.

➤ **Branches et bois**

Issus de la taille des arbres et arbustes, ils sont composés principalement de lignine et de cellulose, ce qui les rend plus résistants à la décomposition.

➤ **Résidus de fruits et légumes**

Les déchets de cuisine sont très riches en eau et en nutriments, et se décomposent assez rapidement. Ils incluent les peaux, les graines et les parties non consommées des fruits et légumes.

➤ **Fleurs et plantes d'intérieur**

Après leur cycle de vie ou suite à un entretien, les plantes et fleurs mortes sont également considérées comme des déchets végétaux.

➤ **Résidus de cultures**

Incluant les tiges, les feuilles, et parfois les racines des plantes cultivées, ces déchets proviennent des champs après la récolte. Durant les deux dernières décennies, de nombreux chercheurs se sont focalisés sur la préparation de certains adsorbants à partir de déchets naturels d'arbres fruitiers, coquilles d'œufs, déchets de palmiers, noyaux des dattes ou encore la sciure de bois, pour les utiliser en qualité des biosorbants, en vue de remplacer le charbon actif [10]. Ces biomatériaux sont disponibles, avec un coût de revient très faible, se sont avérés efficaces vis-à-vis de molécules organiques à l'échelle de laboratoire.

A.I.2 Les Biosorbants

Les biosorbants sont des matériaux d'origine naturelle et organique dont la structure repose principalement sur les polysaccharides. Ces derniers, de formule brute générale $(C_x(H_2O)_y)_n$, forment une vaste famille de polymères autrefois qualifiés d'hydrates de carbone. Parmi les polysaccharides les plus abondants dans la nature figurent la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines et bien d'autres encore.

Ces biomatériaux à base de polysaccharides se retrouvent naturellement en quantités importantes dans les résidus et sous-produits issus des exploitations agricoles ainsi que des industries agroalimentaires et forestières. Ils constituent ainsi des ressources généralement abondantes et accessibles pour être valorisées.

La composition riche en polysaccharides de ces matériaux biosourcés leur confère des propriétés particulièrement intéressantes pour être utilisés comme adsorbants naturels capables de capturer différents types de polluants présents dans les milieux aqueux. Leur utilisation comme biosorbants permet donc de valoriser ces résidus organiques tout en offrant une solution écologique pour la dépollution.

A.I.2.1 La composition des biosorbants d'origine végétale

Les matériaux végétaux sont constitués essentiellement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine.

A.I.2.1.1 La cellulose

La cellulose est le composant le plus abondant des plantes et donc des déchets végétaux. C'est un polysaccharide composé de longues chaînes de glucose qui forme la structure principale des parois cellulaires des plantes.

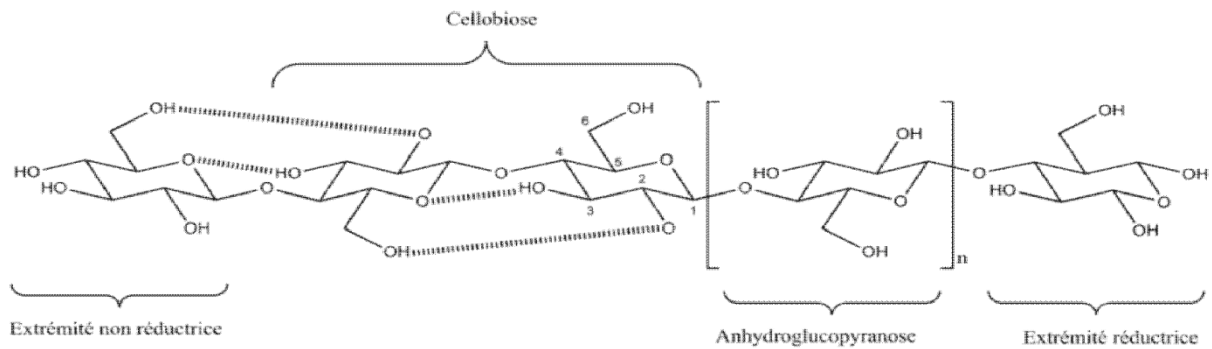


Figure 01: Représentation schématique de la molécule de cellulose.

La cellulose présente sur sa chaîne de nombreux groupements hydroxyles qui sont responsables de son comportement physico-chimique. Ils sont capables de former deux types de liaisons hydrogènes selon leurs positions dans l'unité de glucose.

A.I.2.1.2 L'hémicellulose

L'hémicellulose est un autre composant majeur des déchets végétaux, souvent mentionné en complément de la cellulose et de la lignine lorsque l'on parle de la composition des parois cellulaires des plantes. Comme la cellulose, l'hémicellulose est un polysaccharide, mais contrairement à la cellulose qui est formée uniquement de molécules de glucose, l'hémicellulose est constituée d'une chaîne de plusieurs types de sucres, y compris des hexoses tels que le glucose, le mannose et le galactose ainsi que des pentoses. Cette structure hétérogène rend l'hémicellulose moins cristalline et plus facilement hydrolysable que la cellulose.

Les molécules d'hémicelluloses sont plus ou moins ramifiées et présentent un degré de polymérisation plus faible que celui de la cellulose.

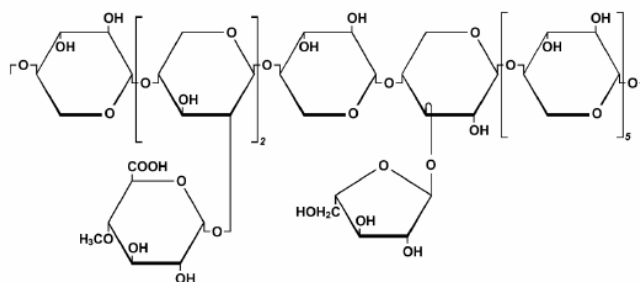


Figure 02: Exemple d'une unité d'hémicellulose [11].

A.I.2.1.3 Lignine

La lignine est un polymère complexe qui confère rigidité et imperméabilité aux tissus végétaux, comme les tiges et les branches. Elle est plus difficile à décomposer que la cellulose en raison de sa structure chimique complexe. La décomposition de la lignine nécessite des conditions spécifiques et peut prendre beaucoup plus de temps. Elle est souvent responsable de la phase plus lente de la décomposition dans le processus de carbonisation.

Les trois unités primaires de la lignine sont l'alcool p-coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique (Figure).

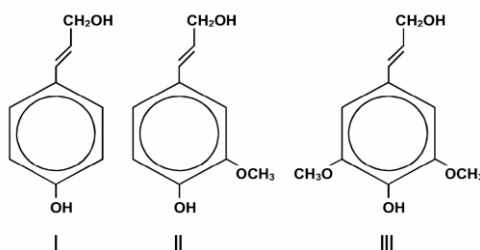


Figure 03: Structure de la lignine. (I) : Alcool p-coumarylique ; (II) : Alcool coniférylique ; (III) : Alcool sinapylique[11].

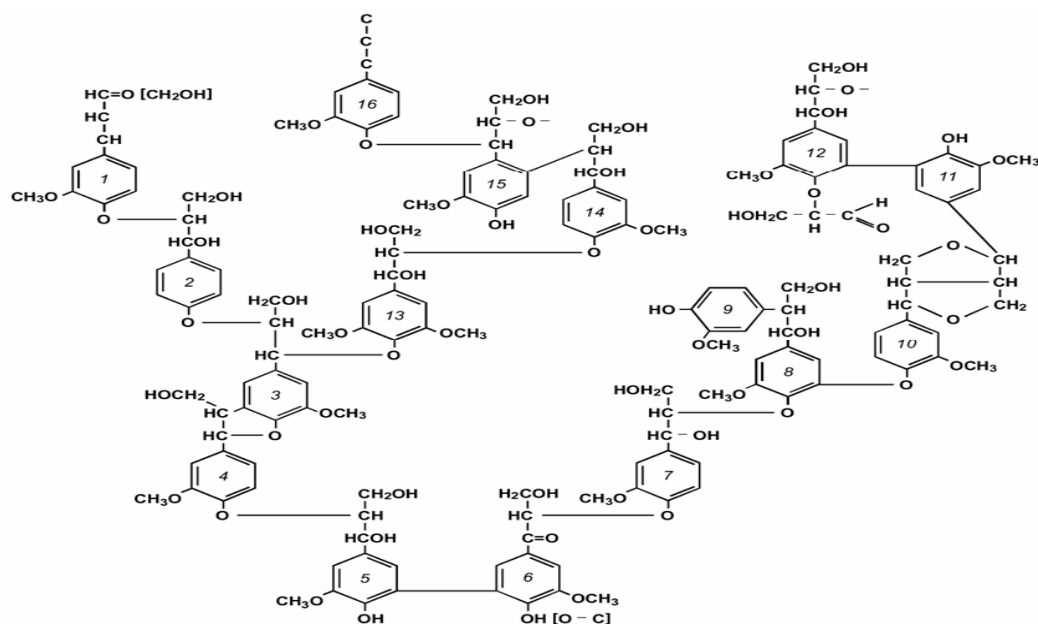


Figure 04: Structure moléculaire de la lignine [12].

A.I.2.2 L'application des biosorbants dans le domaine du traitement des eaux

L'application des biomatériaux dans le domaine du traitement des eaux est un sujet fascinant qui montre comment la circularité et la durabilité peuvent être mises en œuvre dans la gestion de l'environnement. Cette approche non seulement contribue à la réduction des déchets mais améliore également l'efficacité du traitement des eaux, en utilisant des ressources considérées auparavant comme non valorisables. Voici quelques exemples de comment les déchets peuvent être appliqués dans le traitement des eaux :

1. Biochar

Le biochar, produit par la pyrolyse de biomasse végétale (comme les déchets agricoles, les résidus forestiers, etc.), est utilisé dans le traitement des eaux pour enlever les contaminants. Sa structure poreuse et sa grande surface spécifique lui permettent d'adsorber efficacement des polluants variés, tels que les métaux lourds, les résidus pharmaceutiques et les colorants.

2. Coagulants à base de déchets

Des coagulants écologiques peuvent être fabriqués à partir de divers déchets organiques, tels que les écailles de poissons ou les graines de certaines plantes (par exemple, *Moringaoleifera*). Ces coagulants naturels peuvent être utilisés dans le traitement primaire des eaux pour agglomérer et précipiter les particules en suspension, facilitant leur élimination.

3. Filtres à base de déchets

Les déchets tels que les coquilles de noix de coco, les noyaux d'olive, et même certains plastiques recyclés peuvent être transformés en médias filtrants pour les systèmes de traitement des eaux. Ces matériaux, souvent sous forme de charbon activé ou simplement broyés et traités pour augmenter leur porosité, sont efficaces pour retenir les contaminants chimiques et biologiques.

4. La biosorption

La biosorption correspond à l'utilisation de matériaux naturels pour la fixation des polluants par phénomène d'adsorption[13]. L'évaluation du potentiel d'utilisation de ces matériaux vise à les proposer en tant qu'alternative ou complément aux méthodes conventionnelles généralement coûteuses. Ils sont généralement employés pour le traitement des effluents contenant des polluants minérales (ions métalliques) ou/et des polluants organique les colorants les produits pharmaceutiques etc...

Dans notre travail nous avons utilisé la méthode de biosorption comme procédés de traitement pour l'élimination des molécules organiques en particulier les colorants.

A.II GENERALITES SUR L'ADSORPTION

A.II.1 Définition

Les généralités sur l'adsorption impliquent des processus tels que la sorption, qui est déterminée par l'ampleur de l'élimination des solutés de la solution. Opérationnellement, la sorption est évaluée en fournissant une concentration connue de sorbat (polluant) à une masse connue d'adsorbant (matériau), puis en mesurant la concentration de la solution après l'équilibre pour déterminer la quantité de sorption par unité de masse de sorbant[14].

A.II.2 Principe

Le principe de l'adsorption repose sur la capacité de certains matériaux à fixer des ions ou des molécules à leur surface de manière plus ou moins réversible. Les supports adsorbants utilisés possèdent une structure poreuse offrant une grande surface spécifique, permettant ainsi de lier chimiquement et physiquement les éléments indésirables présents dans l'eau. Une fois saturé, le matériau adsorbant doit être régénéré par des traitements chimiques, physiques ou thermiques pour rompre les liaisons formées avec les éléments adsorbés et restaurer sa capacité d'adsorption. Différents matériaux naturels ou synthétisés, tels que le charbon actif, sont utilisés pour le traitement par adsorption en raison de leurs propriétés adsorbantes sur divers éléments organiques et minéraux [15,16].

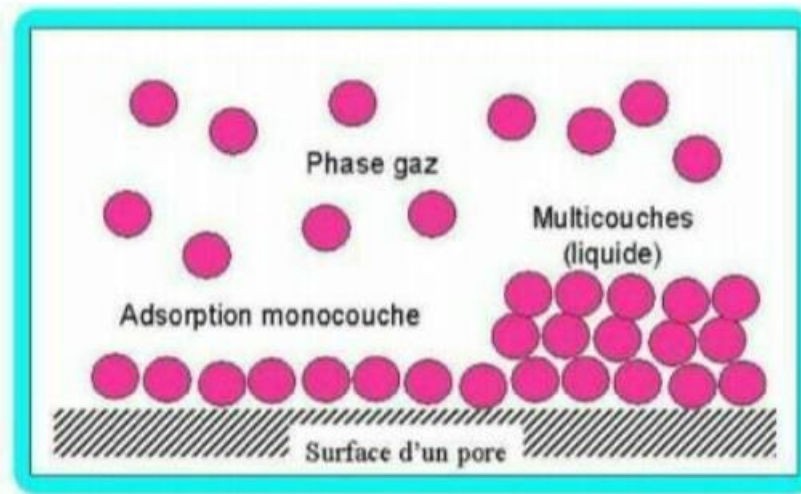


Figure 05. Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.

A.II.3 Types d'adsorption

Il existe deux principaux types d'adsorption : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).

A.II.3.1 Adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique est une interaction non spécifique où les molécules d'adsorbat sont fixées à la surface de l'adsorbant principalement par les forces de Van der Waals et les forces électrostatiques [17-19]. Elle se produit sans modification de la structure moléculaire et

est parfaitement réversible, c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température [18,19]. L'énergie de liaison est relativement faible, de l'ordre de 0,5 à 5 kcal/mol [17].

A.II.3.2 Adsorption chimique ou chimisorption

L'adsorption chimique résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique, de l'ordre de 10 à 200 kcal/mol. Le processus est beaucoup moins réversible, voire parfois irréversible. Les molécules adsorbées chimiquement ont une énergie différente de celles des molécules isolées [20].

A.II.4 Différence entre chimisorption et physisorption

La différence entre la chimisorption et la physisorption se ramène à une différence entre les types de forces, donc ses liaisons qui retiennent les molécules de liquide à la surface du solide[21].

Tableau 01 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [19].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du Processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Relativement faible comparée à la température d'ébullition
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	L'individualité des molécules est conservée
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la Température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Les énergies mise en jeu	Faible	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

En résumé, la physisorption met en jeu des forces faibles et est réversible, tandis que la chimisorption met en jeu des liaisons chimiques fortes et est souvent irréversible. Le choix entre ces deux types dépend des caractéristiques de l'adsorbant, de l'adsorbat et des conditions expérimentales [22,23].

A.II.5 Mécanisme de l'adsorption

Le procédé de séparation par adsorption repose sur l'adsorption préférentielle des polluants (adsorbats) sur un matériau adsorbant solide. Cette sélectivité d'adsorption est gouvernée par des facteurs thermodynamiques et/ou cinétiques, en raison d'interactions spécifiques entre la surface de l'adsorbant et les molécules à adsorber. Essentiellement, il s'agit d'un simple transfert de masse des polluants depuis la phase liquide vers la surface solide de l'adsorbant. Ce transfert se déroule en plusieurs étapes :

- **Etape 1 :** Migration des molécules polluantes de la phase liquide vers la surface externe des particules d'adsorbant (transfert de masse externe).
- **Etape 2 :** Diffusion des molécules à travers le réseau poreux de l'adsorbant jusqu'aux sites d'adsorption internes.
- **Etape 3 :** Adsorption préférentielle des polluants sur les sites actifs de la surface de l'adsorbant, favorisée par des interactions spécifiques telles que les forces de van der Waals, les liaisons hydrogène ou les interactions électrostatiques.
- **Etape 4 :** Établissement d'un équilibre dynamique entre les molécules adsorbées et celles restant en phase liquide, régulé par l'adsorption et la désorption.

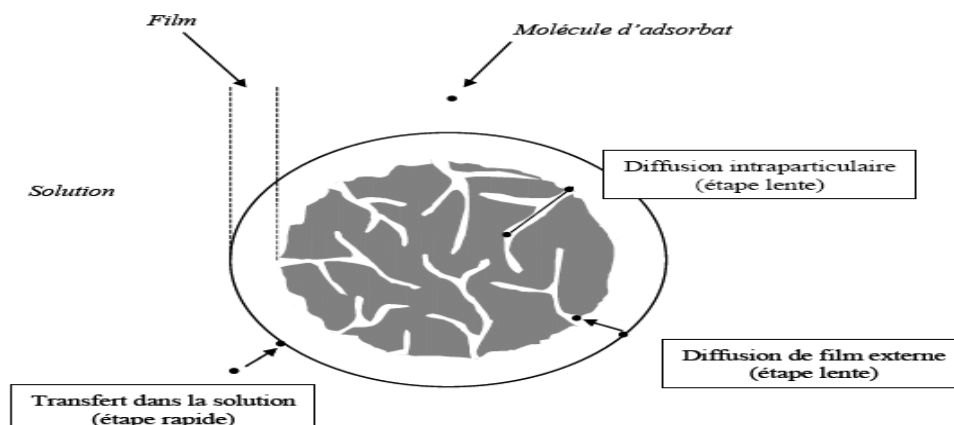


Figure 06 : Les différentes étapes de transfert d'une molécule vers un adsorbant (mécanisme de phénomène d'adsorption).

A.III Généralités sur les colorants

Les colorants synthétiques sont largement utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le textile, l'encre, le plastique, la cosmétique et la tannerie. Cependant, leur présence dans l'environnement pose un problème environnemental majeur.

En effet, ces composés organiques ont des structures moléculaires complexes et des propriétés xénobiotiques qui les rendent très difficiles à biodégrader naturellement. Même à faible concentration, ils confèrent une coloration visible et indésirable aux effluents aqueux rejetés. Au-delà de l'impact visuel, certains colorants synthétiques et leurs produits de dégradation peuvent s'avérer toxiques pour les organismes aquatiques et terrestres, perturbant ainsi les écosystèmes

A.III.2 Définition

Un colorant est une matière chimique capable de se fixer sur un support, la coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique. Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude, campêche) ou même animales (cochenille). A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille.

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [24].

A.III.3 Nature des colorants

A.III.3.1 Colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, grains, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines.

A.III.3.2 Colorants synthétiques

Les propriétés des colorants synthétiques peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphtalène, xylène, et anthracène) [25]. Ils ont de plus en plus utilisés dans l'industrie de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [26].

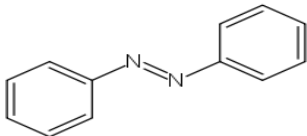
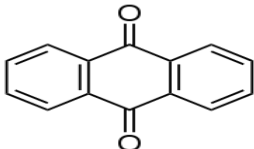
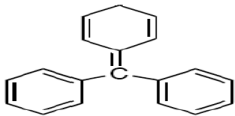
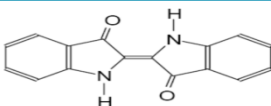
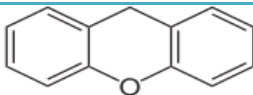
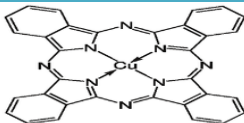
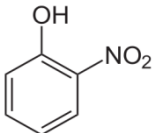
A.III.4 Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.

A.III.4.1 Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore [27].

Tableau 02 : Classification des colorants selon leur nature chimique.

Classification des colorants	Structure générale des colorants
Les colorants azoïques	
Les colorants anthraquinoniques	
Les colorants triphénylméthanés	
Les colorants indigoïdes	
Les colorants xanthènes	
Les phtalocyanines	
Les colorants nitrés et nitrosés	

A.III.4.2 Classification tinctoriale

La classification tinctoriale des colorants repose sur la nature du groupe auxochrome qui détermine le type de la liaison colorant- substrat.

A.III.4.2.1 Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles, exemple le rouge Congo.

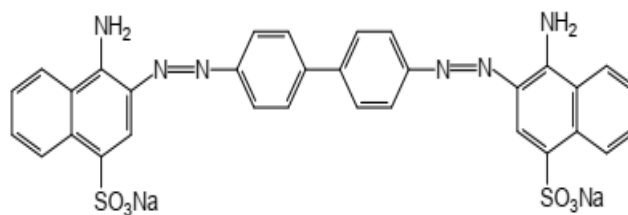


Figure 07: Exemple de colorant anionique : le Rouge Congo.

A.III.4.2.2 Les colorants basiques ou cationiques

Ce sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres, en passant de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

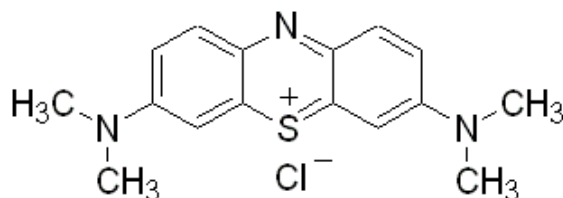


Figure 08 : Exemple de colorant cationique: le Bleu de Méthyle.

A.III.5 Utilisation des colorants

L'industrie des colorants représente un marché économique colossal en raison de leur utilisation répandue dans de nombreux secteurs manufacturiers pour la coloration de produits. Parmi les principales applications, on retrouve:

- Les matières plastiques, où des pigments sont incorporés aux polymères.
- L'imprimerie, nécessitant des encres et colorants pour imprimer sur papier.
- L'agroalimentaire, avec l'ajout de colorants pour rendre les aliments et boissons plus attrayants.
- Le bâtiment, faisant appel à des pigments pour teinter peintures, matériaux de construction et céramiques.
- La cosmétique, à travers les colorants capillaires pour la teinture des cheveux.
- La pharmacie, certains médicaments contenant des colorants et conservateurs.
- L'automobile, avec la coloration des carburants et huiles.

Le textile, où une grande variété de colorants permet de teindre fibres naturelles et synthétiques pour vêtements, applications médicales, ainsi que le cuir et la fourrure.

A.III.6 Toxicité des colorants

Depuis le 19^{ème} siècle, de nombreux colorants synthétiques ont été développés pour teindre les fibres textiles. Cependant, des études ont montré que certains de ces colorants peuvent être toxiques pour les animaux. En conséquence, les autorités ont interdit l'utilisation de certaines teintures synthétiques jugées dangereuses. Malgré ces interdictions, aujourd'hui les stations d'épuration des industries textiles rejettent encore des quantités importantes d'eaux usées et de boues contenant des colorants dans la nature. Cette pollution colorée des milieux aquatiques et terrestres nuit aux écosystèmes. Des solutions sont nécessaires, comme le développement de teintures plus respectueuses de l'environnement et l'amélioration des traitements des effluents pour éliminer les résidus de colorants avant leur rejet [28].

A.III.7 Choix des molécules étudiées

Les molécules choisies sont présentes dans de nombreuses eaux résiduaire issues d'industries diverses, leur toxicité même à faible concentration, et leur non biodégradabilité est un obstacle à leur utilisation ou au recyclage de l'eau.

A.III.7.1 Propriété de Bleu de Méthylène (BM) et Rouge de Congo (RC)

Voici un tableau récapitulant les principales propriétés du bleu de méthylène (BM) et du Rouge de Congo (RC) :

Tableau 03 : Propriété de Bleu de Méthylène (BM) et Rouge de Congo (RC).

Propriété	Bleu de méthylène (BM)	Rouge Congo (RC)
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Apparence	Poudre cristalline verte foncée ou cristaux bleus foncés métalliques	Poudre rouge brique
Masse molaire	319,85 g/mol	696,66 g/mol
Solubilité	Très soluble dans l'eau et solvants polaires	Soluble dans l'eau
Absorption maximale	668 nm	495 nm
Structure	Noyau phénothiazine avec 2 groupes diméthylamino, composé cationique	Colorant azoïque bisdiazobenzidine, anionique
Applications	Colorant biologique, indicateur, photosensibilisateur, antimicrobien, teinture textile	Indicateur de pH, colorant biologique, teinture textile et papier
Toxicité	Légèrement toxique par ingestion, irritant oculaire et cutané	Potentiellement cancérigène, irritant
Biodégradabilité	Faible en conditions aérobies	Faible biodégradabilité
Bioaccumulation	Potentielle	Potentielle
Écotoxicité	Toxique pour les organismes aquatiques	Toxique pour les organismes aquatiques

➤ Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est une substance chimique utilisée principalement comme colorant et comme médicament. Bien que généralement considéré comme sûr à faible dose, il peut présenter une certaine toxicité en cas d'exposition excessive. Voici quelques informations sur la toxicité potentielle du bleu de méthylène :

Toxicité aiguë

- ✓ En cas d'ingestion accidentelle de grandes quantités, le bleu de méthylène peut provoquer des symptômes tels que nausées, vomissements, douleurs abdominales et coloration bleu des muqueuses/urine.
- ✓ Une surdose peut entraîner des effets plus graves comme une hyperbilirubinémie, une hémoglobinurie et une insuffisance rénale.

Toxicité chronique

- ✓ Une exposition répétée ou prolongée par inhalation ou ingestion peut potentiellement provoquer des effets nuisibles sur les systèmes cardiovasculaire, gastro-intestinal, respiratoire et reproducteur.
- ✓ Des études sur les animaux ont montré des effets néfastes sur la fertilité et le développement embryonnaire à fortes doses.

Cancérogénicité

- ✓ Le bleu de méthylène n'est pas classé comme cancérogène pour l'homme selon les organismes réglementaires. Cependant, certaines études in vitro et animales suggèrent un potentiel génotoxique qui nécessite des recherches supplémentaires.

Il est important de suivre les instructions d'utilisation et de manipulation du bleu de méthylène pour éviter une exposition excessive. En cas d'ingestion accidentelle ou de symptômes graves, il est recommandé de consulter un professionnel de santé rapidement.

➤ **Rouge Congo**

Le Rouge Congo est un colorant organique souvent utilisé dans les applications biologiques et médicales. Bien qu'ayant une faible toxicité aiguë, il peut présenter certains risques en cas d'exposition excessive ou prolongée. Voici quelques informations sur sa toxicité potentielle:

Toxicité aiguë

- ✓ Une ingestion accidentelle de petites quantités ne devrait pas provoquer d'effets graves. Des doses élevées peuvent entraîner des nausées, vomissements et diarrhées.

- ✓ Il n'y a pas de preuve de toxicité aiguë par inhalation ou contact cutané à des concentrations normales d'utilisation.

Toxicité chronique/à long terme

- ✓ Des études sur les animaux ont montré une possible toxicité pour la reproduction et le développement embryonnaire à fortes doses.
- ✓ Une exposition répétée peut potentiellement entraîner des dommages rénaux et hépatiques.
- ✓ Le rouge congo est faiblement irritant pour la peau et les yeux.

Génotoxicité et cancérogénicité:

- ✓ Certaines études in vitro suggèrent un potentiel génotoxique, mais les preuves in vivo sont limitées.
- ✓ Il n'est pas classé comme cancérogène par les organismes réglementaires majeurs sur la base des données actuelles.

Dangers environnementaux

- ✓ Le Rouge Congo est considéré comme persistant et peut s'accumuler dans les organismes aquatiques.
- ✓ Des précautions doivent être prises pour éviter les rejets dans l'environnement.
- ✓ En histologie et en biologie, c'est un colorant qui teint spécifiquement les fibres amyloïdes, impliquées dans certaines maladies neurodégénératives comme la maladie d'Alzheimer.
- ✓ Il est utilisé pour détecter la présence de dépôts amyloïdes dans les tissus.
- ✓ En microbiologie, il peut servir à colorer certains types de bactéries.
- ✓ Dans l'industrie textile, il est parfois employé comme colorant pour les fibres.

En règle générale, le Rouge Congo doit être manipulé avec précaution, en portant un équipement de protection approprié et en évitant l'exposition inutile. Son utilisation devrait se limiter aux applications essentielles et approuvées.

En résumé, le Bleu de Méthylène et le Rouge Congo sont des colorants aux propriétés de coloration différentes, exploitées dans des domaines variés allant de la microbiologie à l'histologie en passant par la chimie analytique et l'industrie.

A.III.8 Procédés d'élimination des colorants

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques on peut citer quelques procédés chimiques et physico chimique [29-34].

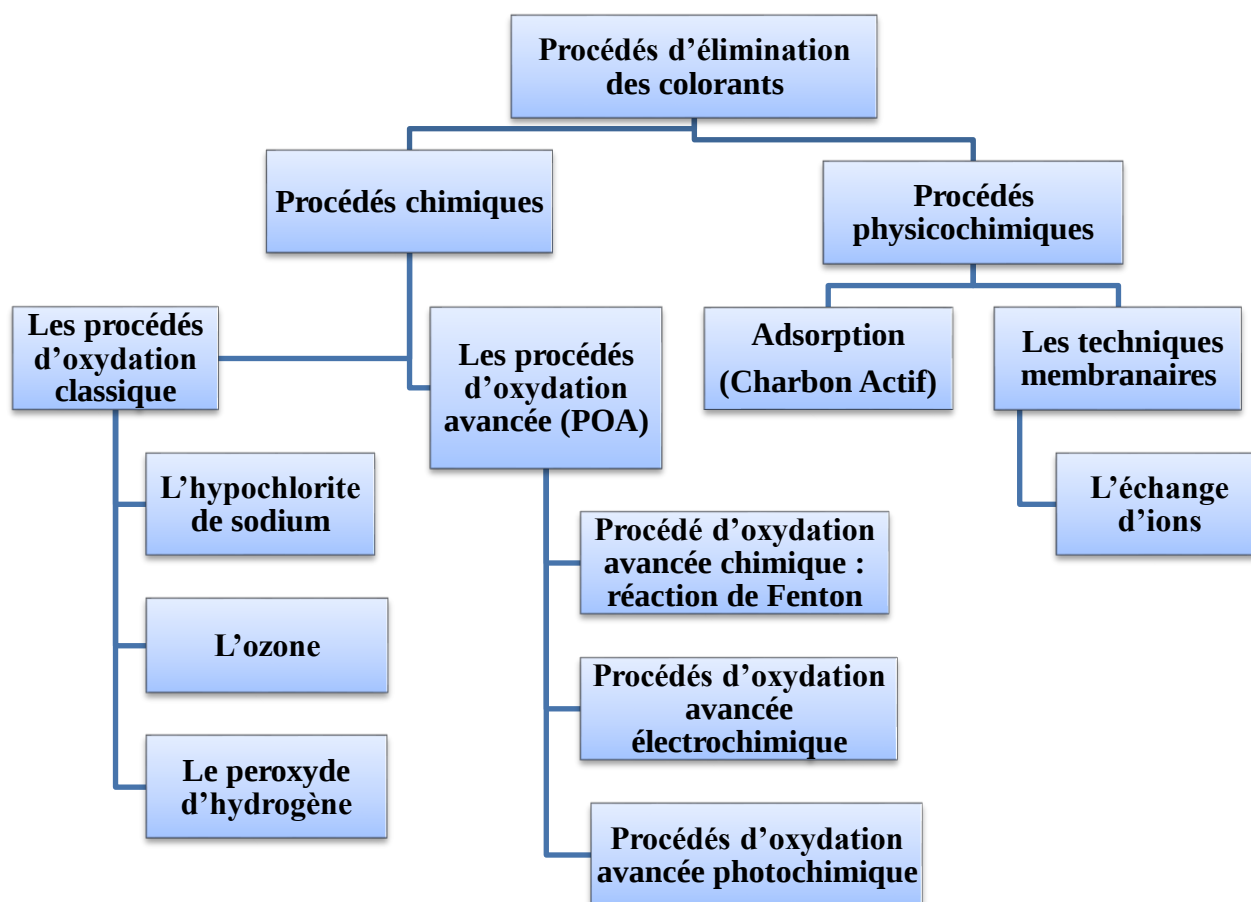


Figure09 : Schéma récapitulatif des différents procédés utilisés pour l'élimination des colorants.

PARTIE B: PROCEDURE EXPERIMENTALE

Dans le cadre de la valorisation des déchets végétaux, le travail présenté est consacré à l'évaluation de l'efficacité d'un déchet végétal dans la rétention des colorants à la fois anionique (**Rouge Congo**) et cationique (**Bleu de Méthylène**) à partir de solutions aqueuses.

Nous avons essayé de mettre en évidence les différents paramètres influençant le processus d'adsorption des polluants (colorant) par le biosorbant :

Effet de pH, effet de dose, effet de temps, effet de concentration et l'effet de température afin de calculer les paramètres thermodynamiques.

Les résultats et les discussions sont également intégrés dans cette partie.

B.I PREPARATION ET CARACTERISATION DE BIOSORBANT

B.I.1 Préparation du biosorbant

Le **DA** collecté est séché à l'étuve à une température de 80°C, ensuite il est broyé à l'aide d'un broyeur électrique, la poudre obtenue est passée sur un tamis de 120µm de diamètre. Cette dernière est lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée pour se débarrasser des impuretés jusqu'à l'eau recueillie soit incolore puis avec l'acétone. A la fin la poudre obtenue est séchée à une température de 80°C pendant 24 heures. On a obtenu une poudre fine de couleur marron claire.

Le déchet est maintenant prêt à être utilisé pour l'élimination des colorants en particulier le Rouge Congo et Bleu de Méthylène en solution aqueuses.

B.I.2 Caractérisation du biosorbant

B.I.2.1 Détermination du pH de charge zéro (pH_{PZC})

Le pH_{PZC} correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge de la surface du matériau est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption.

Le pH correspondant au point de charge zéro pH_{PZC} du biosorbant a été déterminé selon le mode opératoire suivant :

Les mesures de pH ont été effectuées sur des solutions 0,01M de NaCl (20mL) à température ambiante. L'ajustement des valeurs initiales de pH comprises entre 2 et 10 par

addition de (0.1, 0.01M) NaOH ou de HCl. Une fois le pH initial ajusté, on ajoute à chaque solution 0,060g de biosorbant puis on note le pH final après 24 heures de temps de contact.

Les valeurs de pH final sont tracées en fonction de chaque pH initial correspondant. Ces tracés sont représentés dans la figure 10. La valeur du pH_{PZC} est donnée par l'intersection de la courbe $pH_{final} = f(pH_{initial})$ avec la droite $pH_{initial} = pH_{final}$.

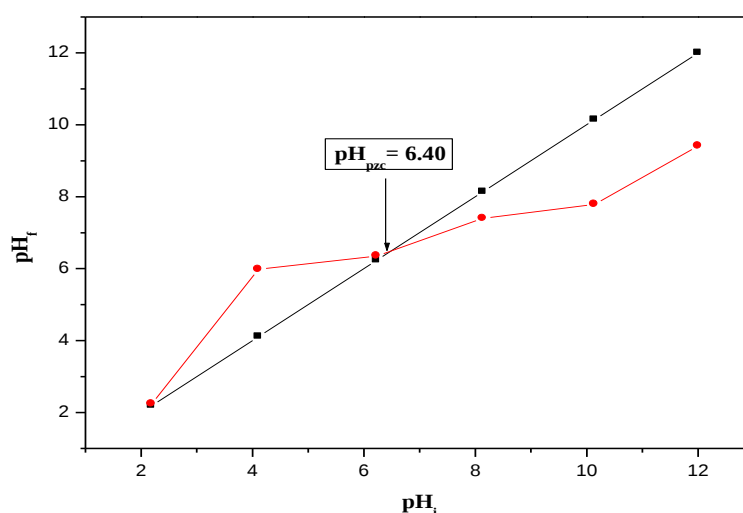


Figure 10: Courbe de détermination du pH correspondant à la charge zéro(pH_{pzc}) de DA.

La valeur du pH_{PZC} du biosorbant est de 6.40 à cette valeur la surface de l'adsorbant est neutre ($pH=pH_{PZC}=6.40$). Elle est chargée négativement lorsque le pH est supérieur au pH_{PZC} et devient positivement chargée dès que le Ph est inférieur à celui du pH_{PZC} .

B.II ETUDE DE LA RETENTION DES COLORANTS BLEU DE METHYLENE ET ROUGE CONGO PAR LE DA

B.II.1 Etablissement de la courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage des colorants **RC** et **BM** sert à déterminer le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer-Lambert est respectée.

Les courbes d'étalonnage des deux colorants **RC** et **BM** ont été établie dans un domaine de concentration compris entre 0 et 20 mg/L à des longueurs d'onde maximales d'absorption 664 et 495 nm pour BM et RC respectivement. Ces longueurs d'onde sont déterminées par un balayage à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible type Jenway 7410.

L'équation de la droite de la courbe d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration du Rouge Congo $A = 0,084C$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,998$ et pour Bleu de Méthylène est : $A = 0,124C$ avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,998$. Ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire pour les deux droites.

Ces équations sont utilisées pour calculer les concentrations résiduelles des effets étudiés.

B.II.2 Influence du pH sur l'adsorption du RC et BM

Le pH de la solution c'est un paramètre important, parce qu'il peut affecter non seulement la capacité d'adsorption, mais aussi le comportement et la solubilité des colorants [35].

L'étude de l'influence de pH sur l'évolution des taux de rétention des deux polluants **BM** et **RC** sur le biosorbant **DA** a été étudiée sur un intervalle de pH allant de 2 à 12. Les valeurs de pH ont été ajustées par des solutions diluées de NaOH et HCl à des concentrations de 1 et 0.1M. Une masse de 20mg de biosorbant a été agitée dans 20mL de la solution colorée à une concentration de 20 mg/L. Après deux heures d'agitation les suspensions sont ensuite filtrées. Le filtrat contenant la concentration résiduelle est analysé par spectrophotométrie UV-Visible à une longueur d'onde de 663 et 495nm pour **BM** et **RC** respectivement.

Le tracé des taux d'élimination des colorants Rouge Congo et Bleu de Méthylène en fonction du pH initial est représenté dans la figure 11.

Le taux d'élimination de **RC** et **BM** par **DA** est déduit par la formule suivante :

$$T\% = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \cdot 100$$

Où :

T% : est le pourcentage de la quantité d'adsorbat ;

C_i (mg/L) : est la concentration initiale de l'adsorbat ;

C_e (mg/L) : est la concentration résiduelle de l'adsorbat à l'équilibre.

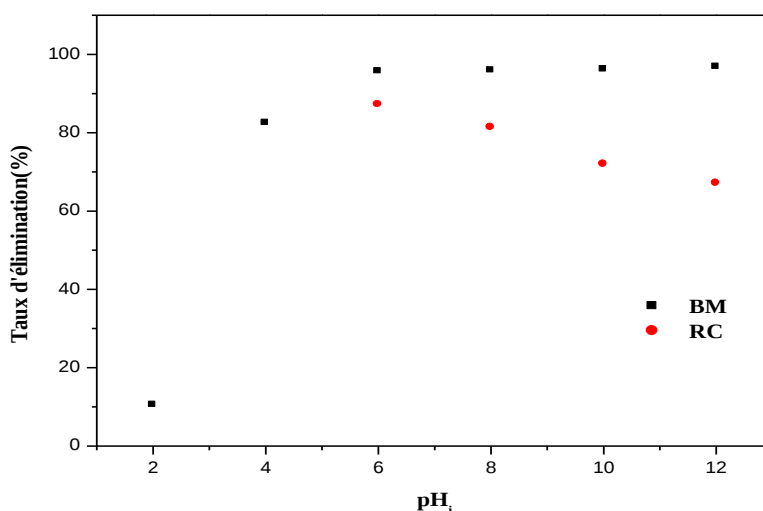


Figure 11: Influence du pH sur les taux d'élimination de **BM** et **RC** sur **DA**.

Conditions : concentration initial 20 mg/L, 120 min de contact, rapport liquide/solide 1g/L et la température 25°C.

D'après les résultats présentés dans la figure 11, il en ressort que l'adsorption des colorants (**BM** et **RC**) sur le biosorbant dépend fortement du pH de la solution, car la variation de pH entraîne la variation du degré d'ionisation de la molécule adsorbante et les propriétés de surface de l'adsorbant.

L'analyse de ces résultats montre que le taux de rétention du Bleu de Méthylène sur notre biosorbant augmente avec l'augmentation du pH, elle est quasiment constante au-delà de pH=6 (T=95,88%). Quand le pH augmente il y a une diminution des cations H^+ , donc la charge du biosorbant est nettement négative ce qui favorise l'adsorption du **BM**. Par ailleurs l'ajout des cations H^+ pour baisser le pH, entraîne la neutralisation de la charge négative de **DA** (vérifier par le $pH < pH_{pzc} = 6.40$ la charge de la surface de **DA** est positive), ce qui diminue l'adsorption du **BM** (cationique) en milieu très acide.

Par contre la rétention de colorant **RC** est favorable à pH=6 avec un taux d'élimination maximale de l'ordre de 87.14%, nous avons éliminé les deux premiers points pH=2 et 4 parce qu'il y avait un changement de couleur. L'élimination du **RC** est défavorable à pH basique est probablement attribuable à la concurrence des ions OH^- et les molécules de Rouge Congo pour occuper les mêmes sites actifs d'adsorption plus que la surface du biosorbant est négativement chargée.

B.II.3 Effet de dose (masse)

Le but de cet effet est de connaître le rapport liquide/solide idéale pour l'adsorption des colorants **RC** et **BM** sur le biosorbant **DA**.

Dans une série de flacons contient 20mL de la solution de colorant **RC** et **BM** avec une concentration de 50mg/L ont été mélangée respectivement avec 20, 40, 60, 80, 100 et 120mg de biosorbant (**DA**). L'ensemble est agité pendant un temps de contact de 120min.

Les résultats obtenus sont illustré dans la figure 12, en traçant les taux d'élimination des colorants **RC** et **BM** en fonction de la masse de l'adsorbant **DA**.

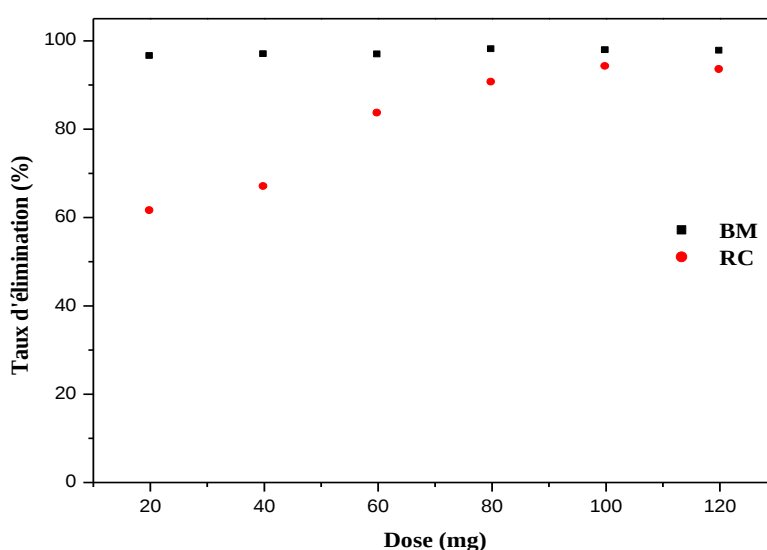


Figure 12 : Effet de la masse de **DA** sur la sorption de **RC** et **BM**.

Conditions : concentration initial 50 mg/L, 120 min de contact et la température 25°C.

Les résultats illustrés sur la figure 12 montre que la masse du biosorbant **DA** influe sur le pourcentage d'élimination de Rouge Congo jusqu'à une masse de 80mg où le taux d'élimination maximum restent presque constants et varient entre 90-94%. L'augmentation du taux d'élimination est justifiée par l'élévation du nombre de sites actifs sur la surface du biodorbant. Au contraire pour le colorant **BM**, l'augmentation de la dose na pas influencé le taux d'élimination il reste presque constant 96,80 et 97,91% pour toutes les dose.

Pour la suite de notre travail nous avons utilisé les masses **20 et 80mg** pour **BM** et **RC**, respectivement pour toutes les manipulations.

B.II.4 Effet du Temps de contact

La rétention des polluants en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbat qui correspond à un état d'équilibre de saturation du support par le substrat.

Pour effectuer cette étude, nous avons réalisé les tests de sorption de **BM** et **RC**, depuis leur mise en contact avec le biosorbant **DA** jusqu'à 120min d'agitation. Des volumes de 20 mL prélevés de solution colorée d'une concentration de 50 mg/L, mis en contact avec 20 mg et 80mg de biosorbant **DA** pour **BM** et **RC**, respectivement.

Les suspensions sont ensuite filtrées. Le filtrat contenant la concentration résiduelle est analysé par spectrophotométrie UV-Visible.

Les résultats obtenus sont illustrés sous forme de courbe (figure 13) en traçant les taux d'élimination (rendement) en fonction de temps de contact.

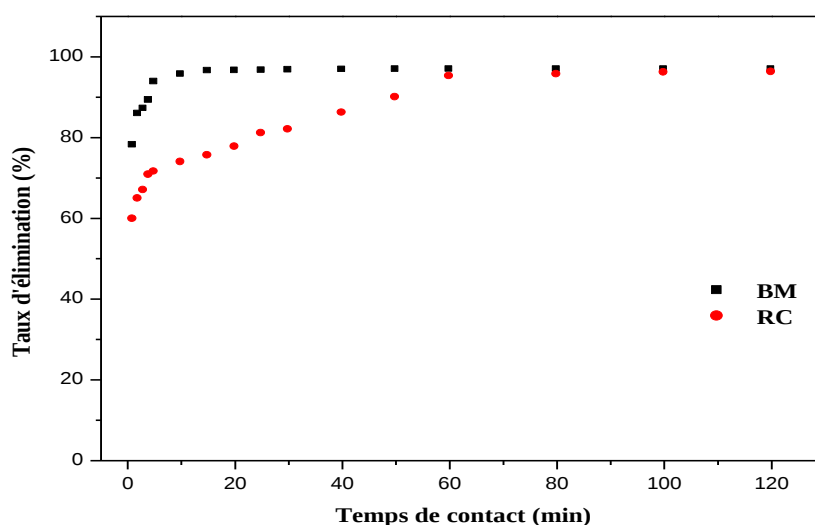


Figure 13 : Cinétique d'élimination des colorants **RC** et **BM** par **DA**.

Conditions : concentration initial 50 mg/L, temps de contact de 1 à 120min, rapport 1g/L pour **BM**, 4g/L pour **RC** et la température 25°C.

L'effet du temps de contact sur l'élimination des colorants **BM** et **RC** par le biosorbant **DA** est illustré sur la figure 13. Les deux colorants sont presque entièrement éliminés dans les 5 premières minutes avec un taux d'élimination qui dépasse les 93% pour le Bleu de Méthylène et 71 % pour le Rouge Congo.

Comme le montre la figure, les résultats révèlent que le processus d'élimination est si rapide que l'équilibre est pratiquement atteint dans les 15 minutes avec un taux d'élimination de 96,40% pour le Bleu de Méthylène. Alors que l'adsorption de Rouge Congo se produit dans les 60 minutes de temps de contact avec un taux d'élimination de 95,09%.

L'adsorption rapide des colorants est probablement due à la disponibilité d'un nombre suffisant de sites d'adsorption actifs sur la surface du biosorbant.

On conclut que le biosorbant **DA** a une grande affinité vers les colorants anioniques **RC** et cationiques **BM**. Donc, soixante minutes se sont avérées suffisantes pour atteindre l'équilibre d'adsorption pour les deux colorants RC et BM.

La figure (14) représente le biosorbant **DA** avant et après adsorption des colorants Bleu de Méthylène et Rouge Congo.

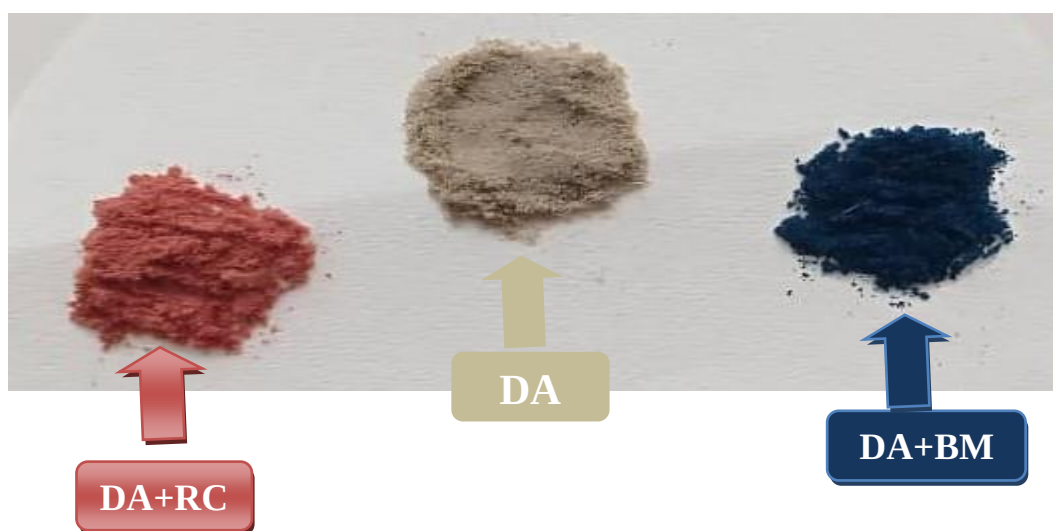


Figure 14 : Le biosorbant **DA** avant et après adsorption des colorants **RC** et **BM**.

Les données expérimentales ont été ajustées avec les deux modèles mathématiques la cinétique de pseudo-premier ordre et celle de pseudo-second ordre.

B.II.4.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle de cinétique de premier ordre est le plus adapté pour les plus faibles concentrations de soluté. Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [36].

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen [37].

La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Avec :

q_e : quantité d'adsorbât à l'équilibre, par gramme d'adsorbant (mg/g).

q_t : quantité d'adsorbât à l'instant t , par gramme d'adsorbant (mg/g).

t : temps de contact (min).

k_1 : constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation donne :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}q_e - \frac{k_1}{2.303}t$$

Les constantes du pseudo-premier ordre la vitesse k_1 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e , ont été déterminées par extrapolation du tracé de $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps (t) (Figure 15), donne une droite linéaire de pente ($-k_1/2.303$) et d'ordonnée à l'origine $\log q_e$.

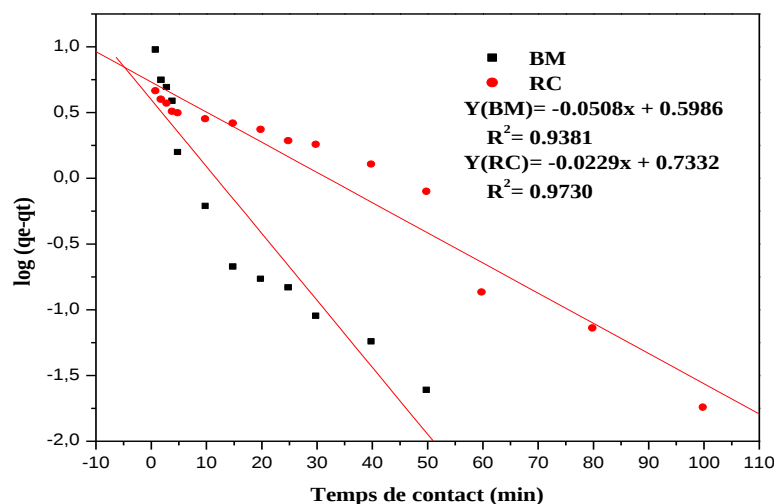


Figure 15: Modèle cinétique (pseudo-premier-ordre) appliqué à l'adsorption du RC et BM sur DA.

B.II.4.2 Modèle de la cinétique du pseudo- second ordre

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [38]. Le modèle du pseudo-second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$$

L'intégration de l'équation donne :

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

Avec :

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

t : temps de contacts (min).

k_2 : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre ($\text{g.mol}^{-1}\text{min}^{-1}$).

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t montrent une variation linéaire de pente $1/q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/k_2 q_e^2$.

Ces valeurs nous permettent de déduire la constante de vitesse k_1 et de la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e . Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 16.

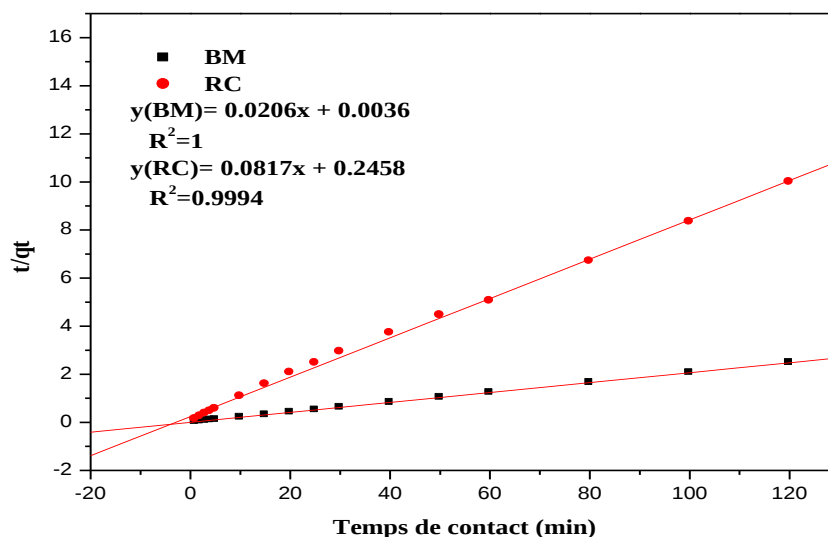


Figure 16: Modèle cinétique (pseudo-deuxième-ordre) appliqué à l'adsorption du RC et BM sur DA.

Les tracés des résultats selon les modèles linéaires de pseudo-premier ordre et pseudo seconde ordre sont présentés dans les figures respectivement 15 et 16 et les paramètres des deux modèles cinétiques sont reportés dans le tableau 04.

Tableau 04: Paramètres cinétiques (premier et second ordre) relatifs à l'adsorption des colorants RC et BM sur DA.

Modèles cinétique	Paramètres	RC	BM
Résultats expérimental	q_{exp} (mg/g)	11.88	48.41
Pseudo-premier ordre	q_{ecal} (mg/g)	5.41	3.9682
	K_1 (min^{-1})	0.0527	0.1169
	R^2	0.9381	0.9730
Pseudo-second ordre	q_{ecal} (mg/g)	12.0178	48.5436
	K_2 (min^{-1})	0.0281	0.1178
	R^2	0.9994	1

Les valeurs calculées à partir du modèle cinétique du pseudo premier-ordre montrent que les résultats expérimentaux obtenus ne sont pas en accord avec ce modèle, en raison de la valeur de coefficient de détermination qui est de 0,9381 et 0,9730 respectivement pour **BM** et **RC**. De plus, une large variation dans les valeurs expérimentales et les résultats calculés des capacités de sorption à l'équilibre, ce qui suggère que le modèle cinétique du pseudo premier-ordre n'est pas adapté pour décrire le processus de sorption. Cependant, l'analyse de régression donne des valeurs satisfaisantes pour les coefficients de corrélation qui sont de l'ordre de l'unité suivant le modèle pseudo-second ordre. En outre, les quantités des colorants fixés sur le support adsorbant à l'équilibre q_e obtenue expérimentalement concordent parfaitement avec celle calculée à partir de ce modèle.

Ces résultats suggèrent que le processus d'adsorption est en bon accord avec le modèle de pseudo second-ordre.

B.II.5 Effet de la concentration

L'intérêt de l'étude des isothermes d'adsorption est de déterminer la quantité maximale adsorbée de colorant en milligrammes par un gramme d'adsorbant et elle permet aussi de savoir certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches.

Pour réaliser les isothermes, on a fixé une masse de 20 et 80mg de **DA** pour la rétention de **BM** et **RC**, respectivement, pour des concentrations variables des colorants (20 à 500 mg/L) dans des solutions aqueuses de volume de 20mL. Les suspensions sont agitées pendant un temps de contact de 60 min à pH naturel. Ensuite les suspensions sont filtrées et analysées par spectrophotométrie.

Les isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de $q_e = f(C_e)$.

Telle que la quantité adsorbée par unité de masse du solide (q_e (mg/g)) à l'équilibre est déterminée par la relation :

$$q_e(\text{mg/g}) = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m}$$

Avec :

C_i : Concentration initiale du soluté (mg/l) ;

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

V : le volume de la solution (l) ;

m: masse du solide (g).

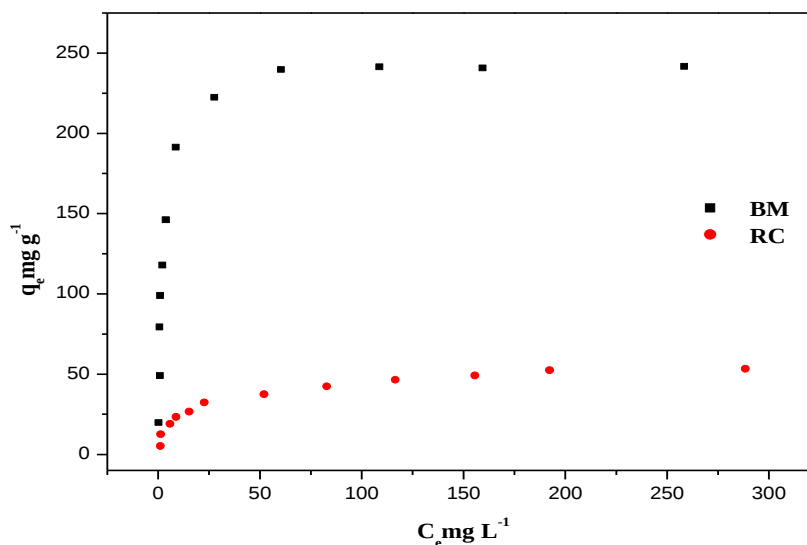


Figure 17 : L'isotherme d'adsorption de **RC** et **BM** par **DA**.

Conditions: concentration Initial de polluant 20–500 mg/L, rapport 1g/L pour **BM**, 4g/L pour **RC**, temps de contact 60 min et la température 25°C.

L'allure des courbe tracées montre que l'isotherme d'adsorption est de type L dans la classification de **Giles et al, 1974 [39]** pour le **BM** et **RC**, elle est caractéristique d'une adsorption de type monocouche.

Pour les deux colorants **BM** et **RC**, nous remarquons que les isothermes d'adsorption obtenus ont une allure similaire, elles indiquent que lorsque la concentration initiale du colorant augmente, la quantité adsorbée augmente jusqu'à un palier indiquant la saturation de tous les sites d'adsorbants.

On remarque que la capacité d'adsorption de **BM** par **DA** est très élevée par rapport à celle de **RC** ces résultats confirme également la présence de sites de sorption facilement accessibles et une affinité relativement élevée entre **BM** et le biosorbant **DA**.

Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification du type d'adsorption. Pour la modélisation d'isotherme d'adsorption obtenue, nous avons choisi deux modèles, celui de Langmuir et de Freundlich.

B.II.5.1 Isotherme de Langmuir

L'équation caractéristique de l'isotherme de Langmuir s'écrit [40] :

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \cdot b} + \frac{c_e}{q_{\max}}$$

Où:

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

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

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

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

En traçant C_e/q_e en fonction de C_e (figure 18) on obtient une droite de pente $1/q_{\max}$ et d'ordonnée à l'origine $1/(q_{\max} \cdot b)$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation $q_{\max}$ et b.

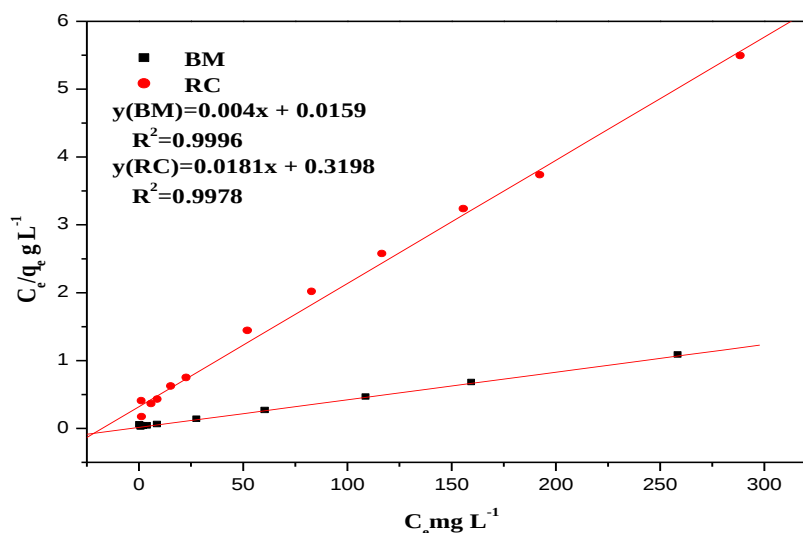


Figure 18: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption des colorants RC et BM sur DA.

B.II.5.2 Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich a été représenté au cours des études d'adsorption [41]. La relation empirique de l'isotherme de Freundlich s'écrit sous de la forme suivante [42] :

$$q_e = K.C_e^{\frac{1}{n}}$$

Avec :

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

q_e : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

K et n constantes de Freundlich dépendant de la température, K représente la quantité adsorbée (mg/g) pour une concentration unitaire en soluté dans la solution à l'équilibre.

$1/n$: est le paramètre d'intensité de la réaction d'adsorption de l'isotherme, reflétant le degré de son linéarité de l'isotherme; La valeur de n permet d'estimer l'efficacité de l'adsorption ainsi pour $1/n < 1$ on a une fixation qui suit un phénomène d'adsorption

La linéarisation de l'équation du modèle de Freundlich peut être donnée selon l'équation suivant:

$$\text{Log} q_e = \frac{1}{n} \cdot \text{Log} C_e + \text{Log} K$$

Le tracé de la courbe $\text{Log} (q_e) = f(\text{Log} C_e)$ représenté sur la figure 19 permet de déterminer les valeurs des constantes K et n de Freundlich.

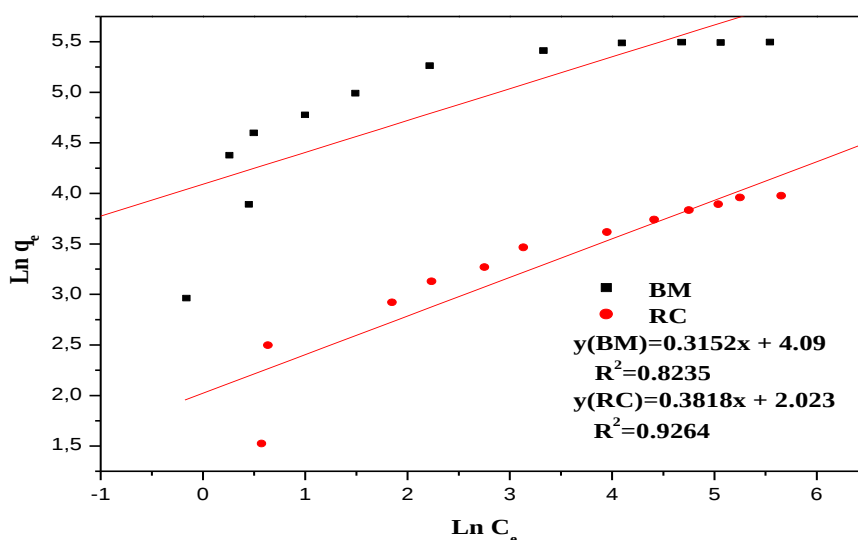


Figure 19 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption des colorants RC et BM par DA.

Les tracés des résultats selon les modèles Langmuir et Freundlich sont illustrés dans les figures 18 et 19 respectivement.

Les valeurs des coefficients de corrélation obtenus 0.9996 et 0.9978 pour **BM** et **RC**, respectivement, confirment que le modèle de Langmuir décrit de façon adéquate les données expérimentales de sorption. Ce qui reflète la nature homogène de la surface de ce matériau. Les valeurs de ce dernier est supérieur à celui du modèle de Freundlich 0.8235 et 0.9264 pour **BM** et **RC**, respectivement.

Les capacités maximales d'adsorption des colorants par un gramme du biosorbant **DA** sont de l'ordre de 250mg/g pour **BM** et 55,24 mg/g pour **RC**.

Les résultats relatifs au calcul des constantes d'isotherme obtenues pour chaque modèle sont regroupés dans le tableau 05.

Tableau 05: Paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes de sorption de Rouge Congo et Bleu de Méthylène par **DA**.

Colorants	Paramètres de Langmuir			Paramètres de Freundlich		
	$q_{\max}$ (mg/g)	b (l/mg)	R^2	K_F	$1/N$	R^2
Rouge Congo	55.24	0.2515	0.9978	5.49	0.3818	0.9264
Bleu de Méthylène	250	0.2515	0.9996	11.11	0.3152	0.8235

Tableau 6 : Etudes comparatives de l'élimination de **Bleu de méthylène** et **Rouge Congo** par différents adsorbants.

Adsorbants	colorants	$Q_{\max}(\text{mg. g}^{-1})$	Référence
Déchet d'Abricot	BM	102.04	[43]
Sciure de bois	BM	166.6	[44]
Déchet agroalimentaire	BM	250	Notre travail
Morus Alba	RC	8.54	[45]
Déchets de bois	RC	8	[46]
Déchet agroalimentaire	RC	55.24	Notre travail

B.II.6 Effet de température

L'étude de l'effet de la température sur l'adsorption de PCT nous permet de déterminer les paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°) en combinant la relation thermodynamique de Gibbs $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ et l'équation de Vant'Hoff.

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

En remplaçant l'équation de Vant'Hoff dans la relation thermodynamique de Gibbs, on obtient l'équation :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

Où:

R: est la constante des gaz parfaits,

T: est la température absolue en Kelvin (K),

K_d : est le coefficient de distribution qui est défini comme étant le rapport de la quantité du colorant éliminée par gramme de solide (mg/g) sur la concentration du même soluté dans la phase liquide (mg/cm³)

$$K_d = \frac{qe}{Ce}$$

L'influence de la température sur le processus d'élimination a été étudiée à trois températures 25, 35 et 45°C. Les essais ont été réalisés sur des solutions colorées de 20mL à une concentration de 50 mg/L, avec une masse de 20 et 80mg de **DA** pour **BM** et **RC**, respectivement, à pH naturel pendant 60min d'agitation.

La figure 20 représente le tracé des droites $\ln k_d = f(1000/T)$, permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS° et ΔH° à partir de l'ordonnée ($\Delta S/R$) et de la pente ($-\Delta H^\circ/R$), respectivement. Les valeurs sont présentées dans le tableau (07).

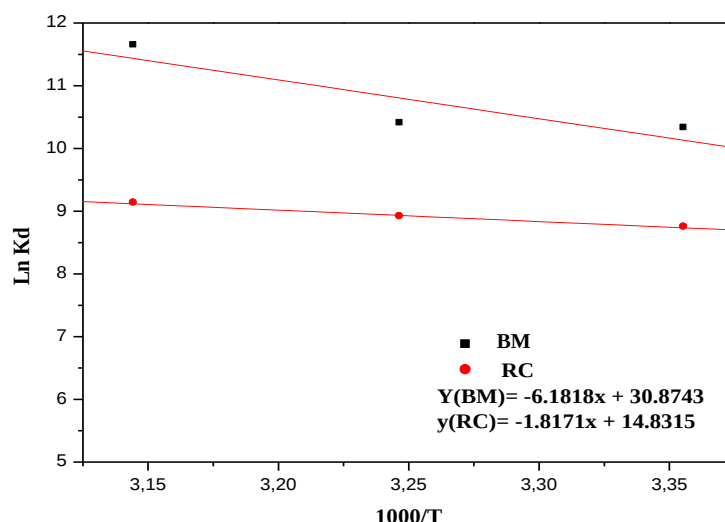


Figure 20 : Effet de la température sur la sorption de **RC** et **BM** par **DA**.

Conditions: concentration Initial de polluant 50 mg/L, rapport 1g/L pour **BM**, 4g/L pour **RC**, et le temps de contact 60 min.

D'après la figure 20 on remarque que le tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$ donne des droites linéaires avec des pentes négatives.

L'analyse des paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption des colorants **RC** et **BM** sur le biosorbant **DA** est spontané et favorable ($\Delta G^\circ < 0$). Ces résultats confirment l'affinité du matériau **DA** pour les deux colorants.

Les valeurs positives de l'enthalpie (ΔH°) viennent confirmer la nature endothermique du processus de sorption des colorants **BM** et **RC** sur le biosorbant **DA**.

On remarque aussi, que la quantité adsorbée q_e augmente avec l'augmentation de la température de la solution. Les valeurs positives de ΔS° suggère l'aspect aléatoire accru à l'interface solide/solution pendant l'adsorption des colorants sur le support adsorbant **DA**.

Tableau 07 : Les valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption
De **BM** et **RC** par **DA**.

Colorants	Ci (mg/l)	ΔS^0 (J/mol.k)	ΔH^0 (KJ/mol)	q_e (mg/g)			ΔG^0 (KJ/mol)		
				298 K	308K	318K	298K	308K	318K
Bleu de Méthylène	50	256.56	51.37	48.41	48.52	49.56	-25.08	-27.65	-30.21
Rouge Congo	50	123.24	15.10	12.02	12.09	12.16	-21.62	-22.85	-24.09

Conclusion générale

Ce travail a été consacré à l'étude d'élimination des polluants organiques abondamment utilisés dans les industries du textile, qui sont le Bleu de Méthylène et le Rouge Congo, par un déchet agroalimentaire.

Dans cette étude, le biomatériau est mis en œuvre dans la sorption des colorants acides et basique en solution aqueuse.

A partir des études cinétiques, on a constaté que le procédé de sorption est adéquat avec le modèle de pseudo second ordre avec des coefficients de corrélation de l'ordre de l'unité. Les isothermes de sorption ont été convenablement ajustées par le modèle d'isotherme de Langmuir.

Les capacités d'adsorption maximales ($Q_{\max}$) de **Rouge Congo** est de 55.24mg/g et 250mg/g de **Bleu de Méthylène**.

Les paramètres thermodynamiques calculés indiquent que le processus d'élimination est endothermique et spontané.

A la lumière des résultats obtenus au cours de ce travail on peut conclure que le biosorbant est un excellent matériau adsorbant de colorant cationique et anionique en particulier le colorant **Bleu de Méthylène** et **Rouge Congo**.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L.A. Ramírez-Montoya, V. Hernández-Montoya, M.A. Montes-Morán. (2014). «Gestión para la innovación de los ambientes de aprendizaje: Recursos, experiencias e innovaciones en Iberoamérica» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 109. 9-20.
- [2] Z. Emami, S. Azizian. (2014). «Preparation of activated carbon from date sphate using Microwave irradiation and investigation of its capability for removal of dye pollutant from aqueous media». *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 108 176–184.
- [3] H. Ben Mansour. (2012). «Colorants textiles - Biodégradation et toxicité». Ed. Universitaires Européennes. Sarrebruck. Allemagne.
- [4] N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee. (2003). «Adsorptive removal of methylene blue by tea waste». *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 157. 111-116.
- [5] J. Paya, M.V. Borrachero, J. Monzo, E. Peris-Mora, F. Amahjour. (2000). «A comparative study for removal of dyes from textile effluents by low cost adsorbents». *Cement Concrete Research*. 31. 41-49.
- [6] Article L220-2 du Code de l'environnement. 2010.
- [7]. S. Pannuzo, J.M. Rovel. (2000). «*L'eau, l'industrie, les nuisances*». Ed. Johanet. Paris. France.
- [8] K.K.H. Choy, G. McKay, J.F. Porter. (1999). «Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon». *Resources Conservation and Recycling*. 27. 57–71.
- [9] V. Gomez., M.S. Larrechi, M.P. Callao. (2007). «Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon». *Chemosphere*. 69. 1151-1158.
- [10] KHELIFI O., MEHREZ I., YOUNSI M., NACEF M., AFFOUNE A.M, METHYL ORANGE ADSORPTION ON BIOSORBENT DERIVED FROM MANGO SEED KERNELS, *Larhyss Journal*, Dec 2018, pp. 145-156.
- [11] Maurice W.P.L. Baars, P.E. Froehling, E.W. Meijer, Liquid–liquid extractions using poly(propylene imine) dendrimers with an apolar periphery, *Chem. Commun.* (1997) 1959-1960
- [12] L. Eskandarian, M. Arami, E. Pajootan, Evaluation of adsorption characteristics of multiwalled carbon nanotubes modified by a poly(propylene imine) dendrimer in single

and multiple dye solutions: isotherms, kinetics, and thermodynamics, *J. Chem. Eng. Data* 59 (2014) 444-454

[13] Torres, E. (2020). Biosorption: A review of the latest advances. *Processes*, 8(12), 1584

[14] Bohn, H. L., Myer, R. A., & O'Connor, G. A. (2002). *Soil chemistry*. John Wiley & Sons.

[15] Dąbrowski, A. (2001). Adsorption—from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*, 93(1-3), 135-224.

[16] Kwak, J. H., Varga, T., Peden, C. H., Gao, F., Hanson, J. C., & Szanyi, J. (2014). Following the movement of Cu ions in a SSZ-13 zeolite during dehydration, reduction and adsorption: A combined in situ TP-XRD, XANES/DRIFTS study. *Journal of catalysis*, 314, 83-93.

[17] Mohamed-Khireddine, K. H. O. L. L. A. D. I. (2016). Curriculum Vitae Du Prof. KHOLLADI Mohamed-Khireddine.

[18] Ouakouak, A. (2017). *Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux* (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).

[19] Ouakouak, A. (2017). *Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux* (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).

[20] S. Gana, Y. Mendil, «Elimination du bleu de méthylène par les feuilles de myrte». Mémoire de Master, Université A. MIRA – Béjaïa, 2017

[21] Sakr, F., Sennaoui, A., Elouardi, M., Tamimi, M., & Assabbane, A. (2015). Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus). *Journal of materials and Environmental Science*, 6(2), 397-406.

[22] Mohamed-Khireddine, K. H. O. L. L. A. D. I. (2016). Curriculum Vitae Du Prof. KHOLLADI Mohamed-Khireddine.

[23] Khenak, F. (2010, April). Algerian V-learning network. In *2010 17th International Conference on Telecommunications* (pp. 673-679). IEEE.

[24] M. Capon, V. Courrilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, culture et technique.

[25] M. Dore. Chimie des oxydants et traitement des eaux. Eddition 1989 Paris.

- [26] G. Simont. Guide des techniques de l'ennoblissement textile. Chapitre 11, édition industrie textile 1982.
- [27] Guivarch E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat de l'université de Marne la-Vallée, 2004.
- [28] Mme. AZZOUZ AINES. Etude comparative de la capacité d'adsorption des matériaux naturels vis-à-vis de certains polluants. UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE D'ORAN Mohamed BOUDIAF USTO-MB. 06 / 07 / 2011.
- [29] Y.M. Slokar, A.M. LE Marechal. Methods of Decoloration of Textile wastewaters. Dyes and Pigments, 37 (1998) 335-356.
- [30] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse de doctorat, chimie de Lyon (2009).
- [31] T. Robinson, G. Mcmullan, R. Marchant, P. Nigam. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresource Technology, 77 (2001) 247-255.
- [32] I. Kabdsali, M. Gurel, O. Tunay. Characterization and treatment of textile printing Wastewaters. Environmental Technology, 21 (2000) 1147-1155.
- [33] N.P. Cheremisinoff. Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies. Butterworth-Heinemann, Boston, 2002.
- [34] S.A. Avlonitis, I. Poullos, D. Sotiriou, M. Pappas, K. Moutesidis. Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. Desalination 221 (2008) 259-267.
- [35] Cancer N, Kiran I, Ilhan S, Iscen CF (2009) Isotherm and kinetic studies of Burazol Blue ED dye biosorption by dried anaerobic sludge. J Hazard Mater 165 :279-284. Doi : 10.1016/j.jhazmat.2008.09.108.
- [36] Cavet, R., Le sol - Propriétés et fonction ; Tome 1 : Edition France Agricole, (2003)
- [37] Allen, S.J., McKay, G., Khander, K. Y. H., J. Chemical Technology and Biotechnol. 45 (1989) 291.
- [38] Ho, Y.S., McKay, G., Process. Biochem. 34 (1999) 451.
- [39] Giles C. H., Mac Ewan T. H, Nakhwa S. N., Smith D. J. Studies in adsorption. Part XI. 1960.

- [40] Mittal A, A.Malviya, D. Kaur, J. Mittal et L. Kurup. Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from Waste waters using waste materials. *J.Hazard.Mater*, 2007.
- [41] T. Khafif, C. M. Coste, J. Bastide. Degradation reactions of a carbamate herbicide, effect of soil factors. *J. Envieon. SCi.Healtib B*, 17, (1982) 153-170.
- [42] H. Freundlich, Uber die Adsorption in Losungen. *Z. Physik. Chem.*, 57, (1907) 385-470.
- [43]Basar C A (2006). Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot. *Journal of HazardousMaterials B*, vol135.pp.232–241.
- [44]M.Bendjelloul¹, K.Mehdi, E.H Elandaloussi, Application d'un polymère lignocellulosique porteur de groupements carboxylate pour l'élimination de polluants organiques en solution aqueuses, *Inter. J. Nat. Resour. Env. : Vol. 2, No. 2; pp. 37-50* (2020).
- [45] M.Khan ,S.Zafar, B. Ahmad, M. Hussain and Zahid Shafiq, use of morus alba l. leaves as biosorbent for the removal of congo red dye, *PSP Fresenius Environmental Bulletin* Volume 24 – No 6a. 2015.
- [46]Marija.S, Natalija.V, Antonela.G, Indira.K, Tamara.J and M.Stani, From Waste to Biosorbent: Removal of Congo Red from Water by Waste Wood Biomass, *Water* 2021, 13, 2

