

République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique
Université 20 Août 1955 Skikda



Faculté De Technologie
Département De Génie Des Procédés

Réf : D012125011D

Laboratoire de domiciliation : Laboratoire de Recherche des Interactions, Biodiversité,
Ecosystème et Biotechnologie (LRIBEB)

THÈSE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT EN 3^{ème} CYCLE_LMD

Domaine : Science et technologie

Filière : Science et génie de l'environnement

Spécialité : Génie de l'environnement

Présentée par

HAMROUCHE NADA

Intitulée

**Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents
liquides contenant des composés organiques : Étude expérimentale et
théorique**

Soutenu le : 13/03/2025

Devant le jury composé de :

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Etablissement</i>	<i>Qualité</i>
Mme DJILANI Chahrazed	Professeur	Université de Skikda	Promotrice
Mr KEZZAR Mohamed	MCA	Université de Skikda	Co-promoteur
Mme CHAIB Nadjla	Professeur	Université de Skikda	Présidente
Mr BOUSBA Salim	MCA	Université de Constantine	Examineur
Mr BOUGDAH Nabil	Professeur	Université de Skikda	Examineur

Année universitaire : 2024-2025

Remerciements

Avant tout, je tiens à remercier le bon Dieu, le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience pour compléter ce modeste travail...**MERCI ALLAH.**

Il est difficile de trouver les mots justes pour exprimer toute la reconnaissance que j'éprouve envers les nombreuses personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail. À l'issue de cette recherche, je tiens à adresser mes sincères remerciements à mes directrices de thèse. Tous d'abord, je remercie chaleureusement **Pr. Djilani Chahrazed** pour son aide précieuse, son soutien constant, ainsi que pour ses conseils éclairés et ses grandes qualités humaines. Je lui suis profondément reconnaissante pour tout ce qu'elle a fait. Ensuite, un merci à **Dr. Kezzar Mohammed**, mon Co-promoteur.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux membres du jury :

Ce travail a été réalisé au sein des laboratoires pédagogiques du département de Génie des procédés de la Faculté de technologie. Je souhaite exprimer toute ma gratitude aux ingénieurs des différents laboratoires pour leur soutien technique précieux.

Tout d'abord, je tiens à remercier chaleureusement les équipes des PTAPC de Béjaïa et de Biskra, et plus particulièrement M. Atmane et M. Sofiane de Béjaïa. Leur aide précieuse m'a permis de réaliser toutes les caractérisations nécessaires à ma recherche. Mes remerciements s'adressent également à l'École Polytechnique de Constantine, en particulier à Imane, pour son soutien inestimable dans les différentes étapes de caractérisation.

Je souhaite exprimer une gratitude toute particulière à Dr. Bouzenad Nawal, Abdennouri Amjed, Boudagha Seif El Islam, Dr. Djihane Slimane Ben Ali, Dr. Saadi Ahlem Sarra, Asma Boulahsa et Hana Bouchetta. Leur aide inestimable, leurs conseils avisés, leurs encouragements constants, leur soutien indéfectible et leur précieuse amitié ont été d'un immense réconfort. Les nombreuses expériences partagées avec eux ont enrichi ce parcours de manière inoubliable.

Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance aux membres des laboratoires pédagogiques du département de Génie des procédés et du hall de technologie, ainsi qu'à tous les enseignants des départements de Génie des procédés et de Péetrochimie, avec lesquels j'ai eu l'opportunité de travailler. Un remerciement particulier s'adresse à Pr. Belhocine Youghourta pour

Nada

avoir favorisé une ambiance de travail à la fois conviviale et collaborative, ainsi que pour ses remarques et conseils avisés qui ont grandement enrichi mon travail.

Merci aux personnes qui, d'une manière, ou d'une autre, ont contribué au bon déroulement de ce travail, tant au niveau humain qu'au niveau scientifique.

MERCI

Nada

Dédicace

Merci Allah de m'avoir offert la capacité d'écrire, de réfléchir et de croire en mes rêves, de m'avoir accordé la patience nécessaire pour aller jusqu'au bout de mes ambitions, et la joie de lever les mains vers le ciel en disant 'Ya Kayoum'

Je dédie ce travail à celle qui m'a donné la vie, à **ma mère**, symbole d'amour et de sacrifice, qui a consacré sa vie à mon bonheur et à ma réussite.

À **mon Père**, source de mes premières leçons, qui a été mon guide et mon soutien tout au long de mon parcours, veillant toujours à m'encourager, à m'aider et à me protéger.

Que Dieu les garde et les protège

À mes adorables sœurs et frères, ainsi qu'à toute la famille **HAMROUCHE**

Un clin d'œil particulier à **Imene** et **Nawal**

À mes amis proches et lointains, que Dieu nous garde unis à jamais.

Nada

SOMMAIRE

Listes des figures.....	<i>i</i>
Liste des tableaux.....	<i>ii</i>
Liste d'abréviation	<i>iii</i>
Introduction générale.....	1
Références bibliographiques	
Chapitre I : La pollution des eaux par les colorants et les différentes techniques de traitement	
I.1. Introduction.....	5
I.2. Les colorants organiques : Une perspective historique.....	5
I.3. Généralités sur les colorants organiques.....	6
I.4. Les types des colorants organiques.....	6
<i>I.4.1. Les colorants naturels.....</i>	<i>7</i>
<i>I.4.2. Les colorants synthétiques.....</i>	<i>8</i>
I.5. Classification des colorants.....	9
<i>I.5.1. Classification selon la constitution chimique.....</i>	<i>9</i>
<i>I.5.2. Classification tinctoriale.....</i>	<i>13</i>
<i>I.5.3. Colorants métallifères.....</i>	<i>16</i>
<i>I.5.4. Colorants au soufre.....</i>	<i>16</i>
<i>I.5.5. Colorants d'oxydation.....</i>	<i>17</i>
I.6. Propriétés physico-chimiques de colorant étudié.....	17
I.7. Les effets néfastes des effluents colorés.....	19
<i>I.7.1. Les dangers potentiels.....</i>	<i>20</i>
<i>I.7.2. Les dangers à long terme.....</i>	<i>21</i>
I.8. Méthodes conventionnelles de traitements des colorants.....	22
<i>I.8.1. Méthodes biologiques.....</i>	<i>23</i>
<i>I.8.1.1. Le mode de traitement aérobie.....</i>	<i>23</i>
<i>I.8.1.2. Le mode de traitement anaérobie.....</i>	<i>24</i>
<i>I.8. 2. Méthodes chimiques.....</i>	<i>24</i>
<i>I.8. 2.1. Procédés d'oxydation classique (POC).....</i>	<i>24</i>
<i>I.8. 2.2. Les procédés d'oxydation avancée (POAs).....</i>	<i>25</i>
<i>I.8. 3. Méthodes physiques.....</i>	<i>26</i>
<i>I.8. 3.1. Coagulation-floculation-décantation.....</i>	<i>26</i>

<i>I.8. 3.2. Filtration membranaire.....</i>	26
<i>I.8. 3.3. Adsorption sur les phases solides.....</i>	27
I.9. Conclusion.....	27
Références bibliographiques	28
Chapitre II : Généralités sur l'adsorption et modélisation par la méthode du plan d'expériences	
II. 1. Introduction.....	39
II. 2. Généralité sur l'adsorption.....	39
II. 3. Les différents types d'adsorption.....	40
<i>II. 3.1. La physisorption.....</i>	41
<i>II. 3.2. La chimisorption.....</i>	41
II. 4. Description du mécanisme d'adsorption.....	42
II. 5. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption.....	43
<i>II. 5.1. Structure des adsorbants.....</i>	43
<i>II. 5.2. Influence de l'adsorbat.....</i>	44
<i>II. 5.3. Dimension des pores.....</i>	44
<i>II. 5.4. Surface spécifique.....</i>	44
<i>II. 5.5. Influence de la température.....</i>	44
<i>II. 5.6. Influence du pH.....</i>	45
II. 6. Les matériaux adsorbants.....	45
<i>II. 6.1. Modification des matériaux.....</i>	45
<i>II. 6.1.1. Carbonisation.....</i>	46
<i>II. 6.1.2. Activation chimique.....</i>	46
<i>II. 6.2. Type d'adsorbants.....</i>	46
<i>II. 6.2.1. Algues et cellules bactériennes.....</i>	47
<i>II. 6.2.2. Biosorbants d'origine agro-industrielle.....</i>	48
II. 7. Différentes isothermes d'adsorption.....	48
<i>II. 7.1. Classification des isothermes d'adsorption.....</i>	48
<i>II. 7.2. Principaux types d'isotherme d'adsorption liquide-solide.....</i>	50
<i>II. 7.3. Modélisation des isothermes d'adsorption.....</i>	51
<i>II. 7.3.1. Isotherme de Langmuir.....</i>	51
<i>II. 7.3.2. Isotherme de Freundlich.....</i>	53
II. 8. Modélisation de la cinétique.....	53

II. 8.1. Modèle du pseudo-premier-ordre (Lagergren).....	54
II. 8.2. Modèle du pseudo-second-ordre.....	54
II. 9. Etude thermodynamique.....	55
II. 9.1. Caractérisation thermique de l'adsorption.....	55
II. 9.2. Energie d'activation.....	56
II. 10. Modélisation et optimisation par plans d'expériences.....	57
II. 10.1. Variables et facteurs d'influence.....	57
II. 10.1.1. Facteur.....	57
II. 10.1.2. Réponse.....	58
II. 10.1.3. Variables centrées réduites.....	58
II. 10.1.4. Effet et interaction entre facteurs.....	58
II. 10.1.5. Concept des surfaces de réponse.....	59
II. 10.1.6. Matrice d'expériences.....	60
II. 10.2. Espace expérimental.....	60
II. 10.2.1. Plan factoriel complet à deux niveaux.....	61
II. 10.2.2. Plan composite centré.....	63
II. 10.3. Vérification de la validité du modèle.....	64
II. 10.4. Optimisation et fonction de désirabilité.....	67
II. 10.6. Intérêts des plans d'expériences.....	68
II. 11. Conclusion.....	68
Références bibliographiques	69
Chapitre III : Matériels et méthodes	
III. 1. Introduction.....	80
III. 2. Méthodologie expérimentale.....	81
III. 2.1. Utilisation des écorces de grenade comme biosorbant.....	81
III. 2.2. Préparation des biosorbants.....	82
III. 2.3. Préparation des biosorbants modifiés à partir des écorces de grenade.....	83
III. 3. Caractérisation physico-chimique des biosorbants.....	84
III. 3.1. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR).....	84
III. 3.2. Analyse par le microscope électronique à balayage (MEB).....	85
III. 3.3. Analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD).....	86
III. 3.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	86

<i>III. 3.5. Analyse par spectrométrie de fluorescence X (FRX).....</i>	87
<i>III. 3.6. Analyse par BET.....</i>	88
<i>III. 3.7. Détermination du pH_{pzc}.....</i>	88
III. 4. Protocole expérimental d'adsorption.....	89
<i>III. 4.1. Adsorption en batch.....</i>	89
III. 5. Cinétique et équilibre des processus d'adsorption.....	90
III. 6. Plan d'expériences : optimisation et méthodologie des surfaces de réponse (MSR).....	91
III. 7. Etude de la régénération des biosorbants.....	93
III. 8. Toxicité microbienne.....	94
III. 9. Conclusion.....	95
Références bibliographiques	96
Chapitre IV : Résultats et discussion	
IV. 1. Introduction.....	100
IV. 2. Caractérisation des biosorbants par différentes techniques d'analyse.....	100
<i>IV. 2.1. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR).....</i>	100
<i>IV. 2.2. Analyse par microscope électronique à balayage/énergie dispersive des rayons X (MEB/EDX).....</i>	104
<i>IV. 2.3. Analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/DTG).....</i>	107
<i>IV. 2.4. Diffraction des rayons X (DRX).....</i>	109
<i>IV. 2.5. Analyse par fluorescence X (FRX).....</i>	110
<i>IV. 2.6. Détermination de la surface spécifique BET.....</i>	111
<i>IV. 2.7. Le point de charge zéro pH (pH_{PZC}).....</i>	115
IV. 3. Performance d'adsorption.....	116
<i>IV. 3.1. Effet de temps de contact et de la concentration initiale du colorant.....</i>	116
<i>IV. 3.2. Effet de la masse d'adsorbant.....</i>	118
<i>IV. 3.3. Effet du pH de la solution.....</i>	118
<i>IV. 3.4. Effet de la température du milieu.....</i>	119
IV. 4. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	120
IV. 5. Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	126
IV. 6. Aspect Thermodynamique.....	128
IV. 7. Optimisation par La méthodologie des surfaces de réponse (MSR).....	130

IV. 8. Optimisation des paramètres opératoires basée sur des critères de désirabilité.....	145
IV. 8.1. Validation du modèle théorique.....	150
IV. 9. Régénération des différents biosorbants.....	151
IV. 10. Résultats de la toxicité microbienne.....	152
IV. 11. Etude comparative des performances de biosorption.....	153
IV. 12. Conclusion.....	155
Références bibliographiques	156
Conclusion générale.....	164
Perspective de recherche.....	166
Annexes	

Chapitre I

Tableau I.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	9
Tableau I.2. Propriétés physico-chimiques du crystal violet.....	18
Tableau I.3. Evaluation du taux de fixation des colorants azoïques sur les fibres textiles, selon les différentes classes tinctoriales.....	20

Chapitre II

Tableau II.2. Analyse comparative de l'adsorption physique et chimique.....	42
Tableau II.2. Matrice d'expériences complète 2^3	60
Tableau II.3. Matrice d'expériences pour un plan factoriel complet (3 facteurs à 2 niveaux)	62
Tableau II.4. Analyse de la variance (ANOVA)	66

Chapitre III

Tableau III.1. Formes non linéaires des modèles cinétiques et des isothermes d'adsorption.....	91
Tableau III.2. Gammes et niveaux expérimentaux des variables d'essais (BBD et CCD)	92

Chapitre IV

Tableau IV.1. Les bandes caractéristiques des différents biosorbants élaborés EG, EG/SnCl ₂ -FeCl ₂ , EG/SnCl ₂ -FeCl ₃ et EG/SnCl ₂ -ZnCl ₂ avant et après biosorption.....	103
Tableau IV.2. Analyse par fluorescence X des biosorbants préparés EG, EG/SnCl ₂ -FeCl ₂ , EG/SnCl ₂ -FeCl ₃ et EG/SnCl ₂ -ZnCl ₂	110
Tableau IV.3. Les valeurs de surface et de volume des pores obtenues par BET, BJH et DH.....	113
Tableau IV.4. Les constantes de la cinétique du pseudo-premier-ordre de la biosorption du cristal violet sur les biosorbants préparés.....	124
Tableau IV.5. Les constantes de la cinétique du pseudo-second-ordre de la biosorption du cristal violet sur les biosorbants préparés.....	125
Tableau IV.6. Paramètres de Langmuir et Freundlich de la biosorption du cristal violet sur les biosorbants préparés.....	128
Tableau IV.7. Paramètres thermodynamiques du processus de biosorption du CV sur les biosorbants préparés à diverses températures.....	130

Tableau IV.8. Résultats de l'analyse statistique de variance (ANOVA) pour la capacité de biosorption du colorant CV sur EG (modèle quadratique réduit/BBD)	132
Tableau IV.9. Résultats de l'analyse statistique de variance (ANOVA) pour la capacité de biosorption du colorant CV sur EG (modèle quadratique réduit/CCD)	133
Tableau IV.10. Les valeurs du coefficient de régression des résultats expérimentaux prédits et ajustés des modèles BBD et CCD.....	133
Tableau IV.11. Résultats de l'analyse statistique de variance (ANOVA) pour la capacité de biosorption du colorant CV sur EG/SnCl ₂ -FeCl ₂ (modèle quadratique réduit/BBD).....	134
Tableau IV.12. Résultats de l'analyse statistique de variance (ANOVA) pour la capacité de biosorption du colorant CV sur EG/SnCl ₂ -FeCl ₂ (modèle quadratique réduit/CCD).....	135
Tableau IV.13. Les valeurs du coefficient de régression des résultats expérimentaux prédits et ajustés des modèles BBD et CCD.....	135
Tableau IV.14. Résultats de l'analyse statistique de variance (ANOVA) pour la capacité de biosorption du colorant CV sur EG/SnCl ₂ -FeCl ₃ (modèle quadratique réduit/BBD).....	136
Tableau IV.15. Résultats de l'analyse statistique de variance (ANOVA) pour la capacité de biosorption du colorant CV sur EG/SnCl ₂ -FeCl ₃ (modèle quadratique réduit/CCD).....	137
Tableau IV.16. Les valeurs du coefficient de régression des résultats expérimentaux prédits et ajustés des modèles BBD et CCD.....	137
Tableau IV.17. Résultats de l'analyse statistique de variance (ANOVA) pour la capacité de biosorption du colorant CV sur EG/SnCl ₂ -ZnCl ₂ (modèle quadratique réduit/BBD).....	138
Tableau IV.18. Résultats de l'analyse statistique de variance (ANOVA) pour la capacité de biosorption du colorant CV sur EG/SnCl ₂ -ZnCl ₂ (modèle quadratique réduit/CCD).....	139
Tableau IV.19. Les valeurs du coefficient de régression des résultats expérimentaux prédits et ajustés des modèles BBD et CCD.....	139
Tableau IV.20. L'efficacité de l'élimination et la régénération du colorant CV sur les biosorbants régénérés EG, EG/SnCl ₂ -FeCl ₂ , EG/SnCl ₂ -FeCl ₃ et EG/SnCl ₂ -ZnCl ₂	152
Tableau IV.21. Comparaison de la capacité de biosorption du colorant CV sur divers adsorbants selon les conditions expérimentales et la surface spécifique.....	154
Tableau IV.22. L'influence de la modification chimique de divers adsorbants sur la capacité de biosorption du colorant CV selon les conditions expérimentales et la surface spécifique des adsorbants.....	155

Chapitre I

Figure I.1. Classification des différents types de colorants.....	7
Figure I.2. Structure d'un colorant azoïque.....	10
Figure I.3. Structure d'anthraquinone.....	10
Figure I.4. Structure d'un colorant indigoïde.....	11
Figure I.5. Structure de triphénylméthane.....	11
Figure I.6. Structure du xanthène.....	12
Figure I.7. Structure d'un phtalocyanine.....	12
Figure I.8. Structure d'un colorant nitrosé.....	13
Figure I.9. Squelette d'un colorant de cuve.....	14
Figure I.10. Comportement du colorant direct via avis d'une fibre de laine ou soie.....	15
Figure I.11. Comportement du colorant mordant vis-à-vis d'une fibre textile.....	16
Figure I.12. Les différentes méthodes de traitement des colorants.....	23

Chapitre II

Figure II.1. Les deux différents types d'adsorption.....	40
Figure II.2. Adsorption d'une molécule sur la surface interne d'un absorbant.....	43
Figure II.3. Les différents types d'adsorbants.....	47
Figure II.4. Classification des isothermes selon Brunauer et al. (1940)	49
Figure II.5. Principaux types d'isotherme d'adsorption (Sposito, 1984)	50
Figure II.6. Courbes d'interactions : (a) Pas d'interaction ; (b) Faible interaction ; (c) Forte interaction.....	59
Figure II.7. Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface de réponse.....	59
Figure II.8. Représentation du domaine d'étude.....	61
Figure II.9. Distribution symétrique des points d'expérience.....	64

Chapitre III

Figure III 1. Schéma illustrant les différentes étapes de préparation du biosorbant à partir de l'écorce de grenade.....	82
Figure III.2. Schéma illustrant la méthodologie expérimentale de la préparation des biosorbants modifiés.....	84
Figure III.3. Appareil du spectromètre infrarouge.....	85
Figure III.4. Appareil du microscope électronique à balayage.....	85
Figure III.5. L'analyseur thermogravimétrique TGA/DSC ³⁺ Stare de Mettler Toledo.....	86

Figure III.6. Équipements du diffractomètre à rayons X.....	87
Figure III.7. Appareil de fluorescence X.....	87
Figure III.8. L'analyseur Quantachrome Autosorb iQ3.....	88
Chapitre IV	
Figure IV.1. Les spectres FTIR du colorant CV et les biosorbants EG, EG/SnCl ₂ -FeCl ₂ , EG/SnCl ₂ -FeCl ₃ et EG/SnCl ₂ -ZnCl ₂ avant et après la biosorption.....	102
Figure IV.2. Les images MEB et les spectres EDX avant et après biosorption : a) EG ; b) EG-CV ; c) EG/SnCl ₂ -FeCl ₂ ; et d) EG/SnCl ₂ -FeCl ₂ -CV.....	105
Figure IV.3. Les images MEB et les spectres EDX avant et après biosorption : a) EG/SnCl ₂ -FeCl ₃ ; b) EG/SnCl ₂ -FeCl ₃ -CV ; c) EG/SnCl ₂ -ZnCl ₂ ; et d) EG/SnCl ₂ -ZnCl ₂ -CV.....	106
Figure IV.4. Thermogramme ATG/DTG des biosorbants EG, EG/SnCl ₂ -FeCl ₂ , EG/SnCl ₂ -FeCl ₃ et EG/SnCl ₂ -ZnCl ₂	108
Figure IV.5. Diffractogramme de rayons X des biosorbants EG, EG/SnCl ₂ -FeCl ₂ , EG/SnCl ₂ -FeCl ₃ et EG/SnCl ₂ -ZnCl ₂	109
Figure IV.6. Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ des biosorbants EG, EG/SnCl ₂ -FeCl ₂ , EG/SnCl ₂ -FeCl ₃ et EG/SnCl ₂ -ZnCl ₂	112
Figure IV.7. Point de charge zéro (pH _{PZC}) des biosorbants préparés EG, EG/SnCl ₂ -FeCl ₂ , EG/SnCl ₂ -FeCl ₃ et EG/SnCl ₂ -ZnCl ₂	115
Figure IV.8. Effet du temps de contact et la concentration initiale de la biosorption du colorant CV sur les biosorbants préparés EG, EG/SnCl ₂ -FeCl ₂ , EG/SnCl ₂ -FeCl ₃ et EG/SnCl ₂ -ZnCl ₂	117
Figure IV.9. Effet de la masse des biosorbants sur le rendement d'élimination du colorant CV.....	118
Figure IV.10. Effet du pH de la solution sur l'élimination du CV sur les biosorbants préparés.....	119
Figure IV.11. Variation de la température du colorant CV sur les biosorbants préparés.....	120
Figure IV.12. Modèles cinétiques de PPO et PSO de la biosorption du colorant CV sur : (a-e) EG et (f-j) EG/SnCl ₂ -FeCl ₂	122
Figure IV.13. Modèles cinétiques de PPO et PSO de la biosorption du colorant CV sur : (a-e) EG/SnCl ₂ -FeCl ₃ et (f-j) EG/SnCl ₂ -FeCl ₃	123

Figure IV.14. Isotherme d'adsorption du cristal violet sur les biosorbants EG, EG/SnCl ₂ -FeCl ₂ , EG/SnCl ₂ -FeCl ₃ et EG/SnCl ₂ -ZnCl ₂	127
Figure IV.15. Tracé de ln K _d en fonction de 1/T des biosorbents préparés.....	129
Figure IV.16. Contours et surfaces de réponse de la biosorption du cristal violet sur EG et EG/SnCl ₂ -FeCl ₂ (Effet de la concentration initiale du CV et de la dose des biosorbants)/ modèle BBD.....	141
Figure IV.17. Contours et surfaces de réponse de la biosorption du cristal violet sur EG/SnCl ₂ -FeCl ₃ et EG/SnCl ₂ -ZnCl ₂ (Effet de la concentration initiale du CV et de la dose des biosorbants)/ modèle BBD.....	142
Figure IV.18. Contours et surfaces de réponse de la biosorption du cristal violet sur EG et EG/SnCl ₂ -FeCl ₂ (Effet de la concentration initiale du CV et de la dose des biosorbants)/ modèle CCD.....	143
Figure IV.19. Contours et surfaces de réponse de la biosorption du cristal violet sur EG/SnCl ₂ -FeCl ₃ et EG/SnCl ₂ -ZnCl ₂ (Effet de la concentration initiale du CV et de la dose des biosorbants)/ modèle CCD.....	144
Figure IV.20. Optimisation des réponses de la capacité de biosorption du CV sur a) EG et b) EG/SnCl ₂ -FeCl ₂ et fonction de désirabilité (modèle BBD)	146
Figure IV.21. Optimisation des réponses de la capacité de biosorption du CV sur a) EG/SnCl ₂ -FeCl ₃ et b) EG/SnCl ₂ -ZnCl ₂ et fonction de désirabilité (modèle BBD)	147
Figure IV.22. Optimisation des réponses de la capacité de biosorption du CV sur a) EG et b) EG/SnCl ₂ -FeCl ₂ et fonction de désirabilité (modèle CCD)	148
Figure IV.23. Optimisation des réponses de la capacité de biosorption du CV sur a) EG/SnCl ₂ -FeCl ₃ et b) EG/SnCl ₂ -ZnCl ₂ et fonction de désirabilité (modèle CCD)	149
Figure IV.24. Comparaison entre les valeurs de la capacité de biosorption statistique et expérimentale par les conditions optimales pour les deux modèles (BBD et CCD)	150
Figure IV.25. Représentation graphique des études de réutilisation des biosorbants préparés EG, EG/SnCl ₂ -FeCl ₂ , EG/SnCl ₂ -FeCl ₃ et EG/SnCl ₂ -ZnCl ₂	151
Figure IV.26. Essai de toxicité microbienne montrant l'impact de la solution du colorant CV non traitée et traitée sur <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Pseudomonas</i> et <i>Escherichia coli</i>	153

LISTE DES ABREVIATIONS

- **Al₂(SO₄)₃** : Sulfate d'aluminium
- **ANOVA** : Analyse de la variance
- **As** : Arsenic
- **ATCC** : American Type Culture Collection
- **ATG** : Analyse thermogravimétrique
- **ATR** : Atténuation Totale Réfléchie
- **BBD** : Plan Box-Behnken
- **BDDT** : Brunauer, Deming, Deming, Teller
- **BET** : Brunauer-Emmett-Teller
- **BJH** : Barrett-Joyner-Halenda
- **CCD** : Plan composite central
- **CV** : cristal violet
- **DBO** : Demande biologique en oxygène
- **DCO** : Demande chimique en oxygène
- **Df : degrés de liberté**
- **DH** : Dollimore et Heal
- **DRX** : Diffraction des Rayons X
- **DTG** : Analyse thermique différentielle
- **EDX** : Energie dispersive des rayons X
- **ESH** : Electrode Standard à Hydrogène
- **Fe₂(SO₄)₃** : Sulfate ferreux
- **FeCl₂** : Chlorure de fer (II)
- **FeCl₃** : Chlorure de fer (III)
- **FeSO₄** : Sulfate ferreux.
- **FRX** : Fluorescence des Rayons X
- **FTIR** : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
- **F-value** : statistique F de Fisher
- **H₂O₂** : Peroxyde d'hydrogène
- **HCl** : Acide chlorhydrique
- **MEB** : Microscope Electronique à Balayage
- **Mn** : Manganèse
- **MSR** : Méthodologie de la surface de réponse
- **NaAlO₂** : Aluminate de sodium
- **MS** : Carré des moyens
- **NaOH** : Hydroxyde sodium
- **pH_{pzc}** : Point de charge nulle
- **POA** : procédés d'oxydation avancée
- **POC** : Procédés d'oxydation classique
- **PPO** : Pseudo-premier-ordre
- **Précision Adeq** : Précision adéquate
- **PSO** : Pseudo-second-ordre
- **P-value** : Valeur de probabilité
- **Rb** : Rubidium
- **EG** : Ecorce de grenade
- **Si** : Silicium
- **Sn** : Étain
- **SnCl₂** : Chlorure d'étain (II)
- **Sr** : Strontium
- **Std. Dev** : standard deviation
- **SS** : Somme des carrés
- **TiO₂** : Dioxyde de titane
- **IUPAC** : Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée
- **ZnCl₂** : Chlorure de zinc

***Introduction
générale***

Introduction générale

Depuis des siècles, les activités humaines et industrielles exercent une pression croissante sur l'environnement ; les effets qui en découlent deviennent de plus en plus évidents. De nombreuses industries, y compris celles du textile et des plastiques, utilisent largement des colorants pour colorer leurs produits, générant ainsi de grandes quantités d'eaux usées colorées qui détériorent la qualité des eaux de surface [1,2]. Les colorants synthétiques sont des composés organiques complexes, conçus pour résister à la lumière, aux produits chimiques et aux environnements biologiques, ce qui les rend difficiles à biodégrader [3,4]. Le cristal violet, un colorant cationique utilisé dans diverses industries, est particulièrement préoccupant en raison de sa toxicité et de son caractère cancérigène, pouvant causer des problèmes de santé graves [5-8]. Il est donc crucial de développer des technologies efficaces pour traiter les effluents industriels contenant ces colorants dangereux.

Plusieurs techniques d'élimination des colorants, telles que la dégradation biologique, la filtration sur membrane, l'échange d'ions, l'oxydation électrochimique et l'osmose inverse, ont été étudiées. Cependant, ces méthodes sont généralement coûteuses, nécessitent un prétraitement et produisent des sous-produits dangereux. En revanche, l'adsorption s'est imposée comme une méthode efficace pour traiter les eaux contaminées par des colorants, grâce à sa simplicité, sa capacité à traiter de faibles concentrations de colorants et sa facilité de régénération [9]. Récemment, divers matériaux à base de déchets agricoles ont été étudiés pour l'élimination du cristal violet [10-12]. L'écorce de grenade est un matériau moins exploré, cependant, elle s'avère très efficace pour éliminer les polluants toxiques des environnements aquatiques [13]. Souvent jetée comme un déchet, elle est facilement disponible à faible coût. Elle contient de la cellulose/hémicellulose, de la pectine et de la lignine comme composants essentiels, ainsi que des groupes fonctionnels oxygénés tels que le carboxyle, l'hydroxyle et le carbonyle. Par conséquent, l'écorce de grenade présente un potentiel prometteur en tant que bioasorbant pour l'élimination des composés organiques [14].

Pour surmonter les difficultés liées à l'optimisation des processus, plusieurs chercheurs ont utilisé la méthodologie de la surface de réponse (MSR) [15]. Contrairement à l'optimisation facteur par facteur, la méthode MSR permet de déterminer les valeurs optimales de plusieurs variables et de prédire les conditions d'adsorption les plus appropriées avec moins d'expériences. Les plans de Box-Behnken et les plans composites centraux sont parmi les méthodes MSR les plus efficaces et couramment utilisées pour l'élimination des colorants [16].

Introduction générale

La production mondiale de grenades atteint environ 1 million de tonnes, et l'écorce de grenade, souvent sous-exploitée, représente une ressource précieuse en raison de son potentiel économique. Ce travail revêt donc une grande importance, car il vise à évaluer l'efficacité de biosorbants innovants, modifiés à l'aide d'agents activants ($\text{SnCl}_2\text{-FeCl}_2$, $\text{SnCl}_2\text{-FeCl}_3$ et $\text{SnCl}_2\text{-ZnCl}_2$), dérivés de cette écorce, pour l'élimination du colorant cristal violet. L'objectif est de valoriser cette matière première tout en offrant une solution potentiellement efficace et écologique pour la décontamination des eaux. Cette thèse est organisée en quatre chapitres, présentés comme suit :

- ✓ **Le chapitre I** présente un aperçu général sur les colorants, en analysant leurs impacts délétères sur l'environnement et la santé humaine, tout en explorant les principales stratégies de traitement de ces substances polluantes. Il inclut également une étude succincte du colorant cristal violet, en mettant en lumière ses caractéristiques et son utilisation.
- ✓ **Le chapitre II** fournit une présentation détaillée du phénomène d'adsorption, suivie d'un exposé complet de l'approche méthodologique adoptée pour la conception des expériences. Ce chapitre inclut également une clarification des concepts fondamentaux et de la terminologie associée à cette étude.
- ✓ **Le chapitre III** décrit en détail les procédures expérimentales relatives à la préparation et à la caractérisation des biosorbants élaborés, ainsi que l'évaluation de leur efficacité en tant que biosorbants, en mettant l'accent sur l'influence de paramètres physico-chimiques spécifiques sur leur performance.
- ✓ **Le chapitre IV** examine en détail les résultats expérimentaux et propose une analyse approfondie visant à offrir des solutions efficaces et durables pour la gestion des contaminants organiques dans les eaux usées.

En conclusion, une synthèse des principaux résultats de l'étude sera présentée, suivie de perspectives visant à approfondir les recherches, optimiser l'application des biosorbants et encourager leur adoption industrielle pour le traitement des eaux contaminées.

Références bibliographiques

- [1] A. Gürses, K. Güneş, and E. Şahin, “Removal of dyes and pigments from industrial effluents,” in *Green chemistry and water remediation: Research and applications*, pp. 135–187, 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-817742-6.00005-0.
- [2] M. Farhan Hanafi and N. Sapawe, “A review on the water problem associate with organic pollutants derived from phenol, methyl orange, and remazol brilliant blue dyes,” *Mater. Today Proc.*, vol. 31, pp. A141–A150, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2021.01.258.
- [3] S. Benkhaya, S. M’rabet, and A. El Harfi, “A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 115, p. 107891, 2020, doi: 10.1016/j.inoche.2020.107891.
- [4] S. Sultana et al., “Adsorption of crystal violet dye by coconut husk powder: Isotherm, kinetics and thermodynamics perspectives,” *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, vol. 17, pp. 100651, 2022, doi: 10.1016/j.enmm.2022.100651.
- [5] G. K. Cheruiyot, W. C. Wanyonyi, J. J. Kiplimo, and E. N. Maina, “Adsorption of toxic crystal violet dye using coffee husks: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study,” *Sci. Afr.*, vol. 5, pp. e00116, 2019, doi: 10.1016/j.sciaf.2019.e00116.
- [6] Y.-H. Wu et al., “Removal of hazardous crystal violet dye by low-cost P-type zeolite/carbon composite obtained from in situ conversion of coal gasification fine slag,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 312, pp. 110742, 2021, doi: 10.1016/j.micromeso.2020.110742.
- [7] S. Mani and R. N. Bharagava, “Exposure to Crystal Violet, Its Toxic, Genotoxic and Carcinogenic Effects on Environment and Its Degradation and Detoxification for Environmental Safety,” in *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 237*, W. P. de Voogt, Ed., in *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology.*, Cham: Springer International Publishing, pp. 71–104, 2016, doi: 10.1007/978-3-319-23573-8_4.
- [8] A. Q. Alorabi, M. S. Hassan, M. M. Alam, S. A. Zabin, N. I. Alsenani, and N. E. Baghdadi, “Natural clay as a low-cost adsorbent for crystal violet dye removal and antimicrobial activity,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 11, pp. 2789, 2021, doi: 10.3390/nano11112789.
- [9] A. G. B. Pereira, F. H. A. Rodrigues, A. T. Paulino, A. F. Martins, and A. R. Fajardo, “Recent advances on composite hydrogels designed for the remediation of dye-contaminated water and

wastewater: A review,” *J. Clean. Prod.*, vol. 284, pp. 124703, 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.124703.

- [10] P. L. Homagai, R. Poudel, S. Poudel, and A. Bhattarai, “Adsorption and removal of crystal violet dye from aqueous solution by modified rice husk,” *Heliyon*, vol. 8, no. 4, pp. e09261, 2022, doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e09261.
- [11] I. Loulidi et al., “Adsorption of Crystal Violet onto an Agricultural Waste Residue: Kinetics, Isotherm, Thermodynamics, and Mechanism of Adsorption,” *Sci. World J.*, vol. 2020, pp. e5873521, 2020, doi: 10.1155/2020/5873521.
- [12] Y. Raji, A. Nadi, I. Mechnou, M. Saadouni, O. Cherkaoui, and S. Zyade, “High adsorption capacities of crystal violet dye by low-cost activated carbon prepared from Moroccan *Moringa oleifera* wastes: Characterization, adsorption and mechanism study,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 135, pp. 109834, 2023 doi: 10.1016/j.diamond.2023.109834.
- [13] S. Ben-Ali, “Application of Raw and Modified Pomegranate Peel for Wastewater Treatment: A Literature Overview and Analysis,” *Int. J. Chem. Eng.*, vol. 2021, pp. e8840907, 2021, doi: 10.1155/2021/8840907.
- [14] A. Demirbas, “Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 157, no. 2, pp. 220–229, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.024.
- [15] M. A. Ahmad, M. A. Eusoff, P. O. Oladoye, K. A. Adegoke, and O. S. Bello, “Optimization and batch studies on adsorption of Methylene blue dye using pomegranate fruit peel-based adsorbent,” *Chem. Data Collect.*, vol. 32, pp. 100676, 2021, doi: 10.1016/j.cdc.2021.100676.
- [16] M. A. Ahmad, M. A. Eusoff, P. O. Oladoye, K. A. Adegoke, and O. S. Bello, “Statistical optimization of Remazol Brilliant Blue R dye adsorption onto activated carbon prepared from pomegranate fruit peel,” *Chem. Data Collect.*, vol. 28, pp. 100426, 2020, doi: 10.1016/j.cdc.2020.100426.

Partie théorique

Chapitre I

*La pollution des eaux par les
colorants et les différentes techniques
de traitement*

I.1. Introduction

L'eau, élément vital et indispensable à la vie, joue un rôle primordial dans le développement économique de la société humaine, étant largement utilisée dans divers secteurs tels que l'industrie et l'agriculture. Cependant, sa vulnérabilité face à la pollution est bien connue, ce qui souligne l'urgence d'améliorer les méthodes de protection de cette ressource précieuse. Parmi les polluants menaçant l'environnement et la santé humaine, les colorants occupent une place prépondérante. Leur grande diversité contribue à une pollution significative, notamment à travers les effluents chargés en colorants acides ou basiques.

C'est dans ce contexte que ce chapitre s'attache à aborder deux volets essentiels : d'une part, il offre un aperçu général sur les colorants et leurs effets néfastes sur l'environnement et la santé humaine, ainsi que des méthodes conventionnelles de traitement de ces colorants, et d'autre part, une brève présentation du colorant cristal violet, objet central de notre étude.

I.2. Les colorants organiques : Une perspective historique

La couleur, qui contribue tant à la beauté de la nature, est essentielle à l'attrait et à l'acceptabilité de la plupart des produits utilisés par la société moderne. Dès le 25^e siècle avant J.-C., l'homme a coloré son environnement et ses vêtements en utilisant une gamme limitée de colorants naturels d'origine animale et végétale [1,2]. L'alizarine, extraite de la garance sous forme de glycoside d'acide rubérythrique, était utilisée par les anciens Égyptiens et Perses [3,4]. L'utilisation de l'indigo, obtenu à partir de l'*Indigofera*, remonte à 3 000 ans avant J.-C., et la pourpre tyrienne, préparée à partir de l'escargot de mer *Murex brandaris*, est utilisée depuis l'époque romaine [5]. Mais ce n'est qu'au milieu du XIX^e siècle, dans l'empire britannique, que l'étudiant William Henry Perkin, sous la direction de son mentor, le célèbre chimiste allemand August Wilhelm Von Hofmann, tente de trouver un moyen plus abordable d'obtenir de la quinine [6], une substance naturelle chère à obtenir puisqu'elle est extraite de l'écorce de l'arbre à quinquina, qui ne pousse que dans les forêts tropicales des Andes (Amérique du Sud). Il s'agissait d'enrayer l'infection de la malaria chez les soldats britanniques [7,8]. Jusqu'à ce qu'il découvre accidentellement, en 1856, le premier colorant organique synthétique de l'histoire, celui de la couleur mauve, qui porte aujourd'hui de nombreux noms (violet d'aniline, mauvéine, aniline pourpre ou mauve de Perkin) [9,10]. Il s'agissait d'une erreur profitable qui démontrait les énormes possibilités de la chimie, une science qui, au milieu du XIX^e siècle, venait de naître et n'avait guère

d'applications, mais au fil du temps, nous observons comment cette découverte a changé l'histoire de la chimie et a donné naissance au développement de nombreux autres secteurs importants de l'industrie chimique moderne.

I.3. Généralités sur les colorants organiques

Les colorants sont des composés chimiques, généralement naturels ou synthétiques, qui ont la propriété de colorer de façon permanente le support sur lequel ils sont appliqués. L'utilisation de colorants dans la vie humaine remonte à l'Antiquité [11]. Les primitifs utilisaient la peinture pour orner leur corps. Les anciens Égyptiens et Prussiens utilisaient également des colorants pour colorer les pétroglyphes et les céramiques. A cette époque, les matières colorantes utilisées étaient toutes d'origine naturelle. L'utilisation de ces colorants naturels s'est poursuivie jusqu'à la première moitié du XIXe siècle [10,12]. Plus tard, il a été progressivement remplacé par des colorants synthétiques. Il existe aujourd'hui environ 8 000 colorants synthétisés chimiquement [13,14]. Ces colorants sont des matières de base dans de nombreuses industries comme le textile, le cuir, le papier, le plastique, la pharmacie, la cosmétique, etc [15-17].

I.4. Les types des colorants organiques

Il existe deux classifications fondamentales pour les colorants organiques, ils sont représentés sur la **Figure I.1** :

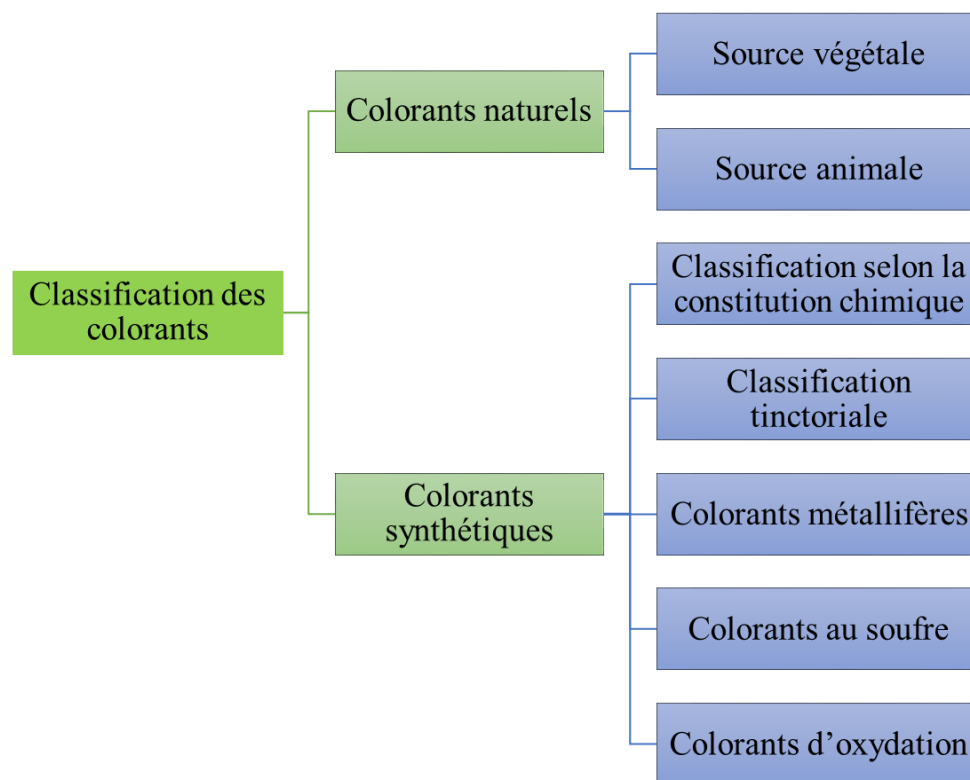


Figure I.1. Classification des différents types de colorants.

1.4.1. Les colorants naturels

Quelques colorants naturels, soigneusement choisis, émergent de divers horizons. Parmi eux, des extraits végétaux émanant de sources variées, telles que les feuilles, les racines, et l'écorce, ainsi que des produits d'origine animale, tels que certains insectes, composent cette gamme [18,19]. Un exemple de ces teintures naturelles est l'alizarine, une extraction de la plante Madder [20]. De l'indigo découle un bleu distinct [21], tandis que le carmin, variant du rouge au rouge carmin, naît de l'acide carmique contenu dans les cactus coccus et de la cochenille, émanant d'insectes [22]. Notons cependant que les teintures naturelles se font rares et que leur spectre de couleurs reste limité.

Différents pôles alimentaires sont également sollicités pour leur contribution chromatique : la carotte (pour l'orange), la betterave (pour le rouge), la peau de raisin (pour le noir), s'entrelacent ainsi. Puis émergent des extraits moins conventionnels, d'origine animale ou végétale, rarement consommés : le rouge cochenille, issue d'un insecte d'Amérique centrale nommé Coccus Cacti, le safran provenant du stigmate du crocus, la pourpre extraite d'un mollusque [5].

D'autres colorations prennent vie par l'altération de matières naturelles, comme le caramel (pour le marron), toutefois, la cohorte des colorants naturels ne se compte que par quelques dizaines, une palette modeste face aux plus de sept mille nuances que revendiquent les teintures synthétiques.

1.4.2. Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques sont des substances chimiques artificiellement créées au laboratoire ou en usine pour apporter de la couleur à divers matériaux [23]. Contrairement aux colorants naturels, qui viennent de sources végétales ou animales, les colorants synthétiques résultent de réactions chimiques complexes avec des matières non naturelles. Ils présentent des avantages tels que des couleurs plus stables, une plus grande variété de teintes et la création de couleurs vives et durables, souvent impossible à obtenir naturellement. Ils ont joué un rôle crucial dans le développement industriel en offrant des options de coloration fiables et polyvalentes. Cependant, l'utilisation de certains colorants synthétiques suscite des préoccupations environnementales et sanitaires en raison de leurs produits chimiques et de leur impact potentiel sur l'écosystème lors de leur production et élimination [24].

Un colorant est une substance capable de teindre durablement une matière. Il se caractérise par des groupements chromophores, autochromes et des structures aromatiques conjuguées [13]. Ces éléments transforment la lumière blanche en lumière colorée dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) [14]. Les chromophores, comportant au moins une double liaison, forment une séquence conjuguée avec le reste de la molécule, responsable de la coloration [25]. Les autochromes, groupes d'atomes ionisables, modifient la fréquence d'absorption d'un chromophore, favorisant la fixation des colorants sur la substance. Le **Tableau I.1** résume les chromophores et auxochromes courants [11].

Tableau I.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

En prenant en compte diverses propriétés chimiques telles que les chromophores, les matériaux naturels et synthétiques, les auxochromes, etc., il est devenu possible de développer un système complet de classification chimique ainsi qu'un système de classification des teintures.

I.5. Classification des colorants

I.5.1. Classification selon la constitution chimique

La catégorisation des colorants en fonction de leur composition chimique est déterminée par le groupe chromophore présent. A ce titre, nous pouvons citer les exemples suivants :

- **Les colorants azoïques**

Les colorants « azoïques » sont classés comme tels car ils comportent le groupe fonctionnel azoïque (-N=N-) joignant deux groupes alkyle ou aryle qui peuvent être identiques ou non (symétriques et asymétriques) [26]. Ces structures sont généralement construites à base d'azobenzène et créent des structures aromatiques ou pseudo-aromatiques reliées via le groupe chromophore azoïque. Leur composition moléculaire est identifiée par le groupe azoïque lié entre deux cycles benzéniques. Malgré leur composition chimique spécifique, ces colorants présentent des dangers potentiels à la fois pour la santé humaine et pour l'environnement, car ils résistent à la biodégradation et présentent un haut niveau de stabilité [27,28].

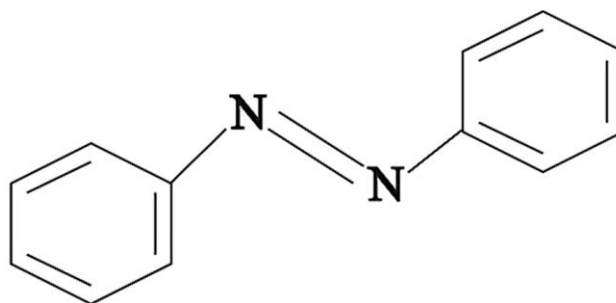


Figure I.2. Structure d'un colorant azoïque.

- **Les colorants anthraquinoniques**

Le deuxième type de colorant le plus couramment utilisé dans l'industrie, juste après les colorants azoïques, sont les colorants anthraquinoniques dérivés de l'anthracène. Ces colorants ont une valeur commerciale importante en raison de leur utilisation répandue dans la coloration de fibres comme le triacétate, l'acétate et le polyester de cellulose [29]. En termes d'importance, les colorants anthraquinoniques sont comparables aux colorants azoïques. Ces colorants ont une structure générale à base d'anthracène et présentent un chromophore en forme de cycle quinone. Des groupes hydroxyle ou amine peuvent être attachés à ce cycle [30].

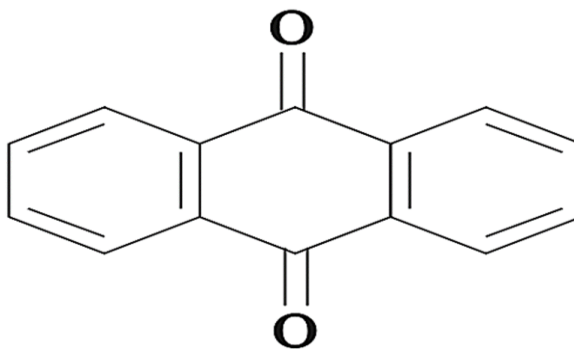


Figure I.3. Structure d'anthraquinone.

- **Les colorants indigoïdes**

La famille des colorants indigoïdes, dont le nom vient de l'indigo, comprend différents composés. Ces composés, notamment le sélénium, le soufre et les versions oxygénées du bleu indigo, créent une gamme de teintes allant de l'orange au turquoise en raison des effets hypsochrome [31]. Le dérivé dibromo-6,6-indigo, l'indigo, sert de racine à cette catégorie de colorants. En ajoutant des substituants à la molécule d'indigo, ces colorants prennent différentes

formes et trouvent de nombreuses applications. Ils sont utilisés dans des industries telles que le textile, les produits pharmaceutiques, la confiserie et le diagnostic médical [14,32].

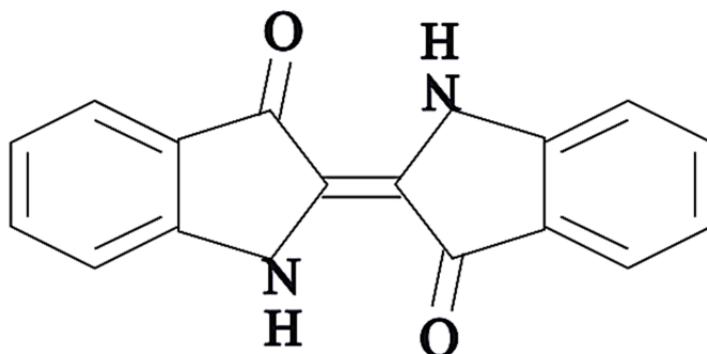


Figure I.4. Structure d'un colorant indigoïde.

- *Les colorants triphénylméthanés*

Les triphénylméthanés sont des composés issus du méthane en remplaçant les atomes d'hydrogène par des groupes phényle substitués [33]. Ces groupes comprennent au moins un cycle phényle substitué relié à un atome d'azote ou d'oxygène en position para par rapport au carbone central. La structure des triphénylméthanés est constituée de trois cycles phényle attachés au carbone central [34]. Ces composés jouent un rôle important dans l'économie en tant que colorants et sont souvent largement utilisés dans l'industrie du papier et du textile pour teindre les fibres de nylon, de soie, de laine et de coton [35,36]. Ce sont les hydrocarbures fondamentaux utilisés pour générer une large gamme de matières colorantes.

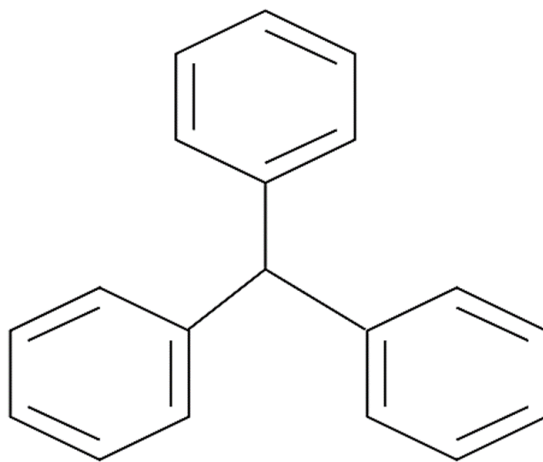


Figure I.5. Structure de triphénylméthane.

- *Les colorants xanthènes*

Les xanthènes sont des composés organiques tricycliques comprenant un cycle pyrane entouré de deux cycles benzéniques [37]. Les colorants de cette famille présentent une forte fluorescence, ce qui les rend utiles pour détecter les déversements industriels. Leur principale caractéristique est la propriété d'une forte fluorescence, comme la fluorescéine, un composé bien connu [38,39]. Bien qu'ils ne soient pas largement utilisés comme colorants, leur capacité à servir de marqueurs en cas d'accidents maritimes ou de traceurs pour des rivières souterraines est solidement établie [40].

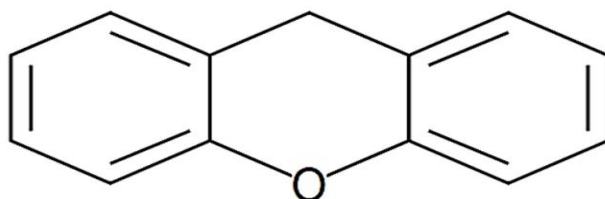


Figure I.6. Structure du xanthène.

- *Les phthalocyanines*

Ces colorants se distinguent par leur composition complexe centrée sur un atome de cuivre. Ils naissent de la réaction du dicyanobenzène avec des halogénures métalliques tels que Cu, Ni, Co, Pt, etc [40,41]. Leur marque de fabrique réside en une structure sophistiquée abritant un noyau métallique central, avec des applications dominantes dans la production d'encre, la fabrication de pigments pour la peinture, ainsi que la teinture des fibres textiles [42].

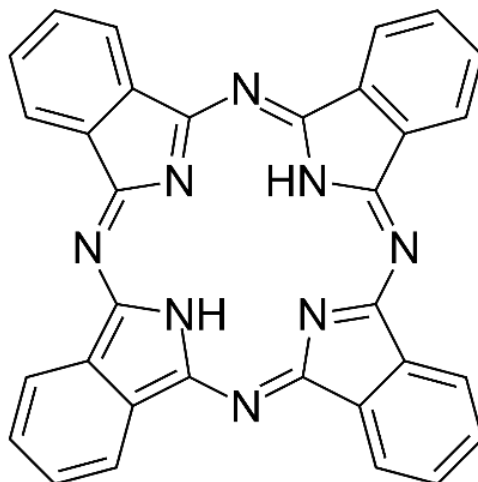


Figure I.7. Structure d'une phthalocyanine.

- ***Les colorants nitrés et nitrosés***

Les colorants nitrés et nitrosés se démarquent par leur structure simple, reconnaissable par la présence du groupement nitro (-NO₂). Cette catégorie engendre des colorants anioniques dispersés et des pigments, mais leurs nuances demeurent restreintes, se limitant aux teintes de jaune et de brun [43,44]. Bien que numériquement restreinte et d'origine relativement ancienne, cette classe de colorants continue d'être utilisée en raison de son coût modéré, attribué à la simplicité de sa structure moléculaire marquée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho par rapport à un groupe électrodonneur (comme l'hydroxyle ou les groupes aminés) [45].

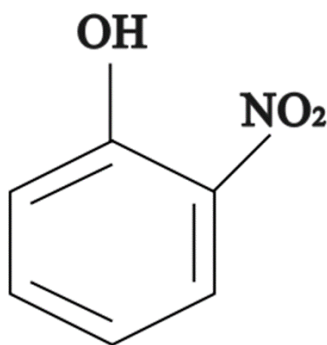


Figure I.8. Structure d'un colorant nitrosé.

1.5.2. Classification tinctoriale

Ce type de classification nous donne un aperçu des différents contextes dans lesquels les couleurs peuvent être utilisées. Il s'intéresse à la solubilité des colorants dans le bain de teinture, ainsi que leur capacité à se lier à diverses fibres textiles.

- ***Les colorants acide ou anionique***

Leurs groupements sulfonates ou carboxylates confèrent à ces composés une solubilité dans l'eau [46]. Ils sont utilisés pour teindre des fibres animales comme la laine et la soie, ainsi que certaines fibres acryliques modifiées dans un bain légèrement acide [47,48].

- ***Les colorants basique ou cationique***

Les colorants basiques ou cationiques se composent de sels d'amines organiques, offrant une solubilité dans l'eau et une forte affinité pour les fibres [29]. Bien que leur usage soit répandu, de nombreux colorants basiques ont un effet néfaste sur l'environnement. Ils sont employés pour teindre le coton ainsi que certaines variations de polyamides et de polyesters modifiés [49].

- *Les colorants développés ou azoïques insolubles*

Ce type de colorants est insoluble, cette catégorie des colorants s'ancre directement sur la fibre via une réaction de couplage entre une base di-azotée et un agent de couplage. Ces colorants particuliers assurent une adhérence robuste aux fibres celluloses, aboutissant à des teintures extrêmement durables [50].

- *Les colorants de cuve*

Ces colorants sont insolubles dans l'eau et leur action se décompose en deux étapes. La première étape implique une réduction alcaline du colorant pour former un leuco-dérivé, tandis que la seconde est une réoxydation du colorant à sa forme insoluble d'origine, favorisant ainsi son ancrage sur la fibre. Cette catégorie de colorants est utilisée pour teindre à la fois les fibres cellulaires et les fibres animales [49,51].

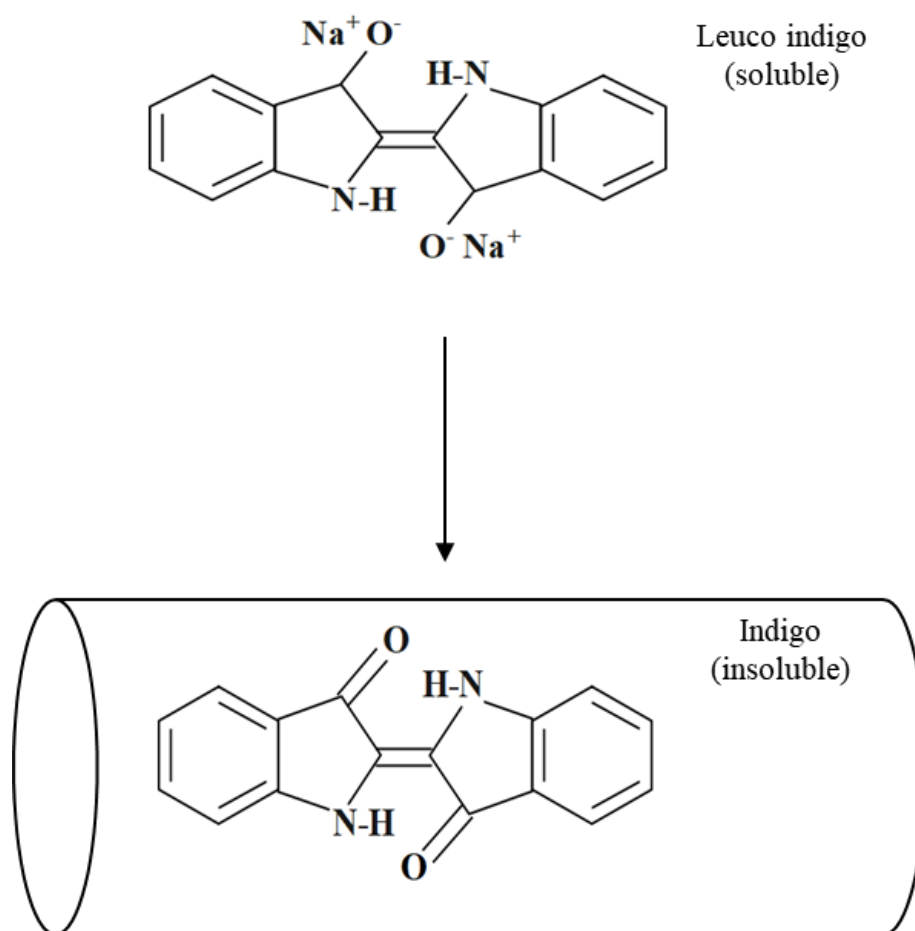


Figure I.9. Squelette d'un colorant de cuve.

- **Les colorants réactifs**

Ces colorants se distinguent par la présence de groupes fonctionnels ayant la capacité de créer des liaisons covalentes robustes avec les fibres [52]. Leur aptitude à teindre s'étend aux fibres cellulaires, aux fibres d'origine animale ainsi qu'aux fibres polyamides [14].

- **Les colorants directs ou substantifs**

Ces colorants, de nature anionique, se dissolvent dans l'eau et s'attachent aux fibres par des liaisons de faible intensité, d'où leur moindre résistance aux conditions humides. Ils représentent l'option la plus économique parmi les colorants employés pour la teinture des fibres cellulosiques, tels que le coton [53].

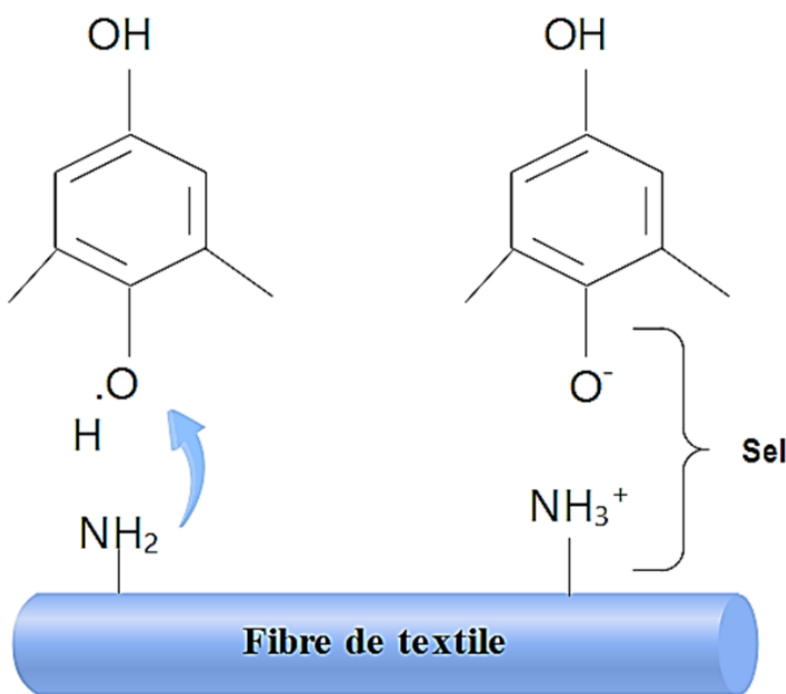


Figure I.10. Comportement du colorant direct vis-à-vis d'une fibre de laine ou soie.

- **Les colorants à mordant**

Les colorants à mordant se distinguent par la présence de groupes fonctionnels capables de réagir avec des sels métalliques, lesquels sont appliqués sur la fibre suite à un traitement préalable. Cette interaction donne naissance à un complexe solidement ancré et durable [54].

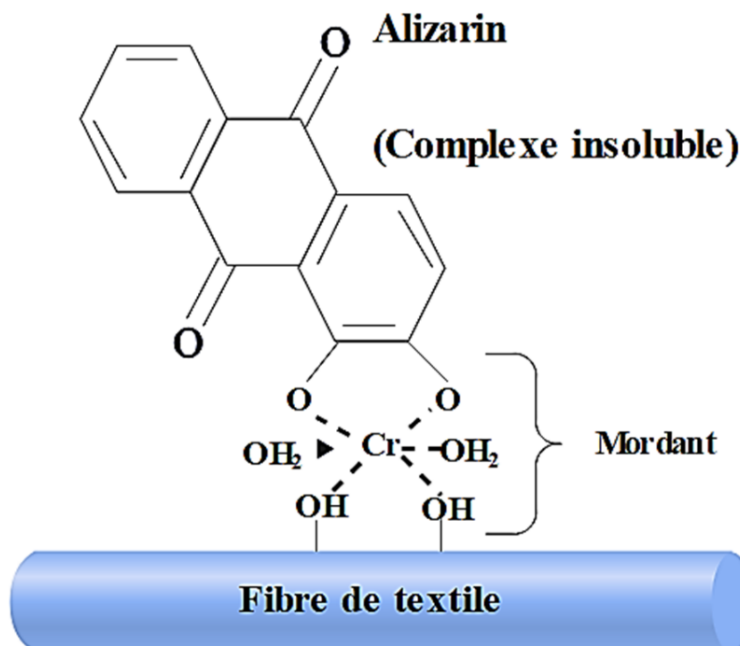


Figure I.11. Comportement du colorant mordant vis-à-vis d'une fibre textile.

- **Les colorants dispersés**

Les colorants dispersés possèdent une solubilité très limitée dans l'eau et sont introduits sous forme de fines particules en suspension dans le bain de teinture [55]. Leur fixation sur la fibre peut résulter d'interactions variées, allant des liaisons hydrogène aux interactions dipôle-dipôle et aux forces de Van der Waals. Ces composés sont employés pour teindre les fibres artificielles et synthétiques [48].

1.5.3. Colorants métallifères

Afin de contourner le processus de mordantage lors de la teinture des colorants métalliques, la molécule de colorant incorpore un élément métallique pour créer un complexe métallique. En conséquence, ces colorants possèdent un atome métallique (tel que Cr, Ni ou Co) qui peut se lier à une ou deux molécules de colorant. Cette qualité les rend particulièrement efficaces pour colorer des fibres telles que la soie, la laine et le polyamide avec des teintes durables [29].

1.5.4. Colorants au soufre

Le soufre ou les sulfures sont nécessaires pour obtenir les colorants par amalgame de dérivés aminés ou phénoliques. Avec des matières premières abordables et des étapes de

fabrication simples, ces colorants sont également économiques. Malgré leur incapacité à se dissoudre dans l'eau, les colorants peuvent toujours être utilisés pour la teinture en les réduisant d'abord en leuco-dérivés ayant un lien compatible avec les fibres [29]. Après la teinture, l'oxydation du colorant lui redonne sa structure insoluble, inaccessible au sein de la fibre. Les colorants solides aux teintes généralement ternes résultent des colorants soufrés, mais le dérivé leucocyttaire peut être traité avec du sulfure de sodium pour obtenir le dérivé thiosulfurique, ce qui les rend solubles dans l'eau et plus faciles à utiliser [53,56].

1.5.5. Colorants d'oxydation

Ces colorants, dérivés de bases aromatiques insolubles telles que l'aniline ($C_6H_5NH_2$) ou le chlorhydrate d'aniline (C_6H_8ClN), sont formés à l'intérieur de la fibre en utilisant des agents oxydants. Un exemple emblématique de ces colorants est le noir d'aniline, réputé pour son insolubilité et sa grande résistance face aux divers facteurs tels que la lumière, le lavage, les champignons, et d'autres agressions environnementales. En raison de préoccupations concernant la toxicité, ces procédures ne sont pas couramment utilisées à l'époque moderne [57].

1.6. Propriétés physico-chimiques du colorant étudié

Dans le contexte de nos tests, nous avons sélectionné le cristal violet (CV), un colorant cationique, appartenant au groupe des triarylméthanés, également connu comme Violet de Gentiane, Violet de méthyle 10B ou Basic Violet 3, parmi les nombreux colorants disponibles [58]. Ce colorant est largement utilisé dans l'industrie, en particulier pour la teinture du coton et de la soie, ainsi que dans la fabrication de peintures et d'encre d'imprimerie [59]. Toutefois, il est toxique et peut causer des problèmes par contact, inhalation ou ingestion, allant de l'irritation cutanée à des conséquences graves comme l'insuffisance rénale, la cécité permanente et le cancer [60]. L'élimination de ce colorant des eaux et des eaux usées est cruciale.

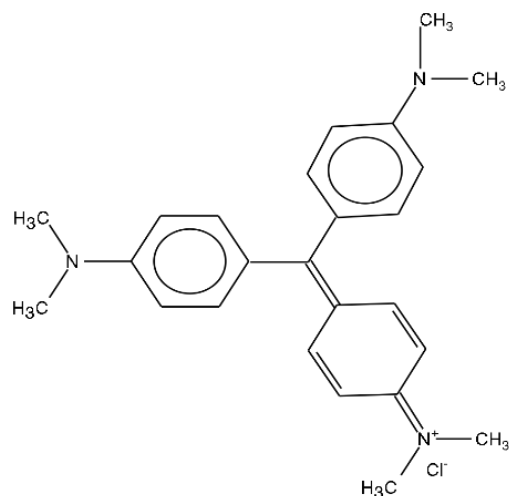
Au sein de la communauté médicale, il joue un rôle en tant que colorant histologique dans la méthode de classification des bactéries de Gram. Grâce à ses propriétés antibactériennes, antifongiques, vermifuges et antiseptiques, il est employé comme agent bactériostatique dans les médicaments destinés aux animaux [61]. De plus, il est utilisé comme désinfectant pour la peau externe chez les humains et comme additif dans l'alimentation des volailles pour prévenir la propagation de moisissures, de parasites intestinaux et de champignons [62].

Le cristal violet a été reconnu comme une molécule cancérigène en raison de sa faible métabolisation par les microbes, de sa non-biodégradabilité et de sa persistance dans l'environnement [63]. Ses effets comprennent une irritation oculaire modérée, provoquant une sensibilité douloureuse à la lumière, ainsi que la potentialité de causer des conjonctivites et des lésions cornéennes permanentes. Sa nature cationique le rend hautement toxique pour les cellules des mammifères, et une absorption nocive à travers la peau peut entraîner des irritations cutanées et digestives. Dans des cas graves, il peut induire des dysfonctionnements respiratoires et rénaux. Une exposition prolongée peut engendrer des malformations physiques chez un embryon en développement (tératogénèse), tout en pouvant entraîner nausées, maux de tête, vomissements et saignements de nez [58, 64]. Les diverses propriétés physico-chimiques du cristal violet sont récapitulées dans le **Tableau I.2**.

Tableau I.2. Propriétés physico-chimiques du cristal violet.

Nom	Cristal violet
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{25}H_{30}N_3Cl$
Appellation chimique	Cristal violet, Violet de Gentiane, 42 555 (I.C)
Masse molaire (g/mol)	408 g/mol
Solubilité dans l'eau (g/L)	16 g/L à 25°C
Température de fusion (°C)	205°C
Pureté (%)	99%
λ_{max}	589-594
pH	5.9

Structure chimique



I.7. Les effets néfastes des effluents colorés

L'impact des colorants sur l'environnement est un sujet de grande préoccupation. Les effets de ces substances sont vastes et complexes. L'utilisation des colorants peut entraîner la contamination des plans d'eau et du sol, ainsi que nuire à la faune et à la santé humaine. Il est important de comprendre les différentes manières dont les colorants affectent l'environnement afin de mettre en œuvre des solutions efficaces.

Par ailleurs, ils engendrent des nuisances difficiles à contrôler et à maîtriser. En effet, à travers les différentes étapes du processus de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par rompre d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer et se persistent dans les rejets (**Tableau I.3**) [65,66].

Tableau I.3. Evaluation du taux de fixation des colorants azoïques sur les fibres textiles, selon les différentes classes tinctoriales.

Nature de colorant	Fibres utilisées	Fixation (%)	Rejet (%)
Acide	Laine, nylon	80-93	7-20
Basique	Acrylique	97-98	2-3
De cuve	Cellulose	80-95	5-20
Direct	Cellulose	70-95	5-30
Dispersé	Synthétique	80-92	8-20
Réactif	Cellulose	50-80	20-50
Dispersé	Cellulose	60-70	30-40

L'industrie s'appuie fortement sur les colorants synthétiques, qui sont utilisés dans une multitude de secteurs, notamment les textiles, l'encre, les plastiques, les cosmétiques, l'imprimerie, l'alimentation et les tanneries. Malheureusement, lors du processus de coloration, une quantité considérable de colorant (10 à 15 %) est finalement rejetée dans les eaux usées. La décoloration de ces eaux usées est devenue de plus en plus problématique, car elle est toxique et peut nuire à l'environnement. L'accumulation progressive de ce type de polluant au fil du temps peut entraîner une amplification des concentrations de colorant dans une eau considérée comme « stagnante », ce qui peut avoir un impact négatif sur la santé selon le cours d'eau pollué. En ce qui concerne la faune et la flore, les effets les plus courants provoqués par les rejets riches en colorants comprennent :

1.7.1. Les dangers potentiels

- *Eutrophisation*

Lorsque les micro-organismes interagissent avec les colorants, ils rejettent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux servent de nourriture aux micro-

organismes. Lorsqu'ils sont introduits en quantités importantes, ils contribuent à une prolifération incontrôlée d'algues dans les eaux stagnantes et les rivières, conduisant à l'inhibition de la photosynthèse à des profondeurs plus profondes et à l'épuisement ultérieur de l'oxygène [40,67].

- ***Sous-oxygénation***

L'introduction d'une quantité considérable de matière organique dans un écosystème aquatique entraîne une consommation intensive d'oxygène par les bactéries aérobies. Cela entraîne un problème important de sous-oxygénation, pouvant conduire à l'étouffement de la vie aquatique et mettre en péril l'équilibre de l'écosystème [68].

- ***Couleur, turbidité, odeur***

L'accumulation croissante de matières organiques dans les cours d'eau engendre divers problèmes tels que l'émergence de goûts désagréables, la prolifération bactérienne, la diffusion d'odeurs nauséabondes et la manifestation de colorations inhabituelles. De plus, les agents colorants peuvent perturber la transmission de la lumière au sein de l'eau, restreignant ainsi la photosynthèse des végétaux aquatiques [69,70]. Cette dynamique complexe souligne l'importance de comprendre l'impact des matières organiques et des agents colorants sur les écosystèmes aquatiques dans le cadre de cette étude.

1.7.2. Les dangers à long terme

- ***La persistance***

Les colorants synthétiques sont soumis à un ensemble de normes de stabilité strictes en raison de leurs utilisations particulières. Il en résulte une résistance fondamentale aux processus de dégradation biologique naturelle inhérents à ces composés. La complexité de la structure moléculaire du colorant le rend moins sujet aux mécanismes de décomposition environnementaux [71]. Cet attribut assure la longévité et la qualité des colorants et des pigments. Néanmoins, des appréhensions existent quant aux effets de ces caractéristiques de stabilité sur l'environnement et la santé humaine lors de leur utilisation et de leur retrait.

- ***Bioaccumulation***

Le processus de bioaccumulation implique l'accumulation progressive de polluants toxiques non biodégradables à mesure qu'ils remontent la chaîne alimentaire. Cette accumulation

conduit à des concentrations amplifiées de polluants qui peuvent dépasser les limites de sécurité et présenter un risque pour le consommateur final [72]. En l'absence de mécanismes de prévention ou d'élimination, les organismes commencent à accumuler ces substances, conduisant à des niveaux dangereux pour les espèces situées au sommet de la chaîne alimentaire, y compris les humains. Les niveaux qui en résultent peuvent dépasser les concentrations initiales dans l'eau jusqu'à cent mille fois.

- ***Effet cancérigène***

Les colorants peuvent potentiellement se dégrader en xénobiotiques plus dangereux lorsqu'ils sont exposés à des micro-organismes, conduisant à la formation d'amines cancérigènes en brisant la liaison azoïque dans le cas des colorants azoïques ou des dérivés leuco [73]. Les colorants synthétiques et leurs formes dérivées de leuco ont été associés à des conséquences mutagènes, tératogènes ou cancérigènes. Les sous-produits résultant de l'oxydation de la structure moléculaire du colorant pourraient même présenter un niveau de toxicité plus élevé que la molécule d'origine, notamment en ce qui concerne les colorants azoïques et les triphénylméthanés [24].

- ***Les sous-produits de chloration (SPC)***

Lorsque le chlore est utilisé pour éliminer des micro-organismes pathogènes, il réagit avec la matière organique et donne naissance à des trihalométhanes. Ces sous-produits de la chloration ont été associés à la formation de divers cancers chez l'homme, notamment ceux affectant le foie, les poumons, les reins et la peau. Les trihalométhanes, qui peuvent s'accumuler à des concentrations pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L, sont des composés à prendre au sérieux dans ce contexte [74,75].

I.8. Méthodes conventionnelles de traitement des colorants

L'utilisation massive et irrationnelle de colorants et les risques énormes qu'ils posent pour la qualité de l'environnement et la santé humaine sont à l'origine de certains efforts visant à éliminer ces polluants. Des méthodes physiques, chimiques et biologiques ont été développées dans le but d'éliminer ces colorants des milieux aquatiques. La **Figure I.11** représente les différents types de traitement des colorants organiques.

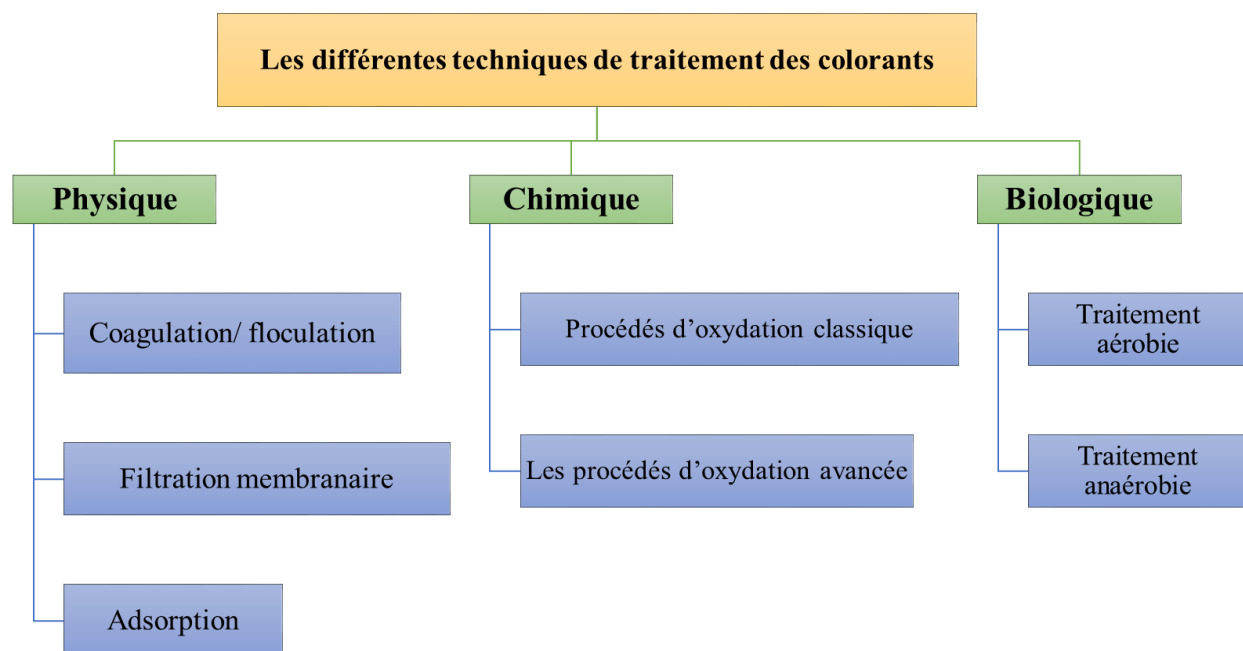


Figure I.12. Les différentes méthodes de traitement des colorants.

1.8.1. Méthodes biologiques

La dégradation des composés grâce à l'activité microbienne est à la base de cette méthode de traitement, qui peut se faire soit en présence d'oxygène (traitement aérobie), soit sans lui (traitement anaérobie) pour dégrader les polluants organiques présents dans l'eau.

1.8.1.1. Le mode de traitement aérobie

Dans le traitement des rejets textiles, les stations d'épuration utilisent généralement un procédé aérobie, où les microorganismes spécifiques, tels que les bactéries, sont présents dans un bassin ou un lit aéré. Idéalement, les polluants organiques sont oxydés pour se transformer en dioxyde de carbone et en eau [76]. Cependant, certains colorants, en particulier ceux avec des groupes COOH, résistent à ce traitement. Les colorants récalcitrants appartiennent à diverses classes, notamment les azoïques, les colorants acides (en raison des groupes sulfonés), et les colorants réactifs [77]. La diminution de la coloration est principalement due à l'adsorption sur les boues plutôt qu'à la dégradation des molécules de colorant. Les colorants de structure chimique simple, de faible poids moléculaire et peu substitués sont les plus susceptibles d'être efficacement décolorés.

1.8.1.2. Le mode de traitement anaérobie

La méthode de traitement anaérobie dégrade les polluants organiques en absence d'oxygène et peut efficacement décolorer les eaux usées ayant une forte demande chimique en oxygène (DCO) [78]. Cependant, pour certains colorants, notamment les colorants azoïques, la dégradation anaérobie produit des amines, qui sont plus toxiques que le composé d'origine. Contrairement à la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie produit du dioxyde de carbone, de l'eau et du méthane, qui peuvent être utilisés comme énergie [79]. Des recherches ont indiqué que la décoloration des colorants n'est pas le résultat de la minéralisation du colorant, mais plutôt de la création de composés intermédiaires dangereux tels que les amines. La structure poly aromatique complexe et les caractéristiques de résistance des colorants synthétiques les rendent particulièrement difficiles à éliminer par des moyens biologiques, limitant ainsi l'efficacité de ces méthodes [80].

1.8.2. Méthodes chimiques

Lorsqu'il s'agit de traiter des eaux usées contenant des polluants non biodégradables, de faibles concentrations de polluants organiques dangereux ou lorsque les processus biologiques s'avèrent inefficaces, des techniques d'oxydation chimique sont couramment utilisées. Il existe deux principaux types d'oxydation : classique et avancée. L'oxydation chimique peut également servir de prétraitement pour les processus biologiques, en particulier dans les cas où de fortes concentrations de polluants non biodégradables et/ou toxiques sont présentes, qui ne sont pas facilement converties en substances biodégradables ou rendues non toxiques par d'autres méthodes.

1.8.2.1. Procédés d'oxydation classique (POC)

Les procédés d'oxydation chimique consistent à introduire un agent oxydant dans la solution à traiter. Parmi les oxydants les plus utilisés :

- **Cl₂** : Cette substance sert d'agent oxydant modérément puissant et est utilisée pour le traitement des eaux usées, ou plus précisément comme désinfectant, à l'instar de l'ozone. Elle présente toutefois l'inconvénient de générer des sous-produits halogénés cancérigènes pour l'homme ;

- **O₂** : L'oxygène est considéré comme un agent oxydant doux dans diverses applications chimiques et environnementales. Son coût relativement faible en fait un choix de prédilection dans divers processus (industriels et environnementaux) ;
- **H₂O₂** : Cet oxydant particulier est largement considéré comme l'un des plus adaptés et conseillés pour une large gamme de procédures, qu'il soit utilisé avec un catalyseur ou non. Néanmoins, lorsqu'il est utilisé seul, son efficacité est limitée en ce qui concerne la majorité des produits organiques ;
- **O₃** : L'ozone, possède un pouvoir oxydant très fort et propose des avantages comparables à ceux de l'oxygène et du peroxyde d'hydrogène. L'utilisation de cette substance est limitée par son instabilité innée, qui nécessite sa production sur place [81].

Il a été observé que l'utilisation d'un de ces oxydants pour l'oxydation chimique n'est pas toujours efficace pour éliminer les polluants organiques persistants. Des procédés d'oxydation avancés sont utilisés dans ce cas.

1.8.2.2. Les procédés d'oxydation avancée (POAs)

Les procédés d'oxydation avancés, combinant des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques, ont connu un essor important au cours des trois dernières décennies. Ils reposent sur la génération de radicaux hydroxyles (-OH), connus pour leur puissance et leur réactivité exceptionnelles en tant qu'agents oxydants. Le radical -OH, présent dans les processus d'oxydation avancée tels que l'oxydation électrochimique, présente un potentiel d'oxydation plus basique ($E^\circ = 2,07 \text{ V/ESH}$ à 25°C) que celui de l'ozone ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$ à 25°C). Ces agents oxydants sont capables d'oxyder un large éventail de composés organiques et inorganiques complexes, souvent présents dans les eaux usées textiles. Les principales procédures de production du radical hydroxyle sont, peroxonation (O₃/H₂O₂), procédé Fenton (Fe²⁺/H₂O₂), photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H₂O₂) et la photocatalyse du peroxyde d'hydrogène (TiO₂/UV/H₂O₂) [82].

1.8.3. Méthodes physiques

1.8.3.1. Coagulation-floculation-décantation

La coagulation et la floculation sont des processus dans lesquels la gravité accélère la sédimentation des particules en suspension dans l'eau. Lorsque le processus naturel de décantation

des matières en suspension dans l'eau est trop lent pour obtenir une décantation efficace, cette méthode particulière est mise en pratique. Le procédé est basé sur l'ajout d'un coagulant, qui forme des flocons contenant des contaminants organiques. Ces flocons sont ensuite éliminés par décantation et filtration [83,84]. Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et former des floculats sont le sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, l'aluminate de sodium NaAlO_2 , le chlorure ferrique $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferreux $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et le sulfate ferreux $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [85,86]. Ces procédés ont donné des résultats satisfaisants dans la décoloration des eaux usées textiles contenant des colorants de cuve, mais étaient totalement inefficaces avec des colorants réactifs, des colorants azoïques, des colorants acides et des colorants basiques. De plus, les colorants hautement solubles dans l'eau ne peuvent pas coaguler ou flocculer. Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation [87].

1.8.3.2. Filtration membranaire

Les membranes sont des barrières d'épaisseur allant de plusieurs centaines de nanomètres à quelques millimètres. Sous l'action de forces de transmission telles que les différences de pression, les différences de potentiel ou les différences de concentration à travers la membrane, elles permettent ou interdisent le passage de substances entre les deux milieux qu'elles séparent [88]. Il existe quatre types de membranes couramment utilisés pour le traitement des eaux usées : la microfiltration (de 0,1 à 10 microns), l'ultrafiltration (de 10 nanomètres à 1 micron), la nanofiltration (de l'ordre de quelques nanomètres) et l'osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont efficaces pour réduire partiellement la couleur et les petites molécules organiques. L'osmose inverse est le plus couramment utilisé [89]. La nanofiltration est utilisée pour traiter les bains de colorants réactifs en tant que filtre moléculaire [90], tandis que la microfiltration retient les matières colloïdales comme les colorants dispersés ou en cuve. L'ultrafiltration, quant à elle, est principalement utilisée pour réduire la DCO et les solides en suspension et est plus efficace lorsqu'elle est combinée à la coagulation ou à la floculation [91].

Le choix du type de membrane approprié dépend de la compréhension soit de la composition ainsi que la température des eaux usées textiles. Dans l'industrie textile, l'utilisation de membranes est prometteuse pour le recyclage des colorants réactifs hydrolysés et des adjuvants de teinture, ce qui entraîne une réduction simultanée de la demande biologique en oxygène (DBO),

de la demande chimique en oxygène (DCO) et de la couleur des effluents [87]. Cependant, les membranes présentent des inconvénients notables, notamment des coûts initiaux élevés, une susceptibilité au colmatage et la génération de déchets supplémentaires contenant des colorants insolubles dans l'eau comme l'indigo et l'amidon, qui nécessitent un traitement supplémentaire.

1.8.3.3. Adsorption sur les phases solides

L'adsorption est un phénomène naturel qui peut être de nature physique ou chimique. Il s'agit de la fixation de molécules dans un effluent gazeux ou liquide, appelé adsorbat, à la surface d'un matériau solide, qui est connu par adsorbant. Ce phénomène dépend de l'interface entre l'adsorbat et les propriétés physico-chimiques de l'adsorbant [92]. Le processus d'adsorption est couramment utilisé pour décolorer les eaux usées contenant différents types de colorants. Les caractéristiques cruciales à prendre en compte lors de la sélection d'un adsorbant pour l'élimination des colorants sont sa haute affinité, sa capacité d'adsorption des composés et sa capacité de régénération [93,94]. Le charbon actif est un adsorbant particulièrement efficace pour une large gamme de colorants. Cependant, son coût élevé et les défis de régénération limitent son application dans le traitement des colorants [95,96]. La tâche de recherche et de création d'adsorbants nouveaux, abondants, rentables et efficaces pour le processus de purification de l'environnement est une entreprise ardue. Cependant, les biosorbants comme les déchets agricoles [97,98], les déchets forestiers [99,100] et les algues [101] se sont révélés être des solutions lucratives pour éliminer les colorants.

I.10. Conclusion

Dans ce chapitre, notre objectif a été de compiler un aperçu complet de la littérature relative aux colorants, aux techniques de traitement des eaux et aux recherches existantes sur la dégradation des contaminants organiques, en particulier les colorants textiles. L'ensemble des informations bibliographiques présentées ici souligne le caractère impératif de l'épuration de ces eaux usées.

Une méthode de traitement adaptée aux colorants doit impérativement viser la dégradation complète des molécules. Cette approche est cruciale non seulement pour prévenir la formation de sous-produits potentiellement plus nocifs que les composés d'origine, mais aussi pour empêcher la création de substances cancérigènes. En mettant l'accent sur la nécessité de décomposer les colorants jusqu'à la minéralisation complète, nous posons les fondements d'une

Chapitre I : La pollution des eaux par les colorants et les différentes techniques de traitement

gestion efficace des eaux usées contaminées, essentielle pour la préservation de notre environnement et de notre santé.

Références bibliographiques

- [1] A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, and M. S. Gürses, “Historical Development of Colorants,” in *Dyes and Pigments*, in SpringerBriefs in Molecular Science., Cham: Springer International Publishing, pp. 1–12, 2016, doi: 10.1007/978-3-319-33892-7_1.
- [2] D. Cardon, “Natural dyes, our global heritage of colors,” 2010.
- [3] B. Zineb, “Etude de l’adsorption des colorants textiles simples ou mélangés sur des matériaux naturels : Mode batch et dynamique,” Thèse de doctorat, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah (Maroc), 2021.
- [4] L. I. Meihui, “A Comprehensive Study of Natural Organic Dyes in Historical Mediterranean Textil by Liquid Chromatography with Photodiode Array and Mass Spectrometric Detection,” PhD Thesis, Universidade de Evora (Portugal), 2018.
- [5] M. Yusuf, *Green dyes and pigments: Classes and applications*. Lulu. com, 2016.
- [6] H. Gay and W. Griffith, *Chemistry Department at Imperial College London, The: A History, 1845-2000*. World Scientific, 2016.
- [7] N. Cuvi, “The Cinchona Program (1940-1945): science and imperialism in the exploitation of a medicinal plant,” *Dynamis*, vol. 31, no. 1, pp. 183–206, 2011, doi: 10.4321/S0211-95362011000100009.
- [8] O. Kayser, “Quinine,” in *From the Maluku to Molecules*, Springer Berlin Heidelberg, pp. 269–296, 2024, doi: 10.1007/978-3-662-69923-2_6.
- [9] J. C. Barnett, “Synthetic organic dyes, 1856–1901: an introductory literature review of their use and related issues in textile conservation,” *Stud. Conserv.*, vol. 52, no. sup1, pp. 67–77, 2007, doi: 10.1179/sic.2007.52.Supplement-1.67.
- [10] J. Sérgio Seixas de Melo, “The molecules of colour and Art. Molecules with history and modern applications,” *Photochemistry.*, vol. 47, pp. 196 - 216, 2019, doi: <https://doi.org/10.1039/9781788016520>.
- [11] A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, and M. S. Gürses, “Dyes and Pigments: Their Structure and Properties,” in *Dyes and Pigments*, in SpringerBriefs in Molecular Science., Cham: Springer International Publishing, pp. 13–29, 2016, doi: 10.1007/978-3-319-33892-7_2.

-
- [12] M. Gärtner, “Historical pigments, dyes and binders,” *Phys. Sci. Rev.*, vol. 6, no. 9, pp. 419–476, 2021, doi: 10.1515/psr-2020-0176.
- [13] H. Zollinger, *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. John Wiley & Sons, 2003.
- [14] S. Benkhaya, S. M’rabet, and A. El Harfi, “A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 115, pp. 107891, 2020, doi: 10.1016/j.inoche.2020.107891.
- [15] A. Kumar, U. Dixit, K. Singh, S. P. Gupta, and M. S. J. Beg, “Structure and properties of dyes and pigments,” *Dyes Pigments-Nov. Appl. Waste Treat.*, vol. 11, p. 131, 2021.
- [16] S. S. Affat, “Classifications, advantages, disadvantages, toxicity effects of natural and synthetic dyes: A review,” *Univ. Thi-Qar J. Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 130–135, 2021.
- [17] S. Dave, J. Das, B. Varshney, and V. P. Sharma, “Dyes and Pigments: Interventions and How Safe and Sustainable Are Colors of Life!!!,” in *Trends and Contemporary Technologies for Photocatalytic Degradation of Dyes*, S. Dave and J. Das, Eds., in *Environmental Science and Engineering.*, Cham: Springer International Publishing, pp. 1–20, 2022, doi: 10.1007/978-3-031-08991-6_1.
- [18] S. Verma and G. Gupta, “Natural dyes and its applications: A brief review,” *Int. J. Res. Anal. Rev.*, vol. 4, no. 4, pp. 57–60, 2017.
- [19] M. Yusuf, M. Shabbir, and F. Mohammad, “Natural Colorants: Historical, Processing and Sustainable Prospects,” *Nat. Prod. Bioprospecting*, vol. 7, no. 1, pp. 123–145, 2017, doi: 10.1007/s13659-017-0119-9.
- [20] K. L. Do, A. Mushtaq, F. Zhao, and M. Su, “Alizarin old and new: Extraction techniques for coloration, advances in detection methods for historical textiles and novel applications as a functional dye,” *Color. Technol.*, vol. 140, no. 1, pp. 5–29, 2024, doi: 10.1111/cote.12711.
- [21] Y. Shi et al., “Quality blues: traditional knowledge used for natural indigo identification in southern China,” *J. Ethnobiol. Ethnomedicine*, vol. 17, no. 1, p. 25, 2021, doi: 10.1186/s13002-021-00454-z.
- [22] R. Dapson, “The history, chemistry and modes of action of carmine and related dyes,” *Biotech. Histochem.*, vol. 82, no. 4–5, pp. 173–187, 2007, doi: 10.1080/10520290701704188.
- [23] E. Gurr, *Synthetic dyes in biology, medicine and chemistry*, 2012.

-
- [24] A. Tkaczyk, K. Mitrowska, and A. Posyniak, "Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review," *Sci. Total Environ.*, vol. 717, p. 137222, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137222.
- [25] S. Gozem, H. L. Luk, I. Schapiro, and M. Olivucci, "Theory and Simulation of the Ultrafast Double-Bond Isomerization of Biological Chromophores," *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 22, pp. 13502–13565, 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00177.
- [26] K.-T. Chung, "Azo dyes and human health: A review," *J. Environ. Sci. Health Part C*, vol. 34, no. 4, pp. 233–261, 2016, doi: 10.1080/10590501.2016.1236602.
- [27] R. Al-Tohamy et al., "A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 231, p. 113160, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>.
- [28] Y. Shi, Z. Yang, L. Xing, X. Zhang, X. Li, and D. Zhang, "Recent advances in the biodegradation of azo dyes," *World J. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 37, no. 8, p. 137, 2021, doi: 10.1007/s11274-021-03110-6.
- [29] K. Hunger, *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. John Wiley & Sons, 2007.
- [30] H. S. Freeman and G. N. Mock, "Dye Application, Manufacture of Dye Intermediates and Dyes," in *Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*, J. A. Kent, Ed., Boston, MA: Springer US, pp. 499–590, 2007, doi: 10.1007/978-0-387-27843-8_13.
- [31] N. Gaboriaud-Kolar, S. Nam, and A.-L. Skaltsounis, "A Colorful History: The Evolution of Indigoids," in *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products 99*, vol. 99, A. D. Kinghorn, H. Falk, and J. Kobayashi, Eds., in *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*, vol. 99., Cham: Springer International Publishing, pp. 69–145, 2014, doi: 10.1007/978-3-319-04900-7_2.
- [32] M. Wainwright, "Dyes for the medical industry," in *Handbook of textile and industrial dyeing*, Elsevier, pp. 204–230, 2011, doi: 10.1533/9780857094919.2.204.
- [33] Yu. A. Mikheev, L. N. Guseva, and Yu. A. Ershov, "The optical properties of triphenylmethane dye molecules and chromogens," *Russ. J. Phys. Chem. A*, vol. 82, no. 9, pp. 1580–1588, 2008, doi: 10.1134/S003602440809032X.

-
- [34] M. K. Trivedi, A. Branton, D. Trivedi, G. Nayak, K. Bairwa, and S. Jana, "Physical, thermal and spectroscopical characterization of biofield treated triphenylmethane: An impact of biofield treatment," *J. Chromatogr. Sep. Tech.*, vol. 6, no. 6, p. 1000292, 2015, doi: 10.4172/2157-7064.1000292.
- [35] M. T. Islam, T. Islam, T. Islam, and M. R. Repon, "Synthetic dyes for textile colouration: process, factors and environmental impact," *Text. Leather Rev.*, vol. 5, pp. 327–373, 2022, doi: 10.31881/TLR.2022.27.
- [36] G. K. Fobiri, "Synthetic dye application in textiles: A review on the efficacies and toxicities involved," *Text Leather Rev*, vol. 5, pp. 180–198, 2022.
- [37] K. D. Mahato and U. Kumar, "A review of organic dye-based nanoparticles: preparation, properties, and engineering/technical applications," *Mini-Rev. Org. Chem.*, vol. 20, no. 7, pp. 655–674, 2023, doi: 10.2174/1570193X19666220629103920.
- [38] A. Waggoner, "Fluorescent labels for proteomics and genomics," *Curr. Opin. Chem. Biol.*, vol. 10, no. 1, pp. 62–66, 2006, doi: 10.1016/j.cbpa.2006.01.005.
- [39] V. N. Glushko, L. I. Blokhina, and N. Yu. Sadovskaya, "Studies on the synthesis of fluorescein-5-isothiocyanate: A fluorescent nanomarker for biosensors," *Russ. J. Gen. Chem.*, vol. 85, no. 10, pp. 2458–2464, 2015, doi: 10.1134/S1070363215100412.
- [40] M. Berradi et al., "Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs," *Heliyon*, vol. 5, no. 11, 2019, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02711.
- [41] C. G. Claessens, U. Hahn, and T. Torres, "Phthalocyanines: From outstanding electronic properties to emerging applications," *Chem. Rec.*, vol. 8, no. 2, pp. 75–97, 2008, doi: 10.1002/tcr.20139.
- [42] W M. Y. A. Luk, "A study of developing metal phthalocyanines for self-cleaning cotton," PhD Thesis, The Hong Kong Polytechnic University (Hong Kong), 2021.
- [43] P. F. Gordon and P. Gregory, *Organic chemistry in colour*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [44] D. Lewis, J. Mama, and J. Hawkes, "A review of aspects of oxidative hair dye chemistry with special reference to N-nitrosamine formation," *Materials*, vol. 6, no. 2, pp. 517–534, 2013, doi: 10.3390/ma6020517.

-
- [45] R. Jana and K. Pradhan, “Shining light on the nitro group: distinct reactivity and selectivity,” *Chem. Commun.*, vol. 60, no. 67, pp. 8806–8823, 2024, doi: <https://doi.org/10.1039/D4CC02582B>.
- [46] A. R. Tehrani-Bagha and K. Holmberg, “Solubilization of hydrophobic dyes in surfactant solutions,” *Materials*, vol. 6, no. 2, pp. 580–608, 2013, doi: 10.3390/ma6020580.
- [47] R. Saremi, S. Rai, and S. Sharma, “Dyeing of fibers and impact on the environment,” in *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*, pp. 517–543, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99643-3.00021-8>.
- [48] A. Ketema and A. Worku, “Review on intermolecular forces between dyes used for polyester dyeing and polyester fiber,” *J. Chem.*, vol. 2020, pp. 1–7, 2020, doi: 10.1155/2020/6628404.
- [49] S. El Harfi and A. El Harfi, “Classifications, properties and applications of textile dyes: A review,” *Appl. J. Environ. Eng. Sci.*, vol. 3, no. 3, 2017, doi: 10.48422/IMIST.PRSM/ajees-v3i3.9681.
- [50] H. B. Slama et al., “Diversity of synthetic dyes from textile industries, discharge impacts and treatment methods,” *Appl. Sci.*, vol. 11, no. 14, p. 6255, 2021, doi: 10.3390/app11146255.
- [51] J. J. Lee, W. S. Shim, I. S. Kim, and J. P. Kim, “Dyeing and fastness properties of vat dyes on a novel regenerated cellulosic fiber,” *Fibers Polym.*, vol. 6, no. 3, pp. 244–249, 2005, doi: 10.1007/BF02875649.
- [52] S. Prus, P. Kulpiński, E. Matyjas-Zgondek, and K. Wojciechowski, “Eco-friendly dyeing of cationised cotton with reactive dyes: mechanism of bonding reactive dyes with CHPTAC cationised cellulose,” *Cellulose*, vol. 29, no. 7, pp. 4167–4182, 2022, doi: 10.1007/s10570-022-04521-w.
- [53] T. A. Khattab, M. S. Abdelrahman, and M. Rehan, “Textile dyeing industry: environmental impacts and remediation,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 27, no. 4, pp. 3803–3818, 2020, doi: 10.1007/s11356-019-07137-z.
- [54] P. Vajpeyee, S. Singh, S. Maity, P. Pandit, and K. Singha, “Aspects of Mordants and Metal Complex Dyes,” in *Textile Dyes and Pigments*, 1st ed., P. Pandit, K. Singha, S. Maity, and S. Ahmed, Eds., Wiley, pp. 393–409, 2022, doi: 10.1002/9781119905332.ch20.
- [55] J. Koh, “Dyeing with disperse dyes,” *Text. Dye.*, vol. 10, pp. 195–220, 2011.

-
- [56] D. P. Chattopadhyay, "Chemistry of dyeing," in Handbook of textile and industrial dyeing, pp. 150–183, 2011.
- [57] J. Stejskal and J. Prokeš, "Conductivity and morphology of polyaniline and polypyrrole prepared in the presence of organic dyes," Synth. Met., vol. 264, p. 116373, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116373>.
- [58] S. Mani and R. N. Bharagava, "Exposure to Crystal Violet, Its Toxic, Genotoxic and Carcinogenic Effects on Environment and Its Degradation and Detoxification for Environmental Safety," in Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 237, W. P. de Voogt, Ed., in Reviews of Environmental Contamination and Toxicology., Cham: Springer International Publishing, pp. 71–104, 2016, doi: 10.1007/978-3-319-23573-8_4.
- [59] A. Mittal, J. Mittal, A. Malviya, D. Kaur, and V. K. Gupta, "Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials," J. Colloid Interface Sci., vol. 343, no. 2, pp. 463–473, 2010, doi: 10.1016/j.jcis.2009.11.060.
- [60] R. Ahmad, "Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP)," J. Hazard. Mater., vol. 171, no. 1–3, pp. 767–773, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.060.
- [61] A. P. Soavelomandroso et al., "Biofilm structures in a mono-associated mouse model of Clostridium difficile infection," Front. Microbiol., vol. 8, pp. 2086, 2017, doi: 10.3389/fmicb.2017.02086.
- [62] S. Chakraborty, S. Chowdhury, and P. D. Saha, "Adsorption of crystal violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk," Carbohydr. Polym., vol. 86, no. 4, pp. 1533–1541, 2011, doi: 10.1016/j.carbpol.2011.06.058.
- [63] A. M. Elgarahy, K. Z. Elwakeel, S. H. Mohammad, and G. A. Elshoubaky, "A critical review of biosorption of dyes, heavy metals and metalloids from wastewater as an efficient and green process," Clean. Eng. Technol., vol. 4, p. 100209, 2021, doi: 10.1016/j.clet.2021.100209.
- [64] N. Hemashenpagam and S. Selvajeyanthi, "Textile Dyes and Their Effect on Human Beings," in Nanohybrid Materials for Treatment of Textiles Dyes, A. Ahmad, M. Jawaid, M. N. Mohamad Ibrahim, A. A. Yaqoob, and M. B. Alshammari, Eds., in Smart Nanomaterials Technology., Singapore: Springer Nature Singapore, pp. 41–60, 2023, doi: 10.1007/978-981-99-3901-5_3.

-
- [65] M. Berradi et al., “Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs,” *Heliyon*, vol. 5, no. 11, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02711>.
- [66] N. Azbar, T. Yonar, and K. Kestioglu, “Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent,” *Chemosphere*, vol. 55, no. 1, pp. 35–43, 2004, doi: [10.1016/j.chemosphere.2003.10.046](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.10.046).
- [67] P. S. Kumar and G. J. Joshiba, “Environmental and health effects due to the usage of wastewater,” in *Life Cycle Assessment of Wastewater Treatment*, CRC Press, pp. 1–21, 2018.
- [68] P. J. Mohan and A. Aiken, “Water quality and life support systems for large elasmobranch exhibits,” *Elasmobranch Husbandry: Captive Care Sharks Rays Their Relatives*. Columb. OH Spec. Publ. Ohio Biol. Surv., pp. 69–88, 2004.
- [69] O. Bozorg-Haddad, M. Delpasand, and H. A. Loáiciga, “Water quality, hygiene, and health,” in *Economical, political, and social issues in water resources*, pp. 217–257, 2021, doi: [10.1016/B978-0-323-90567-1.00008-5](https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90567-1.00008-5).
- [70] R. M. A. Shmeis, “Water chemistry and microbiology,” in *Comprehensive analytical chemistry*, vol. 81, pp. 1–56, 2018, doi: [10.1016/bs.coac.2018.02.001](https://doi.org/10.1016/bs.coac.2018.02.001).
- [71] L. Pereira and M. Alves, “Dyes—Environmental Impact and Remediation,” in *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development*, A. Malik and E. Grohmann, Eds., Dordrecht: Springer Netherlands, pp. 111–162, 2012, doi: [10.1007/978-94-007-1591-2_4](https://doi.org/10.1007/978-94-007-1591-2_4).
- [72] F. Orata and F. Sifuna, “Uptake, Bioaccumulation, Partitioning of Lead (Pb) and Cadmium (Cd) in Aquatic Organisms in Contaminated Environments,” *Lead Mercury Cadmium Aquat. Environ. Worldw. Occur. Fate Toxic.*, pp. 166, 2023.
- [73] M. P. Shah, “Bioremediation of azo dye,” in *Microbial wastewater treatment*, pp. 103–126, 2019, doi: [10.1016/B978-0-12-816809-7.00006-3](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816809-7.00006-3).
- [74] M. A. Mazhar et al., “Chlorination disinfection by-products in municipal drinking water—a review,” *J. Clean. Prod.*, vol. 273, p. 123159, 2020, doi: [10.1016/j.jclepro.2020.123159](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123159).
- [75] M. Shafiee, M. Reza, and L. Taghavi, “Health effects of trihalomethanes as chlorinated disinfection by products: A review article,” *World Acad. Sci. Eng. Technol.*, vol. 68, pp. 2090–2096, 2012.

-
- [76] M. Samer, "Biological and Chemical Wastewater Treatment," *Wastewater Treat. Eng.*, pp. 1–50, 2015.
- [77] S. Sheng et al., "Aerobic biodegradation characteristic of different water-soluble azo dyes," *Int. J. Environ. Res. Public. Health*, vol. 15, no. 1, pp. 35, 2018, doi: 10.3390/ijerph15010035.
- [78] Z. Kong, L. Li, Y. Xue, M. Yang, and Y.-Y. Li, "Challenges and prospects for the anaerobic treatment of chemical-industrial organic wastewater: a review," *J. Clean. Prod.*, vol. 231, pp. 913–927, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.05.233.
- [79] P. Jothimani, G. Kalaichelvan, A. Bhaskaran, D. A. Selvaseelan, and K. Ramasamy, "Anaerobic biodegradation of aromatic compounds," *Indian J Exp Biol.*, vol. 41, no. 9, pp. 1046-67, 2003.
- [80] S. Barathi and P. I. Arulselvi, "Decolorization, degradation, and toxicological analysis of textile dye effluent by using novel techniques–review," *Int. J. Sci. Res. Manag. IJSRM*, vol. 3, no. 2, pp. 2118–2136, 2015.
- [81] O. Tunay and I. Kabdasli, *Chemical oxidation applications for industrial wastewaters*. Iwa publishing, 2010.
- [82] P. Jain, P. Singh, and M. B. Singh, "Fundamental of Advanced Oxidation Processes," in *Advanced Oxidation Processes in Dye-Containing Wastewater*, S. S. Muthu and A. Khadir, Eds., in *Sustainable Textiles: Production, Processing, Manufacturing & Chemistry.*, Singapore: Springer Nature Singapore, pp. 1–19, 2022, doi: 10.1007/978-981-19-0987-0_1.
- [83] M. A. Hanif, F. Nadeem, M. Zahid, F. G. Khan, A. Hanif, and M. N. Akhtar, "Applications of coagulation-flocculation and nanotechnology in water treatment," in *Aqua nanotechnology*, pp. 533–558, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821141-0.00012-4>.
- [84] J. Bratby, *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing, 2016.
- [85] K. O. Iwuozor, "Prospects and challenges of using coagulation-flocculation method in the treatment of effluents," *Adv. J. Chem.-Sect. A*, vol. 2, no. 2, pp. 105–127, 2019.
- [86] J. Garvasis, A. R. Prasad, K. O. Shamsheera, P. K. Jaseela, and A. Joseph, "Efficient removal of Congo red from aqueous solutions using phytogenic aluminum sulfate nano coagulant," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 251, pp. 123040, 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123040.

-
- [87] K. Singh and S. Arora, "Removal of Synthetic Textile Dyes From Wastewaters: A Critical Review on Present Treatment Technologies," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 9, pp. 807–878, 2011, doi: 10.1080/10643380903218376.
- [88] I. Sadeghi, P. Kaner, and A. Asatekin, "Controlling and Expanding the Selectivity of Filtration Membranes," *Chem. Mater.*, vol. 30, no. 21, pp. 7328–7354, 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b03334.
- [89] C. Charcosset, "Ultrafiltration, Microfiltration, Nanofiltration and Reverse Osmosis in Integrated Membrane Processes," in *Integrated Membrane Systems and Processes*, 1st ed., A. Basile and C. Charcosset, Eds., Wiley, pp. 1–22, 2016, doi: 10.1002/9781118739167.ch1.
- [90] A. Akbari, J. C. Remigy, and P. Aptel, "Treatment of textile dye effluent using a polyamide-based nanofiltration membrane," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 41, no. 7, pp. 601–609, 2002, doi: 10.1016/S0255-2701(01)00181-7.
- [91] J. L. Acero, F. J. Benitez, F. J. Real, and F. Teva, "Coupling of adsorption, coagulation, and ultrafiltration processes for the removal of emerging contaminants in a secondary effluent," *Chem. Eng. J.*, vol. 210, pp. 1–8, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.08.043.
- [92] B. S. Rathi and P. S. Kumar, "Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater," *Environ. Pollut.*, vol. 280, pp. 116995, 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2021.116995.
- [93] V. K. Gupta, "Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review," *J. Environ. Manage.*, vol. 90, no. 8, pp. 2313–2342, 2009, doi: 10.1016/j.jenvman.2008.11.017.
- [94] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, and H. M. Ang, "Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 209, pp. 172–184, 2014, doi: 10.1016/j.cis.2014.04.002.
- [95] S. Moosavi, C. W. Lai, S. Gan, G. Zamiri, O. Akbarzadeh Pivehzhani, and M. R. Johan, "Application of Efficient Magnetic Particles and Activated Carbon for Dye Removal from Wastewater," *ACS Omega*, vol. 5, no. 33, pp. 20684–20697, 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c01905.
- [96] K. Y. Foo and B. H. Hameed, "An overview of dye removal via activated carbon adsorption process," *Desalination Water Treat.*, vol. 19, no. 1–3, pp. 255–274, 2010, doi: 10.5004/dwt.2010.1214.

-
- [97] J. Aguilar-Rosero, M. E. Urbina-López, B. E. Rodríguez-González, S. X. León-Villegas, I. E. Luna-Cruz, and D. L. Cárdenas-Chávez, “Development and characterization of bioadsorbents derived from different agricultural wastes for water reclamation: a review,” *Appl. Sci.*, vol. 12, no. 5, pp. 2740, 2022, doi: 10.3390/app12052740 .
- [98] H. Khatoon and J. P. N. Rai, “Agricultural waste materials as biosorbents for the removal of heavy metals and synthetic dyes-a review,” *Octa J. Environ. Res.*, vol. 4, no. 3, 2016,
- [99] Y. Vieira, J. M. N. dos Santos, J. Georgin, M. L. S. Oliveira, D. Pinto, and G. L. Dotto, “An overview of forest residues as promising low-cost adsorbents,” *Gondwana Res.*, vol. 110, pp. 393–420, 2022, doi: 10.1016/j.gr.2021.06.018.
- [100] F. Deniz and R. A. Kepekci, “Bioremoval of Malachite green from water sample by forestry waste mixture as potential biosorbent,” *Microchem. J.*, vol. 132, pp. 172–178, 2017, doi: 10.1016/j.microc.2017.01.015.
- [101] H. Jafari, G. R. Mahdavinia, B. Kazemi, S. Javanshir, and S. Alinavaz, “Basic dyes removal by adsorption process using magnetic *Fucus vesiculosus* (brown algae),” *J. Water Environ. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 3, pp. 256–269, 2020, doi: 10.22090/jwent.2020.03.006.

Chapitre II

*Généralités sur l'adsorption et
modélisation par la méthode du plan
d'expériences*

II.1. Introduction

Dans le domaine de la recherche scientifique et de l'ingénierie, la quête d'une compréhension approfondie et d'une optimisation efficace des processus occupe une place prépondérante. La modélisation permet de représenter mathématiquement les phénomènes physiques, chimiques ou biologiques, offrant ainsi une compréhension théorique des systèmes étudiés. Parallèlement, l'optimisation expérimentale vise à déterminer les conditions idéales pour maximiser les performances d'un processus ou d'un système, en minimisant les ressources nécessaires et en réduisant les coûts. D'autre part, les principes d'adsorption jouent un rôle crucial dans de nombreux domaines, de la purification de l'eau à la séparation des gaz en passant par le stockage d'énergie et la catalyse. L'adsorption, phénomène qui implique l'attraction des molécules d'une substance à la surface d'un matériau, repose sur des mécanismes complexes régis par des lois physiques et chimiques bien définies. Comprendre ces principes est essentiel pour concevoir des matériaux adsorbants efficaces et pour optimiser les processus d'adsorption dans diverses applications industrielles et environnementales.

Dans ce chapitre, nous explorerons donc les liens étroits entre la modélisation, l'optimisation expérimentale et les principes d'adsorption. On débute par une présentation globale de l'adsorption afin de souligner l'importance de ce phénomène, d'expliquer sa cinétique, ses caractéristiques, ainsi que les facteurs qui l'influencent ; suivi par une présentation des stratégies d'adsorption innovantes : de la modification des matériaux aux biosorbants développés à partir de déchets industriels et agricoles. Après cela, la partie suivante présente un aperçu complet de l'approche utilisée dans la conception des expériences, ainsi qu'une élucidation de la terminologie fondamentale utilisée, y compris les facteurs, la réponse, le domaine expérimental, entre autres.

II.2. Généralité sur l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules d'un gaz, d'un liquide ou d'un solide en suspension adhèrent à une surface solide selon divers processus plus ou moins intenses [1,2]. Le concept de surface englobe à la fois la surface extérieure d'un solide, appelée surface géométrique dans le cas d'un matériau non poreux, ainsi que la surface interne des pores dans le cas d'un matériau poreux. Cette surface interne des pores est accessible aux molécules du fluide [3]. Cela se manifeste par une augmentation de la densité

du fluide à l'interface entre les deux phases. Le changement de densité du fluide à l'interface des deux phases est une indication de ce phénomène. Il peut se manifester par quelques nombres de molécules à la surface, évoluant vers une seule couche et éventuellement plusieurs couches qui forment une véritable phase liquide. Cela est particulièrement vrai au niveau des micropores [4,5].

La molécule qui se fixe à la surface est appelée « adsorbat », tandis que le solide qui accueille cette molécule est nommé « adsorbant ». Le phénomène inverse de la séparation moléculaire est la désorption [6,7]. Les espèces adsorbées peuvent être libérées et transférées de la surface vers la phase liquide en modifiant les propriétés de cette dernière, comme la concentration, la température ou le pH. L'adsorption donc se produira si les conditions énergétiques ou cinétiques sont favorables à la fixation de la molécule à la surface de la phase adsorbante [8,9]. La rétention des polluants sur la surface des solides peut se manifester par trois mécanismes : l'absorption, où le contaminant pénètre dans la structure solide ; la précipitation, qui génère une nouvelle phase solide par interaction entre les phases solide et liquide ; et l'adsorption, où les molécules de contaminant se fixent à la surface du solide. L'adsorption peut être de nature physique ou chimique [10].

II.3. Les différents types d'adsorption

L'adsorption génère différents types d'interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, permettant de distinguer deux formes principales : la physisorption, caractérisée par des interactions physiques, et la chimisorption, impliquant des liaisons chimiques [11,12].

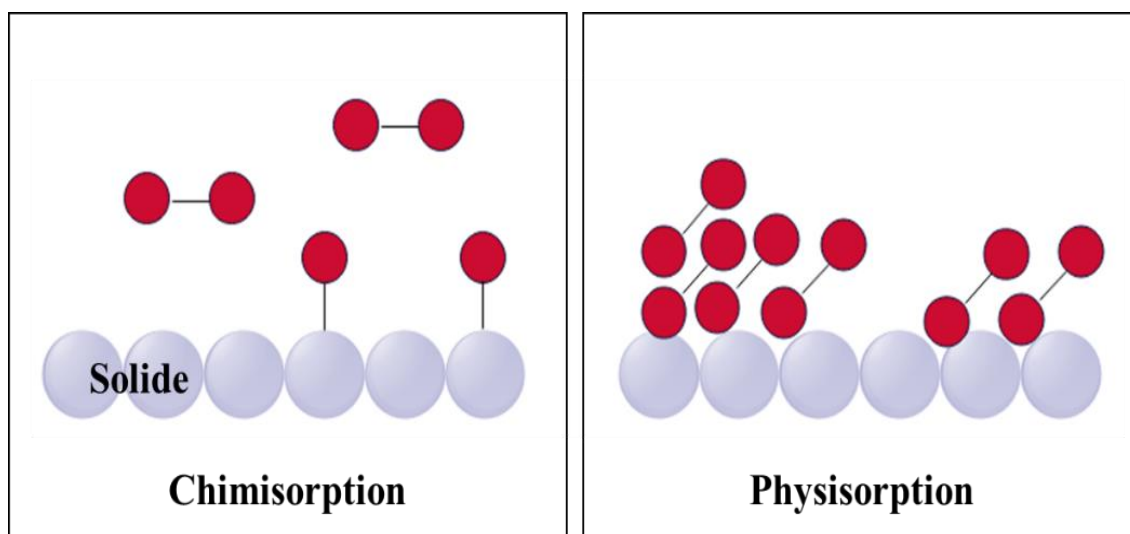


Figure II.1. Les deux différents types d'adsorption.

II.3.1. La physisorption

La physisorption repose sur des interactions très faibles entre les molécules, comme les forces de Van der Waals et les interactions électrostatiques de polarisation [13]. La chaleur d'adsorption impliquée est assez faible (5-40 kJ/mol). Ce type d'adsorption est un phénomène peu spécifique, entraînant la création de multiples couches [14]. La couche initiale est générée par l'interaction entre l'adsorbat et les composants adsorbants, tandis que les couches suivantes sont formées en raison de l'interaction entre l'adsorbat et les couches préexistantes (adsorbat/adsorbat).

II.3.2. La chimisorption

La chimisorption survient lorsque les molécules adsorbées réagissent avec la surface de l'adsorbant dans une réaction chimique, formant des liaisons covalentes. L'énergie d'adsorption pour ce type de liaison peut atteindre environ 100 kJ/mol [15]. De plus, ce phénomène particulier est de nature distinctive car il implique la création de liaisons chimiques entre une molécule du matériau adsorbé et un endroit spécifique de la surface de la substance effectuant l'adsorption, communément appelé le site actif [16,17]. La chimisorption ne se produit que dans une seule couche car la présence de liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires [11,18]. Ce processus est généralement moins réversible, et peut même être irréversible, en raison des grandes énergies impliquées, contrairement à l'adsorption physique [19,20]. La chaleur d'adsorption est également relativement élevée, se situant généralement entre 40 et 800 kJ/mol [21].

Il est possible de différencier les deux types d'adsorption en s'appuyant sur divers critères. Tous ces critères sont rassemblés dans le **Tableau II.1**.

Tableau II.1 : Analyse comparative de l'adsorption physique et chimique.

Caractéristiques	Physisorption	Chimisorption
Types de liaison	Liaison de van Der Waals	Liaison covalente
Température du Processus	Relativement faible par rapport à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, peu influencée par la température	Lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 40 kcal/mol	Supérieur à 40 kcal/mol
Energie impliquée	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche uniquement

II.4. Description du mécanisme d'adsorption

La cinétique d'adsorption est étudiée expérimentalement en mesurant, au fil du temps, la quantité d'adsorbant fixée par l'adsorbat. Cette étude permet de comprendre le mécanisme de réaction et d'identifier l'étape déterminante du processus d'adsorption en appliquant des modèles cinétiques [22]. En général, l'adsorption se déroule en trois phases distinctes, comme illustré dans la **Figure II.2**.

Phase 1 : diffusion à travers le film (diffusion externe), où l'adsorbat migre de la phase aqueuse vers la surface externe de l'adsorbant.

Phase 2 : diffusion dans les pores, correspondant au passage de l'adsorbat de la surface externe aux pores internes.

Phase 3 : réaction de surface, où l'adsorbat se fixe sur la surface interne du matériau adsorbant.

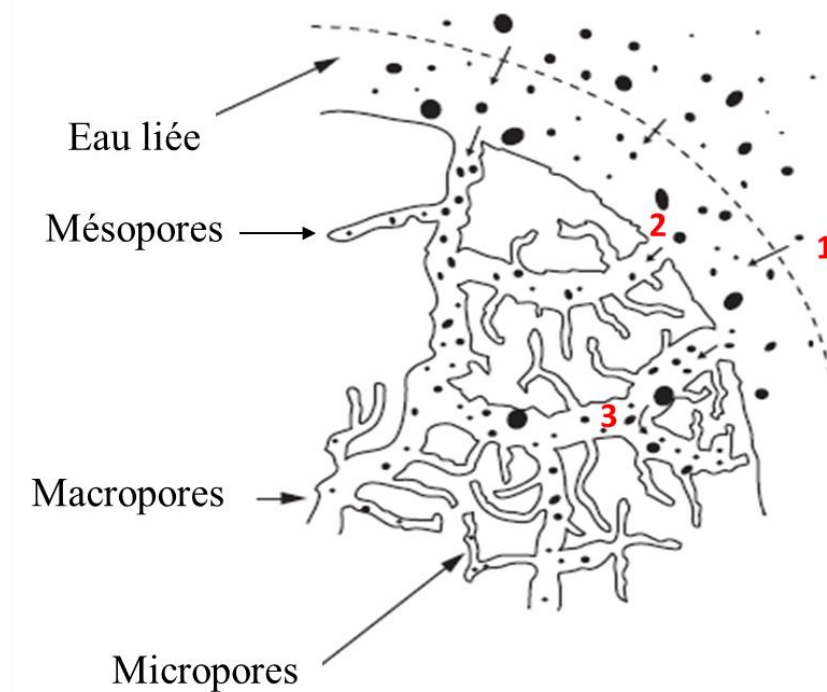


Figure II.2. Adsorption d'une molécule sur la surface interne d'un adsorbant.

II.5. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbant sera influencé par de nombreux paramètres.

II.5.1. Structure des adsorbants

La nature et la structure des adsorbants sont des facteurs cruciaux dans le piégeage des divers composés inorganiques et organiques présents dans l'eau [23]. La surface spécifique, la porosité et la taille des particules sont les caractéristiques principales qui affectent l'affinité de l'adsorbant pour le soluté [24,25]. Les adsorbants peuvent être classés en :

- **Les adsorbants apolaires**, tels que le charbon et le graphite, démontrent une affinité accrue pour les substances non polaires [26,27].
- **Les adsorbants polaires**, comme les gels de silice et les argiles, ont la capacité d'adsorber les électrolytes, rendant l'adsorption sélective. En fonction de la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront préférentiellement retenus [28,29].

II.5.2. Influence de l'adsorbat

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes dans son interaction avec la surface solide de l'adsorbant. La taille moléculaire joue un rôle important, car des structures plus volumineuses sont souvent moins retenues par certaines phases solides. En outre, la composition de la solution influe sur l'adsorption des solutés : lorsque plusieurs espèces sont présentes, elles peuvent se concurrencer pour les sites d'adsorption, surtout si elles possèdent des structures similaires [30].

Une adsorption efficace requiert une affinité initiale entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent plus facilement des substances polaires, tandis que les solides non polaires préfèrent les substances non polaires. Par ailleurs, l'affinité de l'adsorbat pour le substrat tend à augmenter avec sa masse moléculaire [31].

II.5.3. Dimension des pores

La dimension des pores joue un rôle plus significatif lors de l'adsorption des corps dissous (solutés) que lors de celle des gaz, car les particules des solutés peuvent varier dans des gammes de taille plus étendues que les particules des gaz.

II.5.4. Surface spécifique

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique. La relation entre la cinétique d'adsorption et la taille de la surface externe des particules est essentielle pour optimiser l'efficacité de l'adsorbant. Cependant, cette surface externe ne représente qu'une petite partie de la surface totale disponible pour l'adsorption [32,33]. Cette surface totale peut être augmentée en broyant le matériau solide. La surface totale peut être augmentée en réduisant la taille des particules du matériau solide par broyage.

II.5.5. Influence de la température

L'adsorption est un phénomène global qui résulte de multiples interactions entre le solide et le liquide à l'interface. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique, et la température joue un rôle crucial dans ce phénomène. En particulier, une hausse de température favorise la chimisorption, tandis qu'une baisse de température favorise l'adsorption physique [34].

II.5.6. Influence du pH

Le pH a une influence significative sur l'adsorption en modifiant la charge de l'adsorbant et de l'adsorbat [35]. En règle générale, un pH faible favorise l'adsorption des anions, tandis qu'un pH plus élevé facilite celle des cations. De plus, un pH bas est souvent privilégié pour l'adsorption de substances acides, car il conduit généralement à une meilleure rétention des contaminants [36].

II.6. Les matériaux adsorbants

Pour qu'un matériau solide soit efficace en tant qu'adsorbant, il ne suffit pas seulement d'avoir cette capacité. Seuls les matériaux avec une surface spécifique adéquate par unité de masse sont pratiques [37]. Le choix d'un adsorbant doit prendre en compte plusieurs critères, notamment sa capacité d'adsorption et sa cinétique. La capacité d'adsorption est influencée par la concentration de l'adsorbat et les conditions de l'adsorption. De plus, le coût de l'adsorbant est un facteur déterminant dans le processus de sélection. Ainsi, pour éliminer les polluants organiques et inorganiques, les adsorbants offrant une surface spécifique élevée et une porosité importante, et démontrant une cinétique d'adsorption rapide, sont préférés [38-40].

Actuellement, l'adsorption est largement utilisée dans diverses industries pour la purification et la séparation des substances indésirables, contribuant ainsi significativement à la résolution des problèmes de pollution de l'eau et de l'air. Des matériaux tels que le charbon actif et les zéolithes ont été largement développés pour ces applications [41,42]. Récemment, de nouvelles alternatives d'adsorbants sont étudiées, incluant des matériaux naturels, des déchets industriels et des sous-produits, tels que la sciure de bois, les céréales et les pelures de fruits, riches en cellulose et lignine, qui démontrent des performances prometteuses dans le traitement des eaux.

II.6.1. Modification des matériaux

Pour augmenter les capacités d'adsorption des adsorbants, de nombreux chercheurs se sont concentrés sur la modification des propriétés superficielles et structurales de ces matériaux [43,44]. Ces modifications entraînent fréquemment une amélioration de la résistance mécanique, ainsi qu'une augmentation de la capacité d'adsorption et une réduction de la fraction soluble des matériaux. Les méthodes de modification les plus courantes incluent des activations physiques (telles que la calcination et la carbonisation) ainsi que des traitements chimiques (comme les traitements acides et basiques) [45,46].

II.6.1.1. Carbonisation

La carbonisation est un processus thermique pur où le matériau brut est exposé à des températures allant de 100 °C à 1000 °C sans présence d'oxygène. Pendant ce processus, la teneur en carbone du matériau augmente, atteignant souvent environ 95 % en poids, tandis que l'oxygène et l'hydrogène sont libérés à mesure que la température augmente [47]. Les atomes de carbone restants se structurent en réseaux aromatiques en feuillet, formant des arrangements irréguliers qui favorisent la création d'interstices. Cela constitue le rendement primaire du matériau carbonisé [48].

II.6.1.2. Activation chimique

Le processus d'activation qui suit la carbonisation modifie en profondeur la surface spécifique et la structure poreuse du matériau. Pour cela, on utilise des agents oxydants, à la fois physiques et chimiques [49]. La gazéification du matériau carbonisé est influencée par la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone, ainsi que par la répartition des pores et l'apparition de groupes fonctionnels de surface [50]. Au cours de l'activation, des agents comme l'acide phosphorique et l'acide sulfurique agissent comme agents déshydratants. Les conditions d'activation, notamment la température, la durée et le type d'agent d'activation utilisé, jouent un rôle crucial dans la structure finale du matériau, contribuant à un meilleur rendement.

II.6.2. Type d'adsorbants

Dans l'opportunité de satisfaire la demande industrielle, les biosorbants doivent être abordables, nécessiter peu de transformations, et idéalement être des coproduits ou des déchets industriels. De nombreux matériaux biologiques présentent une affinité pour les polluants inorganiques et organiques, offrant ainsi un grand potentiel de biosorption. Parmi ces biomatériaux, on trouve des populations microbiennes telles que les bactéries et les champignons, ainsi que des algues, des boues activées et divers déchets industriels, alimentaires et agricoles. Des substances telles que le chitosane et la cellulose sont également étudiées pour leur capacité à servir de biosorbants.

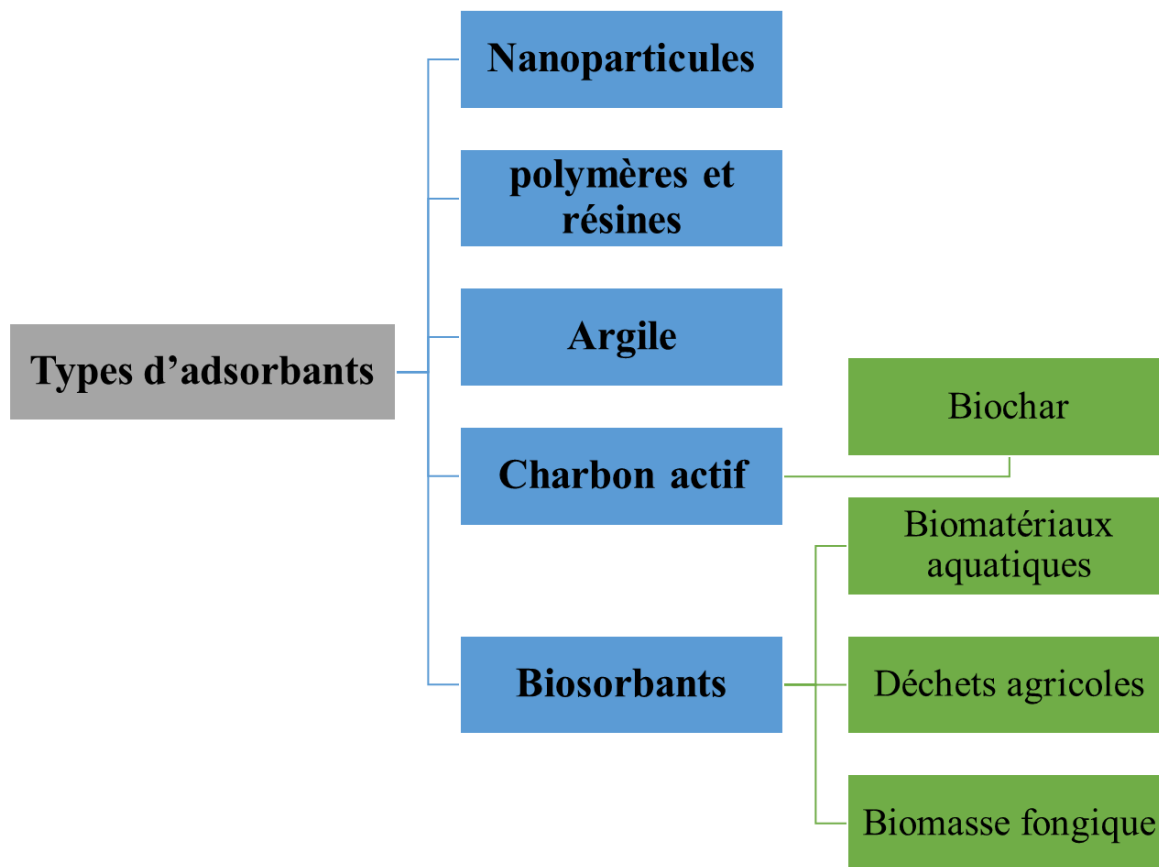


Figure II.3 Les différents types d'adsorbants.

II.6.2.1. Algues et cellules bactériennes

Les algues, largement disponibles le long des côtes mondiales, offrent une biomasse abondante, divisée en algues brunes, rouges et vertes, avec les deux premières étant exclusivement marines et la dernière provenant principalement des eaux douces. Des recherches explorent l'utilisation de diverses espèces d'algues pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques et des colorants. Par exemple, Kaewsarn et Yu (2001) ont analysé la capacité de l'algue marine *Padina sp.* [51], à adsorber le cadmium, tandis que Leusch et al. (1995) ont étudié l'adsorption des métaux lourds par les algues marines *Ascophyllum nodosum* et *Sargassum fluitans* [52].

Concernant l'élimination des colorants, de nombreuses recherches s'orientent vers la biodégradation de ces substances par des micro-organismes tels que les champignons et les bactéries. Ce processus combine adsorption et dégradation, comme l'ont montré Mahdavi-Talarposhti et al. (2001) dans leurs travaux sur des colorants cationiques [53].

II.6.2.2. Biosorbants d'origine agro-industrielle

La majorité des résidus issus de la transformation des matières premières sont souvent considérés sans valeur marchande, mais leur valorisation en tant que matériaux permet de diminuer les risques pour la santé humaine et l'environnement. De nombreuses études ont exploré l'utilisation de sous-produits industriels et de résidus agricoles en tant que supports adsorbants. Par exemple, les noyaux de dattes sont employés pour traiter les effluents contenant des métaux lourds [54], la sciure de pin pour adsorber des colorants [55], et l'écorce de pin pour l'adsorption de colorants anioniques [56]. Dans plusieurs de cas, ces matériaux se sont révélés efficaces, avec des capacités d'adsorption parfois comparables à celles des charbons actifs commerciaux.

II.7. Différentes isothermes d'adsorption

II.7.1. Classification des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption représente la quantité de matériau adsorbé par unité de masse ou de surface par rapport à la concentration du soluté à l'équilibre. Elle permet de définir les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat en examinant l'influence de la concentration initiale du soluté sur la capacité d'adsorption des matériaux adsorbants [57]. La quantité adsorbée par unité de masse se calcule avec l'équation suivante :

$$q = (C_i - C_e) \frac{V}{m} \quad \text{Eq II.1}$$

Avec :

q (mg/g) : quantité adsorbée exprimée en mg de soluté par g d'adsorbant ;

C_i et C_e (mg/L) : concentration de soluté initiale et à l'équilibre ;

V (L) : volume du soluté ;

m (g) : masse d'adsorbant.

En 1940, Brunauer, Emmett et Teller ont proposé six types distincts d'isothermes, qui sont représentés dans la **Figure II.4**. La forme de chaque courbe permet de comprendre les mécanismes impliqués, notamment s'il s'agit d'une adsorption en monocouche ou en multicouche, ainsi que les interactions entre les molécules adsorbées [58,59].

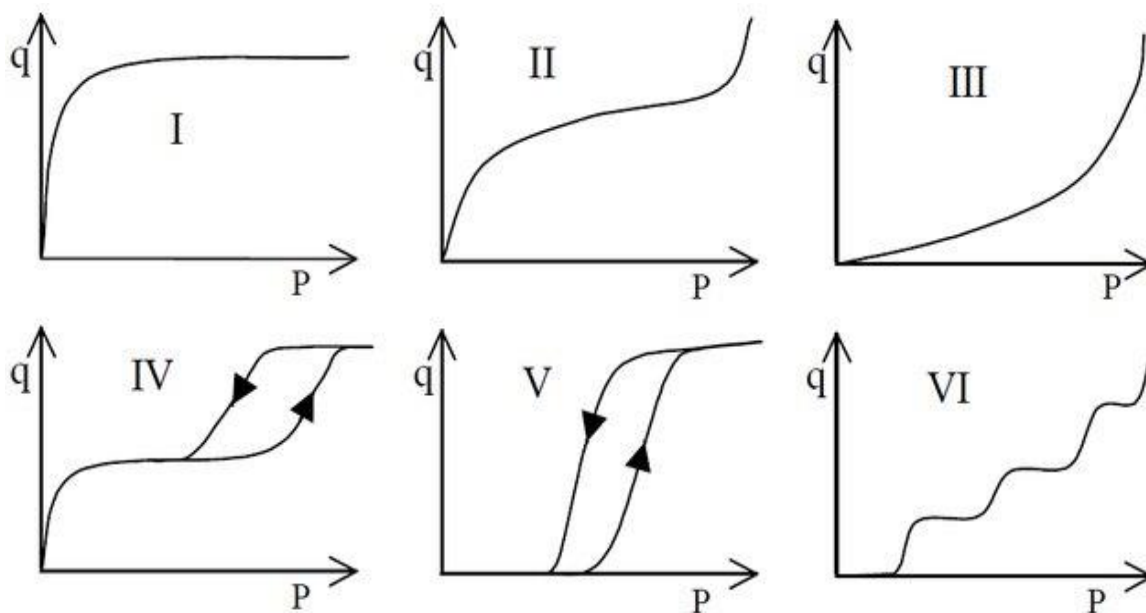


Figure II.4. Classification des isothermes selon Brunauer et al. (1940) [60].

L'isotherme de type I, principalement observée avec des adsorbants microporeux, cette isotherme représente une adsorption en couche monomoléculaire avec une saturation des sites d'adsorption.

L'isotherme de type II, souvent observée lors de l'adsorption sur des solides non poreux ou macroporeux, illustre une adsorption initiale en monocouche, suivie d'une adsorption en multicouches jusqu'à atteindre la condensation capillaire.

L'isotherme de type III, semblable au type II, ce type est observé avec des adsorbants non poreux ou à macropores. L'adsorption se fait par couche jusqu'à la condensation capillaire, avec une énergie d'adsorption relativement faible.

L'isotherme de type IV, caractéristique des adsorbants mésoporeux, ce type d'isotherme présente une hystérésis due à la condensation anticipée dans les mésopores, et peut montrer deux paliers représentant la formation successive de couches d'adsorbat. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la deuxième couche ne se remplissent qu'après la saturation de la première couche.

L'isotherme de type V, aussi associée aux adsorbants mésoporeux, ce qui montre qu'une formation de multicouches dès les faibles concentrations, ce qui indique des interactions renforcées entre les molécules d'adsorbat.

L'isotherme de type VI, obtenu sur des surfaces non poreuses uniformes, reflète la formation successive de couches d'adsorbat.

II.7.2. Principaux types d'isotherme d'adsorption liquide-solide

Il existe divers types d'isothermes d'adsorption, classés en quatre catégories selon Spósito (1984) [61], comme illustré sur la **Figure II.5**, ci-dessous.

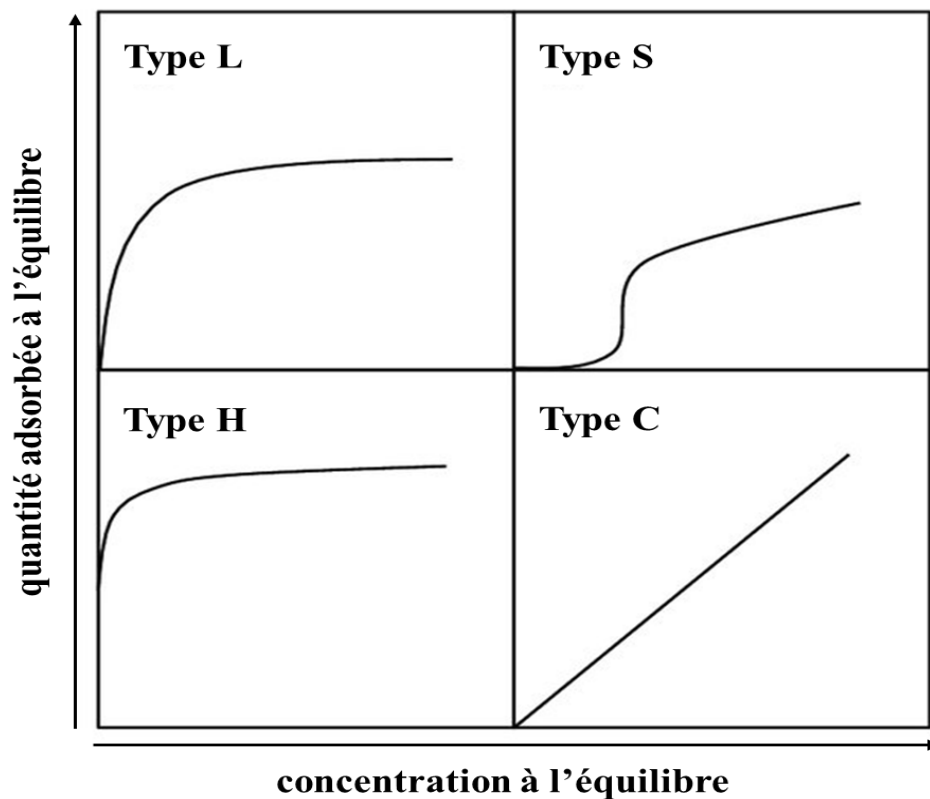


Figure II.5. Principaux types d'isotherme d'adsorption (Spósito, 1984) [61].

Les processus d'adsorption sont modélisés par des isothermes d'adsorption, qui établissent une relation entre la concentration de la substance dissoute à l'équilibre (mg/L) et la quantité adsorbée sur la phase solide (mg/g) à une température constante [31].

L'isotherme de type S, caractérisée par une pente croissante en fonction de la concentration de la substance en solution, indiquant une affinité variable de l'adsorbant à de faibles concentrations.

L'isotherme de type L, présente également une pente croissante en lien avec la concentration de l'adsorbat, traduisant une affinité relativement élevée de la phase solide pour la substance adsorbée,

tout en montrant une diminution du nombre de sites d'adsorption disponibles. Ce type d'isotherme est le plus couramment observé en chimie des sols. Plusieurs équations d'isothermes sont utilisées pour modéliser les données expérimentales.

L'isotherme de type H, est une version extrême l'isotherme de type L, illustrant une grande affinité de la phase solide pour l'adsorbat à faibles concentrations.

L'isotherme de type C (linéaire), se caractérise par une pente constante quelle que soit la concentration de l'espèce considérée jusqu'au maximum d'adsorption. Ce type d'isotherme peut être le résultat d'une répartition constante de la substance entre la région interfaciale et externe, ou d'une augmentation proportionnelle du nombre de sites adsorbants avec la concentration de l'adsorbat [61,62].

II.7.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

Pour évaluer les interactions entre adsorbats et adsorbants, divers modèles mathématiques ont été développés. Dans notre étude, nous avons employé deux des modèles empiriques les plus reconnus et fréquemment appliqués : les modèles de Langmuir et de Freundlich. En général, ces deux modèles fournissent une représentation précise des isothermes d'adsorption.

II.7.3.1. Isotherme de Langmuir

Ce modèle repose sur l'hypothèse que la surface du solide possède un nombre fixe de sites d'adsorption, chacun ne pouvant accueillir qu'une seule molécule. L'adsorption s'effectue en monocouche, sans interactions entre les molécules adsorbées, ce qui implique une énergie d'adsorption uniforme [63]. La théorie de Langmuir adopte une approche cinétique de l'adsorption des molécules sur une surface plane, où il n'y a pas d'accumulation de molécules, car elles sont constamment « bombardées » sur la surface, maintenant ainsi un équilibre dynamique entre adsorption et désorption [64]. L'isotherme de Langmuir est basée sur les hypothèses suivantes :

- Le solide adsorbant possède une capacité d'adsorption limitée ;
- Tous les sites d'adsorption sont identiques ;
- L'adsorption est un processus réversible ;
- Chaque site actif est capable d'adsorber uniquement une molécule de soluté, ce qui conduit à une adsorption en monocouche [65];

- Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles, permettant l'application de la loi d'action de masse et définissant ainsi la constante d'équilibre thermodynamique K_0 dans l'équation II.2 [66].

$$K_0 = \frac{(a_{adsorbé})_{\text{éq}}}{(a_{sites libres})_{\text{éq}}} (a_{soluté})_{\text{éq}} \quad \text{Eq II.2}$$

En substituant les activités par des concentrations et K_0 par K_L , l'équation prend la forme suivante :

$$K_L = \frac{q_e}{C_e(q_m - q_e)} \quad \text{Eq II.3}$$

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad \text{Eq II.4}$$

K_L : constante d'équilibre de Langmuir ;

θ : Taux de recouvrement.

Des développements de l'équation 1 permettent d'obtenir des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir [66]. Deux formes linéaires particulièrement employées sont les suivantes :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L C_e q_m} \quad \text{« Langmuir I »} \quad \text{Eq II.5}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{« Langmuir II »} \quad \text{Eq II.6}$$

Avec :

q_e (mg/g) : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par gramme de solide ;

q_m (mg/g) : Capacité d'adsorption maximale ;

K_L (L/mg) : Constante d'adsorption de Langmuir à l'équilibre.

La faisabilité d'une adsorption peut aussi être évaluée par le facteur de séparation adimensionnel

R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Eq II.7}$$

Si $R_L > 1$, les conditions d'adsorption sont défavorables ;

Si $R_L < 1$, les conditions d'adsorption sont favorables ;

Si $R_L = 0$, l'adsorption est irréversible.

II.7.3.2. Isotherme de Freundlich

Pour les adsorbants présentant une surface d'adsorption hétérogène, où les sites d'adsorption possèdent des énergies différentes, on utilise le modèle d'adsorption de Freundlich [67]. Ce modèle, à la fois empirique et simple, est largement utilisé et s'applique à de nombreux cas, notamment pour l'adsorption en multicouche et les interactions potentielles entre les molécules adsorbées [68].

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Eq II.8}$$

Avec :

K_F : Constante de Freundlich qui indique l'affinité d'adsorption ;

$1/n$: Constante de Freundlich qui reflète l'intensité d'adsorption.

La méthode la plus fréquemment employée consiste à tracer en échelle logarithmique les variations de q_e en fonction de C_e :

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Eq II.9}$$

La relation entre K_F et q_{\max} est :

$$K_F = \frac{q_m}{C_0^n} \quad \text{Eq II.10}$$

La constante « n » reflète l'intensité de l'adsorption : des valeurs faibles ($0,1 < n < 0,5$) sont liées à une bonne adsorption, tandis que des valeurs plus élevées signalent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). Souvent, « n » est remplacé par son inverse, « $1/n$ », qui représente le facteur d'hétérogénéité. Il est à noter qu'un « n » ou « $1/n$ » proche de 1 rend l'isotherme linéaire et correspond au type C. De plus, une valeur élevée de la constante de Freundlich (K_F) indique une forte capacité d'adsorption de la phase solide [69].

II.8. Modélisation de la cinétique

L'étude cinétique des processus d'adsorption permet d'évaluer le temps requis pour atteindre l'équilibre entre l'adsorbant et le soluté, tout en offrant des indications sur le mécanisme

d'adsorption et les modes de transfert entre les phases solide et liquide. Divers modèles ont été élaborés pour caractériser la cinétique d'adsorption et analyser les interactions à l'interface des phases solide et liquide. Dans ce contexte, deux modèles cinétiques ont été appliqués : le modèle de pseudo-premier-ordre et celui de pseudo-second-ordre.

II.8.1. Modèle du pseudo-premier-ordre (Lagergren)

Ce modèle cinétique part du principe que la vitesse d'adsorption à un instant donné t est proportionnelle à l'écart entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle mesurée à ce même instant. La relation de la vitesse peut ainsi s'exprimer par l'équation suivante [70]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad \text{Eq II.11}$$

Où

K_1 (min^{-1}) : Constante de vitesse associée à la cinétique du pseudo-premier ordre ;

q_t (mg/g) : Capacité d'adsorption à l'instant t ;

q_e (mg/g) : Capacité d'adsorption à l'équilibre.

En intégrant l'équation II.11, où : $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, on obtient :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad \text{« Linéaire »} \quad \text{Eq II.12}$$

$$q_t = q_e(1 - \exp^{-K_1 t}) \quad \text{« Non linéaire »} \quad \text{Eq II.13}$$

II.8.2. Modèle du pseudo-second-ordre

Ce modèle cinétique dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et celle atteinte à l'équilibre [71]. Ce modèle implique un processus de chimisorption, par exemple, un échange d'électrons entre la molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide [72]. Il permet également de décrire la cinétique d'adsorption en distinguant une adsorption rapide du soluté sur des sites d'énergie élevée, suivie d'une adsorption relativement lente sur des sites à faible énergie. La loi de vitesse est donnée par la relation suivante (Ho et McKay, 1999) [73] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq II.14}$$

Avec :

K_2 (g/mg.min) : Constante de vitesse associée à la cinétique du pseudo-second-ordre.

Après intégration, l'équation II.14 devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{« Linéaire »} \quad \text{Eq II.15}$$

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad \text{« Non linéaire »} \quad \text{Eq II.16}$$

Les valeurs de la quantité adsorbée q_e et la constante de vitesse K_2 peuvent être obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du graphique représentant t/q_t en fonction de t .

II.9. Etude thermodynamique

II.9.1. Caractérisation thermique de l'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un point de vue thermodynamique permet de comprendre les mécanismes énergétiques qui régissent les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. Cette analyse s'appuie sur des paramètres thermodynamiques, dont l'énergie libre de Gibbs, l'enthalpie et l'entropie, qui sont essentiels pour évaluer la faisabilité et la spontanéité du processus d'adsorption. Toute variation ou transformation d'un système est accompagnée d'une variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG , kJ/mol), laquelle dépend de l'état initial et de l'état final :

$$\Delta G = \text{enthalpie libre de l'état final} - \text{enthalpie libre de l'état initial}$$

Lorsqu'une réaction implique des molécules à la surface d'un solide, l'énergie de Gibbs se décompose en deux éléments principaux. Le premier, lié à l'enthalpie (ΔH° , kJ/mol), reflète les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante. Le second, relatif à l'entropie (ΔS° , J/mol.K), illustre les modifications et l'arrangement des molécules aussi bien dans la phase liquide qu'à la surface. L'importance relative de chacun de ces termes varie en fonction du système spécifique adsorbat-adsorbant étudié [74, 75].

L'énergie d'une molécule de soluté varie lorsqu'elle se rapproche de la surface, atteignant un niveau minimal à une certaine distance, proche d'un site d'adsorption. Un système thermodynamique tend spontanément vers un état énergétique plus bas. Ainsi, pour qu'une réaction soit réalisable, il est nécessaire que ΔG° soit négatif. La variation de l'énergie libre de Gibbs peut être décrite par les équations suivantes [76].

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Eq II.17}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad \text{Eq II.18}$$

Avec :

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad \text{Eq II.19}$$

Avec :

T (°K) : Température ;

R (8,314 J/mole.K) : Constante des gaz parfaits ;

K_d : Constante de distribution d'adsorption à l'équilibre ;

En général, l'adsorption est un processus thermique, qui peut être exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) ou endothermique ($\Delta H^\circ > 0$). La chaleur d'adsorption ΔH° est le principal critère pour distinguer entre la chimisorption et la physisorption. Habituellement, la variation d'énergie libre de la physisorption varie entre -20 et 0 kJ/mol, tandis que pour la chimisorption, elle se situe généralement entre -400 et -80 kJ/mol [77, 78]. Les paramètres thermodynamiques influencés par la température sont déterminés à partir de l'équation II.20.

En combinant la relation thermodynamique $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ avec la relation de Van't Hoff $\Delta G^\circ = -RT \ln K_c$, on obtient l'équation suivante :

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{Eq II.20}$$

II.9.2. Energie d'activation

La détermination de l'énergie d'activation dans le processus d'adsorption constitue également un critère permettant de différencier l'adsorption physique de l'adsorption chimique. En utilisant les valeurs des constantes de vitesse obtenues à partir du modèle cinétique de pseudo-second ordre (K₂), l'énergie d'activation (E_a) est calculée à l'aide de l'équation d'Arrhenius [79].

$$K_2 = A e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad \text{Eq II.21}$$

Avec :

K₂ (g/mg.min) : Constante de vitesse du modèle pseudo-second ordre à différentes températures ;

A (g/mg.min) : Constante d'Arrhenius ;

E_a (kJ/mol) : Energie d'activation.

II.10. Modélisation et optimisation par plans d'expériences

Dans de nombreuses disciplines, il est fréquent d'examiner des phénomènes influencés par divers paramètres. La méthode intuitive, souvent utilisée, implique de fixer les valeurs de tous les paramètres sauf une et de mesurer la réponse pour différentes valeurs de ce paramètre. Cependant, cette approche peut être inefficace lorsque plusieurs paramètres doivent être étudiés, nécessitant alors la répétition de cette technique pour chaque variable étudiée.

Pour résoudre ce problème, il est essentiel d'adopter une approche méthodique dans la réalisation des expériences. La méthode des plans d'expériences, fondée sur des principes statistiques, permet de sélectionner et d'organiser efficacement les essais pour maximiser les informations obtenues tout en réduisant le nombre d'expériences nécessaires [80, 81]. L'exploitation des plans d'expériences offre une direction dans la sélection des approches expérimentales [82]. Leur efficacité en recherche et en industrie répond à des exigences de compétitivité, en contribuant à l'amélioration de la qualité et à la réduction des coûts. Introduit en 1925 par les travaux de Fisher [83], les plans d'expériences peuvent être appliqués dans deux types d'analyses distincts :

- Les études de criblage ou screening,
- Les études de la méthodologie des surfaces de réponse (MSR).

Cette étude vise à évaluer les variations de réponse en appliquant la MSR dans un cadre quantitatif, qui inclut l'analyse des facteurs et des interactions reconnus comme influents [84]. L'objectif est mis sur la compréhension dans quelle mesure la réponse varie [85, 86].

II.10.1. Variables et facteurs d'influence

La variable d'intérêt, souvent désignée par « Y », est appelée la réponse. Les variables pouvant affecter cette réponse sont connus sous le nom de facteurs. On parle donc de facteurs influençant une réponse. Ces notions de « facteur » et de « réponse » sont couramment utilisées dans le domaine de la conception expérimentale [87, 88].

II.10.1.1. Facteur

Les facteurs sont les éléments supposés ou avérés qui engendrent le phénomène. Tout paramètre contrôlable ayant le potentiel d'affecter la réponse observée est qualifié de facteur. La gamme de valeurs attribuées à un facteur pour une expérience donnée est désignée sous le terme de niveau. En général, pour évaluer l'effet d'un facteur, ses variations sont limitées entre deux niveaux : la limite inférieure (-1) et la limite supérieure (+1) [89].

II.10.1.2. Réponse

La réponse du système correspond à la mesure réalisée pour évaluer l'influence des facteurs sur le système étudié. Cette réponse peut être quantitative (par exemple, le poids d'une pièce ou la variation sur un lot de 30 pièces) ou qualitative (telle que l'impression de chaud ou froid, ou la présence ou absence de couleur) [90].

II.10.1.3. Variables centrées réduites

Quand on attribue la valeur (-1) au niveau bas d'un facteur et (+1) au niveau haut, deux ajustements importants sont réalisés : d'une part, l'origine des mesures est déplacée, et d'autre part, l'unité de mesure est modifiée. Ces ajustements donnent naissance à de nouvelles variables, connues sous le nom de variables centrées réduites (ou variables codées) [91]. La transformation des variables classiques en variables centrées réduites s'effectue selon la formule suivante :

$$X = \frac{x-x_0}{\Delta x} \quad \text{Eq II.22}$$

L'intérêt des unités codées réside dans la possibilité de présenter les plans d'expériences de manière uniforme, indépendamment des domaines d'étude et des facteurs considérés.

II.10.1.4. Effet et interaction entre facteurs

L'effet d'un facteur correspond à la modification de la réponse causée par un changement de son niveau. Si cet effet varie en fonction de la valeur d'un autre facteur, cela indique qu'il existe une interaction entre les deux. Lorsqu'une interaction concerne m facteurs, on la désigne comme une interaction d'ordre m. La **Figure II.6** illustre ces concepts à travers trois courbes d'interaction [92].

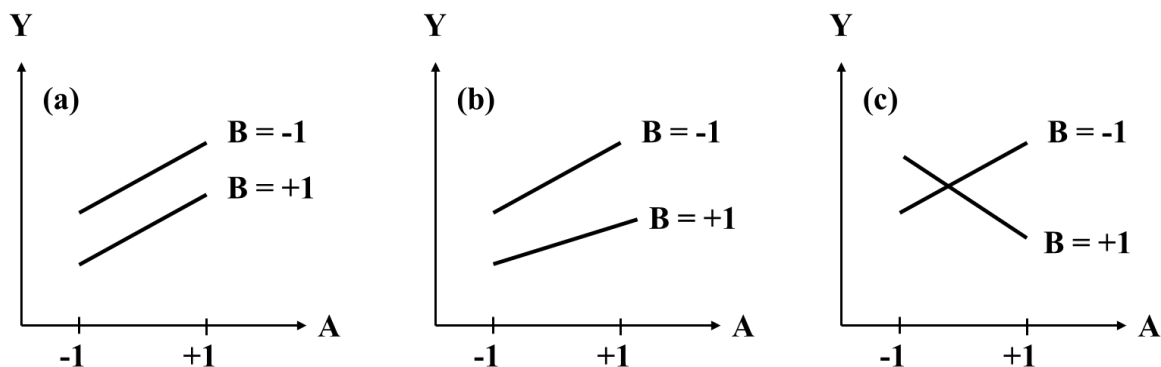


Figure II.6 Courbes d'interactions : (a) Pas d'interaction ; (b) Faible interaction ; (c) Forte interaction.

II.10.1.5. Concept des surfaces de réponse

Un des principaux avantages de la méthode des plans d'expériences est qu'elle permet de représenter les résultats à l'aide de graphiques de surfaces de réponse. Cette approche quantitative aide à évaluer comment la réponse varie en fonction des facteurs ayant un impact significatif [93]. De plus, ces graphiques simplifient la communication des résultats et facilitent l'interprétation rapide des conclusions. La **Figure II.7** montre comment les réponses correspondant aux divers points du domaine d'étude [85].

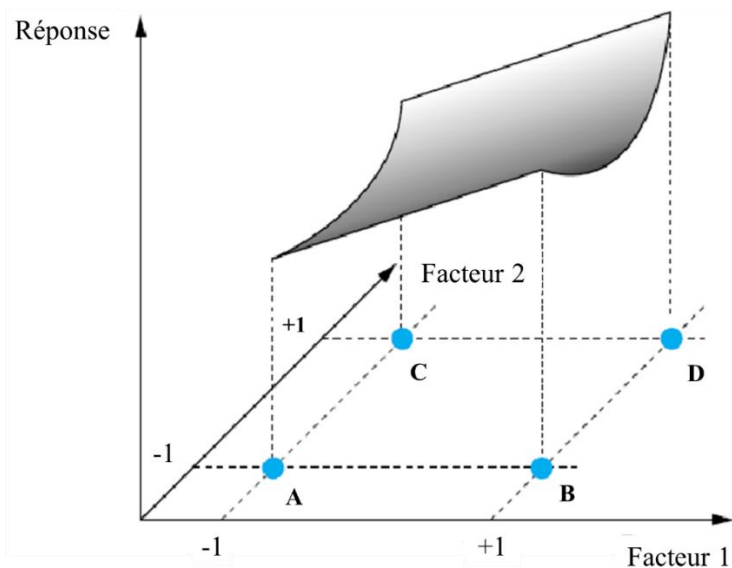


Figure II.7. Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface de réponse.

II.10.1.6. Matrice d'expériences

Une matrice d'expériences structure l'ensemble des essais à réaliser à l'aide de variables codées et se présente sous forme de tableau. Dans ce tableau, chaque ligne correspond à une série d'essais, tandis que chaque colonne indique les variations des différents facteurs [94, 95]. Par exemple, un plan d'expérience complet impliquant 3 facteurs (représentés par 3 colonnes) et 2 niveaux, noté 2^3 , nécessite la réalisation de 8 essais (8 lignes). Les résultats expérimentaux, appelés réponses, sont ensuite consignés dans la colonne située à droite du tableau.

Tableau II.1 Matrice d'expériences complète 2^3 .

Expérience	Facteurs			Y
	X1	X2	X3	
1	-	-	-	Y1
2	+	-	-	Y2
3	-	+	-	Y3
4	+	+	-	Y4
5	-	-	+	Y5
6	+	-	+	Y6
7	-	+	+	Y7
8	+	+	+	Y8

II.10.2. Espace expérimental

Pour illustrer l'espace expérimental, un espace à deux dimensions sera utilisé pour simplifier les représentations graphiques. Les concepts présentés pourront ensuite être facilement étendus à des espaces multidimensionnels.

Un facteur continu est représenté par un axe orienté et gradué. En ajoutant un second facteur continu, un nouvel axe perpendiculaire au premier est introduit, formant ainsi un repère cartésien, soit un espace euclidien à deux dimensions appelé « espace expérimental » [96]. L'ajout d'un troisième facteur nécessite un axe supplémentaire, orienté perpendiculairement aux deux premiers. Au-delà de trois facteurs, la représentation visuelle n'est plus possible, et l'espace expérimental est conceptualisé comme un hypervolume mathématique [97]. L'ensemble des

valeurs que peuvent prendre les facteurs forme le « domaine d'étude », c'est-à-dire la zone de l'espace expérimental choisie pour réaliser les essais, comme illustré dans la **Figure II.8**.

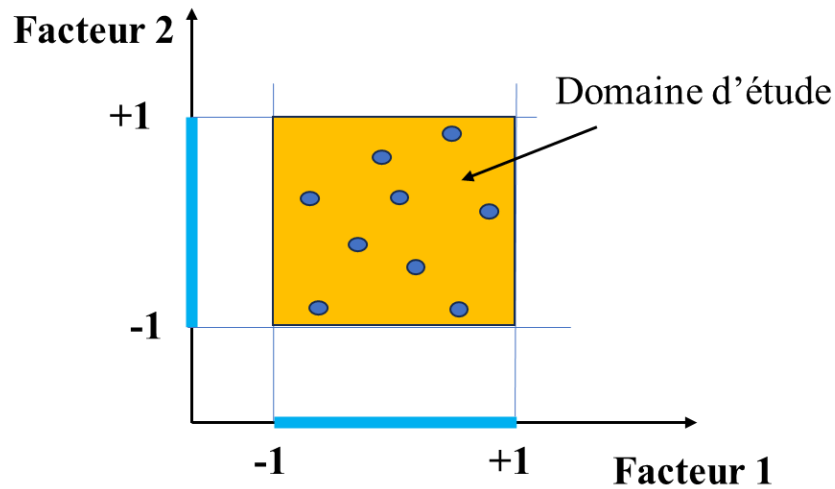


Figure II.8. Représentation du domaine d'étude.

II.10.2.1. Plan factoriel complet à deux niveaux

Ce type de plan est le plus simple à appliquer, avec deux niveaux par facteur. Durant l'expérimentation, toutes les combinaisons possibles de niveaux sont réalisées. Ces plans sont adaptés aussi bien aux variables continues qu'aux variables discrètes. Les plans factoriels complets à deux niveaux se notent sous la forme 2^k , où « k » représente le nombre de facteurs et « 2 » le nombre de niveaux par facteur [98, 99]. Le nombre total d'expériences à effectuer est donc donné par la formule : Nombre d'expériences = 2^k .

La généralisation mathématique de l'étude des plans d'expériences s'effectue couramment à l'aide d'une approche matricielle. La matrice des expériences prend la forme d'une matrice carrée d'ordre 2^k . Pour un plan factoriel impliquant trois facteurs, la matrice des expériences est représentée par le tableau suivant [100] :

Tableau II.2. Matrice d'expériences pour un plan factoriel complet (3 facteurs à 2 niveaux).

de Numéro l'essai	Facteurs		Interactions					Moyenne	Réponse Y
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ .X ₂	X ₁ .X ₃	X ₂ .X ₃	X ₁ .X ₂ .X ₃		
1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	Y ₁
2	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	Y ₂
3	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	Y ₃
4	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	Y ₄
5	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	Y ₅
6	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	Y ₆
7	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	Y ₇
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	Y ₈

a) *Modèle mathématique*

Le modèle mathématique des plans factoriels complets s'exprime par un polynôme de premier degré pour chaque variable, en supposant des effets additifs des facteurs ainsi que des interactions potentielles entre eux. Pour un plan à trois facteurs, le modèle s'écrit ainsi [101] :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2X_3 \quad \text{Eq II.23}$$

Où :

a_0 : Coefficient constant du modèle, représentant la valeur de la réponse au centre du domaine expérimental ;

a_i : Effet principal associé au facteur i ;

a_{ij} : Interaction entre les facteurs i et j ;

a_{ijm} : Interaction entre les facteurs i, j et m ;

X_i : Niveau du facteur i.

$$a_0 = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 y_i \quad \text{Eq II.24}$$

$$a_i = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 x_i y_i \quad \text{Eq II.25}$$

$$a_{ij} = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 \sum_{j=1}^m X_i X_j y_i \quad \text{Eq II.26}$$

b) Effet d'un facteur

On désigne par effet d'un facteur le résultat induit individuellement par chaque facteur. Cet impact est mesuré par rapport à la moyenne générale, considérée comme le centre du domaine d'étude.

c) Interaction entre facteurs

Une interaction se réfère à l'effet combiné de plusieurs variables, qui vient se superposer à l'effet principal. Elle traduit l'influence résultant de la variation simultanée de deux ou plusieurs facteurs [102].

II.10.2.2. Plan composite centré

Lorsqu'on considère un plan factoriel complet (2^k) et le modèle polynomial non validé qui en dérive, il faut considérer la possibilité d'effets quadratiques ayant un impact sur la variable de réponse [103]. L'expertise de l'opérateur est cruciale pour identifier l'impact quadratique potentiel de ces facteurs. Il est important de noter que le plan 2^k ne nécessite que deux niveaux pour chaque facteur. Pour garantir l'exactitude, des points expérimentaux supplémentaires doivent être incorporés pour chaque facteur, en particulier ceux qui sont distincts des points existants et ne relèvent pas du domaine désigné (points étoiles). Un plan composite centré est défini par :

- Un plan factoriel complet 2^k ,
- n_0 répétitions au centre du domaine expérimental, destinées à l'analyse statistique,
- Deux points étoilés par paramètre, placés sur les axes de chaque facteur à une distance α du centre du domaine [104].

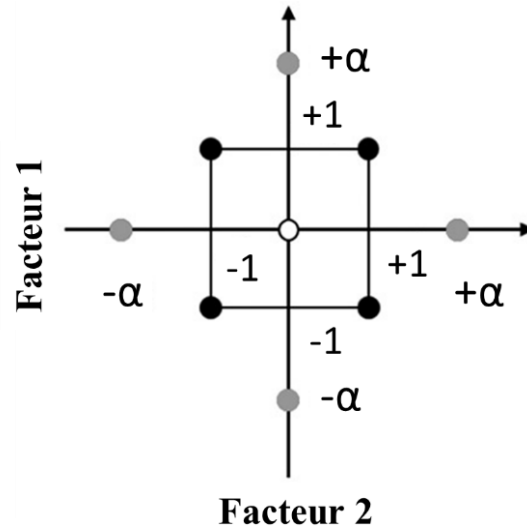


Figure II. 9 Distribution symétrique des points d'expérience.

Ces points de données jouent un rôle clé dans l'évaluation des termes quadratiques du modèle polynomial, permettant d'observer la courbure de la surface de réponse. Le nombre total d'essais, noté N , dépendra du nombre de facteurs étudiés, k , ainsi que du nombre de répétitions, n_0 , réalisées au centre du domaine.

$$N = 2^k + 2k + n_0 \quad \text{Eq II.27}$$

Tels que :

2^k : Essais d'un plan factoriel complet ;

$2k$: Essais étoilés placés sur les axes à une distance α du centre du domaine ;

n_0 : Essais réalisés au centre du domaine.

II.10.3. Vérification de la validité du modèle

a) Le coefficient de détermination R^2 , et R^2 ajusté

La qualité du modèle de régression linéaire s'évalue grâce au coefficient de détermination R^2 , qui représente la proportion de la variabilité totale prise en compte par la régression. Lorsque R^2 est égal à 1, cela signifie un ajustement parfait ; à l'inverse, une valeur de 0 pour R^2 suggère qu'il n'y a pas de corrélation entre la variable dépendante et la variable explicative [90].

$$R^2 = \frac{SCE}{SCT} = 1 - \frac{SCR}{SCT} \quad \text{Eq II.28}$$

Avec :

SCT : Somme des carrés totaux, qui correspond à la somme des carrés des écarts entre les valeurs observées de la réponse et leur moyenne. Elle se décompose en deux composantes :

SCE : Somme des carrés due à une régression ou à un changement expliqué par le modèle ;

SCR : Somme des carrés des résidus ou des variations inexpliquées par le modèle [105, 106]:

$$SCT = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 \quad \text{Eq II.29}$$

$$SCT = SCE + SCR \quad \text{Eq II.30}$$

Tel que :

$$SCE = \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad \text{Eq II.31}$$

$$SCR = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad \text{Eq II.32}$$

Où ;

N : Nombre des essais réalisés.

b) Vérification statistique des coefficients par le Test de STUDENT

Une analyse statistique peut être réalisée sur les différents paramètres du modèle. L'accent est mis sur la vérification de l'hypothèse nulle (H_0) pour chaque coefficient, qui suppose qu'ils sont égaux à zéro. Pour ce faire, la statistique $t_{\text{observée}}$ est calculée en tenant compte de l'écart type estimé de a_i , noté $\sigma(a_i)$.

$$t_{\text{obs}} = \frac{|a_i|}{\sigma(a_i)} \quad \text{Eq II.33}$$

t_{obs} , est une statistique du Test de Student utilisée pour évaluer la significativité des coefficients dans un modèle de régression.

Afin d'effectuer ce test sur un seuil α , il est nécessaire de comparer la valeur de t de Student avec la valeur tabulée de Student avec $(n-p)$ degrés de liberté. On utilise une table de Student avec $(n-p)$ degrés de liberté pour un seuil de significativité α donné. On y lit la valeur tabulée t_{critique} correspondante. L'hypothèse H_0 est rejetée si $t_{\text{obs}} > t_{\text{crit}}$.

Si l'hypothèse H_0 est acceptée, cela signifie que l'effet en question n'est pas significativement différent de « 0 » au risque de 0,05 et donc la variable qui lui est associée n'a aucun effet sur la réponse.

c) Vérification de la variance (Test de FISHER)

L'objectif de l'analyse globale des résultats est d'évaluer la capacité du modèle à décrire les données, en recourant à un tableau d'analyse de la variance (ANOVA). Le ratio suivant est calculé [107] :

$$F_{obs} = \frac{SCE/p-1}{SCR/n-p} \tag{Eq II.34}$$

$F_{observée}$, est l'abréviation de la valeur de F (Test de Fisher) observée dans le cadre d'une analyse de la variance (ANOVA).

Dans les applications pratiques, le modèle de régression inclut généralement un terme constant a_0 , correspondant à la moyenne des réponses observées. Cependant, ce terme ne participant pas à l'analyse de la variance, il est écarté du modèle. Ainsi, le modèle de régression se voit attribuer (p-1) degrés de liberté. Ces informations sont ensuite rassemblées dans le tableau d'analyse de la variance (ANOVA) suivant [108] :

Tableau II.3. Analyse de la variance (ANOVA).

Source de variation	Degré de liberté	Variation	Carré moyen	Fisher
Régression	p-1	$\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / p - 1$	
Résiduelle	N-p	$\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2$	$\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / N - p$	
Totale	N-1	$\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2$		$\frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / p - 1}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / N - p}$

On note $F(\alpha, p-1, N-p)$ la valeur tabulée au seuil α d'une loi de Fisher-Snedecor à (p-1) et (N-p) degrés de liberté.

On établit l'hypothèse H_0 selon laquelle tous les paramètres sont égaux à zéro, On formule l'hypothèse H_0 stipulant que tous les paramètres sont égaux à zéro, et on la confronte à l'hypothèse alternative H_1 , dans laquelle les paramètres prennent des valeurs estimées. La décision entre ces deux hypothèses se fait en se basant sur un test statistique, en retenant celle qui semble être la plus vraisemblable. Si $F_{\text{obs}} > F(\alpha, p-1, N-p)$, alors H_0 est rejeté avec probabilité α .

II.10.4. Optimisation et fonction de désirabilité

L'approche largement utilisée pour optimiser une ou plusieurs réponses est la fonction de désirabilité, également connue sous le nom de D. Elle fournit les paramètres opérationnels idéaux pour atteindre des valeurs maximales, minimales ou ciblées pour la ou les réponses en question. Les valeurs de la fonction varient entre 0 et 1, où 0 correspond à une réponse indésirable causée par des facteurs défavorables, et 1 indique la performance optimale recherchée pour les facteurs pris en compte [109, 110]. Lorsqu'il s'agit de maximiser la réponse, la fonction de désirabilité est définie comme suit :

$$D = \left| \frac{y_i - y_{\min}}{y_{\max} - y_{\min}} \right|, \quad \begin{cases} 0, & y_i \leq y_{\min} \\ y_{\min} < y_i < y_{\max} \\ 1, & y_i \geq y_{\max} \end{cases}$$

II.10.5. Optimalité

La précision des valeurs de modélisation, et par conséquent la précision des coefficients, est déterminée exclusivement par :

- La signification de la variance dans la régression ;
- La disposition des points d'expérience dans la matrice d'expérience X ;
- Le modèle spécifique employé ;
- Les valeurs mesurées de la réponse inchangée (appelé le terme...).

Afin d'obtenir l'erreur la plus faible possible dans les réponses prédites, nous nous efforcerons de déterminer l'emplacement idéal des points expérimentaux pour un modèle spécifique. Il est important de noter que la notion d'optimalité ne s'applique qu'à une situation clairement définie, où le nombre d'expériences du plan et le modèle d'interpolation choisi ont été prédéterminés.

II.10.6. Intérêts des plans d'expériences

En utilisant la méthode du plan d'expériences, on peut déchiffrer et interpréter rapidement les résultats grâce à l'établissement d'un cadre expérimental méticuleusement conçu qui représente avec précision le système étudié. Les avantages de l'utilisation de modèles expérimentaux sont largement reconnus et comprennent :

- Minimisation du nombre d'expériences requises, avec un gain significatif en temps et en coûts financiers ;
- Possibilité d'analyser un grand nombre de facteurs ;
- Identification des interactions potentielles entre ces facteurs ;
- Modélisation précise des réponses étudiées ;
- Optimisation des réponses en définissant les conditions de fonctionnement optimales.

II.11. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude de l'adsorption en tant que méthode de traitement des eaux usées, mettant en lumière à la fois ses succès actuels et ses défis persistants. Bien qu'elle soit largement utilisée depuis longtemps, notre analyse révèle qu'il reste encore beaucoup à découvrir sur les mécanismes fondamentaux de l'adsorption et sur les moyens d'en optimiser l'efficacité pour diverses applications industrielles. Les recherches actuelles sont fortement orientées vers l'amélioration des performances des adsorbants, le perfectionnement des techniques de régénération et le développement de modèles plus complets pour prédire et comprendre le comportement des systèmes d'adsorption.

En parallèle, cette revue bibliographique a tenté de rassembler les données scientifiques les plus pertinentes et les méthodes statistiques d'optimisation les plus récentes pour enrichir l'analyse et la compréhension des résultats expérimentaux. Elle vise également à résoudre les défis concrets rencontrés lors des études de l'élimination des différents polluants, en mettant particulièrement l'accent sur les polluants organiques, par adsorption sur différents adsorbants.

Références bibliographiques

- [1] H. Ibach, *Physics of surfaces and interfaces.*, vol. 12, 2006, doi: 10.1007/3-540-34710-0.
- [2] K. S. Birdi, *Surface chemistry essentials*. CRC Press, 2013.
- [3] Y. K. Tovbin, *The Molecular Theory of Adsorption in Porous Solids*. CRC Press, 2017, doi: 10.1201/9781315116297.
- [4] I. Medved' and R. Černý, "Surface diffusion in porous media: A critical review," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 142, no. 2–3, pp. 405–422, 2011, doi: 10.1016/j.micromeso.2011.01.015.
- [5] P. Van Der Voort, K. Leus, and E. De Canck, *Introduction to porous materials*. John Wiley & Sons, 2019.
- [6] A. A. Fomkin, "Adsorption of Gases, Vapors and Liquids by Microporous Adsorbents," *Adsorption*, vol. 11, no. 3–4, pp. 425–436, 2005, doi: 10.1007/s10450-005-5636-x.
- [7] A. Dąbrowski, "Adsorption—from theory to practice," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 93, no. 1–3, pp. 135–224, 2001, doi: 10.1016/S0001-8686(00)00082-8.
- [8] P. Saha and S. Chowdhury, "Insight into adsorption thermodynamics," *Thermodynamics*, vol. 16, pp. 349–364, 2011.
- [9] Y. Tong, P. J. McNamara, and B. K. Mayer, "Adsorption of organic micropollutants onto biochar: a review of relevant kinetics, mechanisms and equilibrium," *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, vol. 5, no. 5, pp. 821–838, 2019, doi: 10.1039/C8EW00938D
- [10] M. M. Majd, V. Kordzadeh-Kermani, V. Ghalandari, A. Askari, and M. Sillanpää, "Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010- 2020)," *Sci. Total Environ.*, vol. 812, p. 151334, 2022, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.151334.
- [11] P. Pourhakkak, A. Taghizadeh, M. Taghizadeh, M. Ghaedi, and S. Haghdoost, "Fundamentals of adsorption technology," in *Interface science and technology*, vol. 33, pp. 1–70, 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-818805-7.00001-1.
- [12] M. Králik, "Adsorption, chemisorption, and catalysis," *Chem. Pap.*, vol. 68, no. 12, 2014, doi: 10.2478/s11696-014-0624-9.

-
- [13] G. Su et al., “Modeling chemical reactions on surfaces: The roles of chemical bonding and van der Waals interactions,” *Prog. Surf. Sci.*, vol. 94, no. 4, p. 100561, 2019, doi: 10.1016/j.progsurf.2019.100561.
- [14] E. Eren, “Adsorption Performance and Mechanism in Binding of Azo Dye by Raw Bentonite,” *CLEAN – Soil Air Water*, vol. 38, no. 8, pp. 758–763, 2010, doi: 10.1002/clen.201000060.
- [15] T. A. Saleh, “Adsorption technology and surface science,” in *Interface Science and Technology*, vol. 34, pp. 39–64, 2022, doi: 10.1016/B978-0-12-849876-7.00006-3.
- [16] G. Raj, *Surface Chemistry*. Krishna Prakashan Media, 2002.
- [17] M. R. Adam et al., “Advances in adsorptive membrane technology for water treatment and resource recovery applications: A critical review,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 10, no. 3, p. 107633, 2022, doi: 10.1016/j.jece.2022.107633.
- [18] N. Le-Minh, E. C. Sivret, A. Shammay, and R. M. Stuetz, “Factors affecting the adsorption of gaseous environmental odors by activated carbon: A critical review,” *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, no. 4, pp. 341–375, 2018, doi: 10.1080/10643389.2018.1460984.
- [19] P. A. Webb, “Introduction to chemical adsorption analytical techniques and their applications to catalysis,” *MIC Tech Publ*, vol. 13, pp. 1–4, 2003.
- [20] A. Mangel, “Identifying physical and chemical phenomena with gravimetric water sorption analysis,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 62, no. 2, pp. 529–537, 2000, doi: 10.1023/a:1010183407622.
- [21] T. A. Saleh, “Nanocomposite of carbon nanotubes/silica nanoparticles and their use for adsorption of Pb (II): from surface properties to sorption mechanism,” *Desalination Water Treat.*, vol. 57, no. 23, pp. 10730–10744, 2016, doi: 10.1080/19443994.2015.1036784.
- [22] B. Smit and T. L. Maesen, “Towards a molecular understanding of shape selectivity,” *Nature*, vol. 451, no. 7179, pp. 671–678, 2008, doi: 10.1038/nature06552.
- [23] S. Natarajan, H. C. Bajaj, and R. J. Tayade, “Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process,” *J. Environ. Sci.*, vol. 65, pp. 201–222, 2018, doi: 10.1016/j.jes.2017.03.011.
- [24] A. A. M. Daifullah, B. S. Girgis, and H. M. H. Gad, “A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material,” *Colloids Surf.*

Physicochem. Eng. Asp., vol. 235, no. 1–3, pp. 1–10, 2004, doi: 10.1016/j.colsurfa.2003.12.020.

- [25] B. Liu, S. Gai, Y. Lan, K. Cheng, and F. Yang, “Metal-based adsorbents for water eutrophication remediation: A review of performances and mechanisms,” *Environ. Res.*, vol. 212, pp. 113353, 2022, doi: 10.1016/j.envres.2022.113353.
- [26] X. Chen, M. Farber, Y. Gao, I. Kulaots, E. M. Suuberg, and R. H. Hurt, “Mechanisms of surfactant adsorption on non-polar, air-oxidized and ozone-treated carbon surfaces,” *Carbon*, vol. 41, no. 8, pp. 1489–1500, 2003, doi: 10.1016/S0008-6223(03)00053-8.
- [27] V. I. Isaeva et al., “Modern carbon-based materials for adsorptive removal of organic and inorganic pollutants from water and wastewater,” *Molecules*, vol. 26, no. 21, p. 6628, 2021, doi: 10.3390/molecules26216628.
- [28] E. Tombacz, “Adsorption from electrolyte solutions,” *Surfactant Sci. Ser.*, pp. 711–742, 2002.
- [29] G. Crini, “Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 30, no. 1, pp. 38–70, 2005, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2004.11.002.
- [30] S. De Gisi, G. Lofrano, M. Grassi, and M. Notarnicola, “Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review,” *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 9, pp. 10–40, 2016, doi: 10.1016/j.susmat.2016.06.002.
- [31] B. S. Rathi and P. S. Kumar, “Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater,” *Environ. Pollut.*, vol. 280, p. 116995, 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2021.116995.
- [32] K. D. Pennell, “2.5 Specific Surface Area,” in *SSSA Book Series*, J. H. Dane and G. Clarke Topp, Eds., Madison, WI, USA: Soil Science Society of America, pp. 295–315, 2018, doi: 10.2136/sssabookser5.4.c13.
- [33] D. L. Carter, M. M. Mortland, and W. D. Kemper, “Specific Surface,” in *SSSA Book Series*, A. Klute, Ed., Madison, WI, USA: Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, pp. 413–423, 2018, doi: 10.2136/sssabookser5.1.2ed.c16.
- [34] M. Atif, H. Z. Haider, R. Bongiovanni, M. Fayyaz, T. Razzaq, and S. Gul, “Physisorption and chemisorption trends in surface modification of carbon black,” *Surf. Interfaces*, vol. 31, p. 102080, 2022, doi: 10.1016/j.surfin.2022.102080.

-
- [35] S. Iftekhar, D. L. Ramasamy, V. Srivastava, M. B. Asif, and M. Sillanpää, “Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: a critical review,” *Chemosphere*, vol. 204, pp. 413–430, 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.04.053.
- [36] Y. John, V. E. David, and D. Mmereki, “A comparative study on removal of hazardous anions from water by adsorption: a review,” *Int. J. Chem. Eng.*, vol. 2018, 2018, doi: 10.1155/2018/3975948.
- [37] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, and K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Academic press, 2013.
- [38] K. Obodo and U. O. Aigbe, “Cost and environmental evaluations and comparisons of commonly used sorbents,” in *Adsorption Applications for Environmental Sustainability*, IOP Publishing Bristol, UK, pp. 14–1, 2023.
- [39] J. O. Ighalo, F. O. Omoarukhe, V. E. Ojukwu, K. O. Iwuozor, and C. A. Igwegbe, “Cost of adsorbent preparation and usage in wastewater treatment: a review,” *Clean. Chem. Eng.*, vol. 3, pp. 100042, 2022, doi: 10.1016/j.clce.2022.100042.
- [40] B. Silva et al., “Waste-based biosorbents as cost-effective alternatives to commercial adsorbents for the retention of fluoxetine from water,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 235, pp. 116139, 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2019.116139.
- [41] A. Khaleque et al., “Zeolite synthesis from low-cost materials and environmental applications: A review,” *Environ. Adv.*, vol. 2, pp. 100019, 2020, doi: 10.1016/j.envadv.2020.100019.
- [42] J. M. Dias, M. C. Alvim-Ferraz, M. F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, and M. Sánchez-Polo, “Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review,” *J. Environ. Manage.*, vol. 85, no. 4, pp. 833–846, 2007, doi: 10.1016/j.jenvman.2007.07.031.
- [43] S. Hokkanen, A. Bhatnagar, and M. Sillanpää, “A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity,” *Water Res.*, vol. 91, pp. 156–173, 2016, doi: 10.1016/j.watres.2016.01.008.
- [44] S. Barakan and V. Aghazadeh, “The advantages of clay mineral modification methods for enhancing adsorption efficiency in wastewater treatment: a review,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 28, no. 3, pp. 2572–2599, 2021, doi: 10.1007/s11356-020-10985-9.

-
- [45] A. Bhatnagar, W. Hogland, M. Marques, and M. Sillanpää, “An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications,” *Chem. Eng. J.*, vol. 219, pp. 499–511, 2013, doi: 10.1016/j.cej.2012.12.038.
- [46] M. Karaman et al., “Chemical and Physical Modification of Surfaces,” in *Surface Treatments for Biological, Chemical, and Physical Applications*, 1st ed., M. Gürsoy and M. Karaman, Eds., Wiley, 2017, pp. 23–66. doi: 10.1002/9783527698813.ch2.
- [47] M.-M. Titirici and M. Antonietti, “Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 103–116, 2010, doi: 10.1039/B819318P.
- [48] W. M. Lewandowski, M. Ryms, and W. Kosakowski, “Thermal biomass conversion: A review,” *Processes*, vol. 8, no. 5, pp. 516, 2020, doi: 10.3390/pr8050516.
- [49] Y. Gao, Q. Yue, B. Gao, and A. Li, “Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review,” *Sci. Total Environ.*, vol. 746, pp. 141094, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141094.
- [50] Z. Yue and J. Economy, “Carbonization and activation for production of activated carbon fibers,” *Act. Carbon Fiber Text.*, pp. 61–139, 2017, doi: 10.1016/B978-0-08-100660-3.00004-3.
- [51] P. Kaewsarn and Q. Yu, “Cadmium (II) removal from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Padina* sp.,” *Environ. Pollut.*, vol. 112, no. 2, pp. 209–213, 2001, doi: 10.1016/S0269-7491(00)00114-7.
- [52] A. Leusch, Z. R. Holan, and B. Volesky, “Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically-reinforced biomass of marine algae,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 62, no. 3, pp. 279–288, 1995, doi: 10.1002/jctb.280620311.
- [53] A. M. Talarposhti, T. Donnelly, and G. K. Anderson, “Colour removal from a simulated dye wastewater using a two-phase anaerobic packed bed reactor,” *Water Res.*, vol. 35, no. 2, pp. 425–432, 2001, doi: 10.1016/S0043-1354(00)00280-3.
- [54] A. I. Esmael, M. E. Matta, H. A. Halim, and F. A. Azziz, “Adsorption of heavy metals from industrial wastewater using palm date pits as low-cost adsorbent,” *Int J Eng Adv Technol*, vol. 3, pp. 71–76, 2014.

-
- [55] D. Politi and D. Sidiras, “Wastewater treatment for dyes and heavy metals using modified pine sawdust as adsorbent,” *Procedia Eng.*, vol. 42, pp. 1969–1982, 2012, doi: 10.1016/j.proeng.2012.07.593.
- [56] K. Litefti, M. S. Freire, M. Stitou, and J. González-Álvarez, “Adsorption of an anionic dye (Congo red) from aqueous solutions by pine bark,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, p. 16530, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-53046-z.
- [57] J. S. Piccin, T. R. S. Cadaval, L. A. A. De Pinto, and G. L. Dotto, “Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations,” in *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*, A. Bonilla-Petriciolet, D. I. Mendoza-Castillo, and H. E. Reynel-Ávila, Eds., Cham: Springer International Publishing, pp. 19–51, 2017, doi: 10.1007/978-3-319-58136-1_2.
- [58] R. Saadi, Z. Saadi, R. Fazaeli, and N. E. Fard, “Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 32, no. 5, pp. 787–799, May 2015, doi: 10.1007/s11814-015-0053-7.
- [59] S. Kalam, S. A. Abu-Khamsin, M. S. Kamal, and S. Patil, “Surfactant Adsorption Isotherms: A Review,” *ACS Omega*, vol. 6, no. 48, pp. 32342–32348, 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c04661.
- [60] M. M. Rahman, M. Muttakin, A. Pal, A. Z. Shafiullah, and B. B. Saha, “A statistical approach to determine optimal models for IUPAC-classified adsorption isotherms,” *Energies*, vol. 12, no. 23, p. 4565, 2019, doi: 10.3390/en12234565.
- [61] J. S. Piccin, T. R. S. Cadaval, L. A. A. De Pinto, and G. L. Dotto, “Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations,” in *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*, A. Bonilla-Petriciolet, D. I. Mendoza-Castillo, and H. E. Reynel-Ávila, Eds., Cham: Springer International Publishing, 2017, pp. 19–51. doi: 10.1007/978-3-319-58136-1_2.
- [62] A. Bonilla-Petriciolet, D. I. Mendoza-Castillo, and H. E. Reynel-Ávila, Eds., *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. Cham: Springer International Publishing, 2017, doi: 10.1007/978-3-319-58136-1.
- [63] H. Swenson and N. P. Stadie, “Langmuir’s Theory of Adsorption: A Centennial Review,” *Langmuir*, vol. 35, no. 16, pp. 5409–5426, 2019, doi: 10.1021/acs.langmuir.9b00154.

-
- [64] M. A. Al-Ghouti and D. A. Da'ana, "Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 393, p. 122383, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122383.
- [65] E. Herald, Y. Hidayat, and M. Firdaus, "The langmuir isotherm adsorption equation: the monolayer approach," in *IOP Conference Series: Materials science and engineering*, IOP Publishing, pp. 012067, 2016, doi: 10.1088/1757-899X/107/1/012067.
- [66] L. Czepirski, M. R. Balys, and E. Komorowska-Czepirska, "Some generalization of Langmuir adsorption isotherm," *Internet J. Chem.*, vol. 3, no. 14, pp. 1099–8292, 2000.
- [67] S. Azizian and S. Eris, "Adsorption isotherms and kinetics," in *Interface science and technology*, vol. 33, pp. 445–509, 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-818805-7.00011-4.
- [68] R. Saadi, Z. Saadi, R. Fazaeli, and N. E. Fard, "Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 32, no. 5, pp. 787–799, 2015, doi: 10.1007/s11814-015-0053-7.
- [69] M. B. Desta, "Batch sorption experiments: Langmuir and Freundlich isotherm studies for the adsorption of textile metal ions onto teff straw (*Eragrostis tef*) agricultural waste," *J. Thermodyn.*, vol. 2013, 2013, doi: 10.1155/2013/375830.
- [70] T. A. Saleh, "Kinetic models and thermodynamics of adsorption processes: Classification," in *Interface science and technology*, vol. 34, pp. 65–97, 2022, doi: 10.1016/B978-0-12-849876-7.00003-8.
- [71] F.-C. Wu, R.-L. Tseng, S.-C. Huang, and R.-S. Juang, "Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini-review," *Chem. Eng. J.*, vol. 151, no. 1–3, pp. 1–9, 2009, doi: 10.1016/j.cej.2009.02.024.
- [72] M. A. Hubbe, S. Azizian, and S. Douven, "Implications of apparent pseudo-second-order adsorption kinetics onto cellulosic materials: a review.," *BioResources*, vol. 14, no. 3, 2019.
- [73] M. Shi et al., "Resource utilization of typical biomass wastes as biochars in removing plasticizer diethyl phthalate from water: characterization and adsorption mechanisms," *Front. Environ. Sci. Eng.*, vol. 17, no. 1, p. 5, 2023, doi: 10.1007/s11783-023-1605-4.
- [74] N. Rauf, S. S. Tahir, J.-H. Kang, and Y.-S. Chang, "Equilibrium, thermodynamics and kinetics studies for the removal of alpha and beta endosulfan by adsorption onto bentonite clay," *Chem. Eng. J.*, vol. 192, pp. 369–376, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.03.047.

-
- [75] H. Qian, "Statistical Chemical Thermodynamics and Energetic Behavior of Counting: Gibbs' Theory Revisited," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 18, no. 11, pp. 6421–6436, 2022, doi: 10.1021/acs.jctc.2c00783.
- [76] M. N. Sahmoune, "Evaluation of thermodynamic parameters for adsorption of heavy metals by green adsorbents," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 17, no. 2, pp. 697–704, 2019, doi: 10.1007/s10311-018-00819-z.
- [77] T. A. Saleh, "Kinetic models and thermodynamics of adsorption processes: Classification," in *Interface science and technology*, vol. 34, pp. 65–97, 2022, doi: 10.1016/B978-0-12-849876-7.00003-8.
- [78] V. J. Inglezakis and A. A. Zorpas, "Heat of adsorption, adsorption energy and activation energy in adsorption and ion exchange systems," *Desalination Water Treat.*, vol. 39, no. 1–3, pp. 149–157, 2012, doi: 10.1080/19443994.2012.669169.
- [79] G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, and M. Krimissa, "Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement," *Appl. Geochem.*, vol. 22, no. 2, pp. 249–275, 2007, doi: 10.1016/j.apgeochem.2006.09.010.
- [80] E. Ridge, *Design of experiments for the tuning of optimisation algorithms*. Citeseer, 2007.
- [81] J. Antony, *Design of experiments for engineers and scientists*, 2023.
- [82] V. Kumar, A. Bhalla, and A. S. Rathore, "Design of experiments applications in bioprocessing: Concepts and approach," *Biotechnol. Prog.*, vol. 30, no. 1, pp. 86–99, 2014, doi: 10.1002/btpr.1821.
- [83] L. R. Verdooren, "History of the Statistical Design of Agricultural Experiments," *J. Agric. Biol. Environ. Stat.*, vol. 25, no. 4, pp. 457–486, 2020, doi: 10.1007/s13253-020-00394-3.
- [84] S. S. Djimtoingar, N. S. A. Derkyi, F. A. Kuranchie, and J. K. Yankyera, "A review of response surface methodology for biogas process optimization," *Cogent Eng.*, vol. 9, no. 1, pp. 2115283, 2022, doi: 10.1080/23311916.2022.2115283.
- [85] S. Lamidi, N. Olaleye, Y. Bankole, A. Obalola, E. Aribike, and I. Adigun, *Applications of response surface methodology (RSM) in product design, development, and process optimization*. Intech Open, 2022, doi: 10.5772/intechopen.106763.

-
- [86] H. Zaid, Z. Al-sharify, M. H. Hamzah, and S. Rushdi, "Optimization of different chemical processes using response surface methodology-a review: response surface methodology," *J. Eng. Sustain. Dev.*, vol. 26, no. 6, pp. 1–12, 2022, doi: 10.31272/jeasd.26.6.1.
- [87] S. Nakai, E. C. Li-Chan, and J. Dou, "Experimental Design and Response-Surface," in *Handbook of food and bioprocess modeling techniques*, CRC Press, pp. 293–322, 2006.
- [88] V. L. Anderson and R. A. McLean, *Design of experiments: a realistic approach*. CRC Press, 2018, doi: 10.1201/9781315141039.
- [89] L. B. Barrentine, *An introduction to design of experiments*. Quality Press, 2001.
- [90] A. Jankovic, G. Chaudhary, and F. Goia, "Designing the design of experiments (DOE)—An investigation on the influence of different factorial designs on the characterization of complex systems," *Energy Build.*, vol. 250, pp. 111298, 2021, doi: 10.1016/j.enbuild.2021.111298.
- [91] G. Z. Kyzas and M. Kostoglou, "Green adsorbents for wastewaters: a critical review," *Materials*, vol. 7, no. 1, pp. 333–364, 2014, doi: 10.3390/ma7010333.
- [92] D. C. Montgomery, *Design and analysis of experiments*. John Wiley & Sons, 2017.
- [93] M. Reji and R. Kumar, "Response surface methodology (RSM): An overview to analyze multivariate data," *Indian J Microbiol Res*, vol. 9, pp. 241–248, 2022.
- [94] M. J. Anderson and P. J. Whitcomb, *RSM simplified: optimizing processes using response surface methods for design of experiments*. Productivity press, 2016.
- [95] C. J. Wu and M. S. Hamada, *Experiments: planning, analysis, and optimization*. John Wiley & Sons, 2011.
- [96] S. Filfli and D. Marchio, "Parametric models of energy consumption based on experimental designs and applied to building-system dynamic simulation," *J. Build. Perform. Simul.*, vol. 5, no. 5, pp. 277–299, 2012, doi: 10.1080/19401493.2011.571289.
- [97] N. Berkane, "Developpement et caracterisation de nouveaux adsorbants pour l'elimination des polluants organiques en solution aqueuse," PhD Thesis, University Mouloud MAMMERI Tizi-Ouzou, 2019.
- [98] R. Mee, *A Comprehensive Guide to Factorial Two-Level Experimentation*. New York, NY: Springer New York, 2009, doi: 10.1007/b105081.

-
- [99] J. Yang, A. Mandal, and D. Majumdar, “Optimal designs for two-level factorial experiments with binary response,” *Stat. Sin.*, pp. 885–907, 2012.
- [100] L. M. Collins, J. J. Dziak, and R. Li, “Design of experiments with multiple independent variables: a resource management perspective on complete and reduced factorial designs.,” *Psychol. Methods*, vol. 14, no. 3, p. 202, 2009, doi: 10.1037/a0015826.
- [101] C. Pierlot, L. Pawlowski, M. Bigan, and P. Chagnon, “Design of experiments in thermal spraying: A review,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, no. 18, pp. 4483–4490, 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.04.031.
- [102] J. P. C. Kleijnen, “Design and Analysis of Simulation Experiments,” in *Statistics and Simulation*, vol. 231, J. Pilz, D. Rasch, V. B. Melas, and K. Moder, Eds., in *Springer Proceedings in Mathematics & Statistics*, vol. 231, Cham: Springer International Publishing, 2018, pp. 3–22. doi: 10.1007/978-3-319-76035-3_1.
- [103] Venkatesh and Goyal, “Expectation Disconfirmation and Technology Adoption: Polynomial Modeling and Response Surface Analysis,” *MIS Q.*, vol. 34, no. 2, pp. 281, 2010, doi: 10.2307/20721428.
- [104] S. L. C. Ferreira et al., “Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatographic systems,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1158, no. 1–2, pp. 2–14, 2007, doi: 10.1016/j.chroma.2007.03.051.
- [105] W. Tinsson, *Plans d’expérience : constructions et analyses statistiques*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [106] J. Wang and W. Wan, “Application of desirability function based on neural network for optimizing biohydrogen production process,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 34, no. 3, pp. 1253–1259, 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.11.055.
- [107] W.-H. Chen et al., “A comprehensive review of thermoelectric generation optimization by statistical approach: Taguchi method, analysis of variance (ANOVA), and response surface methodology (RSM),” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 169, p. 112917, 2022, doi: 10.1016/j.rser.2022.112917.
- [108] S. R. Searle, G. Casella, and C. E. McCulloch, *Variance Components*. John Wiley & Sons, 2009.

-
- [109] M. Mourabet, A. El Rhilassi, H. El Boujaady, M. Bennani-Ziatni, R. El Hamri, and A. Taitai, "Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on Apatitic tricalcium phosphate using Box–Behnken design and desirability function," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 10, pp. 4402–4410, 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.12.125.
- [110] L. V. Candiotti, M. M. De Zan, M. S. Cámara, and H. C. Goicoechea, "Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development," *Talanta*, vol. 124, pp. 123–138, 2014, doi: 10.1016/j.talanta.2014.01.034.

Partie
expérimentale

Chapitre III

Matériels et méthodes

III.1. Introduction

L'industrie agro-alimentaire génère de grandes quantités de déchets ; dont la valorisation pour produire de l'énergie ou obtenir des matériaux est une voie prometteuse. Certains résidus de biomasse inexploités comme les écorces d'orange et de grenade..., sont généralement éliminés par simple combustion [1]. L'utilisation de biomasse lignocellulosique comme résidus agricoles, se développe sur sa disponibilité et son coût réduit cette approche durable permet de valoriser des déchets tout en contribuant à la dépollution des eaux. Les avantages liés à l'utilisation de ces déchets sont nombreux. Nous en retenons la valorisation des agro-ressources en tant que matière première disponible, renouvelable et bon marché et la répercussion positive sur le prix de revient du charbon actif obtenu [2].

L'écorce de grenade, résidu agricole abondant disponible en grandes quantités en Algérie, possède une structure poreuse riche en composés actifs capable de lier les composés organiques et inorganiques. Elle représente une alternative viable aux adsorbants conventionnels dans le traitement des eaux.

Des méthodes d'activation physique et chimique sont généralement utilisées pour préparer le charbon actif. Le processus de préparation comprend généralement deux phases : (1) une phase de carbonisation, au cours de laquelle la matière première est pyrolysée en un précurseur de carbone avec moins de pores ; (2) une phase d'activation, au cours de laquelle des pores développés sont générés par l'action d'un activateur. Les méthodes d'activation sont des processus relativement complexes. De plus, l'utilisation d'activateurs chimiques corrosifs et toxiques tels que KOH et H₃PO₄ pour l'activation nécessite des équipements coûteux et produit des eaux usées difficiles à traiter. Les nouvelles méthodes d'activation, telles que les méthodes de matrice, sont difficiles à mettre en œuvre à l'échelle industrielle en raison de leurs coûts élevés. Par conséquent, le développement de méthodes de préparation des adsorbants écologiques et respectueuses de l'environnement devient de plus en plus important. Ces dernières années, les activateurs à base de sel de fer ont été utilisés pour préparer du charbon actif en raison de leur faible pollution, de leur faible corrosion, de leur faible coût et de la simplicité de leur procédé d'activation. Des études montrent que le FeCl₂ est similaire au FeCl₃ et au ZnCl₂, facilitant ainsi la déshydratation et l'aromatation de la biomasse tout en empêchant la formation de goudron susceptible d'obstruer les pores [3-5].

La modification des bioadsorbants a été privilégiée ces dernières années afin de modifier la surface et ainsi d'améliorer leur qualité globale. L'ultrasonication, qui implique l'application d'ondes ultrasonores, modifie la surface de la biomasse par un mécanisme de cavitation acoustique. Peu d'études portent sur la modification ultrasonore des adsorbants pour le traitement des polluants [6]. Aucune étude n'a porté sur la biosorption du cristal violet à l'aide de bioadsorbants modifiés par un mélange de $\text{SnCl}_2/\text{FeCl}_2$, $\text{SnCl}_2/\text{FeCl}_3$, $\text{SnCl}_2/\text{ZnCl}_2$ et ultrasons.

Dans cette étude, nous avons exploré l'utilisation de l'écorce de grenade à l'état brut et activé chimiquement comme biosorbants pour la biosorption du colorant cristal violet (CV). Ce chapitre est subdivisé en trois sections principales :

- La première section détaille la préparation de nouveaux biosorbants à partir de l'écorce de grenade, dans le but d'améliorer leur surface spécifique, suivie d'une évaluation de leurs propriétés physico-chimiques à l'aide de plusieurs techniques d'analyse.
- La deuxième section explore la cinétique et l'équilibre des processus de biosorption sous différentes conditions, y compris l'étude des isothermes et de la thermodynamique, afin de comprendre les mécanismes et les interactions du processus.
- La troisième section utilise la méthodologie de la surface de réponse (MSR) pour optimiser les conditions expérimentales et maximiser l'efficacité de la biosorption, tout en étudiant le potentiel de régénération et l'impact en termes de toxicité microbienne.

III.2. Méthodologie expérimentale

III.2.1. Utilisation des écorces de grenade comme biosorbant

Le biomatériau utilisé dans cette étude est constitué de l'écorce de grenade, provenant principalement des fruits du grenadier (*Punica granatum*) cultivés dans la région nord-est de l'Algérie. Malgré leur abondance, ces fruits génèrent une grande quantité de déchets, notamment les peaux et les membranes internes, qui sont généralement jetés sans valorisation. Ils possèdent un potentiel significatif en tant que source de biomatériaux innovants. L'exploitation de ces déchets pourrait non seulement réduire l'impact environnemental, mais aussi offrir de nouvelles perspectives économiques pour la région.

III.2.2. Préparation des biosorbants

Dans cette étude, après la collecte, l'écorce de grenade a d'abord été coupée en petits morceaux afin de simplifier les étapes suivantes (**Figure III.1**).

- **Lavage** : Les morceaux coupés d'écorce de grenade ont été soigneusement nettoyés à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'une eau claire pour éliminer les impuretés.
- **Séchage** : Les morceaux lavés sont ensuite séchés à 105 °C (à une vitesse de 5 °C/min) dans une étuve Digitheat-TFT (JP Selecta, Barcelone, Espagne) pendant 20 h dans l'objectif d'éliminer l'eau imprégnée dans leurs textures.
- **Broyage** : Enfin, les morceaux séchés ont été broyés à l'aide d'un broyeur électrique SILVERCREST 500G (Europe, Allemagne) dans le but d'obtenir une poudre fine, facilitant ainsi les essais de biosorption en batch.
- **Tamisage** : Le produit final est tamisé afin d'obtenir une taille de particule homogène et uniforme, correspondant à la gamme souhaitée de 150-250 µm.

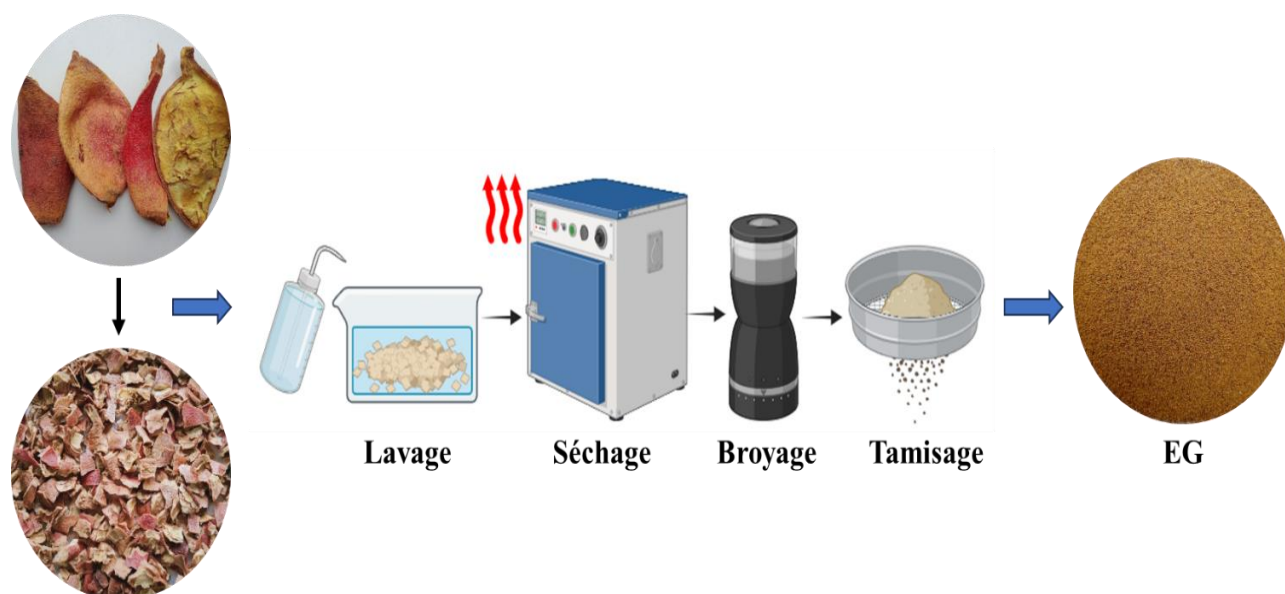


Figure III.1. Schéma illustrant les différentes étapes de préparation du biosorbant à partir de l'écorce de grenade.

III.2.3. Préparation des biosorbants modifiés à partir des écorces de grenade

Les biomatériaux préparés sont répartis en quatre parties distinctes afin d'évaluer leur efficacité, après activation chimique, comme biosorbants pour la biosorption du colorant cristal violet (CV).

- **La première partie** : l'écorce de grenade a été utilisée telle quelle, sans aucune activation, et a été étiquetée «EG ».
- **La deuxième partie** : EG a subi une activation chimique avec une solution de $\text{SnCl}_2\text{-FeCl}_2$, et a été étiquetée « EG/ $\text{SnCl}_2\text{-FeCl}_2$ ». Ce traitement vise à améliorer les propriétés adsorbantes en améliorant la surface spécifique de ce dernier.
- **La troisième partie** a été activée en utilisant une solution de $\text{SnCl}_2\text{-FeCl}_3$, portant l'étiquette « EG/ $\text{SnCl}_2\text{-FeCl}_3$ ». Cette activation vise à comparer l'effet des différents états d'oxydation du fer sur la capacité de biosorption.
- Enfin, **la quatrième partie** a été traitée avec une solution de $\text{SnCl}_2\text{-ZnCl}_2$ et étiquetée « EG/ $\text{SnCl}_2\text{-ZnCl}_2$ ». L'ajout de zinc vise à explorer les synergies potentielles entre les ions Sn, Fe, et Zn dans le processus de biosorption.

Ces préparations permettront d'analyser et de comparer les performances de chaque biosorbant modifié, afin de déterminer les conditions optimales pour la décontamination des eaux colorées contaminées par le cristal violet.

Pour **EG/ $\text{SnCl}_2\text{-FeCl}_2$** , 5 g d'écorce de grenade ont été mélangés à une solution préparée composée de 1 g de $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de 1 g de $\text{FeCl}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans une fiole jaugée de 100 ml. Le mélange EG/ $\text{SnCl}_2\text{-FeCl}_2$ a été agité pendant 3 heures à température ambiante à l'aide d'un bain à ultrasons. Par la suite, le mélange homogène obtenu a été placé dans une étuve à 60 °C pendant 24 heures, suivi d'un trempage de 30 minutes dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl, 0,1 M) sous agitation. Enfin, le mélange a été rincé jusqu'à ce que le pH soit ajusté à environ 7 à l'aide d'eau distillée. Le produit a ensuite été séché à 105 °C (vitesse de 5 °C/min) pendant 24 heures, ce qui a permis d'obtenir une poudre fine.

Les mêmes étapes ont été suivies pour la préparation des biosorbants **EG/ $\text{SnCl}_2\text{-FeCl}_3$** (1 g de $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de 1 g de $\text{FeCl}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$) et **EG/ $\text{SnCl}_2\text{-ZnCl}_2$** (1 g de $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de 1 g de

ZnCl₂.xH₂O) (**Figure III.2**). Les biosorbants ont été soumis à des processus de broyage et de tamisage pour obtenir la gamme de tailles de particules souhaitée de 150-250 µm.

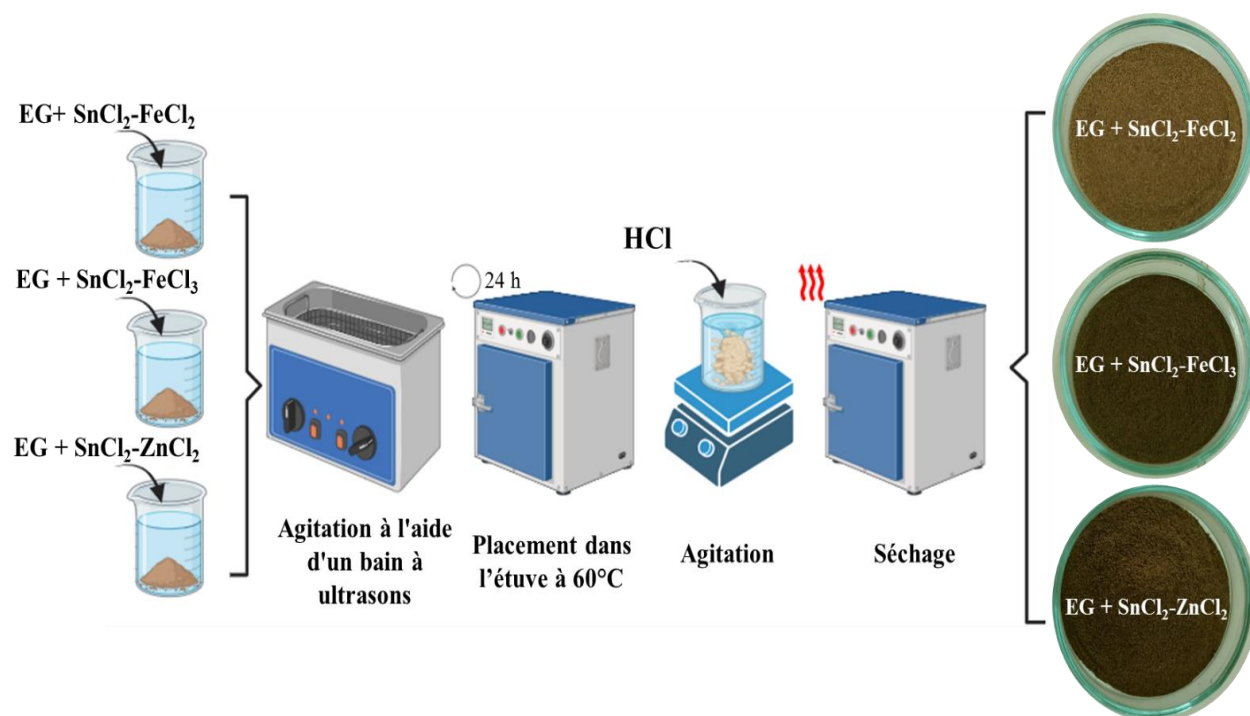


Figure III.1. Schéma illustrant la méthodologie expérimentale de la préparation des biosorbants modifiés.

III.3. Caractérisation physico-chimique des biosorbants

III.3.1. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)

La caractérisation de la surface des biosorbants préparés EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ a été réalisée à l'aide d'une analyse par infrarouge à transformée de Fourier, effectuée à l'aide d'un spectromètre infrarouge FTIR-ATR (INVENIO-R, Bruker) avant et après le processus de biosorption, dans la gamme de 4000 cm⁻¹ à 400 cm⁻¹.

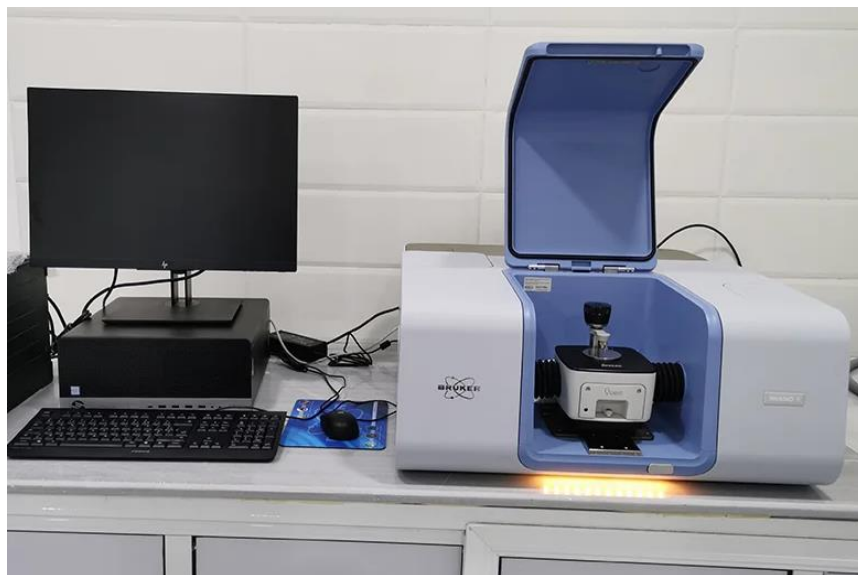


Figure III.2. Appareil du spectromètre infrarouge.

III.3.2. Analyse par le microscope électronique à balayage (MEB)

Pour l'imagerie morphologique et la détermination de la composition chimique des surfaces des biosorbants EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂, une analyse par microscope électronique à balayage combinée à la spectroscopie de rayons X dispersifs en énergie (SEM/EDX : Quattro S) a été utilisée, avec des grossissements correspondant à des champs d'observation de 50 µm et 100 µm (15,00 kV).



Figure III.3. Appareil du microscope électronique à balayage.

III.3.3. Analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/DTG)

L'analyse thermique des biosorbants EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ a été réalisée à l'aide du TGA/DSC³⁺ Stare de Mettler Toledo. Les propriétés thermogravimétriques ont été déterminées avec une vitesse de chauffe fixée à 10 °C/min, sur une plage de température allant de 25 °C jusqu'à 1000 °C.

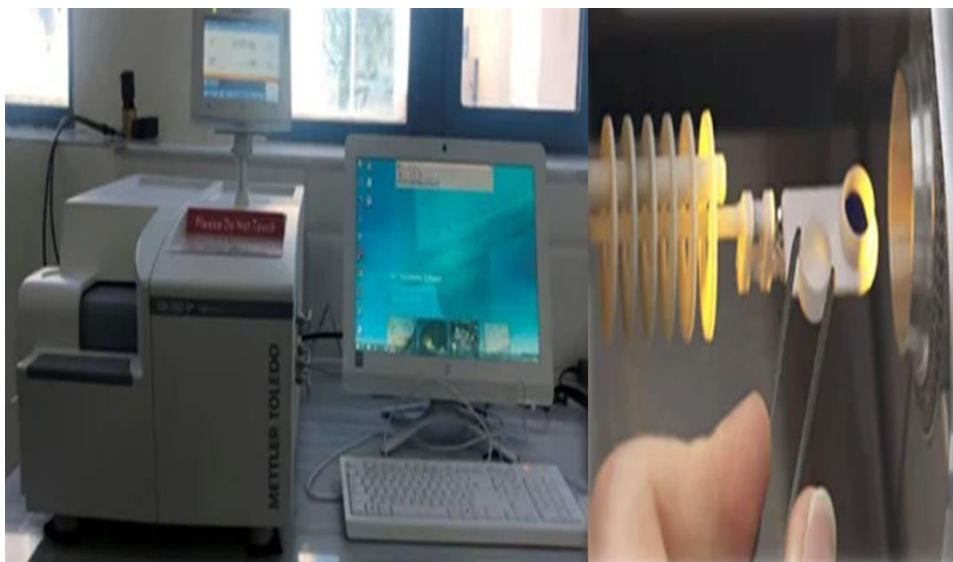


Figure III.4. L'analyseur thermogravimétrique TGA/DSC³⁺ Stare de Mettler Toledo.

III.3.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les caractéristiques structurales des biosorbants préparés EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ ont été évaluées par diffraction des rayons X (DRX) à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre à rayons X Bruker D8 Advance (PANalytical Empyrean) fonctionnant à 45 kV et utilisant un matériau d'anode Cu K α ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$). Les diagrammes de diffraction en fonction de 2θ ont été déterminés entre 5° et 100° avec un pas de scan de 0.02° et un temps de mesure de 30 s par angle.



Figure III.5. Équipements du diffractomètre à rayons X.

III.3.5. Analyse par spectrométrie de fluorescence X (FRX)

Une analyse par fluorescence X (SciAps) a été réalisée pour détecter les compositions chimiques globales des biosorbants préparés EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ en éléments majeurs et en éléments traces. Ces échantillons ont été pressés sous forme de pastille (environ 2 g pour chaque échantillon) avant d'être introduits dans le spectromètre de fluorescence X.



Figure III.6. Appareil de fluorescence X.

III.3.6 Analyse par BET

Les propriétés de texture des échantillons EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ ont été étudiées à l'aide des méthodes de Brunauer-Emmett-Teller (BET), Barrett-Joyner-Halender (BJH) et Dollimore et Heal (DH). Ces analyses ont été réalisées à l'aide d'un analyseur de physisorption/chimisorption sous vide poussé (Quantachrome Autosorb iQ3).

Les biosorbants préparés ont été dégazés à 200 °C pendant 8 heures. Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ont été effectuées à une température de - 196 °C (77 K).

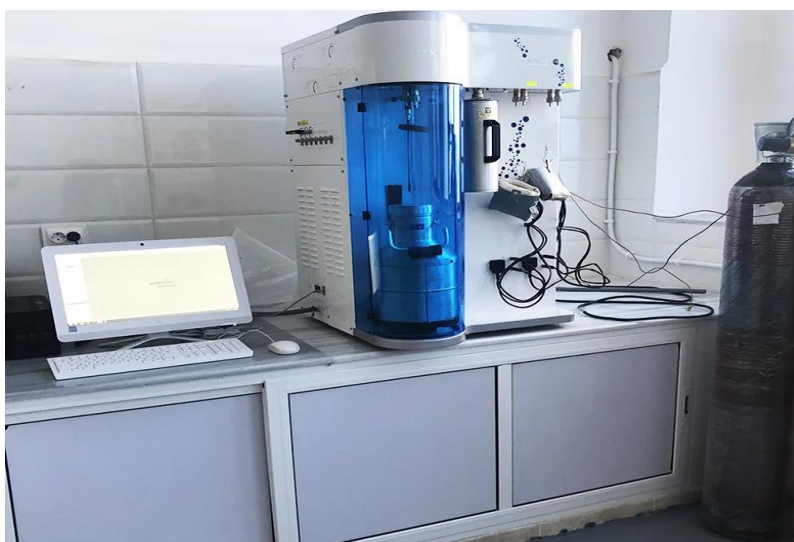


Figure III.7. L'analyseur Quantachrome Autosorb iQ3.

III.3.7 Détermination du pH_{pzc}

L'importance du point de charge zéro (pH_{pzc}) dans les phénomènes d'adsorption devient particulièrement cruciale lorsque les forces électrostatiques jouent un rôle significatif dans les mécanismes, comme c'est souvent le cas avec les adsorbants. La détermination du pH_{pzc} a été effectuée pour étudier précisément comment la charge de surface des biosorbants préparés varie avec le pH [7].

Le pH_{pzc} d'une solution est déterminé en immergeant 0,15 g des biosorbants « EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ » dans des béchers contenant 50 ml d'une solution de NaCl (0,01 M). Le pH de chaque solution est ajusté en fonction de la charge superficielle des biosorbants. Le pH de chaque solution est ajusté à un pH initial compris entre 1 et 10 en ajoutant des solutions concentrées de HCl ou de NaOH (1 M). Le pH final est comparé au

pH initial après 24 heures d'agitation magnétique (250 tr/min) à température ambiante [8]. Lorsque le pH final correspond au pH initial, le biosorbant atteint son pH_{pzc}, ce qui indique qu'il n'a pas de charge de surface nette [9].

III.4. Protocole expérimental d'adsorption

III.4.1. Adsorption en batch

Les expériences de biosorption ont été réalisées à température ambiante en utilisant une série d'Erlenmeyer contenant la quantité souhaitée de biosorbants « EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ » dans une solution du colorant CV à concentration prédéfinie. Plusieurs paramètres opérationnels influençant le processus de biosorption ont été examinés, notamment le temps de contact, la dose de biosorbant (0,025-0,2 g), la concentration initiale du colorant (5 à 100 mg/L), le pH de la solution (2 à 10) et la température (20 à 60 °C). Le pourcentage d'efficacité d'élimination (R %) du colorant de la solution aqueuse a été déterminé à l'aide de l'équation suivante :

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq III. 1})$$

Où

C₀ et C_e (mg/L) représentent respectivement la concentration initiale et la concentration à l'équilibre du colorant CV.

Une quantité prédéterminée de biosorbants a été ajoutée aux solutions, et le mélange a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique à 250 tr/min jusqu'à atteindre l'équilibre. Les biosorbants et le colorant CV ont ensuite été séparés par centrifugation à l'aide d'une micro-centrifugeuse réfrigérée à grande vitesse (DragonLab D3024R, Chine). Les échantillons séparés ont été filtrés puis analysés pour déterminer la concentration restante du colorant CV à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis (SHIMADZU UV-1900i, Japon) à une longueur d'onde de 590 nm. Les quantités du colorant CV adsorbées sur les biosorbants à l'équilibre (q_e, mg/g) ou au temps t (q_t, mg/g) ont été déterminées à l'aide des équations suivantes :

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (\text{Eq III. 2})$$

$$q_t = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{m} \quad (\text{Eq III. 3})$$

III.5. Cinétique et équilibre des processus d'adsorption

Les modèles cinétiques d'adsorption sont des outils précieux pour examiner le processus de vitesse d'adsorption et identifier l'étape de contrôle de la vitesse [10]. En outre, ces modèles permettent d'établir une relation entre la vitesse d'adsorption et la quantité de polluant adsorbé [11]. Les modèles de Lagergren et de Ho sont parmi les modèles largement appliqués pour évaluer la cinétique du pseudo-premier-ordre (**PPO**) et du pseudo-second-ordre (**PSO**) dans les études d'adsorption [12, 13]. Dans cette étude, les modèles PPO et PSO ont été appliqués aux données cinétiques à l'aide des équations non linéaires (**Tableau III.1**) pour élucider le mécanisme d'adsorption [14].

Nous avons appliqué des modèles d'isothermes classiques, incluant les équations non linéaires de Langmuir et de Freundlich [15, 16], dont les descriptions détaillées sont fournies dans le **Tableau III.1**. Ces modèles ont été utilisés pour ajuster les données expérimentales relatives à l'adsorption du colorant CV sur les biosorbants étudiés : EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂.

Tableau III.1 : Formes non linéaires des modèles cinétiques et des isothermes d'adsorption.

Modèles cinétiques	Equation non linéaire	Paramètres	Eqs
PPO	$q_t = q_e(1 - \exp^{-k_1 t})$	q_e (mg/g) : capacité d'adsorption à l'équilibre. q_t (mg/g) : capacité d'adsorption à l'instant t. k_1 (min^{-1}) : constante de vitesse de PPO. t (min) : le temps de contact.	(III.4)
PSO	$q_t = (q_e^2 k_2 t) / (1 + q_e k_2 t)$	k_2 (g/mg.min) : constante de vitesse de PSO.	(III.5)
Modèles des isothermes			
Langmuir	$q_e = (q_{\max} K_L C_e) / (1 + K_L C_e)$	C_e (mg/L) : concentration d'équilibre du colorant CV. q_e (mg/g) : quantité du colorant CV éliminée à l'équilibre. q_{\max} (mg/g) : la capacité maximale d'adsorption. K_L (L/mg) : la constant de Langmuir liée à la capacité d'adsorption	(III.6)
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	K_F (mg/g) : constant de Freundlich. n: facteur d'hétérogénéité.	(III.7)

III.6. Plan d'expériences : optimisation et méthodologie des surfaces de réponse (MSR)

La méthodologie des surfaces de réponse est une méthode d'optimisation computationnelle employée dans le développement des adsorbants à base de biomasses modifiées chimiquement pour l'élimination des contaminants organiques. Le plan composite central (CCD) et le plan Box-Behnken (BBD) sont les deux plans les plus utilisés dans la MSR [17]. Cette technique statistique et mathématique utilise des données quantitatives provenant

d'expériences appropriées pour déterminer les équations du modèle de régression et les conditions de fonctionnement, qui sont utiles pour développer, améliorer et optimiser le processus d'adsorption [18]. MSR comporte différentes méthodes de modélisation, dont le principal avantage est de réduire le nombre d'expériences [19]. Des méthodes statistiques basées sur MSR ont été utilisées dans cette étude pour étudier l'effet de quatre paramètres (concentration initiale (A), pH initial (B), température (C) et masse de biosorbant (D)). La variable de réponse était la quantité adsorbée du colorant étudié CV (q_e : capacité d'adsorption). Le **Tableau III.2** regroupe les niveaux bas et haut pour chaque variable.

Tableau III.2. *Gammes et niveaux expérimentaux des variables d'essais (BBD et CCD).*

Facteurs	Symbole	Niveau bas (-1)	Central (0)	Niveau haut (1)
Concentration initiale (mg/L)	A	5	52,5	100
pH initial	B	2	6	10
Température (°C)	C	20	40	60
Masse (g)	D	0,025	0,1125	0,2

Les plans d'expérience CCD et BBD ont été utilisés pour déterminer les paramètres optimaux d'adsorption du colorant en vue d'une élimination rapide et efficace. Le modèle de second ordre dans MSR est représenté par l'équation quadratique [20-22] **Eq III.8** :

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^n \beta_{ij} X_i X_j \quad (\text{Eq III.8})$$

Ici, Y est le facteur de réponse prédit et X est la variable d'entrée. β_0 , β_j , β_{jj} et β_{ij} sont respectivement l'ordonnée à l'origine, l'effet linéaire, l'effet carré et l'effet d'interaction. n est le nombre de variables codées de contrôle des entrées. La qualité de l'équation du modèle quadratique est décrite à l'aide du coefficient de détermination (R^2), du test F de Fisher et du test p de probabilité. À l'aide du logiciel Design-Expert 13, la précision et la signification du modèle ajusté ont été vérifiées par l'analyse de la variance (ANOVA). À un niveau de confiance de 95 %, le modèle présentant la valeur P la plus faible et la valeur F la plus élevée indique une meilleure combinaison des paramètres utilisés.

Le plan de Box-Behnken est une méthode bien connue pour la conception d'expériences qui s'appuient sur une série de tests pour parvenir à une évaluation précise et sûre du résultat souhaité. Il a été utilisé pour minimiser le nombre d'expériences nécessaires pour évaluer les interactions potentielles entre les paramètres affectant l'adsorption des colorants. Cette méthode génère un modèle mathématique permettant d'identifier les valeurs optimales des paramètres indépendants contribuant à la réponse maximale [23, 24]. Le nombre d'expériences nécessaires pour développer le BBD a été calculé à l'aide de l'équation (**Eq III.9**) :

$$N = 2k(k - 1) + C \quad (\text{Eq III.9})$$

Ici, « N » est le nombre d'expériences réalisées, « k » est le nombre de variables indépendantes et « C » est le nombre d'expériences réalisées au centre [19, 25]. Ce plan expérimental, composé de quatre variables indépendantes, comprend 29 expériences (**Tableaux A1-A4**). Le modèle d'équation quadratique de second ordre a été évalué pour prédire la valeur optimale entre les facteurs dépendants et indépendants [26].

Au cours du processus de biosorption du colorant cristal violet, la méthode du plan composite central a été utilisée pour déterminer la relation entre les paramètres et la réponse dans la MSR [27]. Les quatre facteurs ont une influence directe sur la biosorption du colorant, en particulier sur la capacité de biosorption (q_e , mg/g). Ces niveaux ont été évalués sur la base du plan expérimental CCD à faces centrées, comprenant 29 expériences (**Tableaux A5-A8**) [25].

$$N = 2^k + 2k + C \quad (\text{Eq III.10})$$

Où k est le nombre de facteurs, les 29 expériences sont organisées selon un plan factoriel comprenant 16 points factoriels, 8 points axiaux et 1 point central, les 4 autres impliquant la répétition du point central pour obtenir une bonne estimation de l'erreur expérimentale. Les expériences de répétition ont été réalisées en suivant l'ordre des séries défini par le plan d'expériences [28]. Les effets individuels et synergiques des quatre facteurs ont été étudiés au moyen de ces 29 expériences dans chaque modèle CCD et BBD.

III.7. Etude de la régénération des biosorbants

L'évaluation de l'activité, de la stabilité et du potentiel de réutilisation des biosorbants préparés est un aspect crucial qui a fait l'objet de recherches approfondies. Dans le contexte de la recyclabilité des processus d'adsorption, la régénération est une méthode couramment employée.

Ce processus implique la désorption de l'adsorbat (CV) des matériaux biosorbants (EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂) afin de restaurer leur capacité de biosorption en vue de leur réutilisation. Une fois le processus de biosorption terminé, les matériaux biosorbants régénérés ont été récupérés de la solution de désorption par filtration. Ensuite, ils ont été lavés plusieurs fois à l'aide d'eau distillée afin d'éliminer toute trace résiduelle du milieu de désorption ou de l'adsorbat. Enfin, les biosorbants régénérés ont été séchés à 80 °C pour éliminer l'humidité résiduelle, les rendant prêts à être réutilisés dans des cycles de biosorption ultérieurs. Grâce à ce processus de régénération, les matériaux biosorbants peuvent être réutilisés plusieurs fois, ce qui améliore l'efficacité globale et la durabilité du processus d'adsorption.

L'efficacité d'élimination du colorant CV et l'efficacité de régénération ont été calculées à l'aide des équations (Eq III.1 et Eq III.11). Pour l'équation (Eq III.11), M_{ba} et M_{aa} (mg/L) sont les quantités d'adsorbat (CV) adsorbées sur les biosorbants avant et après la régénération, respectivement [29].

$$RE = M_{aa}/M_{ba} \quad (Eq\ III.11)$$

III.8. Toxicité microbienne

La toxicité microbienne du colorant CV avant et après adsorption a été étudiée sur trois souches bactériennes de la collection ATCC « American Type Culture Collection » (*Staphylococcus aureus gram-positif* ATCC® 6538, *Pseudomonas gram-négatif* ATCC® 27853, et *Escherichia coli* ATCC® 25922), fournies par l'Institut Pasteur d'Algérie. En outre, une étude de la toxicité du colorant et de ses sous-produits a été réalisée à l'aide d'un test de diffusion en gélose. Chaque souche bactérienne a été cultivée dans un bouillon nutritif à 37°C pendant 18 heures. Des solutions bactériennes, étiquetées "Inoculum", ont ensuite été préparées pour obtenir une densité optique comprise entre 0,08 et 0,1 à 620 nm. Les suspensions de micro-organismes ont été transférées sur la surface de la gélose Muller-Hinton et réparties uniformément sur toute la surface de la plaque. Des disques vierges ont été placés en série sur la surface de l'agar, et 30 µl de chaque solution ont été utilisés pour imprégner les disques avec une solution de 100 mg/L (solution du colorant CV avant et après biosorption sur les biosorbants préparés EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂). Les boîtes de Petri ainsi préparées ont été incubées à 37 °C pendant 24 heures. Après incubation, les zones d'inhibition formées autour des disques ont été

mesurées. La zone de croissance microbienne inhibée a été enregistrée comme la zone de toxicité microbienne.

III.9. Conclusion

Ce chapitre a présenté l'approche méthodologique et les techniques employées pour évaluer le potentiel de l'écorce de grenade en tant que biomatériau pour l'adsorption du colorant cristal violet. Le chapitre suivant s'attachera à l'analyse détaillée des résultats expérimentaux, en mettant l'accent sur l'efficacité des biosorbants préparés, leur capacité de régénération, ainsi que leur impact sur la toxicité microbienne. Les conclusions tirées de ces travaux ouvrent des perspectives prometteuses pour des applications pratiques dans le domaine de la purification des eaux polluées.

Références bibliographiques

- [1] N. Sahraoui, D. Tassalit, N. Chekir, A. Brahim, and S. Nouissi, “Etude de l’adsorption de l’acétamipride par charbon actif synthétisé à partir d’un déchet de l’agro-alimentaire,” *Algerian J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 3, pp 492-496, 2017.
- [2] M. M. Mansoor, M. Afzal, A. B. M. Raza, Z. Akram, A. Waqar, and M. B. S. Afzal, “Post-exposure temperature influence on the toxicity of conventional and new chemistry insecticides to green lacewing *Chrysoperla carnea* (Stephens) (Neuroptera: Chrysopidae),” *Saudi J. Biol. Sci.*, vol. 22, no. 3, pp. 317–321, 2015, doi : 10.1016/j.sjbs.2014.10.008.
- [3] J. Bedia, M. Peñas-Garzón, A. Gómez-Avilés, J. J. Rodriguez, and C. Belver, “Review on activated carbons by chemical activation with FeCl₃,” *C*, vol. 6, no. 2, p. 21, 2020, doi: 10.3390/c6020021.
- [4] M. Zhong, X. Liu, J. Ma, and L. Shang, “Bamboo-activated carbon synthesized by one-pot pyrolysis and FeCl₂ activation for the removal of Cr (VI) in aqueous solutions,” *Water*, vol. 15, no. 10, p. 1891, 2023, doi: 10.3390/w15101891.
- [5] H. Zhao et al., “Porous ZnCl₂-activated carbon from shaddock peel: methylene blue adsorption behavior,” *Materials*, vol. 15, no. 3, p. 895, 2022, doi: 10.3390/ma15030895.
- [6] S. Karishma, V. C. Deivayanai, P. Thamarai, A. Saravanan, and P. R. Yaashikaa, “Adsorption dynamics of Eriochrome Black dye removal using raw and ultrasonicated *Pithecellobium* seed biomass: ANN modeling and mechanisms,” *Sustain. Chem. Environ.*, vol. 7, p. 100143, 2024, doi: 10.1016/j.scenv.2024.100143.
- [7] M. Abbas, Z. Harrache, and M. Trari, “Mass-transfer processes in the adsorption of crystal violet by activated carbon derived from pomegranate peels: Kinetics and thermodynamic studies,” *J. Eng. Fibers Fabr.*, vol. 15, pp. 1558925020919847, 2020, doi: 10.1177/1558925020919847.
- [8] Y. Song, R. Peng, S. Chen, and Y. Xiong, “Adsorption of crystal violet onto epichlorohydrin modified corncob,” *Cell*, vol. 1, pp. 5, 2019.
- [9] H. Behloul et al., “New insights on the adsorption of CI-Reactive Red 141 dye using activated carbon prepared from the ZnCl₂-treated waste cotton fibers: Statistical physics, DFT, COSMO-RS, and AIM studies,” *J. Mol. Liq.*, vol. 364, pp. 119956, 2022, doi: 10.1016/j.molliq.2022.119956.

-
- [10] R. Davarnejad, S. Afshar, and P. Etehadfar, "Activated carbon blended with grape stalks powder: properties modification and its application in a dye adsorption," *Arab. J. Chem.*, vol. 13, no. 5, pp. 5463–5473, 2020, doi: 10.1016/j.arabjc.2020.03.025.
- [11] M. A. Ahmad, M. A. Eusoff, P. O. Oladoye, K. A. Adegoke, and O. S. Bello, "Optimization and batch studies on adsorption of Methylene blue dye using pomegranate fruit peel-based adsorbent," *Chem. Data Collect.*, vol. 32, pp. 100676, 2021, doi: 10.1016/j.cdc.2021.100676.
- [12] J.-C. Cortés, A. Navarro-Quiles, F.-J. Santonja, and S.-M. Sferle, "Statistical analysis of randomized pseudo-first/second order kinetic models. Application to study the adsorption on cadmium ions onto tree fern," *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, pp. 104910, 2023, doi: 10.1016/j.chemolab.2023.104910.
- [13] Y. S. Ho and G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process Biochem.*, vol. 34, no. 5, pp. 451–465, 1999, doi: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5.
- [14] I. Akkari, L. Spessato, Z. Graba, N. Bezzi, and M. M. Kaci, "A sustainably produced hydrochar from pomegranate peels for the purification of textile contaminants in an aqueous medium," *Sustain. Chem. Pharm.*, vol. 31, pp. 100924, 2023, doi: 10.1016/j.scp.2022.100924.
- [15] I. Langmuir, "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 38, no. 11, pp. 2221–2295, 1916, doi: 10.1021/ja02268a002.
- [16] I. Akkari et al., "Effective removal of cationic dye on activated carbon made from cactus fruit peels: a combined experimental and theoretical study," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 30, no. 2, pp. 3027–3044, 2023, doi: 10.1007/s11356-022-22402-4.
- [17] K. A. Adegoke et al., "Modified biomass adsorbents for removal of organic pollutants: a review of batch and optimization studies," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2023, doi: 10.1007/s13762-023-04872-2.
- [18] F. Sadeghfar, M. Ghaedi, A. Asfaram, R. Jannesar, H. Javadian, and V. Pezeshkpour, "Polyvinyl alcohol/Fe₃O₄@carbon nanotubes nanocomposite: Electrochemical-assisted synthesis, physicochemical characterization, optical properties, cytotoxicity effects and ultrasound-assisted treatment of aqueous based organic compound," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 65, pp. 349–362, 2018, doi: 10.1016/j.jiec.2018.05.006.

-
- [19] S. M. Ghasemi, M. Ghaderpoori, M. Moradi, M. Taghavi, and K. Karimyan, "Application of Box-Behnken design for optimization of malachite green removal from aqueous solutions by modified barley straw," *Glob. NEST J*, vol. 22, no. 3, pp. 390–399, 2020.
- [20] G. E. Box and J. S. Hunter, "The 2 k—p Fractional Factorial Designs Part II.," *Technometrics*, vol. 3, no. 4, pp. 449–458, 1961, doi: 10.1080/00401706.1961.10489967.
- [21] G. E. Box and J. S. Hunter, "The 2 k—p fractional factorial designs," *Technometrics*, vol. 3, no. 3, pp. 311–351, 1961, doi: 10.1080/00401706.1961.10489951.
- [22] G. E. P. Box and J. S. Hunter, "The 2 k-p Fractional Factorial Designs Part I," *Technometrics*, vol. 42, no. 1, pp. 28, 2000, doi: 10.2307/1271430.
- [23] A. Suhaimi et al., "Production of large surface area activated carbon from a mixture of carrot juice pulp and pomegranate peel using microwave radiation-assisted ZnCl₂ activation: An optimized removal process and tailored adsorption mechanism of crystal violet dye," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 130, pp. 109456, 2022, doi: 10.1016/j.diamond.2022.109456.
- [24] W. Boumya et al., "Box–Behnken design for understanding of adsorption behaviors of cationic and anionic dyes by activated carbon," *DESALINATION WATER Treat.*, vol. 212, pp. 204–211, 2021, doi: 10.5004/dwt.2021.26610.
- [25] M. T. M. Hussien Hamad, "Optimization study of the adsorption of malachite green removal by MgO nano-composite, nano-bentonite and fungal immobilization on active carbon using response surface methodology and kinetic study," *Environ. Sci. Eur.*, vol. 35, no. 1, pp. 26, 2023, doi: 10.1186/s12302-023-00728-1.
- [26] K. Yetilmezsoy, S. Demirel, and R. J. Vanderbei, "Response surface modeling of Pb (II) removal from aqueous solution by *Pistacia vera* L.: Box–Behnken experimental design," *J. Hazard. Mater.*, vol. 171, no. 1–3, pp. 551–562, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.035.
- [27] S. A. El-Mekkawi, R. A. Abdelghaffar, F. Abdelghaffar, and S. A. A. El-Enin, "Application of response surface methodology for color removing from dyeing effluent using de-oiled activated algal biomass," *Bull. Natl. Res. Cent.*, vol. 45, no. 1, pp. 80, 2021, doi: 10.1186/s42269-021-00542-w.

-
- [28] M. R. Samarghandi, A. Dargahi, A. Shabanloo, H. Z. Nasab, Y. Vaziri, and A. Ansari, “Electrochemical degradation of methylene blue dye using a graphite doped PbO₂ anode: Optimization of operational parameters, degradation pathway and improving the biodegradability of textile wastewater,” *Arab. J. Chem.*, vol. 13, no. 8, pp. 6847–6864, 2020, doi: 10.1016/j.arabjc.2020.06.038.
- [29] K. Fu, Q. Yue, B. Gao, Y. Wang, and Q. Li, “Activated carbon from tomato stem by chemical activation with FeCl₂,” *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 529, pp. 842–849, 2017, doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.06.064.

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Introduction

L'utilisation des biomatériaux pour la dépollution des eaux usées représente une avenue prometteuse et respectueuse de l'environnement pour traiter les contaminants organiques. Les colorants industriels, notamment le cristal violet, posent de sérieux problèmes écologiques en raison de leur persistance et de leur toxicité.

Les biomatériaux, issus de déchets agricoles, offrent une solution durable et économique pour l'élimination de ces colorants. Des études antérieures ont démontré l'efficacité des matériaux tels que la coque de noix de coco [1], la balle de riz [2], la coque d'amande [3], les déchets de *Morinaga oleifera* [4], la coque de palmiste [5], les feuilles d'olivier [6], les épis de maïs [7], les coques de café [8], le nanocomposite alginate/pectine [9] et l'argile naturelle [10] dans l'adsorption du cristal violet. Ces matériaux sont non seulement abondants et bon marché, mais leur utilisation contribue également à la valorisation des déchets agricoles. En particulier, les pelures de grenade, qui sont souvent jetées comme résidus, ont montré une grande efficacité dans l'élimination des polluants toxiques [11-19]. Cependant, pour optimiser leur performance en tant que biosorbants, il est crucial de modifier ces biomasses brutes.

Ce chapitre examine les avancées récentes dans l'utilisation des écorces de grenade modifiées pour l'adsorption du cristal violet, s'appuyant sur les résultats prometteurs des études antérieures et visant à proposer des solutions efficaces et durables pour la gestion des contaminants organiques dans les eaux usées.

IV.2. Caractérisation des biosorbants par différentes techniques d'analyse

IV.2.1. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Les groupes fonctionnels actifs dans la structure des biosorbants EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂, avant et après biosorption, ont été identifiés par analyse FTIR. Les résultats de l'analyse FTIR sont présentés dans **la Figure IV.1**. Après modification, la plupart des bandes du biosorbant sont restées presque inchangées. Cela montre que la modification n'affecte pas de manière significative la position des bandes, suggérant ainsi la préservation de la structure du biosorbant. Cette préservation est cruciale car elle garantit que l'intégrité structurelle fondamentale de l'adsorbant est maintenue, ce qui est essentiel pour son efficacité dans les processus d'adsorption [13]. L'analyse du spectre FTIR représenté dans **la Figure IV.1** et le **Tableau IV.1** révèle des aperçus intéressants sur les transformations structurelles se produisant dans les biosorbants préparés EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et

EG/SnCl₂-ZnCl₂. Une observation notable est l'augmentation de l'intensité observée dans certaines bandes lorsque l'on compare les spectres des biosorbants EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ à celui du biosorbant EG. Cette augmentation d'intensité suggère l'existence d'un clivage des liaisons chimiques au cours du processus d'activation.

Les caractéristiques spectrales du biosorbant EG, présentées dans **la Figure IV.1**. La bande d'absorption autour de 3301 cm⁻¹ correspond au mode d'étirement des groupes -OH, tandis que le pic très intense à 1018 cm⁻¹ est attribué à la liaison -C-O- dans les groupes phénoliques, alcooliques et carboxyle [15,20]. Le pic observé à 2923 cm⁻¹ est attribué aux vibrations d'étirement C-H [21]. Les pics situés à 1721 et 1605 cm⁻¹ peuvent être attribués à l'étirement de C=O et à la vibration des liaisons C=C des anneaux aromatiques, respectivement [11], ce qui indique que les pelures brutes contiennent des groupes hydroxyle et carbonyle, ainsi que des groupes polyphénoliques [22]. Après l'adsorption du colorant CV sur les surfaces des biosorbants EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂, respectivement, les spectres FTIR ont montré des similitudes entre les biosorbants avant et après l'adsorption, tout en mettant en évidence des changements notables dans plusieurs bandes. La transmittance des pics pour les biosorbants chargés du colorant s'est déplacée ou a légèrement diminué après l'adsorption, comme le montre **le Tableau IV.1**. La légère variation des nombres d'ondes entre les biosorbants avant et après l'adsorption reflète l'interaction adsorptive entre les molécules du colorant CV et les surfaces de biosorbants préparés EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂. Cela suggère l'implication des principaux groupes fonctionnels dans la biosorption du colorant CV par ces biosorbants [23,24].

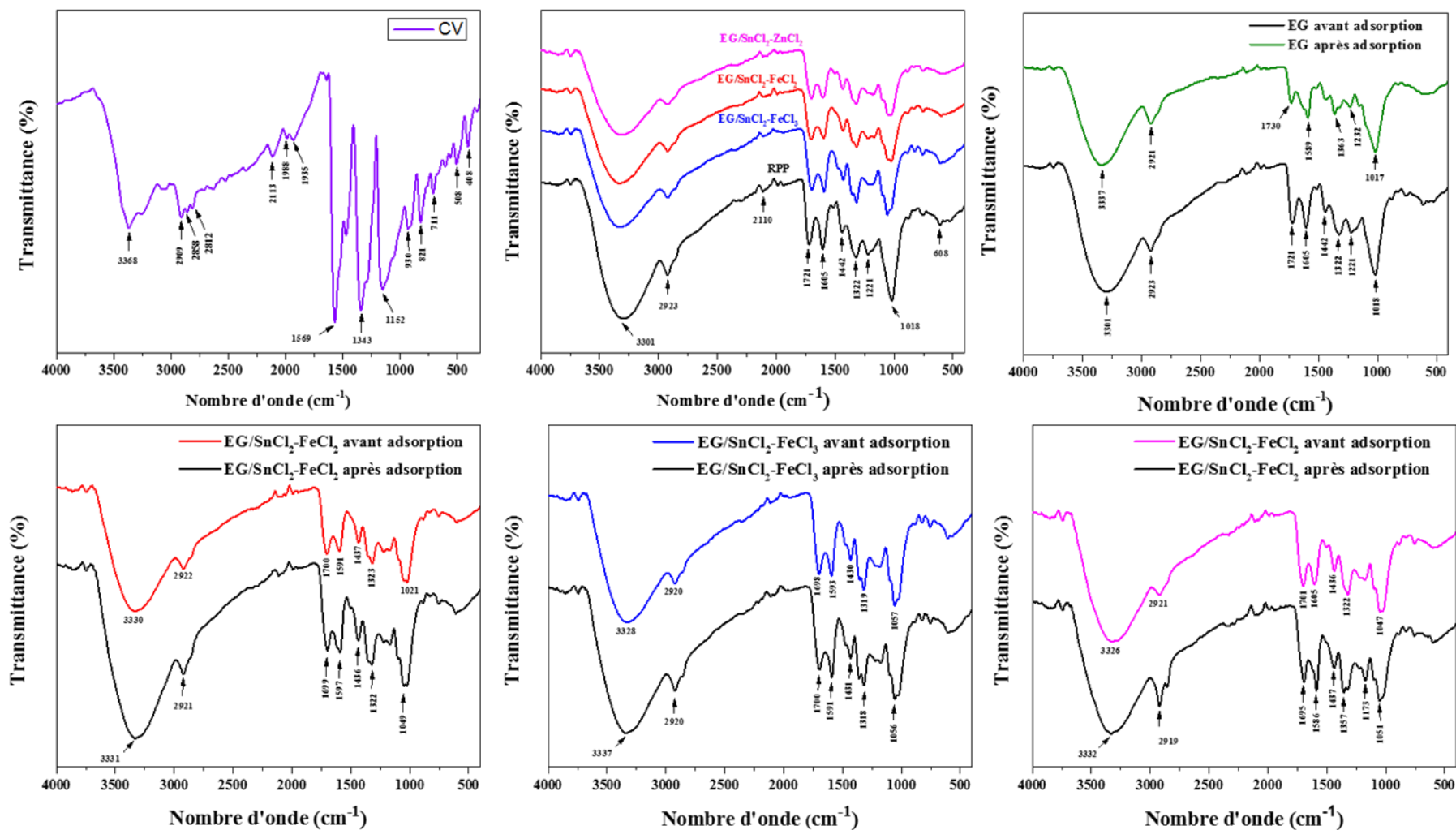


Figure IV.1. Les spectres FTIR du colorant CV et les biosorbants EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ avant et après la biosorption.

Tableau IV.1. Les bandes caractéristiques des différents biosorbants élaborés EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ avant et après biosorption.

Attributions	EG				EG/SnCl ₂ -FeCl ₂			
	Avant		Après		Avant		Après	
	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité (%)	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité (%)	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité (%)	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité (%)
Étirement O –H du groupe hydroxyle	3301	62,40	3337	70,83	3330	74,31	3331	64,01
Étirement C –H du groupe alcane	2923	74,11	2921	83,00	2922	83,06	2921	77,13
Étirement C = O du groupe des aldéhydes et des cétones	1721	82,28	1730	89,13	1700	86,13	1699	81,96
Étirement C = C	1605	81,04	1589	84,59	1591	86,77	1597	81,17
Étirement C –H du groupe alcane/alkyle	1442	85,58	1363	85,85	1437	88,51	1436	84,02
Étirement C –O du groupe ester, éther ou phénol	1018	67,18	1017	74,80	1021	80,28	1049	74,73
Attributions	EG/SnCl ₂ -FeCl ₃				EG/SnCl ₂ -ZnCl ₂			
	Avant		Après		Avant		Après	
	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité (%)	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité (%)	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité (%)	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité (%)
Étirement O –H du groupe hydroxyle	3328	73,42	3337	69,92	3326	76,90	3332	75,96
Étirement C –H du groupe alcane	2920	81,38	2920	78,54	2921	85,16	2919	80,75
Étirement C = O du groupe des aldéhydes et des cétones	1698	83,38	1700	82,96	1701	86,68	1695	85,07
Étirement C = C	1593	83,02	1591	91,29	1605	87,05	1586	83,54
Étirement C –H du groupe alcane/alkyle	1430	86,17	1431	85,27	1436	89,35	1437	87,54
Étirement C –O du groupe ester, éther ou phénol	1057	76,82	1056	76,84	1047	82,21	1051	81,75

IV.2.2. Analyse par microscope électronique à balayage/énergie dispersive des rayons X (MEB/EDX)

La morphologie de la surface et la structure poreuse des biosorbants EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ ont été examinées par microscope électronique à balayage associée à la microanalyse par énergie dispersive de rayons X (MEB/EDX). Les **Figures IV.2 et IV.3**, montrent les images MEB et EDX illustrant la morphologie et la composition chimique des biosorbants EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ avant et après biosorption du colorant CV. La figure IV.2a montre que la surface du biosorbant EG présente une texture rugueuse et irrégulière, avec quelques pores [25].

La surface des biosorbants EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ après modification contient de nombreux pores et une surface différente par rapport à la surface du biosorbant brut EG, comme le montre **les Figures (IV.2c, IV.3a et IV.3c)**. Ce changement de morphologie montre l'efficacité de la modification chimique des biosorbants par les différents agents chimiques. L'analyse EDX a révélé que les principaux constituants du biosorbant EG sont le carbone, l'oxygène et le potassium et a confirmé la présence des éléments Sn, Fe, Cl et Zn à la surface des biosorbants EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ après modification par les différents agents chimiques (**Figure IV.2 et Figure IV.3**). Ces résultats sont en accord avec les données de l'analyse par fluorescence X (FRX) présentés ci-dessous. Les caractéristiques morphologiques des biosorbants ont été modifiées après la biosorption du colorant CV, entraînant une diminution de la porosité et des fissures, ce qui est cohérent avec la quantité du colorant adsorbée sur la surface des biosorbants [24]. La variation du pourcentage atomique de C, O et K est évidente dans le biosorbant EG après biosorption ainsi que C, O, Sn, Fe et Zn dans les biosorbants modifiés EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ après biosorption, comme l'indique l'analyse EDX, ce qui témoigne de la biosorption réussie des molécules de CV sur les surfaces des biosorbants préparés.

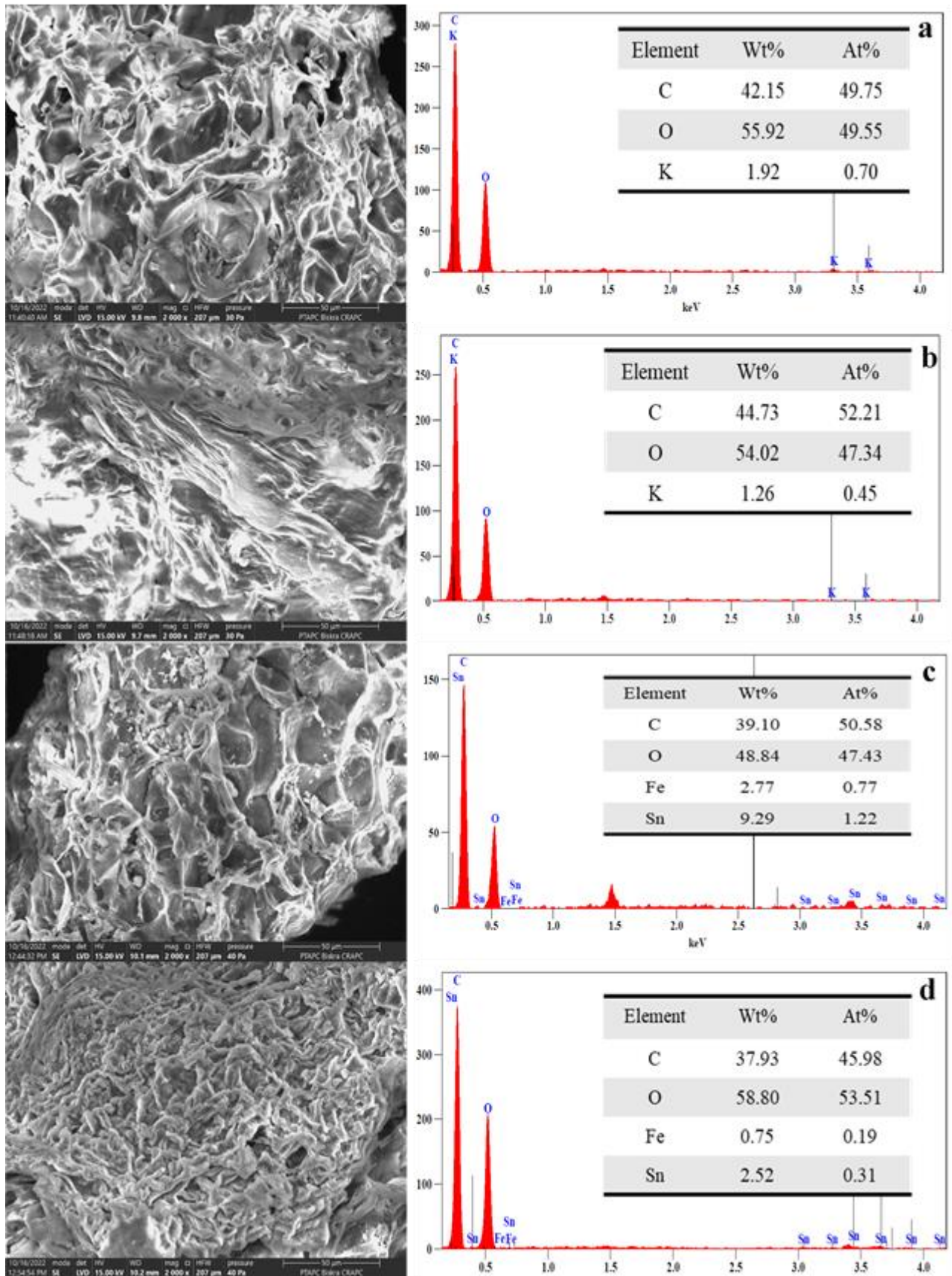


Figure IV.2. Les images MEB et les spectres EDX avant et après biosorption : a) EG ; b) EG-CV ; c) EG/SnCl₂-FeCl₂ ; et d) EG/SnCl₂-FeCl₂-CV.

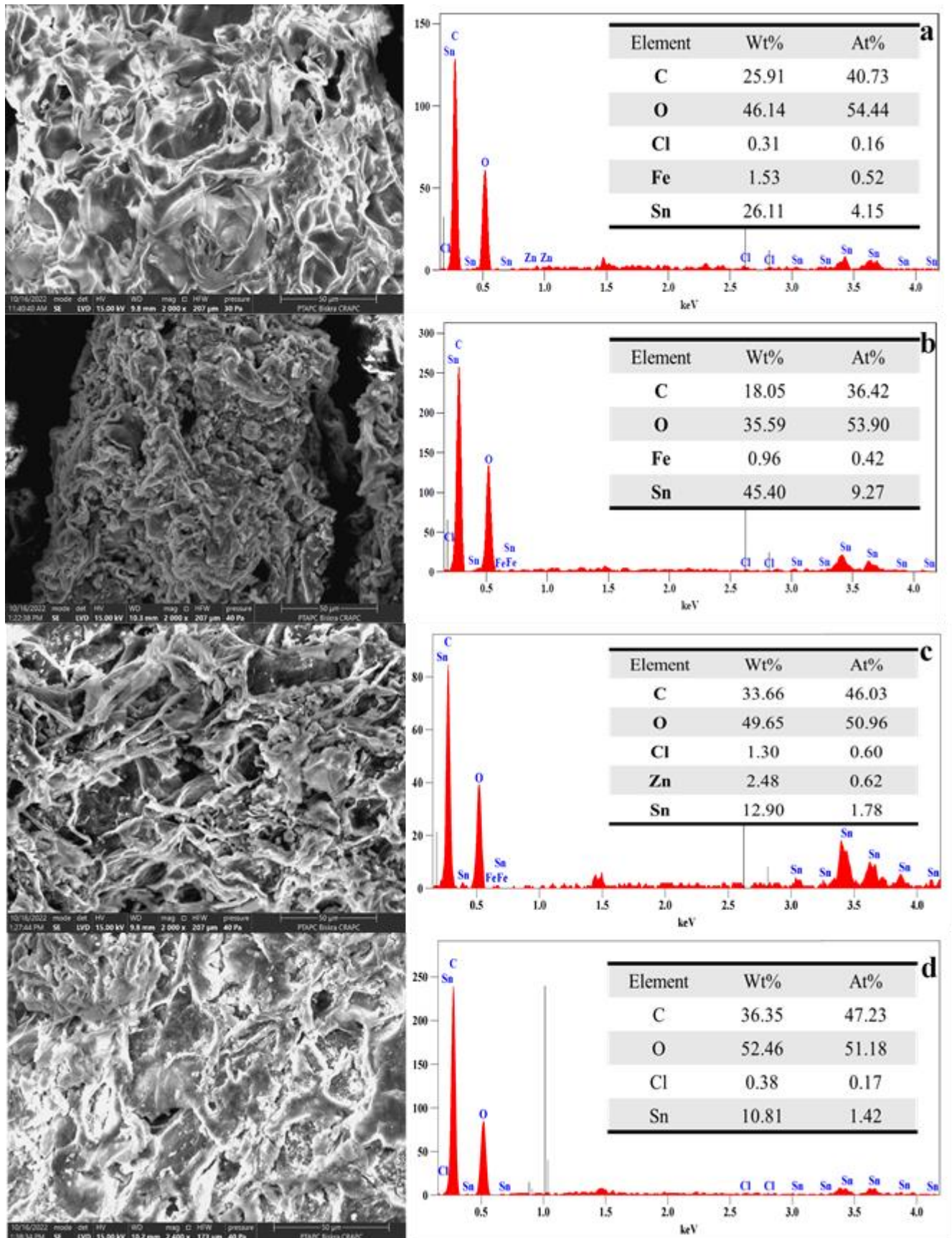


Figure IV.3. Les images MEB et les spectres EDX avant et après biosorption : a) EG/SnCl₂-FeCl₃ ; b) EG/SnCl₂-FeCl₃-CV ; c) EG/SnCl₂-ZnCl₂ ; et d) EG/SnCl₂-ZnCl₂-CV.

IV.2.3. Analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD)

La **Figure IV.4** illustre les courbes d'analyse thermogravimétrique ATG et l'analyse thermique différentielle ATD des biosorbants EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂. Les résultats révèlent que la perte de masse se produit entre la température ambiante et 1000°C. Les thermogrammes du biosorbant EG suivent le modèle lignocellulosique typique, indiquant trois étapes comme illustré dans la **Figure IV.4**. Au premier stade (25-140 °C), la perte de masse du biosorbant EG était de 5,99 %, tandis que celles des composés EG/SnCl₂-FeCl₂(25-130 °C), EG/SnCl₂-FeCl₃ (25-165 °C) et EG/SnCl₂-ZnCl₂ (25-166 °C) étaient respectivement de 8,81 %, 7,83 % et 9,07 %, en raison de l'évaporation de l'eau. Au cours de la deuxième perte de masse, les biosorbants EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ ont présenté des pertes de masse significativement réduites, respectivement de 40,47 %, 25,31 %, 26,42 % et 24,99 %, en raison de la décomposition des groupes fonctionnels (groupes hydroxyle et carboxyle) [22,26]. En outre, lors de la troisième étape, les taux finaux de perte de masse pour EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ étaient respectivement de 26,15 %, 27,79 %, 42,50 % et 46,36 %.

Sur les courbes ATD, des pics distincts sont clairement observés pour EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ comme le montre la **Figure IV.4**. Le premier pic, qui se produit à des températures allant de 140 à 300 °C, est principalement attribué à la décomposition de l'hémicellulose. Le second pic (300-400 °C) est associé à la dégradation de la cellulose. Les biosorbants EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ entraînent des modifications substantielles par rapport au biosorbant EG.

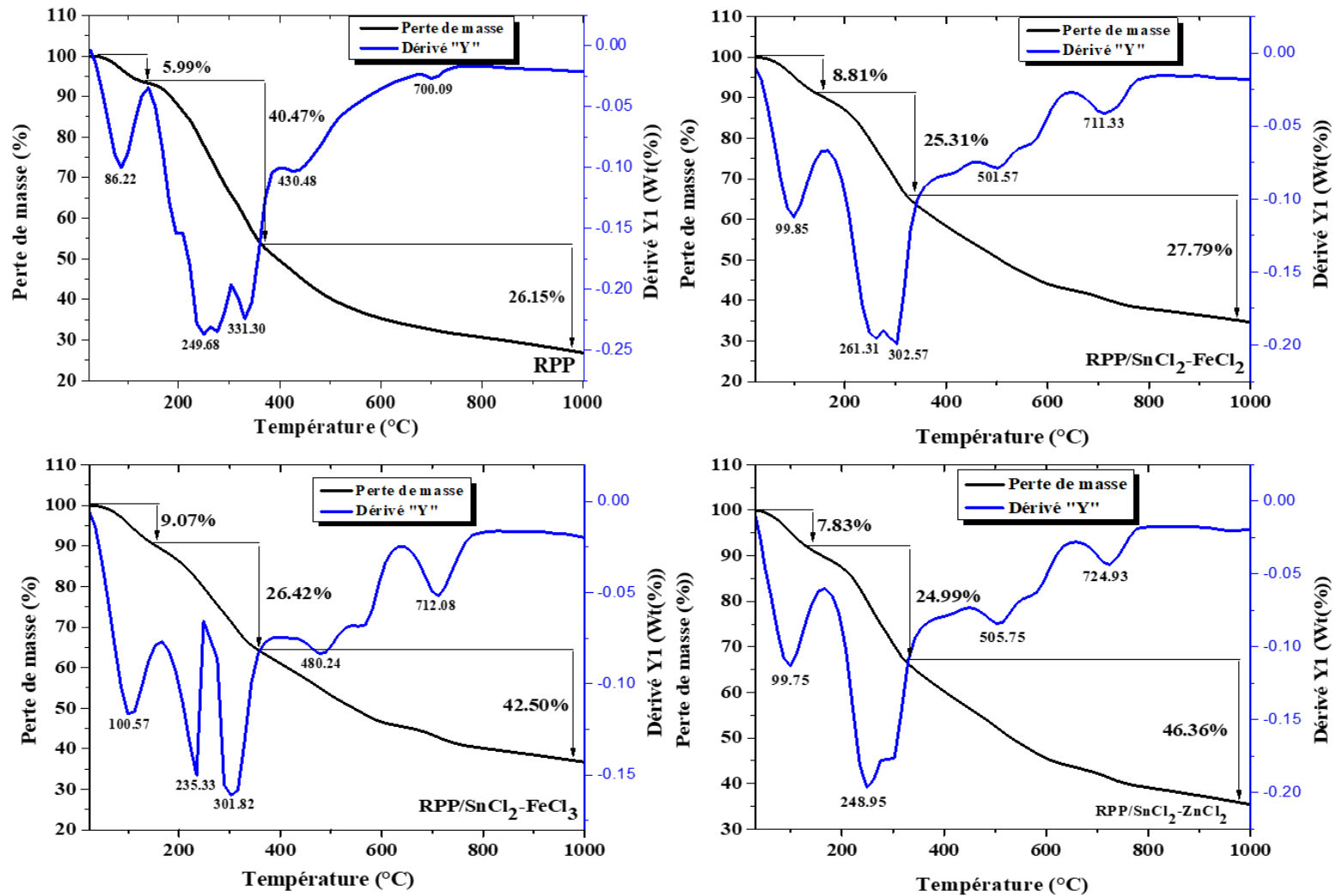


Figure IV.4. Thermogramme ATG/ATD des biosorbants EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂.

IV.2.4. Diffraction des rayons X (DRX)

Les structures cristallines ou amorphes des biosorbants EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ ont été examinées à l'aide d'une analyse par diffraction des rayons X (DRX), comme le montre la **Figure IV.5**. Le biosorbant EG présente une intensité plus faible à 30,20° et une intensité plus élevée à 22,15°. Après modification, les biosorbants EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ ont présenté de nouveaux pics à 22,21° et 26,50° pour EG/SnCl₂-FeCl₂, à 22,66° et 26,76° pour EG/SnCl₂-FeCl₃, et à 22,08° et 26,55° pour EG/SnCl₂-ZnCl₂, accompagnés d'un changement notable d'intensité, attribué à l'utilisation des différents agents chimiques (SnCl₂-FeCl₂, SnCl₂-FeCl₃ et SnCl₂-ZnCl₂). L'analyse DRX de ces biosorbants a également révélé l'absence de pics nets et proéminents pouvant être attribués à la structure cristalline [25]. La nature amorphe du biosorbant favorise son utilisation dans la biosorption, en facilitant l'adsorption des ions du colorant sur sa surface [50,51]. Cette caractéristique est attribuée à sa teneur élevée en lignine, cellulose et hémicellulose [19].

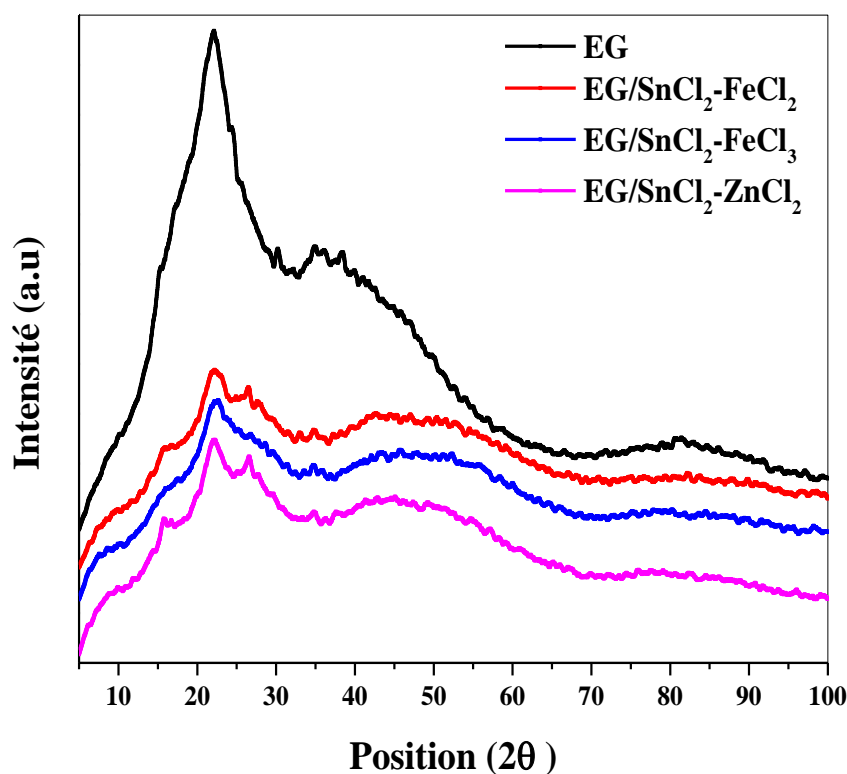


Figure IV.4. Diffractogramme de rayons X des biosorbants EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂.

IV.2.5. Analyse par fluorescence X (FRX)

L'analyse par fluorescence X a été utilisée pour effectuer une analyse quantitative des biosorbants EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂. Le **Tableau IV.2** présente les principaux éléments identifiés. Le biosorbant EG présente une proportion plus élevée d'éléments légers en raison de son contenu organique plus élevé [27]. Les échantillons EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ ont montré un pourcentage élevé d'éléments légers tels que l'oxygène et le carbone, à 96,63 % et 91,91 %, 91,20 % et 92,86 % respectivement. Des mesures de fluorescence des rayons X (FRX) ont été effectuées pour déterminer le pourcentage des éléments tels que Sn, Fe et Zn présents dans les biosorbants modifiés (EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂), révélant une augmentation de la teneur en fer (Fe) et en zinc (Zn), ainsi qu'une apparition significative de l'étain (Sn) à des concentrations de 6,24 %, 6,92 % et 5,36 %, respectivement. Ces résultats suggèrent que Sn, Fe et Zn ont été efficacement incorporés dans le EG lors du processus d'activation [28].

Tableau IV.2. Analyse par fluorescence X des biosorbants préparés EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂.

EG		EG/SnCl ₂ -FeCl ₂		EG/SnCl ₂ -FeCl ₃		EG/SnCl ₂ -ZnCl ₂	
Éléments	Contenu %	Éléments	Contenu %	Éléments	Contenu %	Éléments	Contenu %
Éléments légers	96,63	Éléments légers	91,91	Éléments légers	91,20	Éléments légers	92,86
S	0,08 ^{±0,002}	S	0,03 ^{±0,002}	S	0,035 ^{±0,002}	S	0,033 ^{±0,002}
Ca	0,62 ^{±0,002}	Ca	0,86 ^{±0,004}	Ca	0,9 ^{±0,004}	Ca	0,764 ^{±0,004}
Cu	0,01	Cu	Traces	Al	0,556 ^{±0,021}	Al	0,566 ^{±0,02}
Al	0,49 ^{±0,017}	Al	0,55 ^{±0,021}	P	0,106 ^{±0,003}	P	0,089 ^{±0,003}
P	0,11 ^{±0,003}	P	0,09 ^{±0,003}	Fe	0,282 ^{±0,002}	Fe	0,009 ^{±0,001}
Fe	Traces	Fe	0,29 ^{±0,006}	Sn	6,92 ^{±0,014}	Zn	0,328 ^{±0,003}
Zn	0,01	Zn	Traces	Sr	Traces	Sn	5,36 ^{±0,011}
Si	0,07 ^{±0,005}	Sn	6,24 ^{±0,012}	/	/	Sr	Traces
Sr	Traces	Sr	Traces	/	/	/	/
K	1,94 ^{±0,005}	Mn	Traces	/	/	/	/
Rb	Traces	/	/	/	/	/	/
Ag	Traces	/	/	/	/	/	/
As	Traces	/	/	/	/	/	/

IV.2.6. Détermination de la surface spécifique BET

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des biosorbants préparés EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ sont présentées sur la **Figure IV.6**. Selon les classifications IUPAC et BDDT (Brunauer, Deming, Deming, Teller) [29,30], les biosorbants EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ présentent des isothermes de type III avec des boucles d'hystérésis de type H3. Ce type est conventionnellement associé à des pores fendus de taille inégale, qui sont caractéristiques des solides composés d'agrégats de particules en forme de plaques avec des pores fendus [31]. En outre, il est désormais reconnu que la connectivité du réseau de pores joue un rôle important dans la détermination de l'étendue de l'hystérésis [32]. Les résultats obtenus à partir de l'analyse des isothermes montrent que les biosorbants EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ présentent des surfaces spécifiques plus élevées (30,94 m²/g, 17,68 m²/g et 13,92 m²/g, respectivement), par rapport à l'EG (3 m²/g). En outre, ces biosorbants EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ possèdent un volume total de pores de 0,71 cm³/g, 0,48 cm³/g et 0,35 cm³/g, respectivement, ce qui est supérieur à celui de l'EG (0,13 cm³/g).

Selon la classification adoptée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), les pores des biosorbants sont classés en trois groupes : microporeux (contenant des pores <2 nm), mésoporeux (contenant des pores 2-50 nm) et macroporeux (contenant des pores >50 nm). Ces résultats sont cohérents avec la courbe de distribution de la taille des pores et démontrent la macroporosité (83,62 nm) de EG, la mésoporosité (45,83 nm) du EG/SnCl₂-FeCl₂ et la macroporosité (54,61 nm, 50,87 nm) du EG/SnCl₂-FeCl₃ et du EG/SnCl₂-ZnCl₂ (**Tableau IV.3**). La modification chimique par les agents SnCl₂-FeCl₂, SnCl₂-FeCl₃ et SnCl₂-ZnCl₂ améliore les caractéristiques physiques des biosorbants en augmentant la surface BET et le volume des pores.

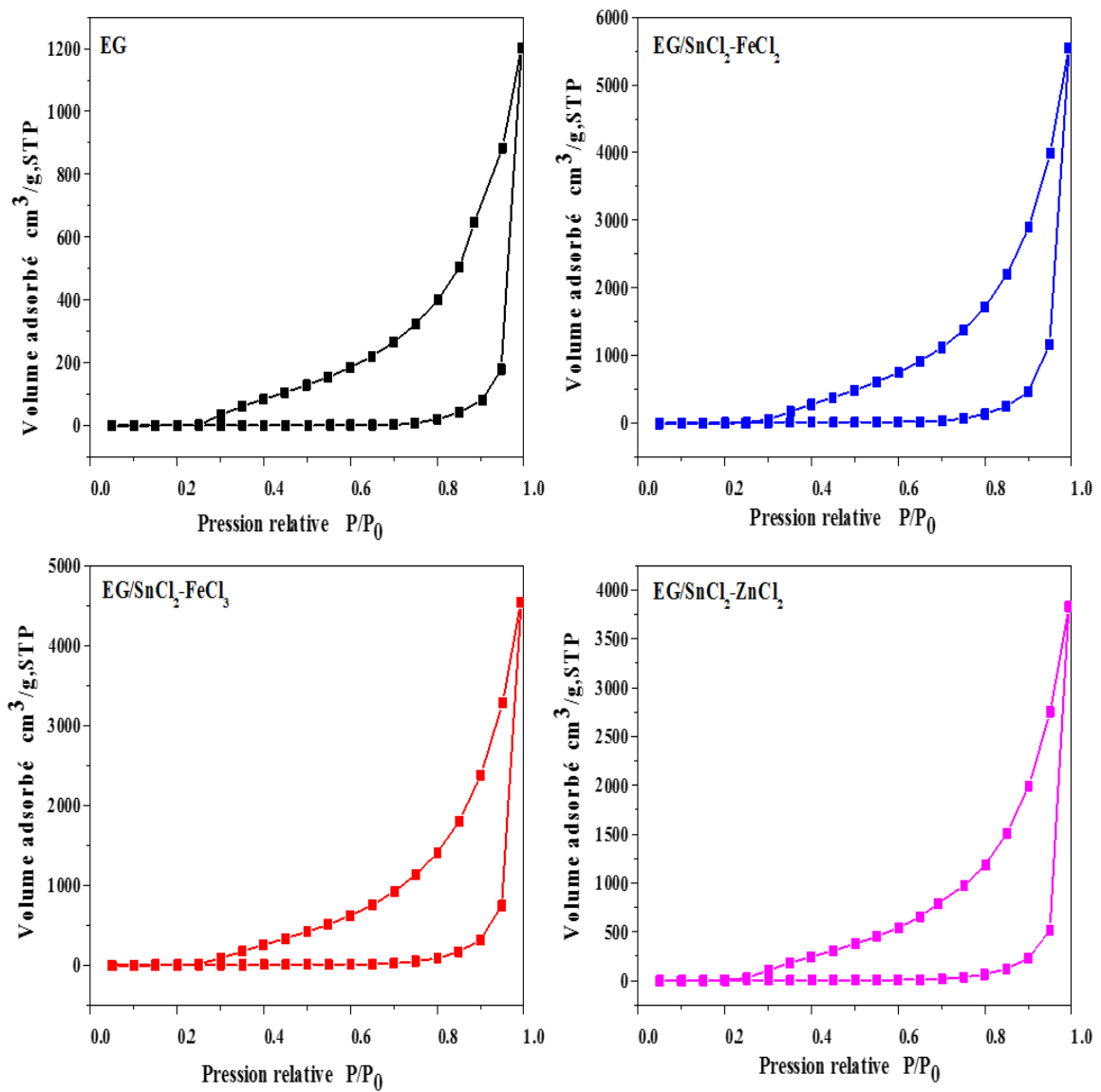


Figure IV.5. Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ des biosorbants EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂.

Tableau IV.3. Les valeurs de surface et de volume des pores obtenues par BET, BJH et DH.

Caractéristiques	EG	EG/SnCl₂-FeCl₂	EG/SnCl₂-FeCl₃	EG/SnCl₂-ZnCl₂
Surface (m²/g)				
BET monopoint	1,70	24,01	15,60	12,29
BET multipoint	3,00	30,94	17,68	13,92
Surface d'adsorption cumulée selon la méthode BJH	91,88	516,3	364,7	277,3
Surface cumulée de désorption selon la méthode BJH	657,7	3048	2399	1819
Surface d'adsorption cumulée selon la méthode DH	93,06	523,5	369,3	280,6
Surface de désorption cumulée selon la méthode DH	669,4	3103	2441	1852
Volume des pores (cm³/g)				
Volume total des pores	Volume total des pores pour les pores dont le rayon est inférieur à 107,98Å a P/Po = 0,904032 0,13	Volume total des pores pour les pores dont le rayon est inférieur à 103,53Å a P/Po = 0,899718 0,71	Volume total des pores pour les pores dont le rayon est inférieur à 102,96Å a P/Po = 0,899142 0,48	Volume total des pores pour les pores dont le rayon est inférieur à 104,39 Å a P/Po = 0,900359 0,35
Volume cumulé des pores d'adsorption selon la méthode BJH	1,93	8,96	7,29	6,14
Volume de pore cumulé de désorption selon la méthode BJH	2,09	9,86	7,93	6,51
Volume de pore cumulé par la méthode DH	1,87	8,69	7,06	5,91

Chapitre IV : Résultats et discussions

Volume de pore cumulé par la méthode DH	2,04	9,60	7,75	6,33
Taille des pores (nm)				
Rayon moyen des pores	83,62 nm	45,83 nm	54,61 nm	50,87 nm
Rayon des pores d'adsorption de la méthode BJH (Mode Dv(r))	61,89 Å	151 Å	61,59 Å	61,68 Å
Rayon de pore de désorption de la méthode BJH (Mode Dv(r))	15,27 Å	15,28 Å	15,26 Å	32,39 Å
Rayon de pore de la méthode DH par adsorption (Mode Dv(r))	61,89 Å	151 Å	61,59 Å	61,68 Å
Rayon du pore de désorption de la méthode DH (Mode Dv(r))	15,27 Å	15,28 Å	15,26 Å	32,39 Å

IV.2.7. Le point de charge zéro pH (pH_{PZC})

L'effet du pH sur l'adsorption du CV sur EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ peut être expliqué en fonction du pH au point de charge nulle (pH_{PZC}), comme le montre la **Figure IV.7**. Nos résultats révèlent une intersection à pH_{PZC} de 6,6 pour EG, 3,8 pour EG/SnCl₂-FeCl₂, 3,8 pour EG/SnCl₂-FeCl₃ et 5,4 pour EG/SnCl₂-ZnCl₂. Au-dessus du pH_{PZC} , les charges de surface négatives prédominent (à la surface du biosorbant), facilitant la fixation du cation par des forces d'attraction électrostatique résultant de la déprotonation des groupes fonctionnels basiques. Inversement, en dessous du pH_{PZC} , les charges positives prédominent, favorisant la fixation des anions par la protonation des groupes fonctionnels acides. Ce paramètre donne un aperçu de la charge dominante à la surface des biosorbants EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ lorsque le pH du milieu varie [33].

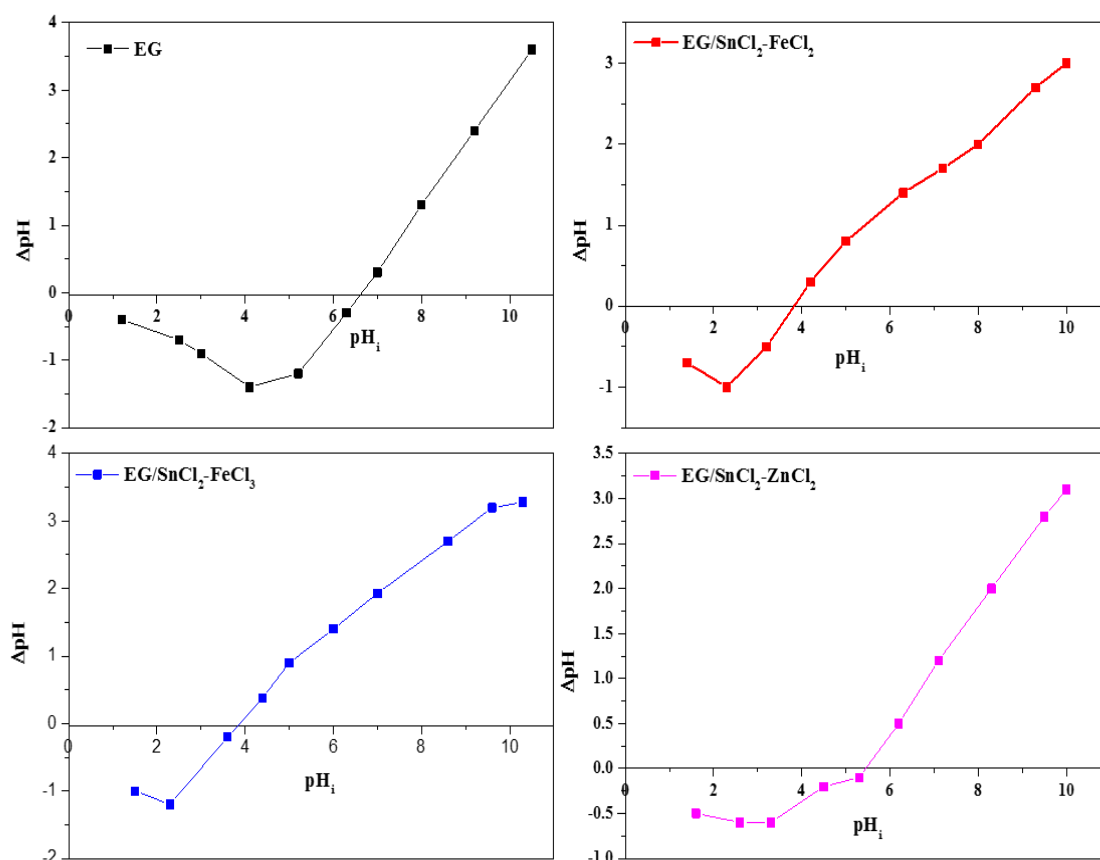


Figure IV.6 Point de charge zéro (pH_{PZC}) des biosorbants préparés EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂.

IV.3. Performance d'adsorption

IV.3.1. Effet de temps de contact et de la concentration initiale du colorant

Selon la littérature, la biosorption augmente avec le temps de contact, car un grand nombre de sites actifs et vacants sont progressivement occupés. Par conséquent, cette augmentation de la biosorption est plus marquée au début, puis diminue par la suite en raison de la saturation des sites d'adsorption [34]. Comme le montre la **Figure IV.8**, différentes concentrations initiales du colorant CV (5-100 mg/L) ont été étudiées entre des intervalles de temps de 0-360 minutes pour EG et de 0-180 minutes pour EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂. Au cours du temps, l'efficacité de l'élimination du colorant CV augmente, atteignant la saturation pour le biosorbant EG après environ 240 minutes, et pour EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ après environ 90 minutes. À faible concentration, le CV est adsorbé par des sites spécifiques. Cependant, à mesure que la concentration du colorant CV augmente, la saturation de ces sites et le remplissage des sites d'échange se produisent [35]. Il est évident qu'avec l'augmentation des concentrations initiales, le pourcentage d'élimination du colorant CV diminue. Sur la base de ces résultats, nous pouvons conclure que la biosorption sur ces biosorbants se fait en trois étapes :

- **Première étape** : en raison de la disponibilité de sites libres à la surface des particules des biosorbants, une augmentation linéaire de la capacité d'adsorption est observée au fil du temps, et le CV est adsorbé dans la solution assez rapidement. Cette étape est achevée en 10 minutes pour les biosorbants EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂.
- **Deuxième étape** : la diminution de la vitesse d'adsorption entraîne une légère augmentation de la capacité d'adsorption, due à la réduction de la quantité de colorant CV dans la solution et à la diminution du nombre de sites disponibles pour la biosorption. Pour le biosorbant EG, le processus dure entre 20 et 50 minutes, tandis que pour EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂, il dure entre 20 et 40 minutes.
- **Troisième étape** : la capacité d'adsorption devient constante après 240 minutes pour EG et après 90 minutes pour EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂. Cela est probablement attribuable à la quasi-saturation des sites d'adsorption disponibles [36].

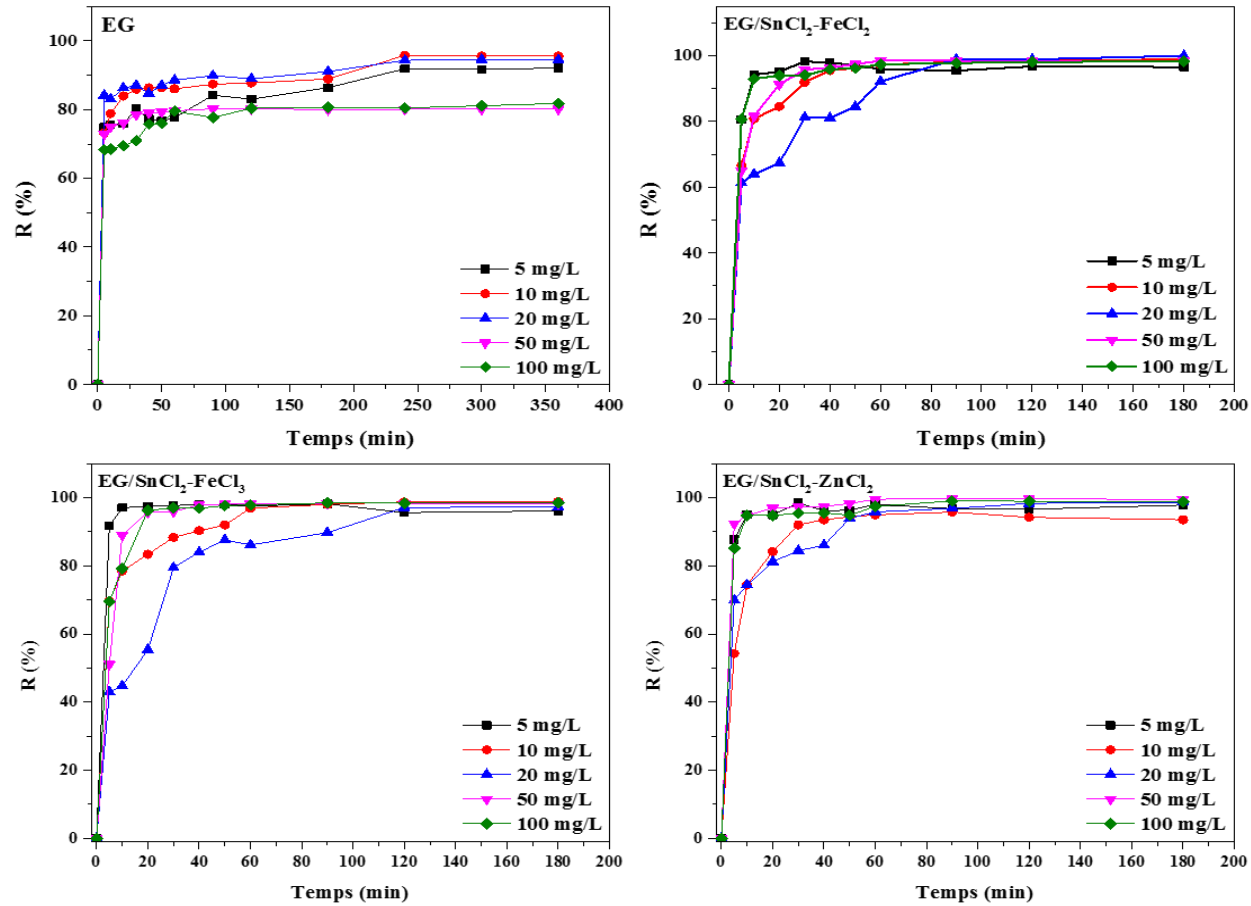


Figure IV.7. Effet du temps de contact et la concentration initiale de la biosorption du colorant CV sur les biosorbants préparés EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ (T = 20 °C, pH solution, m = 0,025 g).

IV.3.2. Effet de la masse d'adsorbant

Comme le montre la **Figure IV.9**, les résultats indiquent que le rendement d'élimination du colorant CV varie en fonction des doses de biosorbants EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂, ce qui témoigne d'une relation directe entre la dose d'adsorbant et la capacité d'adsorption. Ce phénomène peut être expliqué par la présence de sites d'adsorption résiduels non saturés tout au long du processus de biosorption, suggérant ainsi une interaction complexe entre l'adsorbat et l'adsorbant [4]. En outre, l'augmentation de la surface spécifique et la prolifération des sites d'adsorption contribuent initialement à une amélioration significative de l'adsorption du colorant CV, à mesure que la dose de biosorbant augmente. Cependant, cette amélioration atteint un point de saturation, où la convergence ou le chevauchement des sites d'adsorption entraîne une diminution de la capacité d'adsorption [16]. En conséquence, la dose optimale d'adsorbant pour obtenir une élimination maximale du CV a été déterminée à 0,025 g, correspondant à un taux d'élimination de 93 % pour EG, 98 % pour EG/SnCl₂-FeCl₂, 98 % pour EG/SnCl₂-FeCl₃ et 96 % pour EG/SnCl₂-ZnCl₂, ce qui souligne l'importance de l'optimisation précise de la dose de biosorbant dans les applications pratiques.

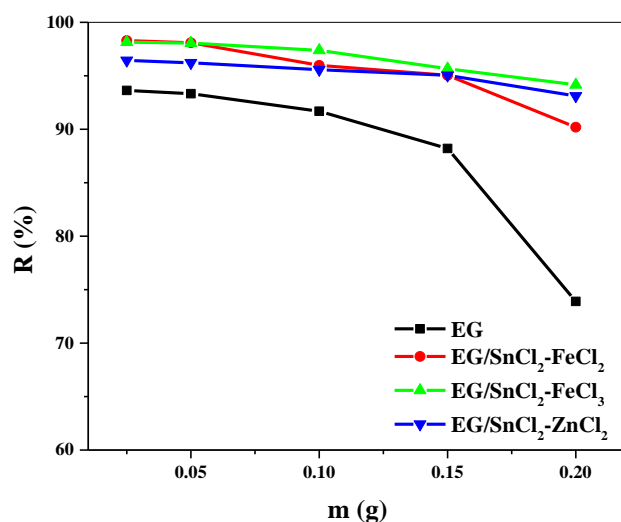


Figure IV.8. Effet de la masse des biosorbants sur le rendement d'élimination du colorant CV ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH solution, $C_0 = 10\text{ mg/L}$).

IV.3.3. Effet du pH de la solution

Le pH de la solution est un paramètre clé influençant l'efficacité des biosorbants dans l'élimination des colorants organiques. L'élimination du colorant CV par les biosorbants EG,

EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ a été étudiée à différentes valeurs de pH (2-10), en utilisant une concentration initiale de colorant de 10 mg/L, une vitesse d'agitation de 250 tr/min, et une dose d'adsorbant de 0,025 g, à température ambiante (**Figure IV.10**). L'ajustement du pH a été réalisé à l'aide de solutions de HCl et de NaOH à 1 M. Les résultats montrent que les rendements d'élimination du colorant CV obtenus pour les biosorbants EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ varient respectivement de 89,20 % à 90,90 %, de 99,92 % à 99,96 %, de 98,96 % à 97,81 %, et de 98,47 % à 96,65 %. Ces valeurs, relativement proches les unes des autres, indiquent une efficacité similaire des différents biosorbants dans l'élimination du colorant à divers pH. Ces résultats sont particulièrement prometteurs pour des applications à grande échelle, car ils suggèrent qu'un ajustement du pH des échantillons d'eau n'est généralement pas nécessaire pour obtenir des performances optimales.

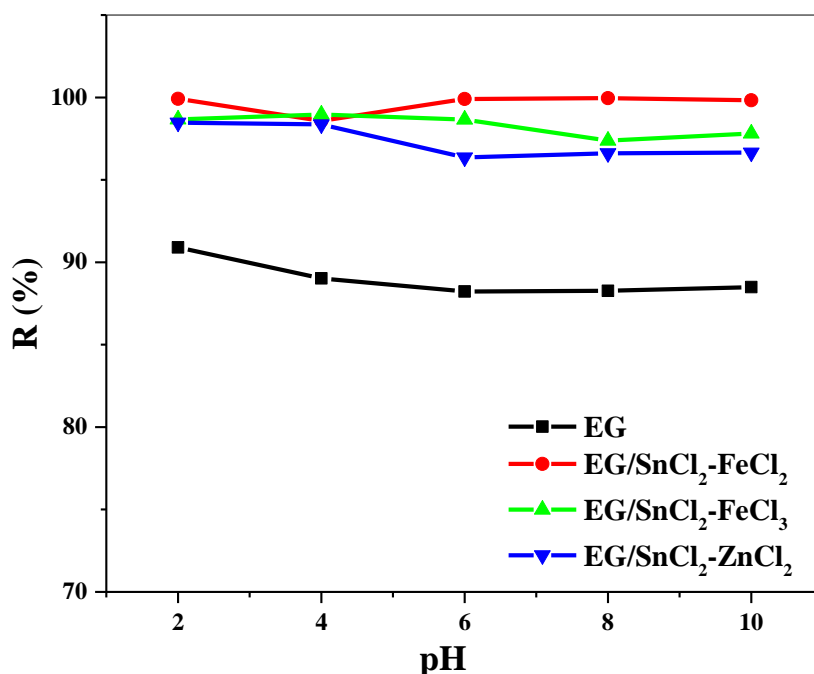


Figure IV.9. Effet du pH de la solution sur l'élimination du CV sur les biosorbants préparés ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m = 0,025\text{ g}$, $C_0 = 10\text{ mg/L}$).

IV.3.4. Effet de la température du milieu

Les variations de température peuvent influencer de manière significative l'efficacité des adsorbants. Il est bien établi que l'augmentation de la température réduit la

viscosité de la solution, ce qui favorise le taux de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite extérieure et facilite leur adsorption sur les particules d'adsorbant [33]. La biosorption du CV sur les biosorbants EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ a été étudiée à des températures variant de 20 à 60 °C. Les résultats indiquent que le taux d'élimination augmente progressivement avec la température (**Figure IV.11**), ce qui suggère que le processus de biosorption est endothermique. Cette tendance peut être attribuée à l'augmentation de la température, qui favorise la mobilité des molécules de CV et améliore ainsi leur contact avec les surfaces des biosorbants. Les rendements d'élimination maximaux ont été obtenus à 60 °C, atteignant respectivement 86,3 %, 99,1 %, 98,5 %, 97,5 % et 97,96 % pour EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂.

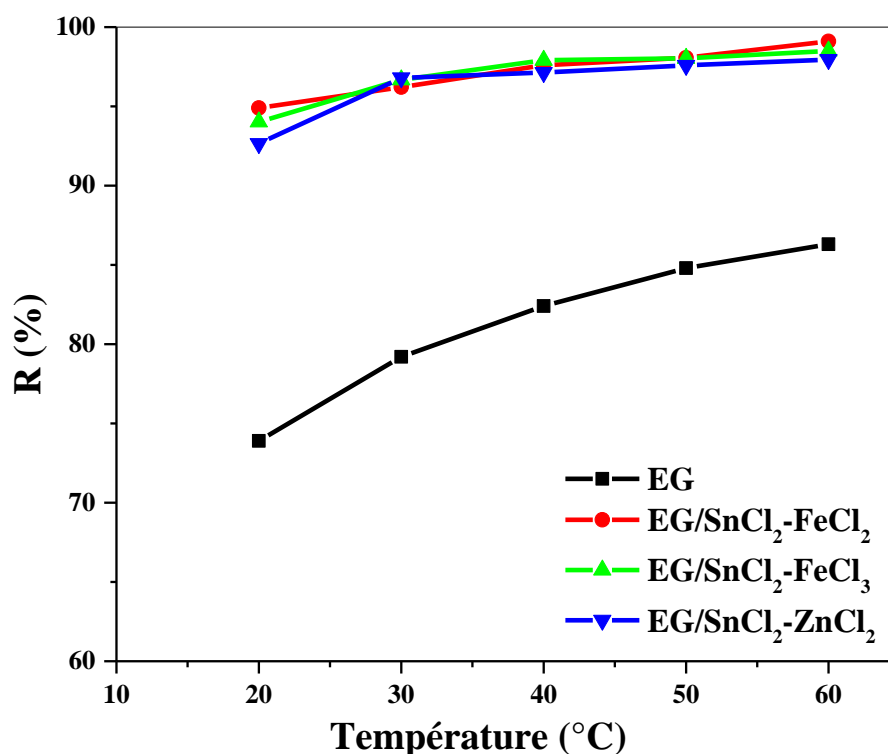


Figure IV.10. Variation de la température du colorant CV sur les biosorbants préparés (pH solution, $m = 0,025$ g, $C_0 = 10$ mg/L).

IV.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La dynamique du processus d'adsorption offre des informations essentielles sur les facteurs qui influencent le taux d'adsorption ainsi que sur les interactions entre les biosorbants et le colorant [24]. Pour évaluer le mécanisme du processus d'adsorption du colorant CV par

EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂, deux modèles cinétiques, à savoir le pseudo-premier-ordre (PPO) et le pseudo-second-ordre (PSO), ont été évalués. Les ajustements non linéaires, couvrant différentes concentrations allant de 5 à 100 mg/L, sont présentés dans la **Figure IV.12 (a-e)** pour EG, **(f-j)** pour EG/SnCl₂-FeCl₂, la **Figure IV.13 (a-e)** pour EG/SnCl₂-FeCl₃ et **(f-j)** pour EG/SnCl₂-ZnCl₂. Les **Tableaux (IV.4 et IV.5)** présentent les résultats des paramètres cinétiques d'adsorption. Les résultats obtenus montrent que la valeur de R² plus élevée pour le modèle du pseudo-second ordre (PSO) par rapport au modèle du pseudo-premier ordre (PPO) indique que le modèle PSO est mieux adapté pour décrire la cinétique d'adsorption du colorant CV sur les biosorbants EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂. En outre, une comparaison étroite entre les capacités d'adsorption calculées et les valeurs expérimentales du PPO et du PSO montre qu'elles sont très similaires. Ces résultats suggèrent que la surface des biosorbants présente de nombreux sites d'adsorption, ce qui est confirmé par la bonne adéquation du modèle PSO [37,38]. En conséquence, il peut être conclu que le mécanisme d'adsorption est principalement régi par la chimisorption, où les ions du colorant établissent des liaisons chimiques avec les sites actifs de la surface de l'adsorbant, cherchant à occuper les positions qui optimisent leur coordination [39,40].

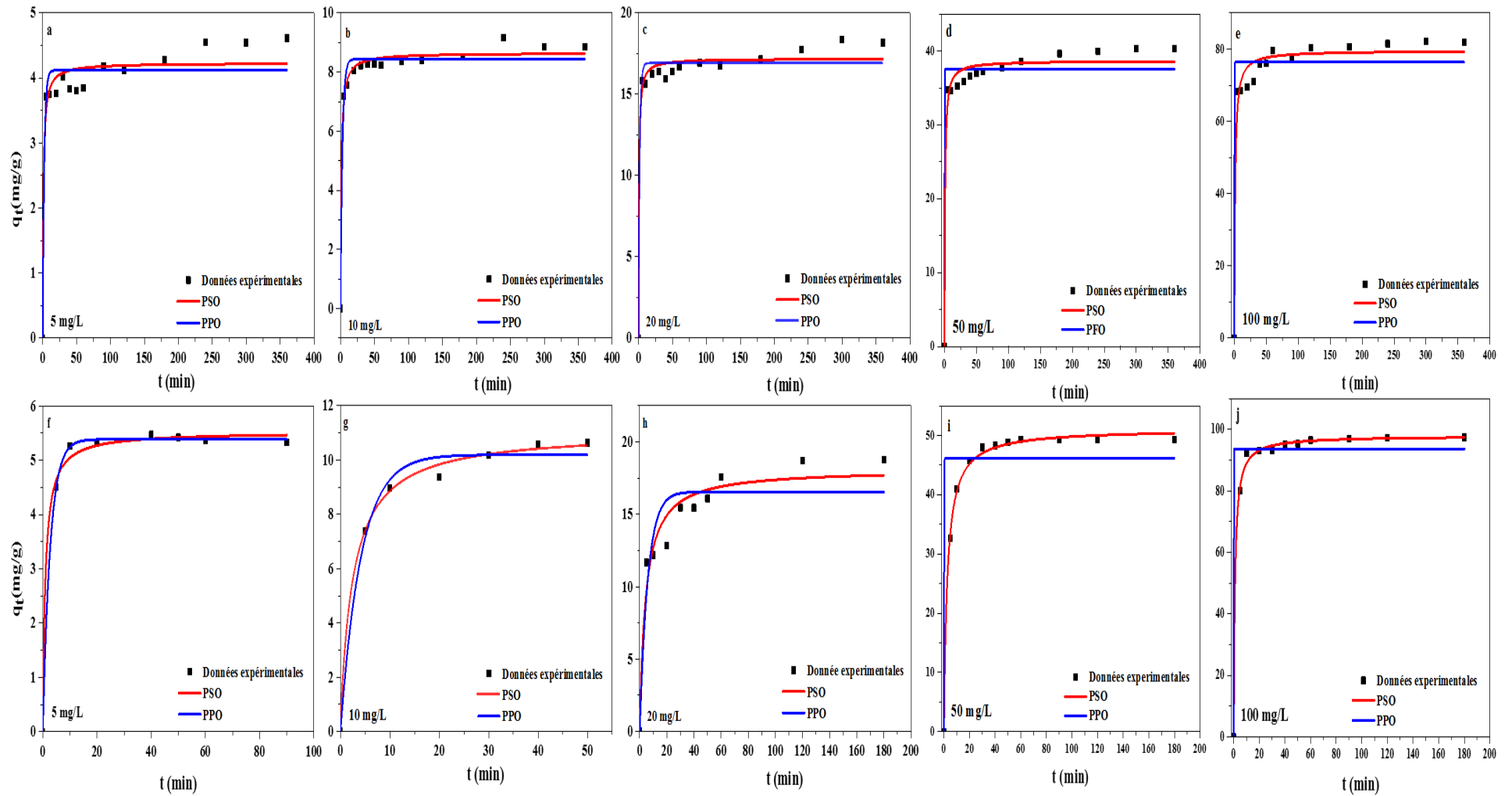


Figure IV.11. Modèles cinétiques de PPO et PSO de la biosorption du colorant CV sur : (a-e) EG et (f-j) EG/SnCl₂-FeCl₂.

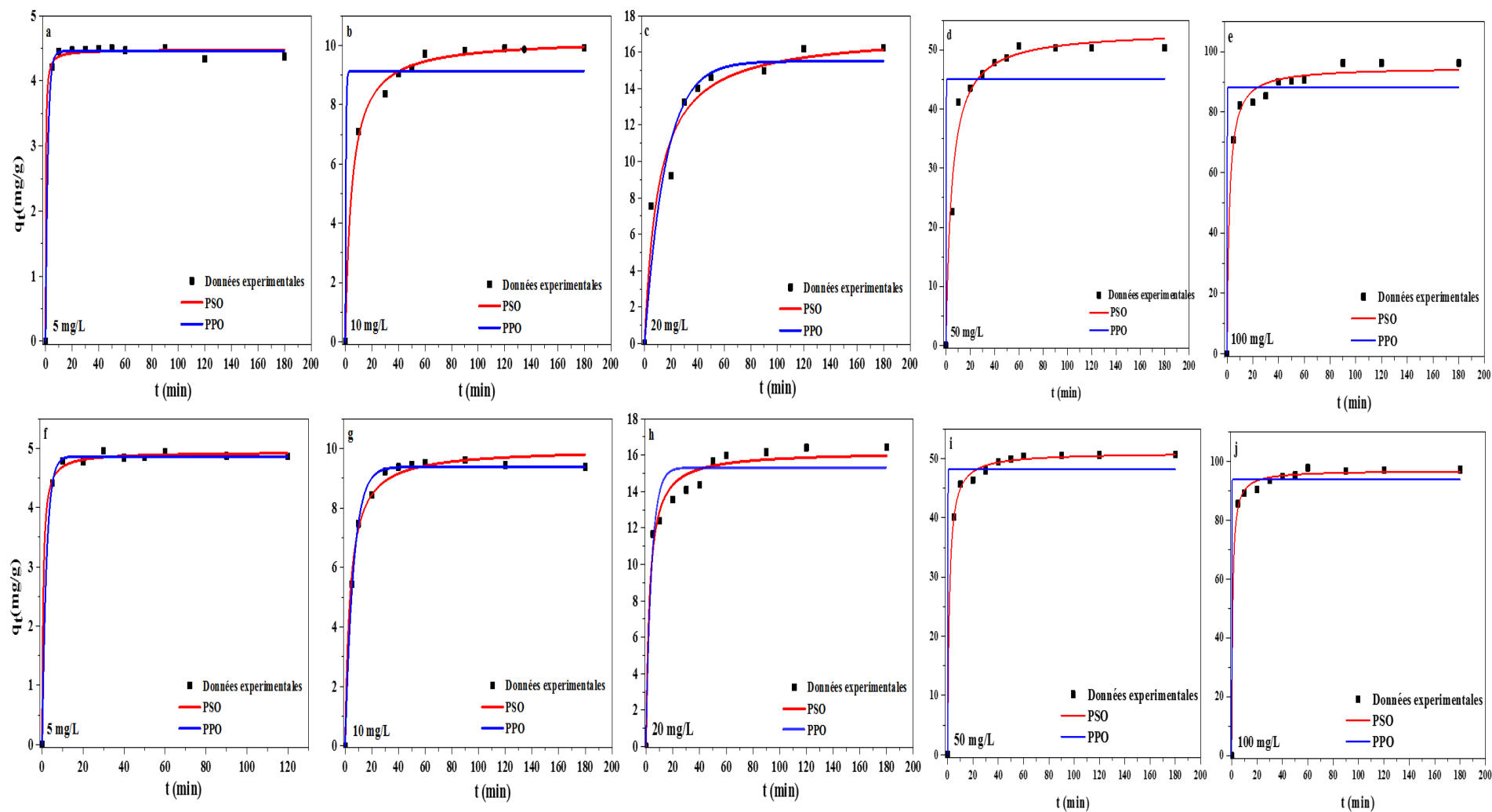


Figure IV.13. Modèles cinétiques de PPO et PSO de la biosorption du colorant CV sur : (a-e) EG/SnCl₂-FeCl₃ et (f-j) EG/SnCl₂-FeCl₃.

Tableau IV.4. Les constantes de la cinétique du pseudo-premier-ordre de la biosorption du cristal violet sur les biosorbants préparés.

Concentration	Paramètres	EG	EG/SnCl ₂ -FeCl ₂	EG/SnCl ₂ -FeCl ₃	EG/SnCl ₂ -ZnCl ₂
5 mg/L	q _{exp}	4,61	5,47	4,5	4,87
	K ₁	0,42	0,36	0,58	0,47
	q _{cal}	4,12	5,38	4,45	4,86
	R ²	0,92	0,99	0,99	0,99
10 mg/L	q _{exp}	9,17	10,63	9,82	9,60
	K ₁	0,34	0,23	2,19	0,16
	q _{cal}	8,44	10,19	9,13	9,37
	R ²	0,97	0,98	0,90	0,99
20 mg/L	q _{exp}	18,37	18,71	14,96	16,16
	K ₁	0,52	0,16	0,06	0,23
	q _{cal}	16,89	16,58	15,49	15,28
	R ²	0,96	0,87	0,91	0,93
50 mg/L	q _{exp}	40,33	49,34	50,33	50,55
	K ₁	7,75	9,39	9,19	9,90
	q _{cal}	37,54	46,16	45,12	48,17
	R ²	0,95	0,86	0,70	0,94
100 mg/L	q _{exp}	81,50	96,99	96,33	96,64
	K ₁	14,97	18,27	17,23	18,35
	q _{cal}	76,35	93,74	88,14	93,82
	R ²	0,93	0,96	0,91	0,97

Tableau IV.5. Les constantes de la cinétique du pseudo-second-ordre de la biosorption du cristal violet sur les biosorbants préparés.

Concentration	Paramètres	EG	EG/SnCl ₂ -FeCl ₂	EG/SnCl ₂ -FeCl ₃	EG/SnCl ₂ -ZnCl ₂
5 mg/L	q _{exp}	4,61	5,47	4,5	4,87
	K ₂	0,21	0,19	0,94	0,83
	q _{cal}	4,22	5,52	4,47	4,93
	R ²	0,94	0,99	0,99	0,99
10 mg/L	q _{exp}	9,17	10,63	9,82	9,60
	K ₂	0,09	0,03	0,02	0,02
	q _{cal}	8,65	11,06	10,21	9,99
	R ²	0,98	0,99	0,99	0,99
20 mg/L	q _{exp}	18,37	18,71	14,96	16,16
	K ₂	0,08	0,01	0,01	0,02
	q _{cal}	17,19	18,13	16,85	16,20
	R ²	0,97	0,94	0,95	0,97
50 mg/L	q _{exp}	40,33	49,34	50,33	50,55
	K ₂	0,02	0,01	0,01	0,01
	q _{cal}	38,67	51,10	53,26	51,01
	R ²	0,98	0,99	0,97	0,99
100 mg/L	q _{exp}	81,50	96,99	96,33	96,64
	K ₂	0,01	0,01	0,01	0,01
	q _{cal}	79,56	97,90	94,89	96,98
	R ²	0,97	0,99	0,99	0,99

IV.5. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

L'analyse des isothermes d'adsorption, à travers les modèles de Langmuir et de Freundlich présentés dans la **Figure IV.14**, permet d'évaluer l'efficacité du matériau adsorbant dans les processus d'adsorption. Ces modèles aident également à révéler la nature des interactions entre les substances adsorbées et les matériaux adsorbants [41]. Une analyse complète des paramètres physicochimiques dérivés de ces modèles sera discutée en détail.

La courbe non linéaire de q_e en fonction de C_e , illustrée dans la **Figure IV.14**, a été utilisée pour déterminer les paramètres ajustables de chaque modèle d'adsorption, qui ont été présentés précédemment (**Tableau III.1**). Les données d'adsorption du colorant CV ont montré une bonne concordance avec les équations de Langmuir et de Freundlich. Le modèle isotherme de Langmuir offre une explication quantitative détaillée de la création d'une couche unique (monocouche) d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant ; une fois cette couche formée, aucune autre adsorption ne peut se produire [42,43]. Le modèle isotherme de Freundlich, avec des valeurs de R^2 supérieures à 0,98, décrit la biosorption sur une surface hétérogène [11]. Le **Tableau IV.6** présente les capacités maximales d'adsorption en monocouche (q_{max}) du colorant CV selon le modèle de Langmuir. Les valeurs obtenues pour les biosorbants préparés EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ étaient respectivement de 172,40 mg/g, 389,88 mg/g, 675,47 mg/g et 357,18 mg/g.

En comparant les coefficients de corrélation des modèles ($R^2 \geq 0,99$), nous pouvons conclure que les modèles de Langmuir et de Freundlich sont tous deux appropriés pour décrire le processus d'adsorption. Le degré d'occupation des sites actifs est inversement proportionnel à la diminution des forces d'attraction. Étant donné que seuls quelques espaces sont accessibles, la préférence est donnée à ceux qui présentent les attractions les plus fortes [44]. Par conséquent, la valeur de $1/n$ indique l'adéquation de l'adsorbant utilisé dans la gamme de concentration de la solution de colorant, ce qui influence considérablement l'isotherme d'adsorption de Freundlich. Les valeurs de $1/n$ pour l'adsorption du colorant CV sur EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ étaient respectivement de 0,730, 0,839, 0,862 et 0,849. Ces valeurs indiquent des conditions d'adsorption favorables et suggèrent que l'adsorption est facilitée par un processus multicouche se produisant sur une surface hétérogène via des processus physiques, comme le prévoit le modèle isotherme de Langmuir [14].

La valeur de R_L est particulièrement importante, car elle permet de qualifier l'isotherme comme linéaire ($R_L = 1$), défavorable ($R_L > 1$) ou favorable ($0 < R_L < 1$). L'étude a

révélé des valeurs de R_L de 0,62, 0,59, 0,74 et 0,65 pour EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂, respectivement, confirmant ainsi que la biosorption du cristal violet sur les différents biosorbants était favorable.

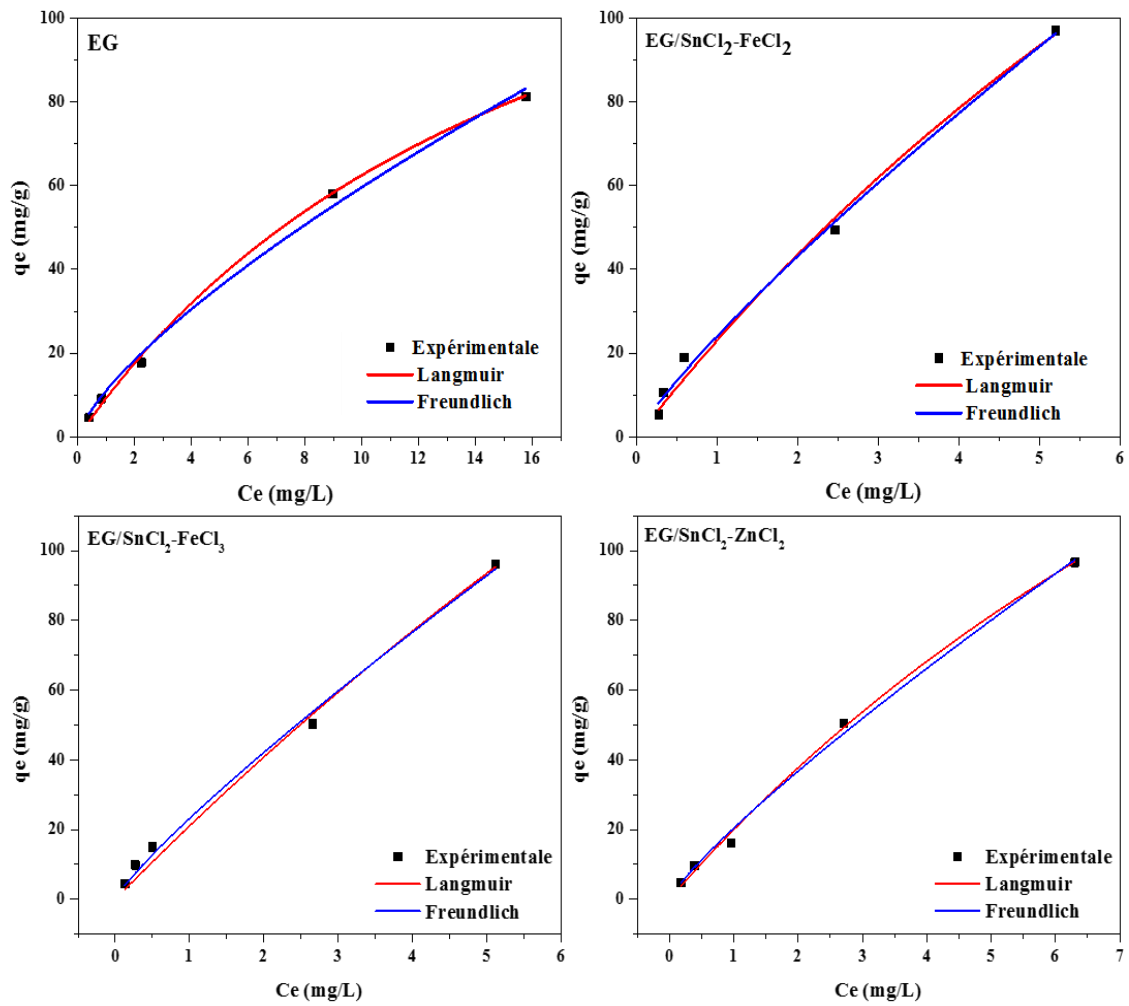


Figure IV. 12. Isotherme d'adsorption du cristal violet sur les biosorbants EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂.

Tableau IV.6. Paramètres de Langmuir et Freundlich de la biosorption du cristal violet sur les bioasorbants préparés.

Les modèles d'isothermes		Paramètres			R ²
		q _{max} (mg/g)	K _L (L/mg)	R _L	
Langmuir	EG	172,40	0,056	0,62	0,99
	EG/SnCl ₂ -FeCl ₂	389,88	0,063	0,59	0,99
	EG/SnCl ₂ -FeCl ₃	675,47	0,032	0,74	0,98
	EG/SnCl ₂ -ZnCl ₂	357,18	0,005	0,65	0,99
		K _F (mg/g)	1/n		
Freundlich	EG	11,09	0,730	0,99	
	EG/SnCl ₂ -FeCl ₂	24,14	0,839	0,99	
	EG/SnCl ₂ -FeCl ₃	23,16	0,862	0,99	
	EG/SnCl ₂ -ZnCl ₂	20,40	0,849	0,99	

IV.6. Aspect Thermodynamique

Cette étude a été menée afin d'étendre notre analyse d'un point de vue thermodynamique. La détermination des paramètres thermodynamiques, tels que l'énergie libre de Gibbs ΔG° (J. mol⁻¹), la variation d'entropie ΔS° (J. mol⁻¹.K⁻¹) et de l'enthalpie d'adsorption ΔH° (kJ. mol⁻¹) a permis d'identifier la nature du processus de biosorption du colorant CV sur la surface des bioasorbants (endothermique ou exothermique) et d'évaluer sa spontanéité.

Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés en traçant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (**Figure IV.15**). À partir de ce tracé, les valeurs ΔH° et ΔS° peuvent être calculées à l'aide de la pente et de l'ordonnée à l'origine (**Tableau IV.7**). Pour les bioasorbants préparés (EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂), les valeurs négatives de ΔG° (<0), associées aux valeurs positives de ΔH° (16,350 kJ. mol⁻¹, 34,791 kJ. mol⁻¹, 35,34 kJ. mol⁻¹ et 12,43 kJ. mol⁻¹ pour EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂, respectivement) indiquent que le processus d'adsorption est spontané et endothermique. Ces résultats confirment l'influence de la température sur le comportement de l'adsorption. [33,37, 45]. En outre, les valeurs de ΔH° inférieures à 40 kJ. mol⁻¹ indiquent que le processus de biosorption est de nature physique [46]. Les valeurs de ΔS° obtenues, à savoir 64,695, 141,944, 139,01 et 64,65 J. mol⁻¹.K⁻¹ pour EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂,

respectivement, révèlent l'aptitude thermodynamique du colorant CV à s'adsorber sur la surface des biosorbants préparés. Ces résultats suggèrent que les molécules de colorant CV à la surface remplacent rapidement les molécules de solvant, ce qui augmente ainsi la capacité de biosorption [17].

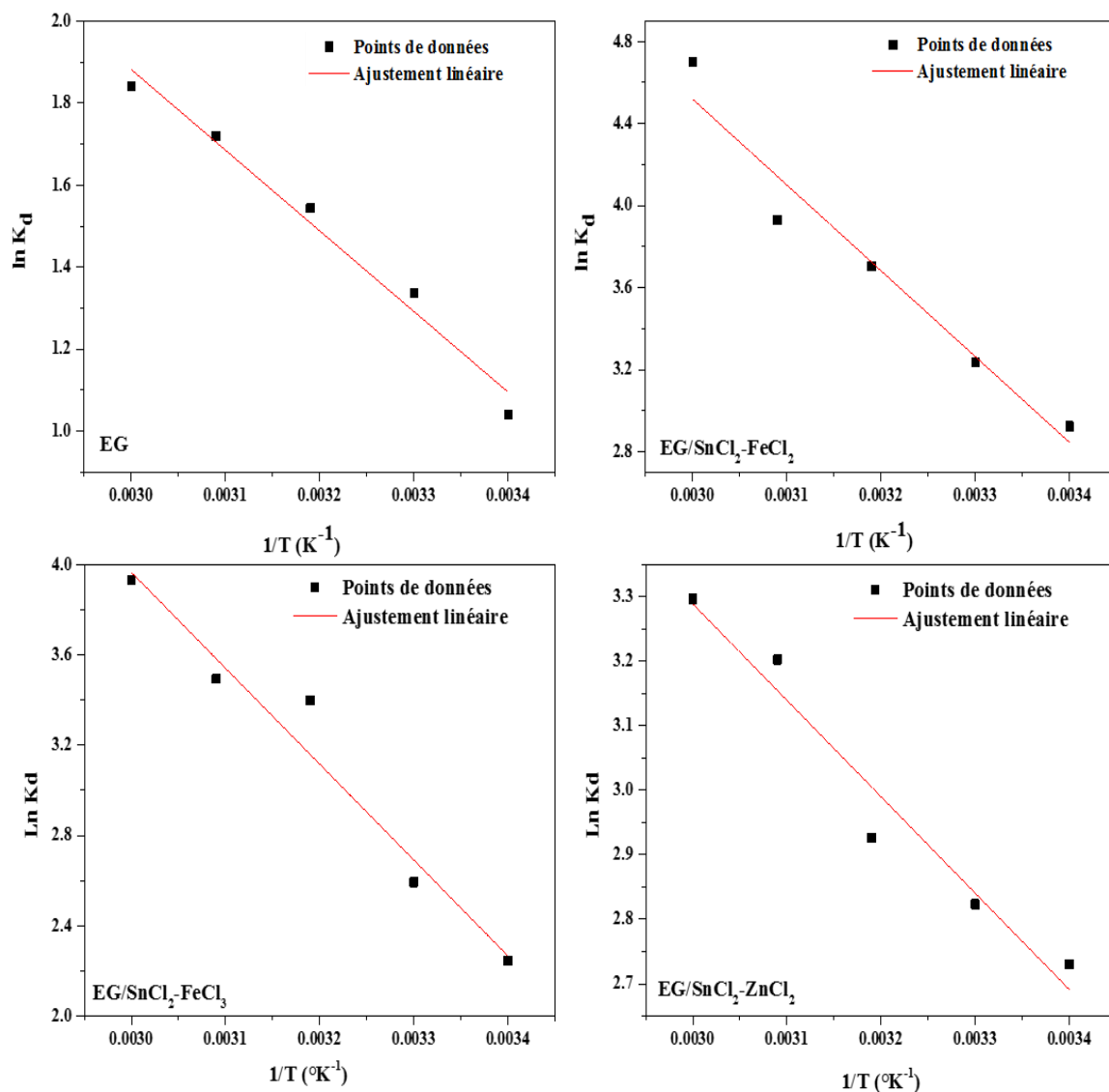


Figure IV.13. Tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ des biosorbents préparés (Condition : pH solution, $m = 0,025$ g, $C_0 = 10$ mg/L et température ambiante).

Tableau IV.5. Paramètres thermodynamiques du processus de biosorption du CV sur les biosorbants préparés à diverses températures.

Biosorbents	T (°K)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
EG	293	-2,535	16,35	64,69
	303	-3,368		
	313	-4,017		
	323	-4,616		
	333	-5,095		
EG/SnCl₂-FeCl₂	293	-7,121	34,79	141,94
	303	-8,147		
	313	-9,642		
	323	-10,548		
	333	-13,016		
EG/SnCl₂-FeCl₃	293	-5,46	35,34	139,01
	303	-6,53		
	313	-8,84		
	323	-9,38		
	333	-10,88		
EG/SnCl₂-ZnCl₂	293	-6,65	12,43	64,65
	303	-7,11		
	313	-7,61		
	323	-8,60		
	333	-9,12		

IV.7. Optimisation par La méthodologie des surfaces de réponse (MSR)

Les résultats de l'analyse ANOVA, présentés dans les **Tableaux IV.8 à IV.19**, indiquent que les effets principaux de toutes les variables étudiées (**Tableaux A1 à A8**), à savoir la concentration initiale (A), le pH initial (B), la température (C) et la masse du biosorbant (D), ainsi que l'interaction à deux niveaux entre la masse des biosorbants et la concentration initiale du colorant CV (AD), constituent des termes significatifs du modèle. Cette observation est valable pour les deux réponses du procédé, tant pour les modèle BBD (Box-Behnken Design) que CCD (Central Composite Design), appliqués aux biosorbants EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂.

Les résultats obtenus mettent en évidence l'importance de chaque variable ainsi que de leurs interactions dans l'optimisation des conditions nécessaires à une biosorption efficace du cristal violet. En particulier, l'interaction entre la masse des adsorbants et la concentration initiale du colorant (AD) s'est avérée significative, soulignant la nécessité d'ajuster simultanément ces paramètres afin de maximiser l'efficacité de la biosorption. Les valeurs de p (valeurs de probabilité) associées aux termes du modèle dans l'analyse de variance ANOVA confirment la robustesse et la fiabilité des modèles utilisés pour prédire les réponses du procédé.

Cette analyse statistique valide l'influence des paramètres expérimentaux et de leurs interactions dans le processus de biosorption, et justifie l'utilisation des modèles BBD et CCD pour l'optimisation des conditions expérimentales des biosorbants étudiés. Les modèles de régression finaux, sont exprimés par les équations suivantes (**Eqs IV.5-IV.12**).

Modèle BBD (EG)

$$+20.16 + 25.43A - 35.66D - 31.76AD + 27.26D^2 \quad (\text{Eq IV.5})$$

Modèle BBD (EG/SnCl₂-FeCl₂)

$$+22.22 + 30.55A - 44.55D - 40.58AD + 35.01D^2 \quad (\text{Eq IV.6})$$

Modèle BBD (EG/SnCl₂-FeCl₃)

$$+22.04 + 30.00A - 43.94D - 39.33AD + 34.39D^2 \quad (\text{Eq IV.7})$$

Modèle BBD (EG/SnCl₂-ZnCl₂)

$$+22.12 + 29.98A - 44.37D - 39.24AD + 34.85D^2 \quad (\text{Eq IV.8})$$

Modèle CCD (EG)

$$+20.10 + 36.22A - 32.47D - 28.57AD + 23.68D^2 \quad (\text{Eq IV.9})$$

Modèle CCD (EG/SnCl₂-FeCl₂)

$$+26.08 + 46.42A - 43.27D - 38.59AD + 29.71D^2 \quad (\text{Eq IV.10})$$

Modèle CCD (EG/SnCl₂-FeCl₃)

$$+22.18 + 45.59A - 41.90D - 37.55AD + 32.18D^2 \quad (\text{Eq IV.11})$$

Modèle CCD (EG/SnCl₂-ZnCl₂)

$$+22.32 + 46.37A - 42.99D - 38.43AD + 33.18D^2 \quad (\text{Eq IV.12})$$

Tableau IV.8. Résultats de l'analyse statistique de variance (ANOVA) pour la capacité de biosorption du colorant CV sur EG (modèle quadratique réduit/BBD).

Source	SS	Df	MS	F-value	P-value prob>F	
Modèle	32274,73	4	8068,68	105,75	< 0,0001	Significatif
A-Concentration	7758,18	1	7758,18	101,69	< 0,0001	
D-Dose	15255,35	1	15255,35	199,95	< 0,0001	
AD	4034,16	1	4034,16	52,87	< 0,0001	
D ²	5227,04	1	5227,04	68,51	< 0,0001	
Erreur Résiduelle	1831,11	24	76,30			
Erreur modèle	1831,11	20	91,56			
Erreur pure	0,0000	4	0,0000			
Totale corrigée	34105,83	28				

SS : somme des carrés ; Df : degrés de liberté ; MS : carré des moyens.

Tableau IV.9. Résultats de l'analyse statistique de variance (ANOVA) pour la capacité de biosorption du colorant CV sur EG (modèle quadratique réduit/CCD).

Source	SS	Df	MS	F-value	P-value prob>F	
Modèle	59480,00	4	14870,00	186,54	< 0,0001	Significatif
A-Concentration	23612,54	1	23612,54	296,21	< 0,0001	
D-Dose	18976,77	1	18976,77	238,06	< 0,0001	
AD	13062,78	1	13062,78	163,87	< 0,0001	
D ²	3827,91	1	3827,91	48,02	< 0,0001	
Erreur Résiduelle	1913,16	24	79,71			
Erreur modèle	1913,16	20	95,66			
Erreur pure	0,0000	4	0,0000			
Totale corrigée	61393,16	28				

Tableau IV.10. Les valeurs du coefficient de régression des résultats expérimentaux prédits et ajustés des modèles BBD et CCD.

Modèle	Std. Dev	Mean	C.V %	R ²	R ² ajusté	R ² prévu	Précision adéquate
BBD	8,73	31,44	27,79	0,9463	0,9374	0,8425	40,1236
CCD	8,93	34,80	25,66	0,9688	0,9636	0,9525	42,3918

R²: coefficient de régression, **Std. Dev**: standard deviation, **C.V**: coefficient de variation donne l'erreur exprimée en pourcentage de la moyenne

Tableau IV.11. Résultats de l'analyse statistique de variance (ANOVA) pour la capacité de biosorption du colorant CV sur EG/SnCl₂-FeCl₂ (modèle quadratique réduit/BBD).

Source	SS	Df	MS	F-value	P-value prob>F	
Model	50222,40	4	12555,60	107,22	< 0,0001	Significatif
A-Dose	11202,69	1	11202,69	95,66	< 0,0001	
D-Dose	23813,76	1	23813,76	203,35	< 0,0001	
AD	6586,13	1	6586,13	56,24	< 0,0001	
D ²	8619,82	1	8619,82	73,61	< 0,0001	
Erreur Résiduelle	2810,54	24	117,11			
Erreur modèle	2810,54	20	140,53			
Erreur pure	0,0000	4	0,0000			
Totale corrigée	53032,94	28				

Tableau IV.12. Résultats de l'analyse statistique de variance (ANOVA) pour la capacité de biosorption du colorant CV sur EG/SnCl₂-FeCl₂ (modèle quadratique réduit/CCD).

Source	SS	Df	MS	F-value	P-value prob>F	
Modèle	1,024E+05	4	25588,23	207,43	< 0,0001	Significatif
A-Concentration	38793,19	1	38793,19	314,47	< 0,0001	
D-Dose	33703,87	1	33703,87	273,22	< 0,0001	
AD	23830,10	1	23830,10	193,17	< 0,0001	
D ²	6025,76	1	6025,76	48,85	< 0,0001	
Erreur Résiduelle	2960,65	24	123,36			
Erreur modèle	2960,65	20	148,03			
Erreur pure	0,0000	4	0,0000			
Totale corrigée	1,053E+05	28				

Tableau IV.63. Les valeurs du coefficient de régression des résultats expérimentaux prédits et ajustés des modèles BBD et CCD.

Modèle	Std. Dev	Mean	C.V %	R ²	R ² ajusté	R ² prévu	Précision adéquate
BBD	10,82	36,71	29,48	0,9470	0,9382	0,8356	40,3344
CCD	11,11	44,52	24,95	0,9719	0,9672	0,9604	44,3251

Tableau IV.74. Résultats de l'analyse statistique de variance (ANOVA) pour la capacité de biosorption du colorant CV sur EG/SnCl₂-FeCl₃ (modèle quadratique réduit/BBD).

Source	SS	Df	MS	F-value	P-value prob>F	
Modèle	48480,47	4	12120,12	114,77	< 0,0001	Significatif
A-Concentration	10798,80	1	10798,80	102,26	< 0,0001	
D-Dose	23172,20	1	23172,20	219,43	< 0,0001	
AD	6188,18	1	6188,18	58,60	< 0,0001	
D ²	8321,29	1	832,29	78,80	< 0,0001	
Erreur Résiduelle	2534,48	24	105,60			
Erreur modèle	2534,48	20	126,72			
Erreur pure	0,0000	4	0,0000			
Totale corrigée	51014,95	28				

Tableau IV.85. Résultats de l'analyse statistique de variance (ANOVA) pour la capacité de biosorption du colorant CV sur EG/SnCl₂-FeCl₃ (modèle quadratique réduit/CCD).

Source	SS	Df	MS	F-value	P-value prob>F	
Modèle	98635,54	4	24658,89	262,95	< 0,0001	Significatif
A-Concentration	37411,15	1	37411,15	398,93	< 0,0001	
D-Adsorbent dose	31600,14	1	31600,14	336,96	< 0,0001	
AD	22554,03	1	22554,03	240,50	< 0,0001	
D ²	7070,21	1	7070,21	75,39	< 0,0001	
Erreur Résiduelle	2250,69	24	93,78			
Erreur modèle	2250,69	20	112,53			
Erreur pure	0,0000	4	0,0000			
Totale corrigée	1,009E+05	28				

Tableau IV.96. Les valeurs du coefficient de régression des résultats expérimentaux prédits et ajustés des modèles BBD et CCD.

Modèle	Std. Dev	Mean	C.V %	R ²	R ² ajusté	R ² prévu	Précision adéquate
BBD	10,28	36,27	28,33	0,9503	0,9420	0,8453	41,6371
CCD	9,68	42,15	22,97	0,9777	0,9740	0,9666	50,4355

Tableau IV.107. Résultats de l'analyse statistique de variance (ANOVA) pour la capacité de biosorption du colorant CV sur EG/SnCl₂-ZnCl₂ (modèle quadratique réduit/BBD).

Source	SS	Df	MS	F-value	P-value prob>F	
Modèle	49117,54	4	12279,39	116,94	< 0,0001	Significatif
A-Concentration	10786,80	1	10786,80	102,73	< 0,0001	
D-Adsorbent dose	23627,03	1	23627,03	225,01	< 0,0001	
AD	6158,33	1	6158,33	58,65	< 0,0001	
D ²	8545,39	1	8545,39	81,38	< 0,0001	
Erreur Résiduelle	2520,05	24	105,00			
Erreur modèle	2520,05	20	126,00			
Erreur pure	0,0000	4	0,0000			
Totale corrigée	51637,60	28				

Tableau IV.118. Résultats de l'analyse statistique de variance (ANOVA) pour la capacité de biosorption du colorant CV sur EG/SnCl₂-ZnCl₂ (modèle quadratique réduit/CCD).

Source	SS	Df	MS	F-value	P-value prob>F	
Modèle	1,031E+05	4	25779,42	370,63	< 0,0001	Significatif
A-Concentration	38698,55	1	38698,55	556,37	< 0,0001	
D-Dose	33272,54	1	33272,54	478,36	< 0,0001	
AD	23630,61	1	23630,61	339,74	< 0,0001	
D ²	7516,00	1	7516,00	108,06	< 0,0001	
Erreur Résiduelle	1669,33	24	69,56			
Erreur modèle	1669,33	20	83,47			
Erreur pure	0,0000	4	0,0000			
Totale corrigée	1,048E+05	28				

Tableau IV.129. Les valeurs du coefficient de régression des résultats expérimentaux prédits et ajustés des modèles BBD et CCD.

Modèle	Std. Dev	Mean	C.V %	R ²	R ² ajusté	R ² prévu	Précision adéquate
BBD	10,25	36,54	28,04	0,9512	0,9431	0,8478	41,9349
CCD	8,34	42,92	19,43	0,9841	0,9814	0,9774	59,8724

Les coefficients de corrélation (R^2 et R^2 ajusté) pour les deux modèles présentés dans les **Tableaux IV.10, IV.13, IV.16 et IV.19** étaient assez proches de l'unité, Ce qui confirme la bonne adéquation entre les données expérimentales et les modèles proposés. Les valeurs R^2 sont de 0,9374 pour EG, 0,9382 pour EG/SnCl₂-FeCl₂, 0,9503 pour EG/SnCl₂-FeCl₃ et 0,9512 pour EG/SnCl₂-ZnCl₂ pour le modèle BBD, et de 0,9636 pour EG, 0,9672 pour EG/SnCl₂-FeCl₂, 0,9777 pour EG/SnCl₂-FeCl₃ et 0,9841 pour EG/SnCl₂-ZnCl₂ pour le modèle CCD. Ces résultats corroborent la fiabilité des modèles statistiques élaborés pour les biosorbants préparés. L'adaptabilité du modèle résultant a été confirmée par la valeur R^2 ajustée (R^2 aj), qui était très proche de la valeur R^2 pour les deux modèles. Des termes significatifs ont été identifiés pour les deux modèles étudiés sur la base des valeurs de la statistique F de Fisher (105,75, 107,22, 114,77 et 116,94 pour le modèle BBD, et 186,54, 207,43, 262,95 et 370,63 pour la capacité de biosorption à l'équilibre du modèle CCD, respectivement pour les biosorbants EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂). Des valeurs F élevées et des valeurs p inférieures à 0,05 confirment la signification statistique des modèles BBD et CCD.

Les représentations tridimensionnelles (3D) et les courbes de contours bidimensionnelles (2D) sont essentielles pour visualiser et analyser les réponses ainsi que les interactions des facteurs influençant le processus. [49,50]. Des tracés en 3D et en 2D (**Figures VI.16-VI.19**) ont été générés à partir du modèle quadratique défini par les équations (**Eq.IV.5**) à (**Eq.IV.12**). Ces graphiques mettent en évidence que la concentration initiale et la dose des biosorbants sont les variables les plus influentes sur les réponses observées. Il ressort clairement que la biosorption du colorant CV augmente à mesure que la dose des biosorbants diminue, comme le montre la transition de la zone bleue à la zone rouge sur les **Figures IV.16 à IV.19**, représentant respectivement la biosorption minimale et maximale du colorant. L'augmentation de la surface des biosorbants, offrant davantage de sites de biosorption pour une quantité donnée de particules d'adsorbat, facilite cependant le chevauchement de ces sites, ce qui conduit à une réduction de la capacité de biosorption. De plus, l'élévation de la concentration initiale du colorant CV, de 5 à 100 mg/L, entraîne une augmentation de la réponse, ce qui renforce la force motrice du transfert de masse et accélère le passage des ions CV de la solution vers la surface des particules.

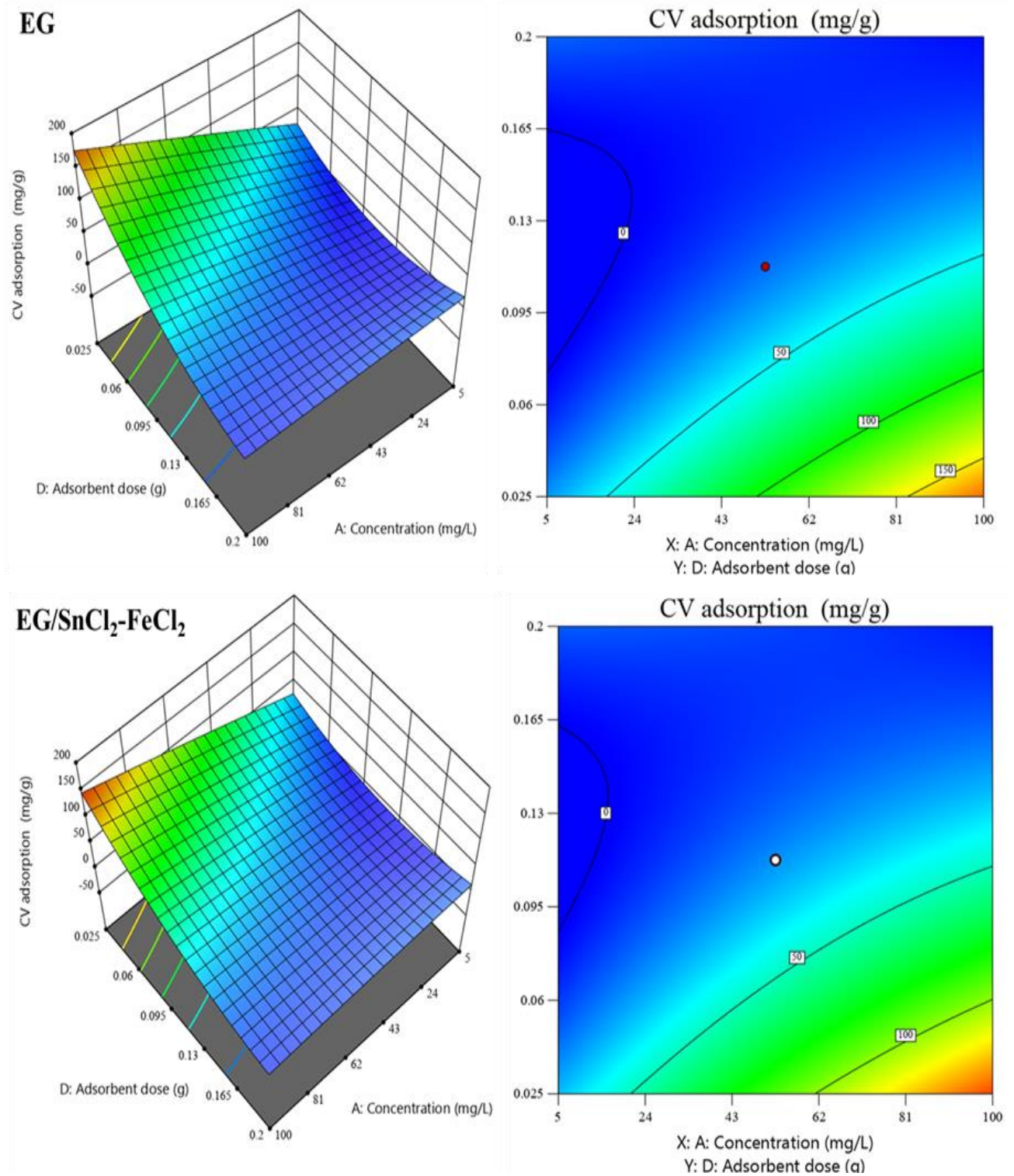


Figure IV.14. Contours et surfaces de réponse de la biosorption du cristal violet sur EG et EG/SnCl₂-FeCl₂ (Effet de la concentration initiale du CV et de la dose des biosorbants)/ modèle BBD.

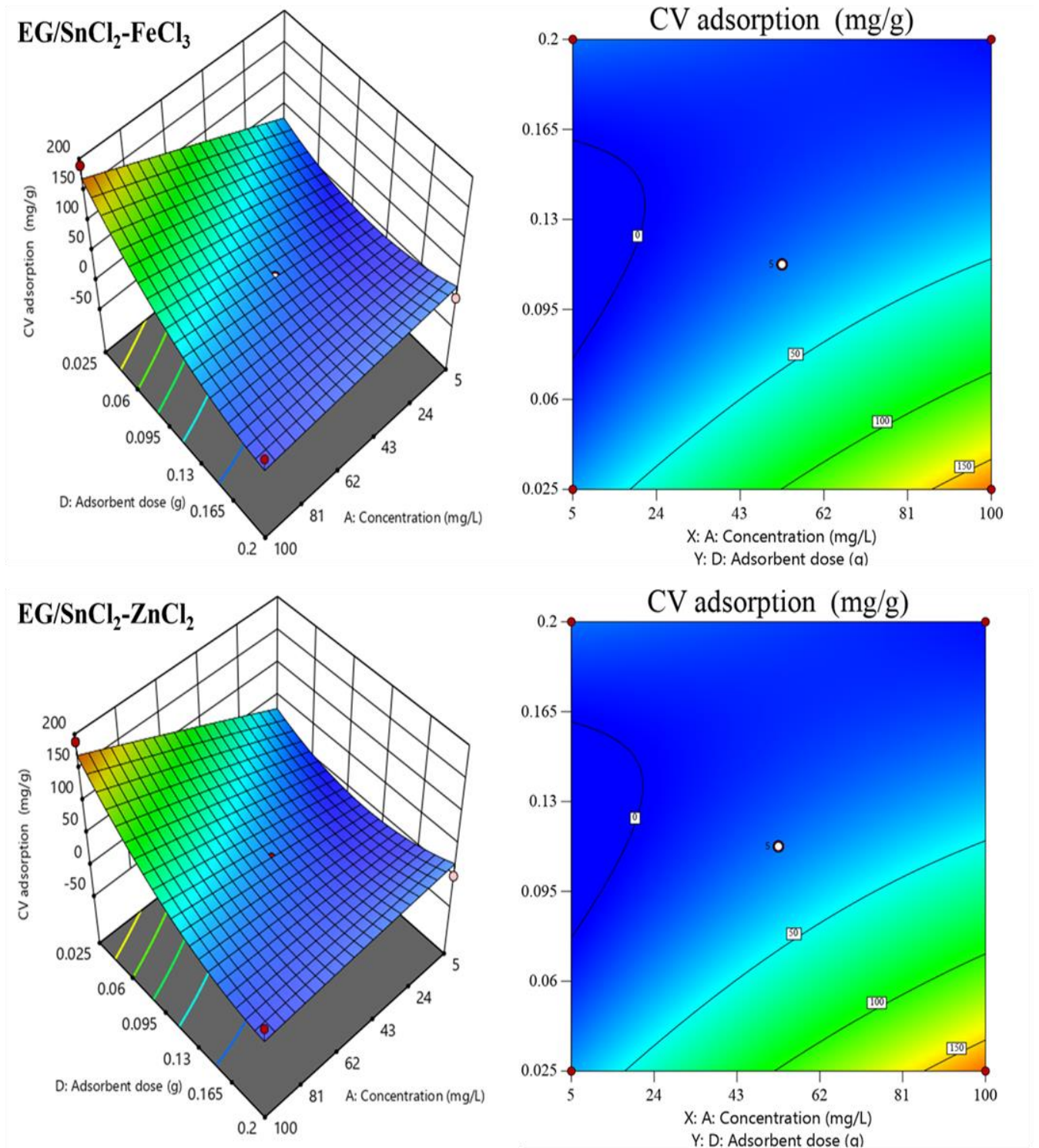


Figure IV.15. Contours et surfaces de réponse de la biosorption du cristal violet sur EG/
 $\text{SnCl}_2\text{-FeCl}_3$ et EG/ $\text{SnCl}_2\text{-ZnCl}_2$ (Effet de la concentration initiale du CV et de la dose des
 biosorbants)/ *modèle BBD*.

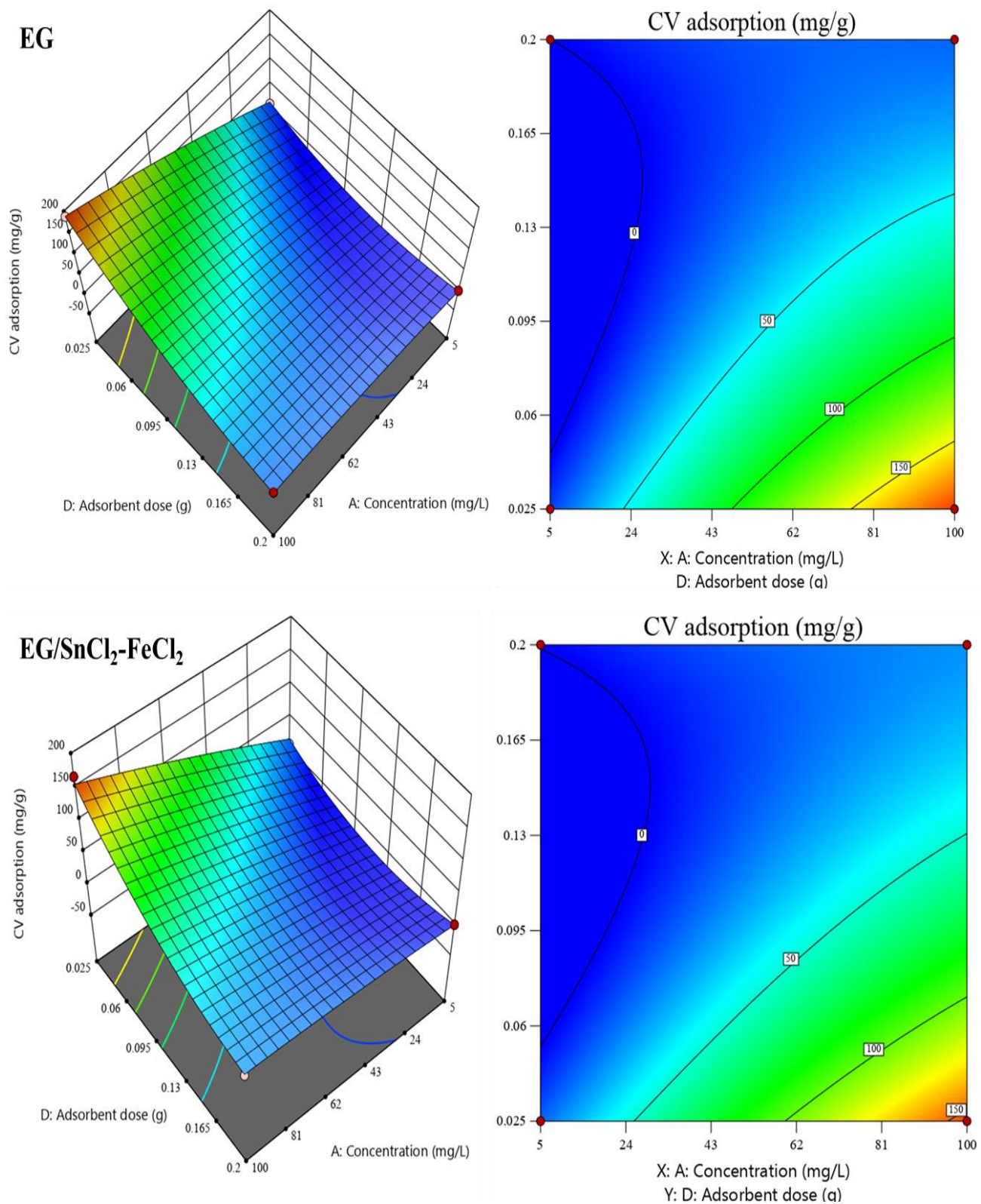


Figure IV.16. Contours et surfaces de réponse de la biosorption du cristal violet sur EG et EG/SnCl₂-FeCl₂ (Effet de la concentration initiale du CV et de la dose des biosorbants)/ modèle CCD.

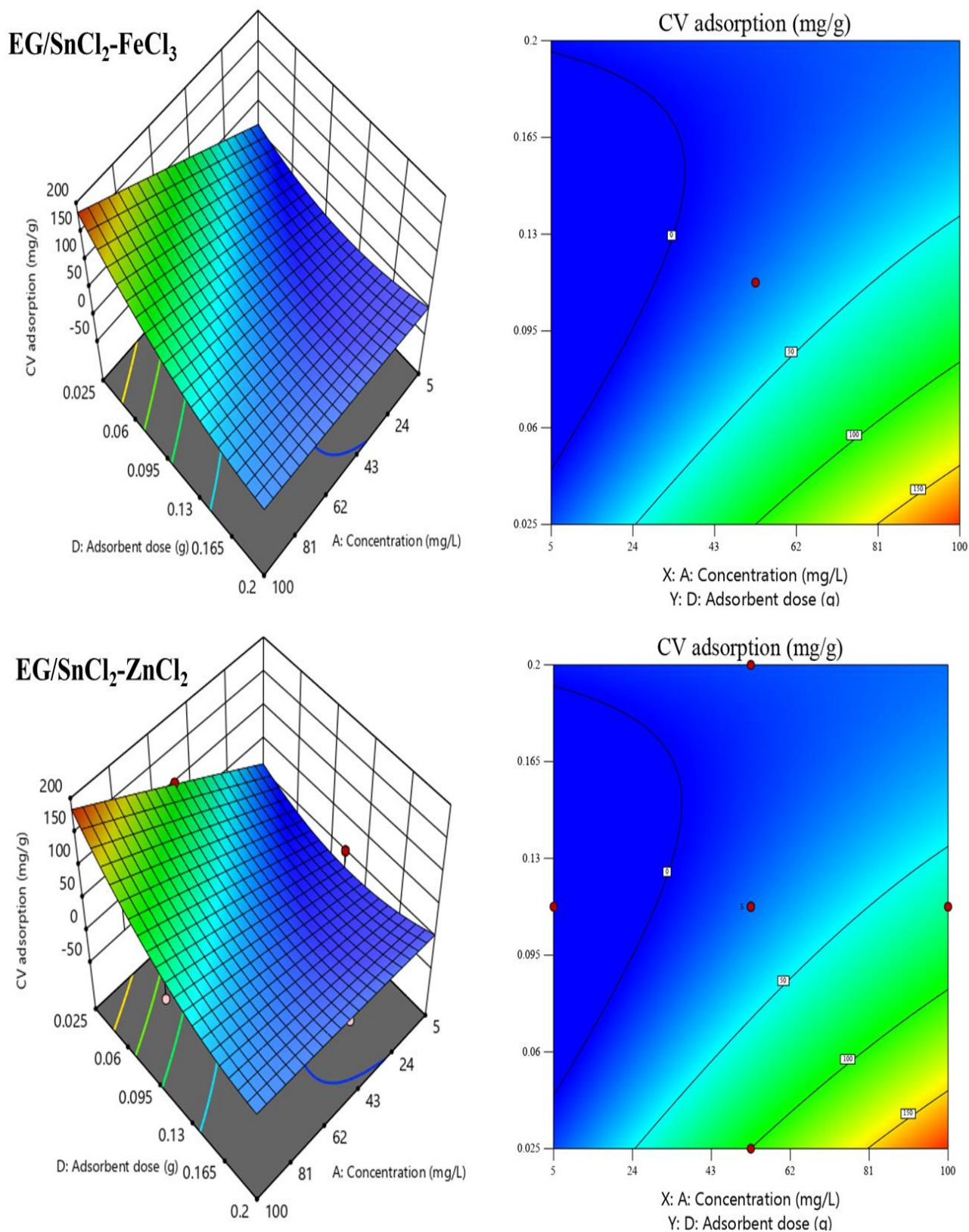


Figure IV.17. Contours et surfaces de réponse de la biosorption du cristal violet sur EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ (Effet de la concentration initiale du CV et de la dose des biosorbants)/ modèle CCD.

IV.8. Optimisation des paramètres opératoires basée sur des critères de désirabilité

Le but de l'approche MSR est d'identifier un ensemble de conditions d'exploitation optimales qui facilitent la réalisation de l'objectif principal. La précision de ces conditions dépend de la manière dont les limites supérieures et inférieures sont définies par rapport à l'optimum réel. Il est important de noter qu'une valeur de désirabilité de 1,0 n'est pas toujours une exigence stricte.

Les diagrammes d'optimisation pour les plans BBD et CCD sont présentés aux **Figures IV.20-IV.23**. Ces diagrammes illustrent les conditions optimales nécessaires pour atteindre une capacité de la biosorption maximale du cristal violet (CV) sur les différents biosorbants. À partir de ces modèles, les valeurs optimales déterminées pour une biosorption maximale sont une concentration initiale de colorant de 100 mg/L, un pH de 6, une température de 40 °C et une dose de 0,025 g pour les biosorbants EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂.

Pour le modèle BBD, les capacités de biosorption maximales prévues sont respectivement de 140,254 mg/g pour le biosorbant EG, 172,905 mg/g pour EG/SnCl₂-FeCl₂, 169,711 mg/g pour EG/SnCl₂-FeCl₃ et 170,563 mg/g pour EG/SnCl₂-ZnCl₂. Les valeurs de désirabilité associées à ces prévisions sont de 0,965 pour EG, 0,954 pour EG/SnCl₂-FeCl₂, 0,990 pour EG/SnCl₂-FeCl₃ et 0,991 pour EG/SnCl₂-ZnCl₂, indiquant une excellente concordance avec les conditions optimales. En revanche, le modèle CCD a fourni des capacités de biosorption légèrement supérieures avec des valeurs de 141,039 mg/g pour EG, 184,074 mg/g pour EG/SnCl₂-FeCl₂, 189,121 mg/g pour EG/SnCl₂-FeCl₃ et 187,045 mg/g pour EG/SnCl₂-ZnCl₂. Les valeurs de désirabilité correspondantes pour ces capacités sont de 0,946 pour EG, 0,973 pour EG/SnCl₂-FeCl₂, 0,996 pour EG/SnCl₂-FeCl₃ et 0,996 pour EG/SnCl₂-ZnCl₂.

Ces résultats démontrent que, bien que les deux modèles offrent des conditions optimales similaires, le modèle CCD tend à prédire des capacités de biosorption légèrement supérieures à celles prévues par le modèle BBD. Les valeurs de désirabilité élevées obtenues avec les deux modèles indiquent que les conditions expérimentales optimales sont bien alignées avec les capacités maximales prévues, validant ainsi l'efficacité de l'approche MSR dans l'optimisation des paramètres pour la biosorption du cristal violet sur les différents biosorbants étudiés.

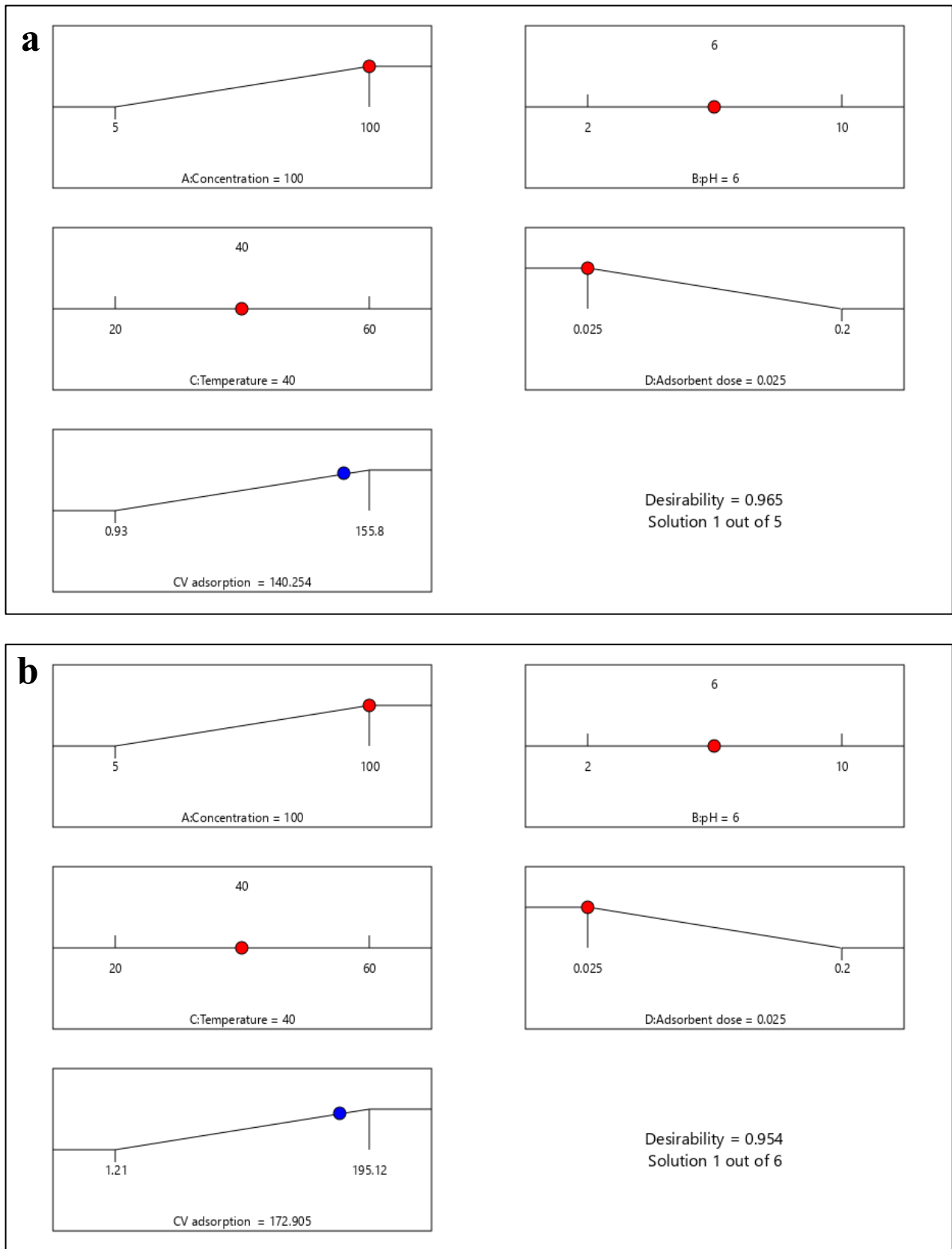


Figure IV.18. Optimisation des réponses de la capacité de biosorption du CV sur a) EG et b) EG/SnCl₂-FeCl₂ et fonction de désirabilité (modèle BBD).

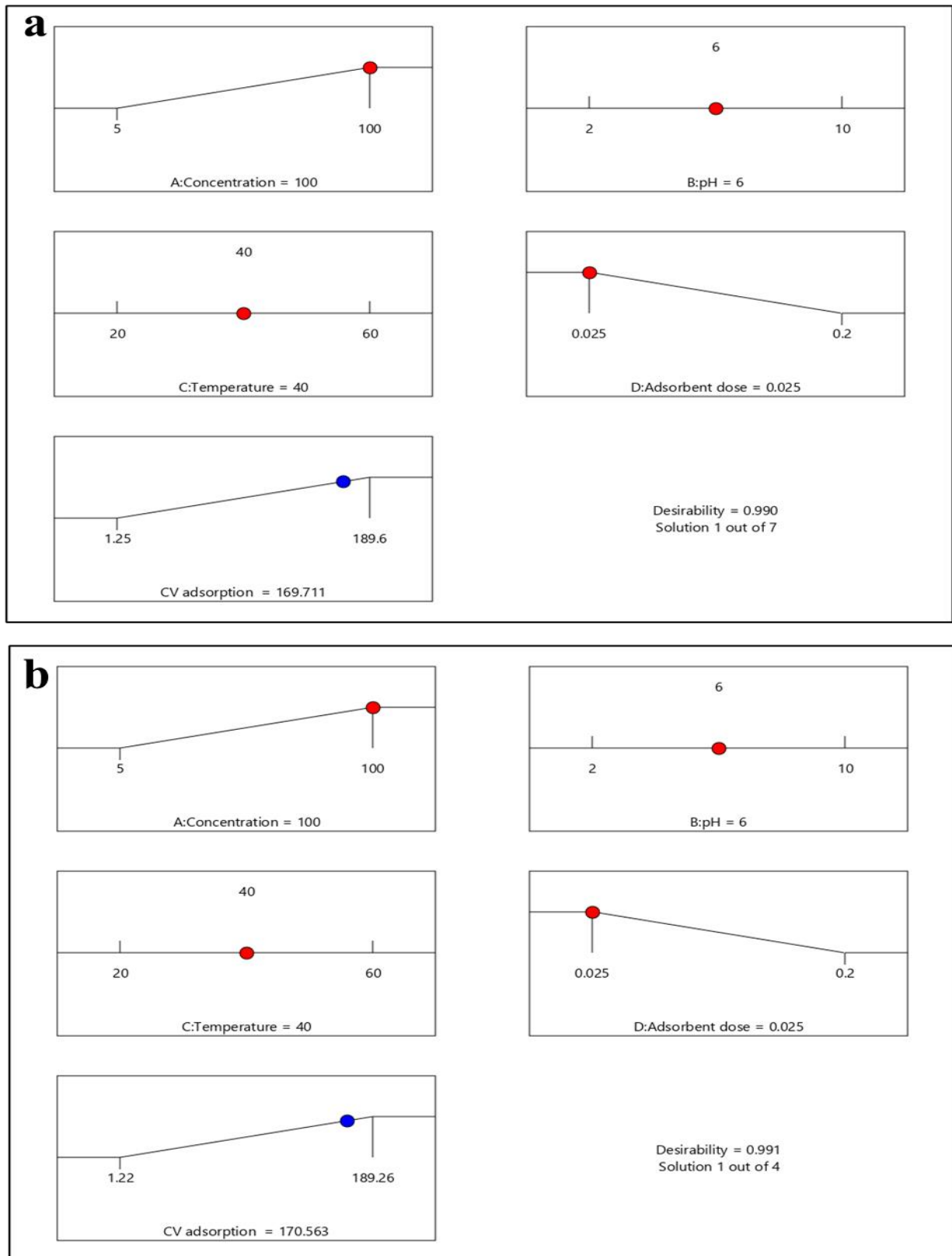


Figure IV.21. Optimisation des réponses de la capacité de biosorption du CV sur **a)** EG/SnCl₂-FeCl₃ et **b)** EG/SnCl₂-ZnCl₂ et fonction de désirabilité (modèle BBD).

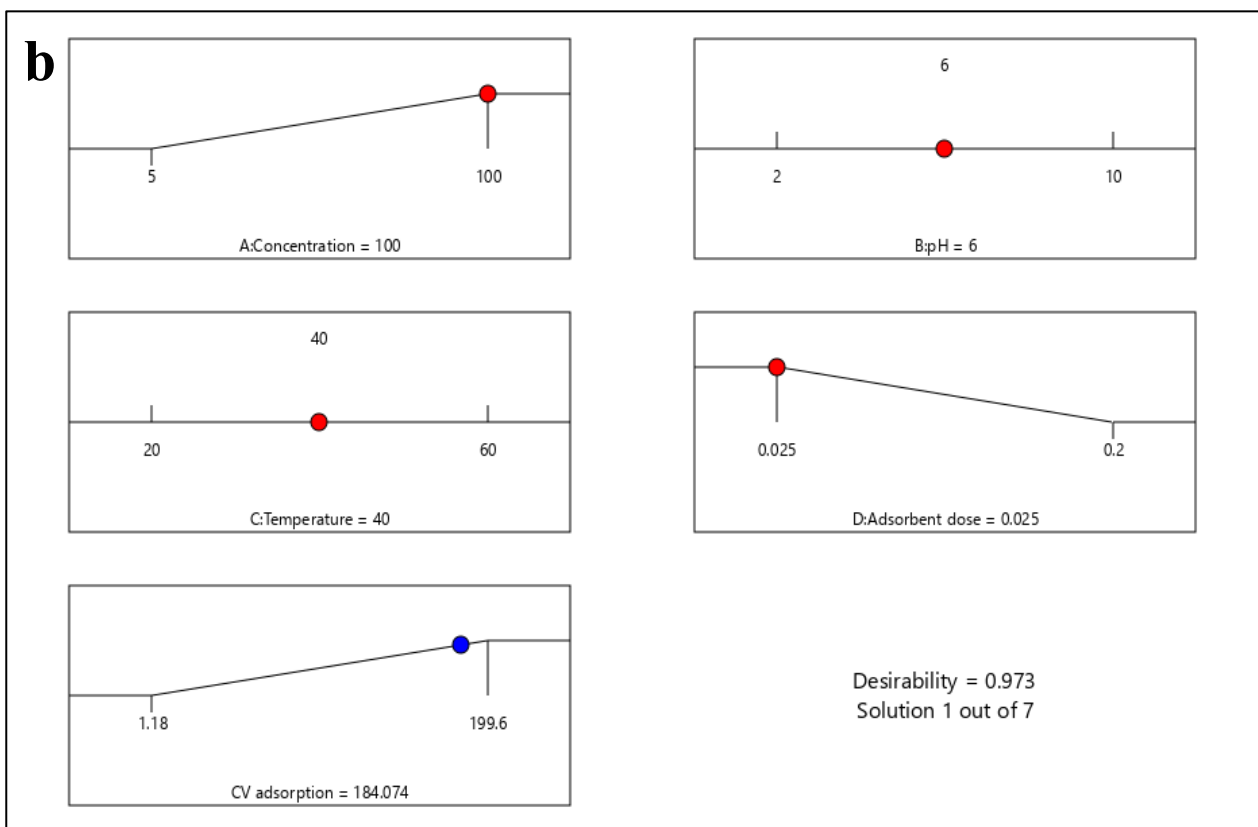
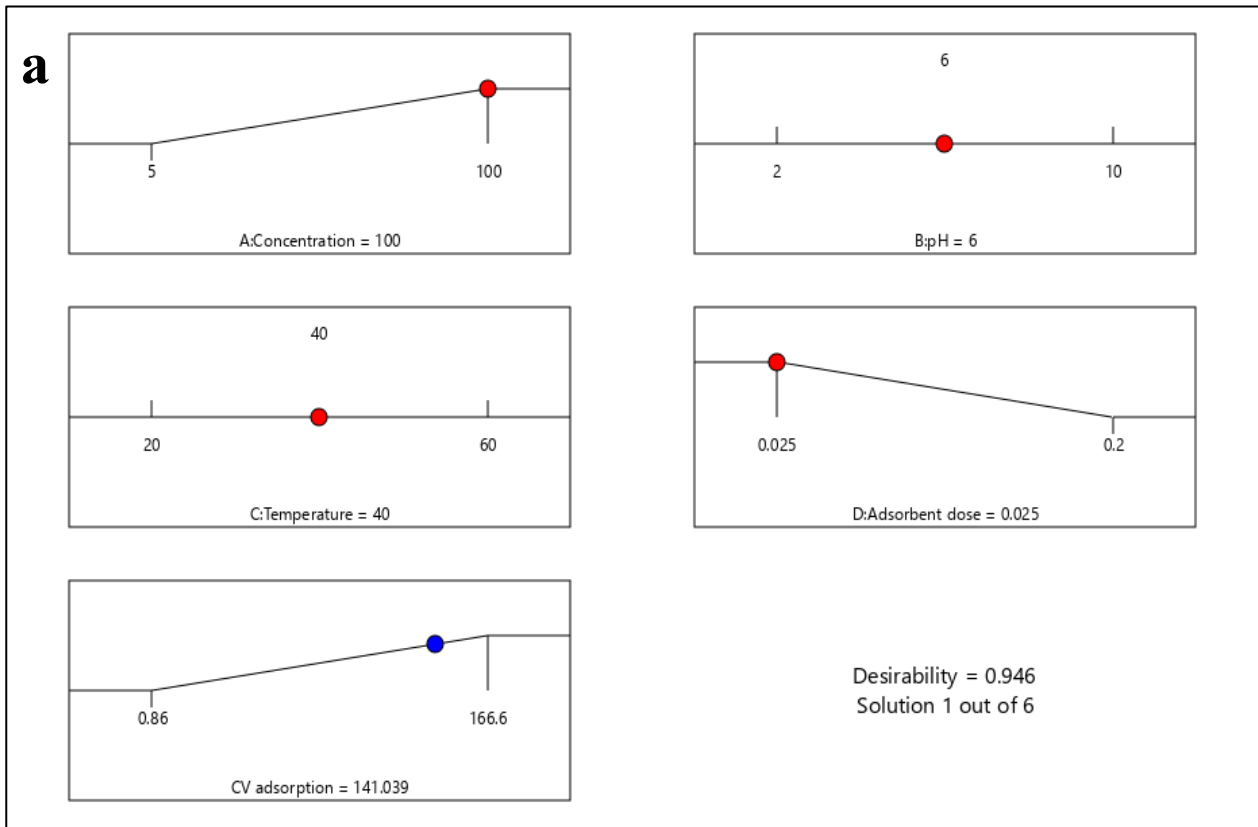


Figure IV.19. Optimisation des réponses de la capacité de biosorption du CV sur a) EG et b) EG/SnCl₂-FeCl₂ et fonction de désirabilité (modèle CCD).

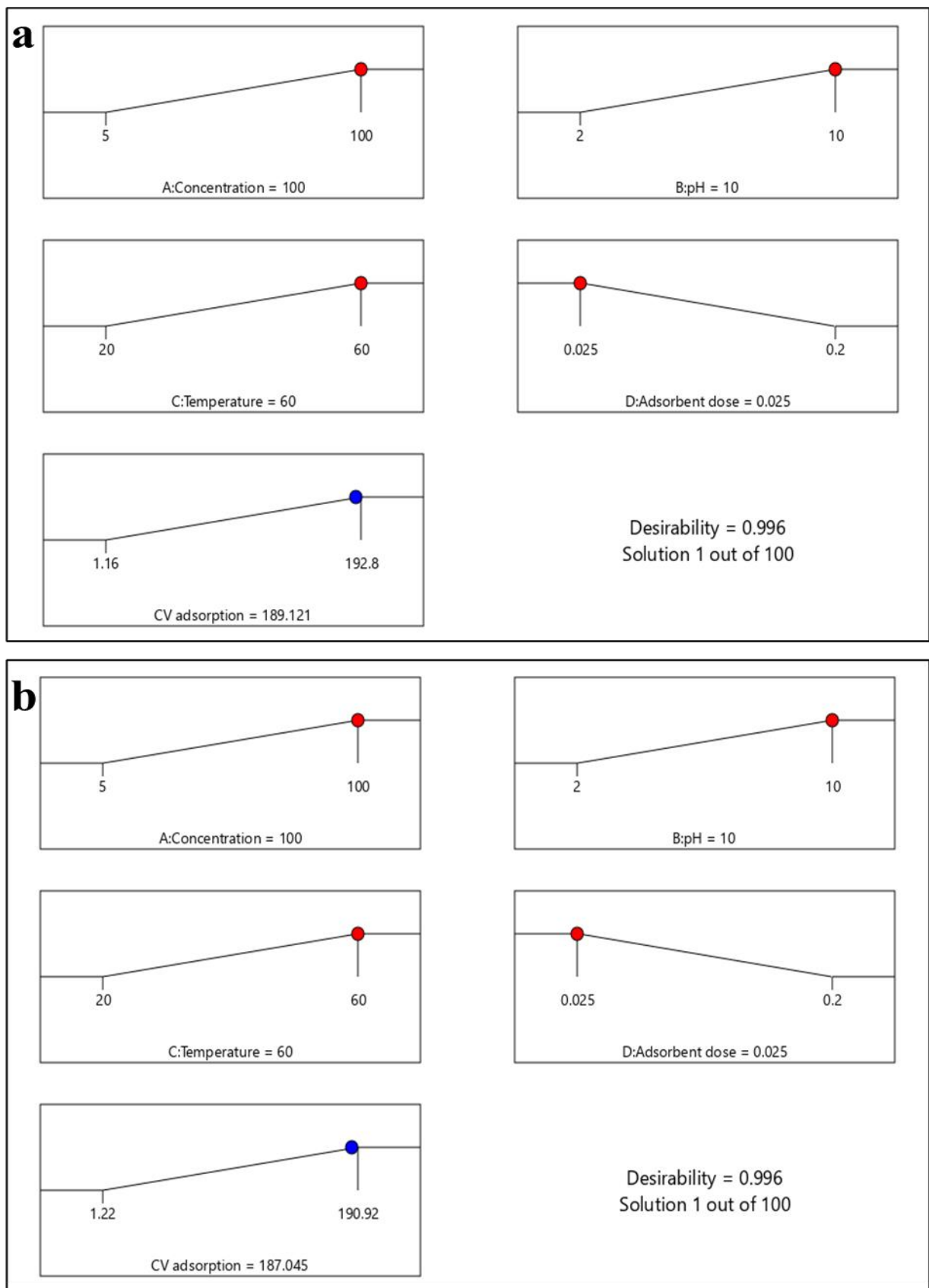


Figure IV.20. Optimisation des réponses de la capacité de biosorption du CV sur **a)** EG/SnCl₂-FeCl₃ et **b)** EG/SnCl₂-ZnCl₂ et fonction de désirabilité (modèle CCD).

IV.8.1. Validation du modèle théorique

À partir des modèles théoriques BBD et CCD, l'efficacité d'élimination du colorant CV sur les biosorbants étudiés a été déterminée, avec des valeurs optimales obtenues pour les capacités de biosorption suivantes : (EG : $q_{exp,opt} = 188,72$ mg/g et $q_{stat} = 140,25$ mg/g), (EG/SnCl₂-FeCl₂ : $q_{exp,opt} = 192,68$ mg/g et $q_{stat} = 172,9$ mg/g), (EG/SnCl₂-FeCl₃ : $q_{exp,opt} = 192,59$ mg/g et $q_{stat} = 169,71$ mg/g) et (EG/SnCl₂-ZnCl₂ : $q_{exp,opt} = 192,53$ mg/g et $q_{stat} = 170,56$ mg/g) pour le modèle BBD, et (EG : $q_{exp,opt} = 189,01$ mg/g et $q_{stat} = 141,03$ mg/g), (EG/SnCl₂-FeCl₂ : $q_{exp,opt} = 192,64$ mg/g et $q_{stat} = 184,12$ mg/g), (EG/SnCl₂-FeCl₃ : $q_{exp,opt} = 192,67$ mg/g et $q_{stat} = 189,12$ mg/g) et (EG/SnCl₂-ZnCl₂ : $q_{exp,opt} = 192,62$ mg/g et $q_{stat} = 192,62$ mg/g) pour le modèle CCD, en considérant des valeurs optimisées de tous les paramètres (concentration initiale, masse du biosorbant, pH et température). Ces résultats montrent que les modèles sont suffisamment représentatifs pour décrire le processus de biosorption du colorant CV. **La Figure IV.24** illustre la différence entre la capacité de biosorption expérimentale et celle prédite par les modèles statistiques dans les conditions optimales.

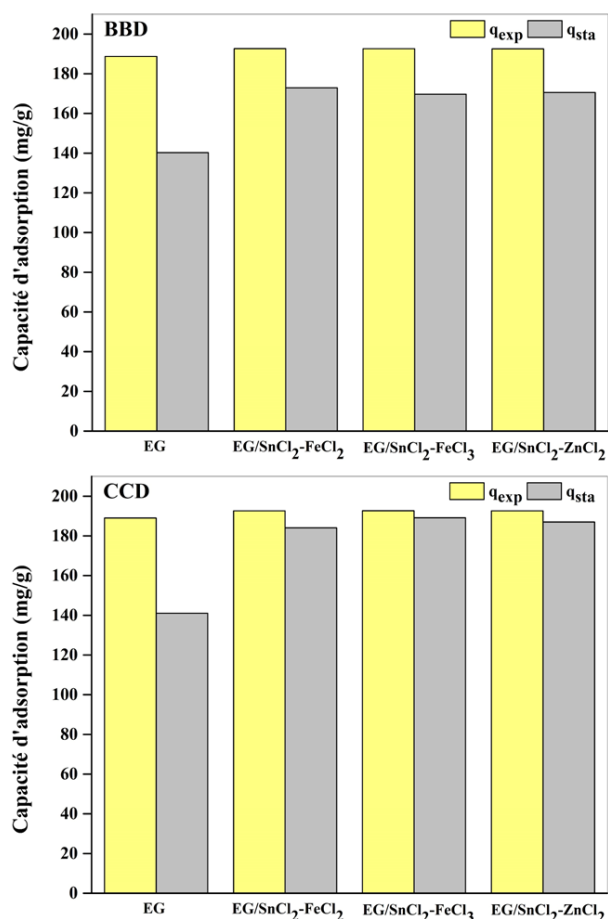


Figure IV.24. Comparaison entre les valeurs de la capacité de biosorption statistique et expérimentale par les conditions optimales pour les deux modèles (BBD et CCD).

IV.9. Régénération des différents biosorbants

L'aspect économique et environnemental de l'utilisation des matériaux adsorbants, rend important la réutilisation des biosorbants préparés, en raison de leur faible coût et de leur capacité à se régénérer [49].

La réutilisation potentielle des biosorbants étudiés EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ pour l'élimination du CV a été étudiée en détail. Afin de déterminer la durabilité et l'efficacité à long terme de ces biosorbants, des essais de recyclage ont été effectués. Les résultats obtenus sont illustrés dans la **Figure IV.25**.

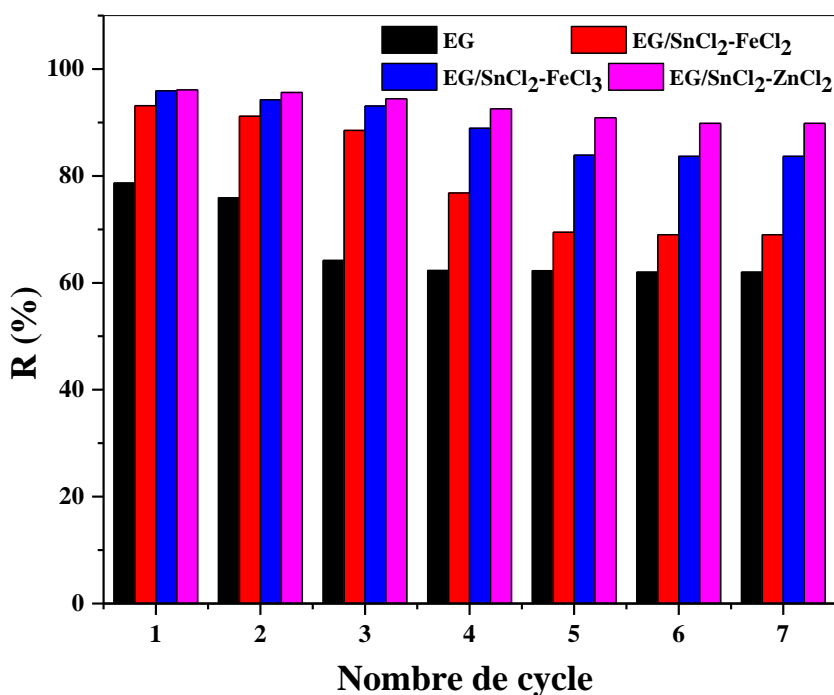


Figure IV.21. Représentation graphique des études de réutilisation des biosorbants préparés EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂.

Les résultats montrent que ces biosorbants conservent une efficacité notable pour l'élimination du CV, même après plusieurs cycles d'utilisation [51,52]. En effet, après sept cycles de réutilisation, l'efficacité d'élimination du CV sur les biosorbants EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ a diminué respectivement de 97,9 % à 61,99 %, de 99,8 % à 69,01 %, de 98,5 % à 83,66 % et de 99,1 % à 89,84 %. Cette stabilité dans la performance met en évidence le potentiel des biosorbants modifiés comme solutions viables et durables pour le traitement des eaux contaminées par des colorants, tout en contribuant à la

réduction des coûts associés à la fréquence de remplacement des matériaux adsorbants. Les rendements d'élimination du colorant ainsi que les rendements de régénération sont résumés dans le **Tableau IV.20**.

Tableau IV.20. L'efficacité de l'élimination et la régénération du colorant CV sur les biosorbants régénérés EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂.

		EG							
Nombre de cycle		0	1	2	3	4	5	6	7
Efficacité de l'élimination (%)		97,9	78,65	75,93	64,17	62,31	62,26	61,99	61,99
Efficacité de la régénération (%)		-	80,33	77,55	65,54	63,64	63,59	63,31	63,31
		EG/SnCl ₂ -FeCl ₂							
Efficacité de l'élimination (%)		99,8	93,13	91,17	88,51	76,80	69,45	69,01	69,01
Efficacité de la régénération (%)		-	93,31	91,35	88,68	76,95	69,58	69,14	69,14
		EG/SnCl ₂ -FeCl ₃							
Efficacité de l'élimination (%)		98,5	95,91	94,24	93,08	88,9	83,87	83,66	83,66
Efficacité de la régénération (%)		-	97,37	95,67	94,49	90,25	85,14	84,93	84,93
		EG/SnCl ₂ -ZnCl ₂							
Efficacité de l'élimination (%)		99,1	96,12	95,6	94,45	92,56	90,89	89,84	89,84
Efficacité de la régénération (%)		-	96,99	96,46	95,30	93,40	91,71	90,65	90,65

IV.10. Résultats de la toxicité microbienne

Dans le cadre de l'évaluation de la toxicité microbienne, des expériences ont été réalisées pour déterminer l'effet de la solution chargée en polluants sur différentes souches bactériennes. Les souches *E. coli*, *Pseudomonas* et *Staphylococcus aureus* sont particulièrement affectées, comme le montre la **Figure IV.26**.

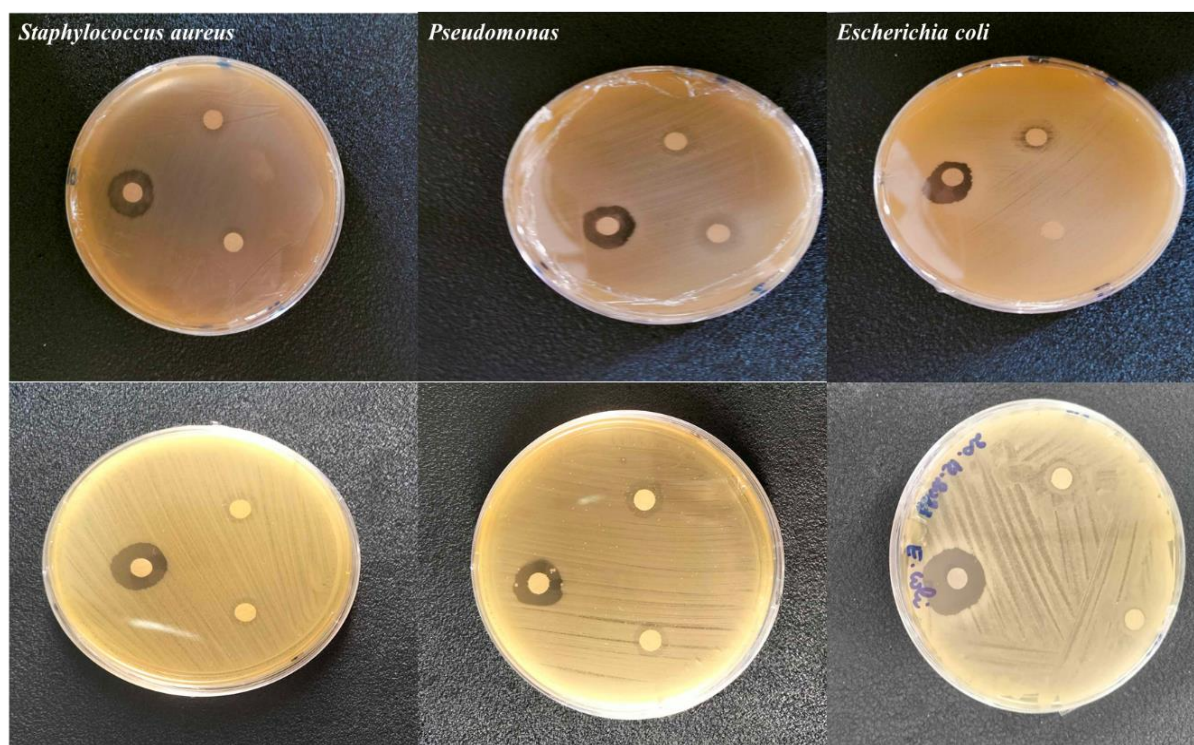


Figure IV.26. Essai de toxicité microbienne montrant l'impact de la solution du colorant CV non traitée et traitée sur *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas* et *Escherichia coli* ($m = 0,025$ g, $C = 100$ mg/L, $V = 50$ ml).

Lors d'une expérience de toxicité microbienne, il a été observé que la solution mère (100 mg/L) induisait des zones d'inhibition supérieures à 20 mm. Ce résultat suggère une toxicité notable pour les souches de *E. coli*, *Pseudomonas* et *Staphylococcus aureus* examinées (**Figure IV.26**). En revanche, la solution du colorant CV ayant subi une adsorption avec le biosorbant EG a présenté une faible inhibition, avec des zones d'environ 10 mm et aucune entrave significative à la croissance. De même, les solutions du colorant CV adsorbées sur EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ ont montré une toxicité négligeable, indiquant que le processus d'adsorption élimine efficacement la toxicité du CV. L'absence d'inhibition, en particulier pour les biosorbants EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂, est remarquable et suggère que l'effluent rejeté après adsorption n'aura pas d'effets néfastes sur l'environnement.

IV.11. Etude comparative des performances de biosorption

Une analyse comparative des résultats révèle que les biosorbants EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ affichent d'excellentes performances de biosorption pour l'élimination du CV dans les milieux aqueux. Les capacités de biosorption obtenues dans cette étude surpassent la plupart de celles rapportées dans des recherches similaires. De plus,

la surface spécifique (m^2/g) et les conditions expérimentales (la température et le pH) ont joué un rôle crucial dans le processus de la biosorption de chaque biosorbant, comme l'indiquent les tableaux comparatifs **IV.21** et **IV.22**. Ces résultats prometteurs soulignent le potentiel considérable des écorces de grenade comme biosorbant privilégié pour l'assainissement des eaux contaminées par le colorant CV.

Tableau IV.21. Comparaison de la capacité de biosorption du colorant CV sur divers adsorbants selon les conditions expérimentales et la surface spécifique.

Adsorbants	Modification	q_{max} (mg/g)	S_{sp} (m^2/g)	T ($^{\circ}\text{C}$)	pH	Refs
EG	-	172,40	3			
EG/SnCl ₂ -FeCl ₂	SnCl ₂ -FeCl ₂	389,88	30,94			
EG/SnCl ₂ -FeCl ₃	SnCl ₂ -FeCl ₃	675,47	17,68	20	6	Notre étude
EG/SnCl ₂ -ZnCl ₂	SnCl ₂ -ZnCl ₂	357,18	13,92			
Poudre de noyaux de dattes/alginate de sodium	NaOH	169,88	-	25	-	[51]
Coques de riz xanthées	NaOH CS ₂	90,02	-	-	10	[2]
Fibres naturelles de Rubia tinctorum	-	174,11	-	-	6	[52]
Poudre de coque de noix de coco	H ₂ SO ₄	454,54	-	25	5	[1]
Poudre de feuilles d'olivier	-	133,33	-	-	7,5	[6]
Cône de cèdre	-	13,64	-	25	5,5	[53]
Coquille de palmiste	Pyrolyse (350 $^{\circ}\text{C}$)	24,45	-			[5]
Coquilles d'amandes	-	12,2	-	25	6	[3]
Epis de maïs modifiés avec de l'épichlorhydrine	Epichlorhydrine/ NaOH	71,43	-	45	8	[7]
Bagasse de canne à sucre	NaOH H ₂ O ₂	107,52	1,01	25	-	[54]
Poussières de thé	-	175,4	59,9	25	7	[55]

Tableau IV.22. L'influence de la modification chimique de divers adsorbants sur la capacité de biosorption du colorant CV selon les conditions expérimentales et la surface spécifique des adsorbants.

Adsorbants	Modification	q_{\max} (mg/g)	S_{sp} (m ² /g)	T (°C)	pH	Refs
EG	-	172,40	3			
EG/SnCl ₂ -FeCl ₂	SnCl ₂ -FeCl ₂	389,88	30,94			Notre étude
EG/SnCl ₂ -FeCl ₃	SnCl ₂ -FeCl ₃	675,47	17,68	20	6	
EG/SnCl ₂ -ZnCl ₂	SnCl ₂ -ZnCl ₂	357,18	13,92			
CA d'écorces de grenade	H ₃ PO ₄	76,92	51,06	32	11	
Biochar à partir d'écorces de grenade	Pyrolyse (700 °C)	201,2	508,9	50	6,3	[56]
Charbon actif sulfoné	KOH	785,53	740,75	45	10	[57]

IV.12. Conclusion

Dans cette étude, nous avons appliqué la méthodologie de la surface de réponse pour évaluer l'impact de paramètres clés, à savoir la concentration initiale du colorant, le pH, la température et la dose de biosorbant, sur l'efficacité de l'élimination du cristal violet à l'aide des biosorbants préparés EG, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂. L'analyse de la morphologie des biosorbants a révélé une structure poreuse caractéristique avant le processus de biosorption. De plus, la surface spécifique des biosorbants modifiés était significativement plus élevée que celle du biosorbant EG, ce qui a contribué à leur performance supérieure dans l'élimination du cristal violet.

Les modèles statistiques utilisés pour l'optimisation du processus et les plans d'expériences ont démontré leur pertinence pour comprendre et évaluer les interactions complexes entre les différents paramètres influençant le procédé de biosorption. Les résultats obtenus confirment que l'optimisation de la biosorption du colorant CV, réalisée à l'aide des modèles de Box-Behnken et composite centré, permet d'atteindre des performances élevées.

La cinétique de biosorption des biosorbants préparés a été adéquatement décrite par le modèle de pseudo-deuxième-ordre. En outre, les isothermes de biosorption ont montré que les modèles de Langmuir et de Freundlich sont appropriés pour décrire ce phénomène.

Les biosorbants étudiés ont également montré une stabilité structurelle remarquable et une efficacité soutenue après plusieurs cycles de régénération, soulignant leur potentiel pour

une utilisation à long terme. Notamment, la biosorption du cristal violet par les biosorbants modifiés a conduit à une réduction substantielle de la toxicité microbienne associée au colorant, ce qui renforce l'impact environnemental positif de ces matériaux.

En conclusion, les biosorbants EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ se révèlent être des alternatives efficaces et viables pour l'élimination du cristal violet des solutions aqueuses, offrant une solution durable pour traiter les problèmes environnementaux liés à la contamination par ce colorant.

Références bibliographiques

- [1] S. Sultana et al., “Adsorption of crystal violet dye by coconut husk powder: Isotherm, kinetics and thermodynamics perspectives,” *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, vol. 17, pp. 100651, 2022, doi: 10.1016/j.enmm.2022.100651.
- [2] P. L. Homagai, R. Poudel, S. Poudel, and A. Bhattarai, “Adsorption and removal of crystal violet dye from aqueous solution by modified rice husk,” *Heliyon*, vol. 8, no. 4, 2022.
- [3] I. Loulidi et al., “Adsorption of Crystal Violet onto an Agricultural Waste Residue: Kinetics, Isotherm, Thermodynamics, and Mechanism of Adsorption,” *Sci. World J.*, vol. 2020, pp. e5873521, 2020, doi: 10.1155/2020/5873521.
- [4] Y. Raji, A. Nadi, I. Mechnou, M. Saadouni, O. Cherkaoui, and S. Zyade, “High adsorption capacities of crystal violet dye by low-cost activated carbon prepared from Moroccan *Moringa oleifera* wastes: Characterization, adsorption and mechanism study,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 135, pp. 109834, 2023, doi: 10.1016/j.diamond.2023.109834.
- [5] P. P. Kyi, J. O. Quansah, C.-G. Lee, J.-K. Moon, and S.-J. Park, “The removal of crystal violet from textile wastewater using palm kernel shell-derived biochar,” *Appl. Sci.*, vol. 10, no. 7, pp. 2251, 2020, doi: 10.3390/app10072251.
- [6] K. Elsherif, A. El-Dali, A. Alkarewi, A. Ewlad-Ahmed, and A. Treban, “Adsorption of crystal violet dye onto olive leaves powder: Equilibrium and kinetic studies,” *Chem. Int.*, vol. 7, no. 2, pp. 79–89, 2021.
- [7] Y. Song, R. Peng, S. Chen, and Y. Xiong, “Adsorption of crystal violet onto epichlorohydrin modified corncob,” *Cell*, vol. 1, pp. 5, 2019, doi: 10.5004/dwt.2019.24067.
- [8] G. K. Cheruiyot, W. C. Wanyonyi, J. J. Kiplimo, and E. N. Maina, “Adsorption of toxic crystal violet dye using coffee husks: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study,” *Sci. Afr.*, vol. 5, pp. e00116, 2019, doi: 10.1016/j.sciaf.2019.e00116.
- [9] A. Mirza and R. Ahmad, “An efficient sequestration of toxic crystal violet dye from aqueous solution by Alginate/Pectin nanocomposite: A novel and ecofriendly adsorbent,” *Groundw. Sustain. Dev.*, vol. 11, pp. 100373, 2020, doi: 10.1016/j.gsd.2020.100373.
- [10] A. Q. Alorabi, M. S. Hassan, M. M. Alam, S. A. Zabin, N. I. Alsenani, and N. E. Baghdadi, “Natural clay as a low-cost adsorbent for crystal violet dye removal and antimicrobial activity,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 11, pp. 2789, 2021, doi: 10.3390/nano11112789.

-
- [11] M. K. Seliem et al., “A novel multifunctional adsorbent of pomegranate peel extract and activated anthracite for Mn (VII) and Cr (VI) uptake from solutions: Experiments and theoretical treatment,” *J. Mol. Liq.*, vol. 311, pp. 113169, 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.113169.
- [12] C. Chen, B. Han, X. Zhu, C. Jiang, and Y. Wang, “A novel pomegranate peel-derived biochar for highly efficient removal of sulfamethoxazole by activation of peroxydisulfate through a non-radical pathway,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 10, no. 4, pp. 108184, 2022, doi: 10.1016/j.jece.2022.108184.
- [13] Y. Rashtbari, S. Hazrati, A. Azari, S. Afshin, M. Fazlzadeh, and M. Vosoughi, “A novel, eco-friendly and green synthesis of PPAC-ZnO and PPAC-nZVI nanocomposite using pomegranate peel: Cephalexin adsorption experiments, mechanisms, isotherms and kinetics,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 31, no. 4, pp. 1612–1623, 2020, doi: 10.1016/j.apt.2020.02.001.
- [14] I. Akkari, L. Spessato, Z. Graba, N. Bezzi, and M. M. Kaci, “A sustainably produced hydrochar from pomegranate peels for the purification of textile contaminants in an aqueous medium,” *Sustain. Chem. Pharm.*, vol. 31, pp. 100924, 2023, doi: 10.1016/j.scp.2022.100924.
- [15] B. R. Poudel, R. L. Aryal, S. K. Gautam, K. N. Ghimire, H. Paudyal, and M. R. Pokhrel, “Effective remediation of arsenate from contaminated water by zirconium modified pomegranate peel as an anion exchanger,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 6, pp. 106552, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.106552.
- [16] G. M. Khairy, A. M. Hesham, H. E. S. Jahin, S. A. El-Korashy, and Y. Mahmoud Awad, “Green synthesis of a novel eco-friendly hydrochar from Pomegranate peels loaded with iron nanoparticles for the removal of copper ions and methylene blue from aqueous solutions,” *J. Mol. Liq.*, vol. 368, p. 120722, 2022, doi: 10.1016/j.molliq.2022.120722.
- [17] R. Ghibate, O. Senhaji, and R. Taouil, “Kinetic and thermodynamic approaches on Rhodamine B adsorption onto pomegranate peel,” *Case Stud. Chem. Environ. Eng.*, vol. 3, pp. 100078, 2021, doi: 10.1016/j.cscee.2020.100078.
- [18] I. Akkari, Z. Graba, N. Bezzi, M. Vithanage, and M. M. Kaci, “New insights into the effective removal of Basic Red 46 onto activated carbon produced from pomegranate peels,” *Biomass Convers. Biorefinery*, 2022, doi: 10.1007/s13399-022-03401-4.

-
- [19] M. A. Ahmad, M. A. Eusoff, P. O. Oladoye, K. A. Adegoke, and O. S. Bello, "Optimization and batch studies on adsorption of Methylene blue dye using pomegranate fruit peel-based adsorbent," *Chem. Data Collect.*, vol. 32, pp. 100676, 2021, doi: 10.1016/j.cdc.2021.100676.
- [20] F. Mohamed, M. Rabia, and M. Shaban, "Synthesis and characterization of biogenic iron oxides of different nanomorphologies from pomegranate peels for efficient solar hydrogen production," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 9, no. 3, pp. 4255–4271, 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.02.052.
- [21] D. Surendhiran, C. Li, H. Cui, and L. Lin, "Fabrication of high stability active nanofibers encapsulated with pomegranate peel extract using chitosan/PEO for meat preservation," *Food Packag. Shelf Life*, vol. 23, pp. 100439, 2020, doi: 10.1016/j.fpsl.2019.100439.
- [22] M. Akram et al., "Highly efficient removal of phosphate from aqueous media by pomegranate peel co-doping with ferric chloride and lanthanum hydroxide nanoparticles," *J. Clean. Prod.*, vol. 292, pp. 125311, 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.125311.
- [23] M. A. Ahmad, M. A. Eusoff, P. O. Oladoye, K. A. Adegoke, and O. S. Bello, "Statistical optimization of Remazol Brilliant Blue R dye adsorption onto activated carbon prepared from pomegranate fruit peel," *Chem. Data Collect.*, vol. 28, pp. 100426, 2020, doi: 10.1016/j.cdc.2020.100426.
- [24] A. Suhaimi et al., "Production of large surface area activated carbon from a mixture of carrot juice pulp and pomegranate peel using microwave radiation-assisted ZnCl₂ activation: An optimized removal process and tailored adsorption mechanism of crystal violet dye," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 130, pp. 109456, 2022, doi: 10.1016/j.diamond.2022.109456.
- [25] W. Saadi, S. Rodríguez-Sánchez, B. Ruiz, S. Najar-Souissi, A. Ouederni, and E. Fuente, "From pomegranate peels waste to one-step alkaline carbonate activated carbons. Prospect as sustainable adsorbent for the renewable energy production," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 10, no. 1, pp. 107010, 2022, doi: 10.1016/j.jece.2021.107010.
- [26] F. Mashkooor and A. Nasar, "Preparation, characterization and adsorption studies of the chemically modified *Luffa aegyptica* peel as a potential adsorbent for the removal of malachite green from aqueous solution," *J. Mol. Liq.*, vol. 274, pp. 315–327, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2018.10.119.

-
- [27] I. M. Maafa, A. Abutaleb, N. Zouli, A. M. Zeyad, A. Yousef, and M. M. Ahmed, “Effect of agricultural biomass wastes on thermal insulation and self-cleaning of fired bricks,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 24, pp. 4060–4073, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.03.189>.
- [28] G. A. Saygılı and H. Saygılı, “Fabrication of a magnetic hydrochar composite via an in situ one-pot hydrocarbonization strategy for efficient herbicide removal,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 128, pp. 109302, 2022, doi: [10.1016/j.diamond.2022.109302](https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109302).
- [29] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, “Adsorption of gases in multimolecular layers,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938, doi: [10.1021/ja01269a023](https://doi.org/10.1021/ja01269a023).
- [30] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, and E. Teller, “On a theory of the van der Waals adsorption of gases,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 62, no. 7, pp. 1723–1732, 1940, doi: [10.1021/ja01864a025](https://doi.org/10.1021/ja01864a025).
- [31] M. Salhi and K. Rida, “A new tribasic copper chloride adsorbent’s synthesis, characterization and analysis of its regeneration using a Fenton-like procedure,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 292, pp. 116439, 2023, doi: [10.1016/j.mseb.2023.116439](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116439).
- [32] N. A. Seaton, “Determination of the connectivity of porous solids from nitrogen sorption measurements,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 46, no. 8, pp. 1895–1909, 1991, doi: [10.1016/0009-2509\(91\)80151-N](https://doi.org/10.1016/0009-2509(91)80151-N).
- [33] A. Kali et al., “Study of the adsorption properties of an almond shell in the elimination of methylene blue in an aquatic,” *Moroc. J. Chem.*, vol. 10, no. 3, 2022, doi: [10.48317/IMIST.PRSM/morjchem-v10i3.33140](https://doi.org/10.48317/IMIST.PRSM/morjchem-v10i3.33140).
- [34] S. Rafiaee, M. R. Samani, and D. Toghraie, “Removal of hexavalent chromium from aqueous media using pomegranate peels modified by polymeric coatings: Effects of various composite synthesis parameters,” *Synth. Met.*, vol. 265, pp. 116416, 2020, doi: [10.1016/j.synthmet.2020.116416](https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116416).
- [35] E.-S. Z. El-Ashtoukhy, N. K. Amin, and O. Abdelwahab, “Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent,” *Desalination*, vol. 223, no. 1, pp. 162–173, 2008, doi: [10.1016/j.desal.2007.01.206](https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.206).
- [36] M. Abbas, Z. Harrache, and M. Trari, “Mass-transfer processes in the adsorption of crystal violet by activated carbon derived from pomegranate peels: Kinetics and thermodynamic studies,” *J. Eng. Fibers Fabr.*, vol. 15, pp. 1558925020919847, 2020, doi: [10.1177/1558925020919847](https://doi.org/10.1177/1558925020919847).

-
- [37] I. Akkari et al., “Recycling waste by manufacturing biomaterial for environmental engineering: Application to dye removal,” *Biocatal. Agric. Biotechnol.*, vol. 50, pp. 102709, 2023, doi: 10.1016/j.bcab.2023.102709.
- [38] V. Saroha, H. Khan, S. Raghuvanshi, and D. Dutt, “Development of polyvinyl alcohol-based antioxidant nanocomposite films with nanokaolin impregnated with polyphenols from pomegranate peel extract,” *Food Packag. Shelf Life*, vol. 32, pp. 100848, 2022, doi: 10.1016/j.fpsl.2022.100848.
- [39] M. El-Qelish, A. M. Elgarahy, H. S. Ibrahim, H. K. El-Kholly, M. Gad, and M. E. M. Ali, “Multi-functional core-shell pomegranate peel amended alginate beads for phenol decontamination and bio-hydrogen production: Synthesis, characterization, and kinetics investigation,” *Biochem. Eng. J.*, vol. 195, pp. 108932, 2023, doi: 10.1016/j.bej.2023.108932.
- [40] A. H. Jawad, N. N. A. Malek, A. S. Abdulhameed, and R. Razuan, “Synthesis of Magnetic Chitosan-Fly Ash/Fe₃O₄ Composite for Adsorption of Reactive Orange 16 Dye: Optimization by Box–Behnken Design,” *J. Polym. Environ.*, vol. 28, no. 3, pp. 1068–1082, 2020, doi: 10.1007/s10924-020-01669-z.
- [41] G. Crini, E. Lichtfouse, L. D. Wilson, and N. Morin-Crini, “Adsorption-Oriented Processes Using Conventional and Non-conventional Adsorbents for Wastewater Treatment,” in *Green Adsorbents for Pollutant Removal: Fundamentals and Design*, G. Crini and E. Lichtfouse, Eds., in *Environmental Chemistry for a Sustainable World.*, Cham: Springer International Publishing, pp. 23–71, 2018, doi: 10.1007/978-3-319-92111-2_2.
- [42] M. A. Nazir et al., “Enhanced adsorption removal of methyl orange from water by porous bimetallic Ni/Co MOF composite: a systematic study of adsorption kinetics,” *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 103, no. 16, pp. 4841–4856, 2023, doi: 10.1080/03067319.2021.1931855.
- [43] S. Rangabhashiyam, N. Anu, M. S. Giri Nandagopal, and N. Selvaraju, “Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 1, pp. 398–414, 2014, doi: 10.1016/j.jece.2014.01.014.
- [44] A. Syafiuddin, S. Salmiati, J. Jonbi, and M. A. Fulazzaky, “Application of the kinetic and isotherm models for better understanding of the behaviors of silver nanoparticles adsorption onto different adsorbents,” *J. Environ. Manage.*, vol. 218, pp. 59–70, 2018, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.03.066.

-
- [45] Z. Graba, I. Akkari, N. Bezzi, and M. M. Kaci, "Valorization of olive–pomace as a green sorbent to remove Basic Red 46 (BR46) dye from aqueous solution," *Biomass Convers. Biorefinery*, 2022, doi: 10.1007/s13399-022-03639-y.
- [46] H. N. Tran, S.-J. You, and H.-P. Chao, "Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 3, pp. 2671–2682, 2016, doi: 10.1016/j.jece.2016.05.009.
- [47] S. Rao, S. Murugan, G. Achari, B. Perdicakis, and A. K. Mehrotra, "An optimization study for preventing silica gelation and improving filtration effectiveness during pH reduction of high concentration silica solutions," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 101, no. 6, pp. 3044–3058, 2023, doi: 10.1002/cjce.24760.
- [48] A. H. Jawad and A. S. Abdulhameed, "Mesoporous Iraqi red kaolin clay as an efficient adsorbent for methylene blue dye: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism study," *Surf. Interfaces*, vol. 18, pp. 100422, 2020, doi: 10.1016/j.surfin.2019.100422.
- [49] M. T. M. Hussien Hamad, "Optimization study of the adsorption of malachite green removal by MgO nano-composite, nano-bentonite and fungal immobilization on active carbon using response surface methodology and kinetic study," *Environ. Sci. Eur.*, vol. 35, no. 1, pp. 26, 2023, doi: 10.1186/s12302-023-00728-1.
- [50] S. Masoomeh Rahimi, A. Hossein Panahi, N. Sadat Mazari moghaddam, E. Allahyari, and N. Nasseh, "Breaking down of low-biodegradation Acid Red 206 dye using bentonite/Fe₃O₄/ZnO magnetic nanocomposite as a novel photo-catalyst in presence of UV light," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 794, pp. 139480, 2022, doi: 10.1016/j.cplett.2022.139480.
- [51] A. Mokhtar et al., "Removal of crystal violet dye using a three-dimensional network of date pits powder/sodium alginate hydrogel beads: Experimental optimization and DFT calculation," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 251, pp. 126270, 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.126270.
- [52] Z. Wardighi et al., "Ecological study of elimination of the organic pollutant (violet crystal) using natural fibers of *Rubia tinctorum*: Optimization of adsorption processes by BBD-RSM modeling and DFT approaches," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 155, pp. 111014, 2023, doi: 10.1016/j.inoche.2023.111014.

-
- [53] M. Zamouche, A. Habib, K. Saaidia, and M. Bencheikh Lehocine, "Batch mode for adsorption of crystal violet by cedar cone forest waste," *SN Appl. Sci.*, vol. 2, no. 2, pp. 198, 2020, doi: 10.1007/s42452-020-1976-0.
- [54] A. salah omer et al., "Adsorption of crystal violet and methylene blue dyes using a cellulose-based adsorbent from sugercane bagasse: characterization, kinetic and isotherm studies," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 19, pp. 3241–3254, 2022, doi: 10.1016/j.jmrt.2022.06.045.
- [55] Md. M. R. Khan, Md. W. Rahman, H. R. Ong, A. B. Ismail, and C. K. Cheng, "Tea dust as a potential low-cost adsorbent for the removal of crystal violet from aqueous solution," *Desalination Water Treat.*, vol. 57, no. 31, pp. 14728–14738, 2016, doi: 10.1080/19443994.2015.1066272.
- [56] N. Rouahna et al., "Reduction of Crystal Violet Dye from Water by Pomegranate Peel–Derived Efficient Biochar: Influencing Factors and Adsorption Behaviour," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 234, no. 5, p. 324, 2023, doi: 10.1007/s11270-023-06338-0.
- [57] B. M. Thamer, F. A. Al-aizari, and H. S. Abdo, "Enhanced Adsorption of Textile Dyes by a Novel Sulfonated Activated Carbon Derived from Pomegranate Peel Waste: Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Study," *Molecules*, vol. 28, no. 23, 2023, doi: 10.3390/molecules28237712.

*Conclusion
générale*

Conclusion générale

Avant de tirer les conclusions définitives de cette étude, il convient de rappeler les motivations et les enjeux environnementaux qui en ont constitué le fondement. L'utilisation répandue des colorants synthétiques, tels que le cristal violet, dans de nombreuses industries, pose un défi majeur en raison de leurs effets toxiques, de leur persistance dans l'environnement et des risques qu'ils représentent pour la flore et la faune aquatiques, ainsi que pour la santé humaine. Ainsi, la recherche de méthodes efficaces et durables pour éliminer ces polluants est devenue une priorité essentielle.

Cette thèse a permis de mettre en évidence l'efficacité des biosorbants à base d'écorce de grenade (EG) et de leurs dérivés modifiés (EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃, EG/SnCl₂-ZnCl₂) pour l'élimination du cristal violet des solutions aqueuses. Grâce à l'application de la méthodologie de la surface de réponse, il a été possible d'identifier et d'optimiser les paramètres clés influençant la biosorption du cristal violet, à savoir la concentration initiale du colorant, le pH, la température et la dose de biosorbant. Les modèles statistiques utilisés ont fourni une compréhension approfondie des interactions entre ces facteurs et ont permis d'optimiser efficacement le processus de biosorption.

L'analyse des propriétés physiques et chimiques des biosorbants, tant dans leur forme initiale que modifiée, a mis en évidence des caractéristiques favorables à leur rôle dans la biosorption, confirmant ainsi leur potentiel pour l'élimination du cristal violet et leur capacité à offrir une solution efficace et respectueuse de l'environnement pour le traitement des eaux industrielles polluées.

Les résultats obtenus confirment la validité du modèle CCD dans l'optimisation de la biosorption du cristal violet. Les modèles de Langmuir et de Freundlich, appliqués à la modélisation de la biosorption, se sont avérés pertinents pour décrire les phénomènes d'adsorption. La cinétique de la biosorption, quant à elle, suit l'équation du pseudo-second ordre, suggérant une interaction chimique significative entre les biosorbants et le cristal violet. De plus, la stabilité et l'efficacité des biosorbants après plusieurs cycles de recyclage témoignent de leur robustesse et de leur réutilisabilité, renforçant ainsi leur potentiel pour une utilisation à long terme dans les procédés de dépollution.

Conclusion générale

Un aspect particulièrement remarquable de cette étude est la réduction significative de la toxicité microbienne du cristal violet après biosorption par les matériaux modifiés, soulignant leur potentiel pour des applications environnementales. Ainsi, les biosorbants EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₃ et EG/SnCl₂-ZnCl₂ se révèlent être des solutions prometteuses pour la dépollution des eaux contaminées par des colorants, offrant une alternative viable et durable aux méthodes conventionnelles.

En somme, les résultats de cette recherche ouvrent de nouvelles perspectives pour l'utilisation des biosorbants modifiés dans le traitement des eaux contaminées par des colorants synthétiques. Ces matériaux offrent une alternative innovante, durable et respectueuse de l'environnement aux méthodes conventionnelles de décontamination. Ils contribuent ainsi à la mise en œuvre de solutions de gestion des polluants industriels alignées avec les objectifs de développement durable, notamment la protection des ressources en eau et la préservation de la biodiversité aquatique.

Perspectives de recherche

Perspectives de recherche

Le présent travail de thèse ouvre la voie à plusieurs axes de recherche futurs, à différentes échelles. Parmi les perspectives à explorer, on peut citer les suivantes :

- **Application à d'autres polluants et déchets** : Étendre les recherches afin d'évaluer l'efficacité des biosorbants modifiés (EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-FeCl₂, EG/SnCl₂-ZnCl₂) pour l'élimination d'autres colorants synthétiques, ainsi que de polluants organiques et inorganiques présents dans les eaux industrielles, qu'ils soient isolés ou en mélange. Par ailleurs, il serait pertinent d'étudier des déchets lignocellulosiques d'origines diverses, dont la composition et les propriétés physico-chimiques varient, afin de corrélérer ces caractéristiques à la capacité d'adsorption des biosorbants.
- **Optimisation des procédés à grande échelle** : Mettre en place des études pilotes pour valider l'efficacité des biosorbants dans des conditions industrielles réelles. Cela inclurait l'optimisation des paramètres d'adsorption à grande échelle et l'analyse des coûts associés.
- **Études de durabilité à long terme** : Réaliser des études approfondies sur la stabilité et la réutilisabilité des biosorbants après plusieurs cycles de recyclage, afin d'évaluer leur durabilité à long terme et leur viabilité économique pour des applications industrielles.
- **Analyse de l'impact environnemental** : Mener une évaluation complète de l'impact environnemental de l'utilisation des biosorbants, en tenant compte de leur cycle de vie, afin de garantir que leur application représente une solution écologique durable.
- **Études de toxicité** : Investiguer plus en profondeur l'effet des biosorbants modifiés sur la réduction de la toxicité microbienne des eaux traitées, pour s'assurer que leur utilisation ne génère pas de sous-produits nocifs ou d'effets indésirables sur les écosystèmes aquatiques.
- **Synergies avec d'autres technologies de traitement des eaux** : Examiner les possibilités de combiner les biosorbants avec d'autres technologies de traitement des eaux, telles que les procédés d'oxydation avancée ou la filtration membranaire, afin d'améliorer l'efficacité globale des systèmes de purification des eaux.

Perspectives de recherche

- **Commercialisation et transfert de technologie** : Travailler sur la commercialisation de cette technologie, en collaboration avec des entreprises spécialisées dans le traitement des eaux, pour faciliter la mise en œuvre pratique de ces biosorbants à une échelle industrielle
- **Réglementation et Normes** : Collaborer avec les autorités réglementaires pour établir des normes et des lignes directrices concernant l'utilisation des biosorbants dans le traitement des eaux, en vue de garantir leur adoption en toute sécurité et leur conformité avec les exigences environnementales.
- **Formation et Sensibilisation** : Développer des programmes de formation et de sensibilisation destinés aux industriels et aux gestionnaires des ressources en eau, afin de promouvoir les avantages et les applications des biosorbants modifiés pour la dépollution des eaux.

Ces perspectives visent à approfondir les recherches, optimiser l'application pratique des biosorbants et garantir leur durabilité, tout en facilitant leur adoption à grande échelle dans le domaine du traitement des eaux polluées par des colorants synthétiques et d'autres polluants organiques.

Annexes

Annexes

Tableau A1. Matrice de Box-Behnken pour les expériences de la biosorption du colorant CV sur EG.

		Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3	Facteur 4	Réponse 1
						Valeurs expérimentales
Std	Run	A:Concentration	B:pH	C:Temperature	D:Masse	q_t
		mg/L		°C	g	mg/g
1	18	5	2	40	0,1125	1,91
2	7	100	2	40	0,1125	38,01
3	8	5	10	40	0,1125	1,9
4	4	100	10	40	0,1125	37,62
5	25	52,5	6	20	0,025	86,94
6	2	52,5	6	60	0,025	87,58
7	11	52,5	6	20	0,2	12,31
8	20	52,5	6	60	0,2	11,86
9	1	5	6	40	0,025	8,5
10	9	100	6	40	0,025	155,8
11	16	5	6	40	0,2	0,93
12	12	100	6	40	0,2	21,2
13	24	52,5	2	20	0,1125	21,98
14	5	52,5	10	20	0,1125	20,46
15	27	52,5	2	60	0,1125	21,07
16	23	52,5	10	60	0,1125	22,29
17	22	5	6	20	0,1125	2,04
18	28	100	6	20	0,1125	36,7
19	17	5	6	60	0,1125	1,95
20	26	100	6	60	0,1125	33,02
21	15	52,5	2	40	0,025	87,22
22	19	52,5	10	40	0,025	72,38
23	29	52,5	2	40	0,2	12,15
24	6	52,5	10	40	0,2	12,11
25	14	52,5	6	40	0,1125	20,74
26	13	52,5	6	40	0,1125	20,74
27	10	52,5	6	40	0,1125	20,74
28	3	52,5	6	40	0,1125	20,74
29	21	52,5	6	40	0,1125	20,74

Annexes

Tableau A2. Matrice de Box-Behnken pour les expériences de la biosorption du colorant CV sur EG/SnCl₂-FeCl₂.

		Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3	Facteur 4	Réponse 1
						Valeurs expérimentales
Std	Run	A:Concentration	B:pH	C:Temperature	D:Masse	q_t
		mg/L		°C	g	mg/g
1	18	5	2	40	0,1125	2,09
2	7	100	2	40	0,1125	42,88
3	8	5	10	40	0,1125	2,05
4	4	100	10	40	0,1125	42,81
5	25	52,5	6	20	0,025	100,48
6	2	52,5	6	60	0,025	102,72
7	11	52,5	6	20	0,2	12,98
8	20	52,5	6	60	0,2	12,81
9	1	5	6	40	0,025	9,8
10	9	100	6	40	0,025	195,12
11	16	5	6	40	0,2	1,21
12	12	100	6	40	0,2	24,22
13	24	52,5	2	20	0,1125	22,09
14	5	52,5	10	20	0,1125	22,37
15	27	52,5	2	60	0,1125	22,27
16	23	52,5	10	60	0,1125	22,4
17	22	5	6	20	0,1125	2,09
18	28	100	6	20	0,1125	37,54
19	17	5	6	60	0,1125	2,17
20	26	100	6	60	0,1125	43,49
21	15	52,5	2	40	0,025	100,94
22	19	52,5	10	40	0,025	101,58
23	29	52,5	2	40	0,2	12,41
24	6	52,5	10	40	0,2	12,44
25	14	52,5	6	40	0,1125	22,7
26	13	52,5	6	40	0,1125	22,7
27	10	52,5	6	40	0,1125	22,7
28	3	52,5	6	40	0,1125	22,7
29	21	52,5	6	40	0,1125	22,7

Annexes

Tableau A3. Matrice de Box-Behnken pour les expériences de la biosorption du colorant CV sur EG/SnCl₂-FeCl₃.

		Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3	Facteur 4	Réponse 1
						Valeurs expérimentales
Std	Run	A:Concentration	B:pH	C:Temperature	D:Masse	q_t
		mg/L		°C	g	mg/g
1	18	5	2	40	0,1125	2,15
2	7	100	2	40	0,1125	41
3	8	5	10	40	0,1125	2,16
4	4	100	10	40	0,1125	41,4
5	25	52,5	6	20	0,025	98,26
6	2	52,5	6	60	0,025	101,54
7	11	52,5	6	20	0,2	12,55
8	20	52,5	6	60	0,2	12,47
9	1	5	6	40	0,025	9,92
10	9	100	6	40	0,025	189,6
11	16	5	6	40	0,2	1,25
12	12	100	6	40	0,2	23,6
13	24	52,5	2	20	0,1125	21,95
14	5	52,5	10	20	0,1125	22,29
15	27	52,5	2	60	0,1125	22,19
16	23	52,5	10	60	0,1125	22,44
17	22	5	6	20	0,1125	2,12
18	28	100	6	20	0,1125	42,36
19	17	5	6	60	0,1125	2,1
20	26	100	6	60	0,1125	41,72
21	15	52,5	2	40	0,025	101,26
22	19	52,5	10	40	0,025	101,7
23	29	52,5	2	40	0,2	12,41
24	6	52,5	10	40	0,2	12,68
25	14	52,5	6	40	0,1125	22,17
26	13	52,5	6	40	0,1125	22,17
27	10	52,5	6	40	0,1125	22,17
28	3	52,5	6	40	0,1125	22,17
29	21	52,5	6	40	0,1125	22,17

Annexes

Tableau A4. Matrice de Box-Behnken pour les expériences de la biosorption du colorant CV sur EG/SnCl₂-ZnCl₂.

		Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3	Facteur 4	Réponse 1
						Valeurs expérimentales
Std	Run	A:Concentration	B:pH	C:Temperature	D:Masse	q_t
		mg/L		°C	g	mg/g
1	18	5	2	40	0,1125	2,18
2	7	100	2	40	0,1125	41,93
3	8	5	10	40	0,1125	2,22
4	4	100	10	40	0,1125	41,93
5	25	52,5	6	20	0,025	101,92
6	2	52,5	6	60	0,025	102,2
7	11	52,5	6	20	0,2	12,51
8	20	52,5	6	60	0,2	12,72
9	1	5	6	40	0,025	9,92
10	9	100	6	40	0,025	189,26
11	16	5	6	40	0,2	1,22
12	12	100	6	40	0,2	23,61
13	24	52,5	2	20	0,1125	21,92
14	5	52,5	10	20	0,1125	22,22
15	27	52,5	2	60	0,1125	22,45
16	23	52,5	10	60	0,1125	22,29
17	22	5	6	20	0,1125	2,21
18	28	100	6	20	0,1125	41,2
19	17	5	6	60	0,1125	2,17
20	26	100	6	60	0,1125	41,77
21	15	52,5	2	40	0,025	102,68
22	19	52,5	10	40	0,025	102,08
23	29	52,5	2	40	0,2	12,82
24	6	52,5	10	40	0,2	12,71
25	14	52,5	6	40	0,1125	22,3
26	13	52,5	6	40	0,1125	22,3
27	10	52,5	6	40	0,1125	22,3
28	3	52,5	6	40	0,1125	22,3
29	21	52,5	6	40	0,1125	22,3

Annexes

Tableau A5. Matrice du plan central composite pour les expériences de la biosorption du colorant CV sur EG.

		Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3	Facteur 4	Réponse 1
						Valeurs expérimentales
Std	Run	A:Concentration	B: pH	C: Temperature	D: Masse	q_t
		mg/L		°C	g	mg/g
1	8	5	2	20	0,025	9,24
2	12	100	2	20	0,025	166,6
3	11	5	10	20	0,025	6,98
4	5	100	10	20	0,025	140,8
5	13	5	2	60	0,025	6,58
6	6	100	2	60	0,025	130
7	15	5	10	60	0,025	7,78
8	3	100	10	60	0,025	131,6
9	1	5	2	20	0,2	1,13
10	22	100	2	20	0,2	22,92
11	14	5	10	20	0,2	1,07
12	29	100	10	20	0,2	19,47
13	9	5	2	60	0,2	0,86
14	28	100	2	60	0,2	21,77
15	25	5	10	60	0,2	1,07
16	7	100	10	60	0,2	21,22
17	26	5	6	40	0,1125	1,93
18	27	100	6	40	0,1125	34,2
19	10	52,5	2	40	0,1125	20,35
20	4	52,5	10	40	0,1125	19,06
21	2	52,5	6	20	0,1125	21,74
22	17	52,5	6	60	0,1125	20,11
23	20	52,5	6	40	0,025	86,64
24	19	52,5	6	40	0,2	12,26
25	21	52,5	6	40	0,1125	20,74
26	23	52,5	6	40	0,1125	20,74
27	16	52,5	6	40	0,1125	20,74
28	18	52,5	6	40	0,1125	20,74
29	24	52,5	6	40	0,1125	20,74

Annexes

Tableau A6. Matrice du plan central composite pour les expériences de la biosorption du colorant CV sur EG/SnCl₂-FeCl₂.

		Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3	Facteur 4	Réponse 1
						Valeurs expérimentales
Std	Run	A:Concentration	B: pH	C:Temperature	D:Masse	q_t
		mg/L		°C	g	mg/g
1	8	5	2	20	0,025	11,04
2	12	100	2	20	0,025	168,8
3	11	5	10	20	0,025	9,82
4	5	100	10	20	0,025	199,6
5	13	5	2	60	0,025	9,64
6	6	100	2	60	0,025	191,2
7	15	5	10	60	0,025	9,68
8	3	100	10	60	0,025	188,2
9	1	5	2	20	0,2	1,18
10	22	100	2	20	0,2	23,9
11	14	5	10	20	0,2	1,2
12	29	100	10	20	0,2	23,37
13	9	5	2	60	0,2	1,21
14	28	100	2	60	0,2	24
15	25	5	10	60	0,2	1,19
16	7	100	10	60	0,2	23,65
17	26	5	6	40	0,1125	2,21
18	27	100	6	40	0,1125	40,08
19	10	52,5	2	40	0,1125	22,3
20	4	52,5	10	40	0,1125	22,22
21	2	52,5	6	20	0,1125	42,7
22	17	52,5	6	60	0,1125	43,85
23	20	52,5	6	40	0,025	103,54
24	19	52,5	6	40	0,2	12,93
25	21	52,5	6	40	0,1125	22,7
26	23	52,5	6	40	0,1125	22,7
27	16	52,5	6	40	0,1125	22,7
28	18	52,5	6	40	0,1125	22,7
29	24	52,5	6	40	0,1125	22,7

Annexes

Tableau A7. Matrice du plan central composite pour les expériences de la biosorption du colorant CV sur EG/SnCl₂-FeCl₃.

		Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3	Facteur 4	Réponse 1
						Valeurs expérimentales
Std	Run	A:Concentration	B: pH	C:Temperature	D:Masse	q_t
		mg/L		°C	g	mg/g
1	8	5	2	20	0,025	9,12
2	12	100	2	20	0,025	159,2
3	11	5	10	20	0,025	9,1
4	5	100	10	20	0,025	185,8
5	13	5	2	60	0,025	9,88
6	6	100	2	60	0,025	192,8
7	15	5	10	60	0,025	9,98
8	3	100	10	60	0,025	191,2
9	1	5	2	20	0,2	1,16
10	22	100	2	20	0,2	24,73
11	14	5	10	20	0,2	1,21
12	29	100	10	20	0,2	23,65
13	9	5	2	60	0,2	1,23
14	28	100	2	60	0,2	23,1
15	25	5	10	60	0,2	1,2
16	7	100	10	60	0,2	23,52
17	26	5	6	40	0,1125	2,2
18	27	100	6	40	0,1125	41,69
19	10	52,5	2	40	0,1125	21,82
20	4	52,5	10	40	0,1125	22,54
21	2	52,5	6	20	0,1125	22,46
22	17	52,5	6	60	0,1125	22,38
23	20	52,5	6	40	0,025	99,22
24	19	52,5	6	40	0,2	12,31
25	21	52,5	6	40	0,1125	22,17
26	23	52,5	6	40	0,1125	22,17
27	16	52,5	6	40	0,1125	22,17
28	18	52,5	6	40	0,1125	22,17
29	24	52,5	6	40	0,1125	22,17

Annexes

Tableau A8. Matrice du plan central composite pour les expériences de la biosorption du colorant CV sur EG/SnCl₂-ZnCl₂.

		Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3	Facteur 4	Réponse 1
						Valeurs expérimentales
Std	Run	A:Concentration	B: pH	C:Temperature	D:Masse	q_t
		mg/L		°C	g	mg/g
1	8	5	2	20	0,025	9,99
2	12	100	2	20	0,025	179,48
3	11	5	10	20	0,025	9,8
4	5	100	10	20	0,025	184,78
5	13	5	2	60	0,025	9,94
6	6	100	2	60	0,025	189,36
7	15	5	10	60	0,025	9,98
8	3	100	10	60	0,025	190,92
9	1	5	2	20	0,2	1,25
10	22	100	2	20	0,2	23,95
11	14	5	10	20	0,2	1,25
12	29	100	10	20	0,2	23,26
13	9	5	2	60	0,2	1,22
14	28	100	2	60	0,2	23,87
15	25	5	10	60	0,2	1,22
16	7	100	10	60	0,2	23,8
17	26	5	6	40	0,1125	2,18
18	27	100	6	40	0,1125	42,02
19	10	52,5	2	40	0,1125	22,55
20	4	52,5	10	40	0,1125	22,62
21	2	52,5	6	20	0,1125	22,15
22	17	52,5	6	60	0,1125	22,52
23	20	52,5	6	40	0,025	102,2
24	19	52,5	6	40	0,2	12,74
25	21	52,5	6	40	0,1125	22,3
26	23	52,5	6	40	0,1125	22,3
27	16	52,5	6	40	0,1125	22,3
28	18	52,5	6	40	0,1125	22,3
29	24	52,5	6	40	0,1125	22,3

Abstract

This study investigates the utilization of biosorbents derived from raw and modified pomegranate peel treated with $\text{SnCl}_2/\text{FeCl}_2$, $\text{SnCl}_2\text{-FeCl}_3$ and $\text{SnCl}_2\text{-ZnCl}_2$ for the adsorptive removal of crystal violet (CV) dye from synthetic wastewater. The obtained biosorbents were analyzed using various analytical methods, including Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray (EDX), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), X-ray fluorescence (XRF), Brunauer–Emmett–Teller (BET) and point of zero charge analysis. The adsorption process was modeled using the central composite design model and Box-Behnken design model, and its suitability was assessed through ANOVA analysis. The results indicate that treated pomegranate peel ($\text{RPP}/\text{SnCl}_2\text{-FeCl}_2$, $\text{RPP}/\text{SnCl}_2\text{-FeCl}_3$ and $\text{RPP}/\text{SnCl}_2\text{-ZnCl}_2$) exhibits a higher adsorption capacity for CV dye removal compared to raw pomegranate peel (RPP). The maximum adsorption capacities for CV by RPP, $\text{RPP}/\text{SnCl}_2\text{-FeCl}_2$, $\text{RPP}/\text{SnCl}_2\text{-FeCl}_3$ and $\text{RPP}/\text{SnCl}_2\text{-ZnCl}_2$ were found to be 172.40 mg/g, 389.88 mg/g, 675.47 mg/g, and 357.18 mg/g, respectively. The adsorption process conforms to Langmuir and Freundlich isotherms, and the kinetics follow a pseudo-second-order model, as indicated by isotherm and kinetic analysis. Thermodynamic data suggest a spontaneous and endothermic process. Furthermore, the prepared biosorbents exhibit good reusability, maintaining efficacy for up to seven consecutive cycles.

Keywords: Adsorption; Crystal violet; Dye removal; Modification; Pomegranate peel.

Résumé

Cette étude porte sur l'utilisation des biosorbants dérivés d'écorces de grenade brutes et modifiées traitées avec $\text{SnCl}_2/\text{FeCl}_2$, $\text{SnCl}_2\text{-FeCl}_3$ et $\text{SnCl}_2\text{-ZnCl}_2$ pour l'élimination par adsorption du colorant cristal violet (CV) dans les eaux usées synthétiques. Les biosorbants obtenus ont été analysés à l'aide de diverses méthodes analytiques, notamment la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB), les rayons X dispersifs en énergie (EDX), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique (ATG), la fluorescence des rayons X (FRX), l'analyse Brunauer-Emmett-Teller (BET) et l'analyse du point de charge zéro. Le processus d'adsorption a été modélisé à l'aide du modèle de composite central design et du modèle de Box-Behnken design, et sa pertinence a été évaluée par une analyse ANOVA. Les résultats indiquent que l'écorces de grenade traitées ($\text{EG}/\text{SnCl}_2\text{-FeCl}_2$, $\text{EG}/\text{SnCl}_2\text{-FeCl}_3$ et $\text{EG}/\text{SnCl}_2\text{-ZnCl}_2$) présentent une capacité d'adsorption plus élevée pour l'élimination du colorant CV que l'écorces de grenade brutes (EG). Les capacités maximales d'adsorption du CV par EG, $\text{EG}/\text{SnCl}_2\text{-FeCl}_2$, $\text{EG}/\text{SnCl}_2\text{-FeCl}_3$ et $\text{EG}/\text{SnCl}_2\text{-ZnCl}_2$ sont respectivement de 172,40 mg/g, 389,88 mg/g, 675,47 mg/g et 357,18 mg/g. Le processus d'adsorption est conforme aux isothermes de Langmuir et de Freundlich, et la cinétique suit un modèle de pseudo-second ordre, comme l'indiquent l'isotherme et l'analyse cinétique. Les données thermodynamiques suggèrent un processus spontané et endothermique. En outre, les biosorbants préparés présentent une bonne réutilisabilité, conservant leur efficacité jusqu'à sept cycles consécutifs.

Mots-clés : Adsorption ; Crystal violet ; Élimination des colorants ; Modification ; Écorce de grenade.

ملخص

تبحث هذه الدراسة في استخدام المواد الماصة الحيوية المشتقة من قشر الرمان الخام والمعدل المعالج بـ $\text{SnCl}_2/\text{FeCl}_2$ و $\text{SnCl}_2-\text{ZnCl}_2$ لإزالة صبغة البنفسج البلوري (CV) من مياه الصرف الصناعي. تم تحليل المواد الماصة الحيوية التي تم الحصول عليها باستخدام طرق تحليلية مختلفة ، بما في ذلك التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR) ، المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ، الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) ، حيود الأشعة السينية (XRD) ، وتحليل قياس الوزن الحراري (TGA) ، ومضان الأشعة السينية (XRF) ، Brunauer-Emmett-Teller (BET) وتحليل نقطة الصفر للشحنة. تمت صياغة عملية الامتزاز باستخدام نموذج التصميم المركب المركزي ونموذج تصميم Box-Behnken ، وتم تقييم مدى ملاءمتها من خلال تحليل ANOVA. تشير النتائج إلى أن قشر الرمان المعالج $\text{EG}/\text{SnCl}_2-\text{FeCl}_2$ ، $\text{EG}/\text{SnCl}_2-\text{FeCl}_3$ و $\text{EG}/\text{SnCl}_2-\text{ZnCl}_2$ يظهر قدرة امتزاز أعلى لإزالة الصبغة البنفسجية البلورية مقارنة بقشر الرمان الخام (RPP). تم العثور على الحد الأقصى لقدرات امتزاز الصبغة البنفسج البلوري بواسطة EG ، $\text{EG}/\text{SnCl}_2-\text{FeCl}_2$ ، $\text{EG}/\text{SnCl}_2-\text{FeCl}_3$ و $\text{EG}/\text{SnCl}_2-\text{ZnCl}_2$ لتكون 172.40 مجم/مجم ، 389.88 مجم/مجم ، 675.47 مجم/مجم ، و 357.18 مجم/مجم ، على التوالي. تتوافق عملية الامتزاز مع تساوي حرارة Langmuir و Freundlich ، وتتبع الحركية نموذج الدرجة الثانية الزائفة ، كما يتضح من متساوي الحرارة والتحليل الحركي. تشير البيانات الديناميكية الحرارية إلى وجود عملية عفوية و ماصة للحرارة. علاوة على ذلك ، فإن المواد الماصة الحيوية المحضرة تظهر قابلية جيدة لإعادة الاستخدام ، وتحافظ على فعاليتها لمدة تصل إلى سبع دورات متتالية.

الكلمات الرئيسية: الامتزاز ؛ البنفسج البلوري ؛ إزالة الأصباغ ؛ تعديل ؛ قشر الرمان.



A novel biosorbent from raw pomegranate peel modified with SnCl₂/FeCl₂ for the adsorption of crystal violet cationic dye: response surface methodology process optimization, thermodynamic, kinetic, isotherm, and recyclability studies

Nada Hamrouche^{1,2} · Chahrazed Djilani^{3,4} · Pierre Magri⁵ · Youghourta Belhocine^{1,6} · Fayçal Djazi^{3,4} · Mohamed Kezzar⁷ · Nawel Bouzenad^{1,2}

Received: 28 February 2024 / Revised: 26 April 2024 / Accepted: 5 May 2024
© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2024

Abstract

This study investigates the utilization of biosorbents derived from both raw and modified pomegranate peel treated with SnCl₂/FeCl₂ for the adsorptive removal of crystal violet (CV) dye from synthetic wastewater. The obtained biosorbents were analyzed using various analytical methods, including Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray (EDX), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), X-ray fluorescence (XRF), Brunauer–Emmett–Teller (BET), and point of zero charge analysis. The adsorption process was modeled using the central composite design model, and its suitability was assessed through ANOVA analysis. The results indicate that treated pomegranate peel (PP/SnCl₂-FeCl₂) exhibits a higher adsorption capacity for CV dye removal compared to raw pomegranate peel (RPP). The maximum adsorption capacities for CV by RPP and PP/SnCl₂-FeCl₂ were found to be 172.40 mg/g and 389.88 mg/g, respectively. This novel biosorbent, PP/SnCl₂-FeCl₂, showed a larger maximum adsorption capacity compared to similar studies, confirming its superior CV removal effectiveness. The adsorption process conforms to Langmuir and Freundlich isotherms, and the kinetics follow a pseudo-second-order model, as indicated by isotherm and kinetic analysis. Thermodynamic data suggest a spontaneous and endothermic process. Furthermore, the prepared biosorbents exhibit good reusability, maintaining efficacy for up to seven consecutive cycles.

Keywords Adsorption · Crystal violet · Dye removal · Modification · Pomegranate peel

1 Introduction

For centuries, the environment has faced increasing pressure due to human and industrial activities; the consequential effects are becoming increasingly evident. Numerous industries, including textiles and plastics, extensively use

dyes for coloring their products, leading to substantial water consumption. Consequently, these processes generate significant volumes of colored wastewater adversely affecting the water surface quality [1, 2].

Synthetic dyes are mainly organic compounds with highly complex molecular structures and are designed to

✉ Chahrazed Djilani
chahrazed_dj@yahoo.fr

¹ Department of Process Engineering, Faculty of Technology, University of 20 Août 1955, El Hadaiek Road, B. O. 26, Skikda 21000, Algeria

² Laboratory of interactions, biodiversity, ecosystems and biotechnology (LIBEB), University of 20, Août 1955, El Hadaiek Road, B. O. 26, Skikda 21000, Algeria

³ Faculté de Technologie, University of 20 Août 1955, El Hadaiek Road, B. O. 26, Skikda 21000, Algeria

⁴ Laboratoire LRCSI, University, 20 Août 1955, El Hadaiek Road, B. O. 26, Skikda 21000, Algeria

⁵ LCP-A2MC, EA4164, University of Lorraine, 1, bd Arago-57078, Metz cedex 3, France

⁶ Laboratory of Catalysis, Bioprocess and Environment, Department of Process Engineering, Faculty of Technology, University of 20, Août, Skikda 1955, 21000, Algeria

⁷ Mechanical Engineering Department, University, 20 Août 1955, El Hadaiek Road, B. O. 26, Skikda 21000, Algeria

withstand normal light and chemical, and biological environments when applied [3, 4]. Therefore, they exhibit high resistance to biodegradation, persisting for a long time in the environment. Crystal violet (CV), a water-soluble cationic dye belonging to the triphenylmethane class, is widely employed in the dyeing of wool and nylon, as well as in the manufacturing of wax varnishes and printing inks [5–7]. It has been identified as toxic and carcinogenic, capable of inducing severe eye irritation, kidney failure, skin problems, and other health issues [8]. In the mitigation of the elevated health hazards linked to the use of mutagenic and carcinogenic industrial dyes, it is imperative to prioritize the development of effective technologies for treating effluents generated by the dye industry [9, 10].

Several dye removal techniques have been investigated, including biological degradation [11], membrane filtration [12], ion exchange [13], electrochemical oxidation [14], reverse osmosis [15], and photocatalytic degradation [16]. However, these methods are generally expensive, necessitate pre-treatment, have high energy requirements, and produce hazardous by-products [10]. Adsorption [17] has emerged as an advanced treatment technique suitable for dye-contaminated waters due to its numerous advantages, including simplicity, the capability to handle minimal concentrations of dyes, and the ability to regenerate [18].

Recently, various agricultural waste-based materials have been explored for the removal of CV dye, such as coconut husk powder [4], modified rice husk [19], almond shell [20], moringa oleifera wastes [21], and palm kernel shell [22]. Pomegranate peel, a less-explored material, demonstrates high efficacy in removing toxic pollutants from aquatic environments [23]. Often discarded as waste residue, it is readily available at a low cost. It contains cellulose/hemicellulose, pectin, and lignin as essential components, along with oxygenated functional groups such as carboxyl, hydroxyl and carbonyl. Consequently, pomegranate peel exhibits promising potential to be utilized as a biosorbent for the removal of organic compounds [24]. As natural pomegranate peel demonstrated effectiveness as a biosorbent, it becomes crucial to improve its performance by modifying the virgin biomass to achieve superior efficacy in eliminating contaminants from wastewater [25].

To circumvent the challenges associated with achieving optimal systems, improving processes, and designing optimal conditions, various researchers have employed response surface methodology (RSM) [26]. While factor-by-factor optimization alone may not be feasible. The RSM approach can determine optimal values for multiple variables and predict the most suitable adsorption conditions with fewer experiments than classical methods. Thus, central composite design (CCD) is one of the most common and effective RSM methods that has been utilized with success in dye removal studies [27].

The global pomegranate production is approximately 1 million tons [28]. Considering the cost-effectiveness of pomegranate fruit peel, we propose that the surface modification of the peel using $\text{SnCl}_2\text{-FeCl}_2$ agents could substantially enhance its reactivity and adsorption affinity for CV dye. This work aims to assess the effectiveness of a new modified pomegranate peel biosorbent in removing CV dye. Several experimental parameters influencing the adsorption process were investigated, including contact time, pH, temperature, initial CV dye concentration, and biosorbent mass. RSM was employed with the CCD model to optimize various factors affecting the adsorption of CV dye. Suitable isotherm and kinetic models were predicted for the adsorption process. The reusability of the developed biosorbent was thoroughly examined over multiple cycles.

2 Materials and methods

2.1 Chemicals

Hexamethyl pararosaniline chloride ($\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}$; MW = 407.99 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 95%) commercially known as crystal violet (CV) dye, was purchased from Merck (Germany). The adsorbent was chemically activated using tin (II) chloride dihydrate ($\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 98%), and iron (II) chloride hydrate ($\text{FeCl}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$, 98%) mixture. The pH values were adjusted during adsorption tests using both sodium hydroxide (NaOH, 98.7%) and hydrochloric acid (HCl, 35–37%) solutions.

2.2 Preparation of RPP and RPP/ $\text{SnCl}_2\text{-FeCl}_2$

The pomegranate skin was first cut into small pieces to facilitate the washing, drying, and grinding process. Then, they were thoroughly cleaned with distilled water and dried at 105 °C (at a rate of 5 °C/min) in a Digitheat-TFT oven (JP Selecta, Barcelona, Spain) for 20 h. Finally, the dried pieces were ground using a SILVERCREST 500G Electric Grinder (Europe, Germany) and sieved to achieve a consistent particle size. After sieving, the material is divided into two parts: the first part was used in its raw state for the biosorption of CV dye, while the second part underwent modification with $\text{SnCl}_2\text{-FeCl}_2$. The former is designated as RPP, and the latter is referred to as RPP/ $\text{SnCl}_2\text{-FeCl}_2$. For the modification, 5 g of the raw material was mixed with a prepared solution consisting of 1 g of $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and 1 g of $\text{FeCl}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ in a 100 mL volumetric flask. The RPP/ $\text{SnCl}_2\text{-FeCl}_2$ mixture was stirred for 3 h at room temperature using an ultrasonic bath (Elmasonic 100 7137 S10H Ultrasonic, Germany). Subsequently, the resulting homogeneous mixture was placed in an oven at 60 °C for 24 h, followed by a 30 min soaking in

a hydrochloric acid solution (HCl, 0.1 M) under stirring. Finally, the mixture was rinsed until the pH, measured with a pH meter (Lab pH meter inoLab pH 7110-WTW, Germany), was adjusted to approximately 7 using distilled water. The product was then dried at 105 °C (ramp rate: 5 °C/min) for 24 h, yielding a fine powder. The biosorbents underwent grinding and sieving processes to achieve the desired particle size range of 150–250 µm.

2.3 Characterization of RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂

Surface characterization of both raw pomegranate peel (RPP) and modified raw pomegranate peel (RPP/SnCl₂-FeCl₂) was carried out employing a variety of analytical techniques. Fourier transform infrared analysis was performed using an infrared spectrometer FTIR-ATR (Bruker) before and after the adsorption process. The structural features of RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂ were assessed through X-ray diffraction (XRD) at room temperature, utilizing an X-ray diffractometer apparatus (PANalytical Empyrean). Thermal analysis was carried out using thermogravimetric analysis (TGA).

For morphological imaging and determination of the surface elemental composition of biosorbents, scanning electron microscope analysis combined with energy-dispersive X-ray (SEM/FEG: Quattro S) was employed. X-ray fluorescence (XRF) analysis (SciAps) was performed to detect the chemical compositions of both RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂.

The texture properties were investigated using the Brunauer-Emmett-Teller (BET), Barret-Joyner-Halender (BJH), and Dollimore and Heal (DH) methods. These analyses were conducted with a high-vacuum physisorption/chemisorption analyzer (Quantachrome Autosorb iQ3). Before analysis, any adsorbed species on the samples were eliminated by degassing at 200 °C for 8 h. Nitrogen gas was then introduced at a temperature of -196 °C (77 K) for further analysis.

The importance of the point of zero charge (pH_{pzc}) in adsorption phenomena becomes particularly crucial when electrostatic forces play a significant role in the mechanisms, as is often the case with biosorbents. The determination of pH_{pzc} was conducted to investigate precisely how the surface charge of RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂ biosorbents varies with pH [29]. The pH_{pzc} of a solution is determined by immersing 0.15 g of biosorbents into 100 mL flasks containing 50 mL of a 0.01 M NaCl solution. The pH of each solution is adjusted to an initial pH ranging from 1 to 10 by adding concentrated HCl or NaOH solutions (1 M). The final pH is compared with the initial pH after 24 h of magnetic stirring (250 rpm) at room temperature [30]. At the point where the final pH matches the initial pH, the sorbent reaches its pH_{pzc}, indicating a state where it carries no net surface charge [31].

2.4 Batch adsorption experiments

Adsorption experiments were conducted at ambient temperature by using a series of Erlenmeyer flasks containing the desired dose of biosorbents in a predefined concentration of CV dye solution.

Several operational parameters influencing the adsorption process, including contact time, adsorbent dose (0.025–0.2 g), initial dye concentration (ranging from 5 to 100 mg/L), pH of the solutions (2–10) and temperature (20–60 °C), were examined. The percentage removal efficiency (*R* %) of the dye from the aqueous solution was determined using the following equation:

$$\% \text{ Removal} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

where C_0 and C_e (mg/L) represent the initial and equilibrium concentration of CV dye, respectively.

A predetermined quantity of the biosorbents is added to the solutions, and the mixture is stirred using an inductive stirring system at 250 rpm until equilibrium is reached. The biosorbents/CV were separated by centrifugation using a high-speed refrigerated micro-centrifuge (DragonLab D3024R, China). The separated samples were then filtered and analyzed for remaining dye concentration using a UV-vis spectrophotometer (SHIMADZU UV-1900i Spectrophotometer, Japan) at a wavelength of 590 nm. The amounts of CV adsorbed onto the biosorbents at equilibrium (q_e , mg/g) or at time t (q_t , mg/g) were determined through the following equations:

$$q_e = (C_0 - C_e)/m \times V \quad (2)$$

$$q_t = (C_0 - C_t)/m \times V \quad (3)$$

where V is the volume of the CV solution (L), m is the mass of RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂ (g) and C_t (mg/L) is the concentration of CV dye after adsorption at a certain time t .

2.5 Adsorption kinetic and equilibrium studies

Adsorption kinetic models are valuable tools for examining the adsorption rate process and identifying the rate-controlling step [10]. Moreover, these models help in establishing a relationship between the adsorption rate and the amount of adsorbed pollutant [26]. Lagergren and Ho models are among the widely applied models for assessing pseudo-first-order (PFO) and pseudo-second-order (PSO) kinetics in adsorption studies [32, 33]. In this study, PFO and PSO models were fitted to the kinetic data using non-linear equations (Table S1) to unravel the sorption mechanism [34].

Adsorption simulations were used to comprehend the mechanisms underlying the adsorption of the pollutant. We utilized conventional models, including the non-linear Langmuir and Freundlich equations. [35, 36], which are explicitly outlined in Table S1. These models were employed to fit the experimental data for the adsorption of the CV dye onto RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂.

2.6 Experimental design using the response surface methodology

RSM is a computational optimization method employed in the development of modified biomass adsorbents for the removal of organic contaminants. Among RSM designs, CCD stands out as a highly advantageous methodology for effectively modeling a wide array of technological processes [37]. This statistical and mathematical technique utilizes quantitative data from the appropriate experiments to determine regression model equations and operating conditions, which are valuable for developing, improving, and optimizing processes [38]. RSM has different modeling methods, with the main advantage of reducing the number of experiments [39]. RSM-based statistical methods were used in this study to investigate the effect of four parameters (initial concentration (A), initial pH (B), temperature (C), and adsorbent dosage (D)). The response variable was the amount adsorbed of CV dye effluent (adsorption capacity). The CCD experimental design was employed to determine the optimal dye-uptake parameters for fast and effective removal. The second-order model in RSM is represented by the quadratic equation Eq. (4):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=0}^n \beta_i X_i + \sum_{i=0}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \beta_{ij} X_i X_j \quad (4)$$

Here, Y is the predicted response factor and X is the input variable. β_0 , β_j , β_{jj} , and β_{ij} are the intercept, linear effect, square effect, and interaction effect, respectively. n is the quantity of input-controlling coded variable. The quality of the quadratic model equation is described using the coefficient of determination (R^2), Fisher's F -test, and probability p -test. Using Design-Expert 13 software, the accuracy and significance of the fitted model were ascertained by the analysis of variance (ANOVA) statistics. At a confidence level of 95%, the model exhibiting the lowest P -value and the highest F -value indicates a better combination of the utilized parameters.

During the crystal violet dye adsorption process, the central composite design method was used to determine the relationship between parameters and the response in RSM [40]. The four factors have a direct influence on the biosorption of the dye, specifically the biosorption capacity (q_e , mg/g). These levels were assessed based on the full face-centered

CCD experimental plan, comprising 29 experiments (Tables S.2-S.3) [27].

$$N = 2^k + 2k + C \quad (5)$$

where k is the number of factors, the 29 experiments are organized in a factorial design including 16 factorial points, 8 axial points, and 1 center point. The remaining four experiments involve the replication of the central point to get a good estimate of the experimental error. The repetition experiments were conducted following the sequence of runs determined by the experimental design [41]. The individual and synergistic effects of the four factors were investigated through these 29 experiments using the CCD model.

2.7 Regeneration studies

The evaluation of the activity, stability, and potential for reuse of biomaterials was a crucial aspect that underwent extensive research. In the context of recyclability in adsorption processes, regeneration stands out as a commonly employed method. This process involved desorbing the adsorbate (CV dye) from the biosorbent materials (RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂) to restore their adsorption capacity for reuse. Following the completion of the adsorption process, the regenerated biosorbent materials were recovered from the desorbing solution through filtration. Subsequently, they underwent repeated washing using distilled water to remove any residual traces of the desorbing medium or adsorbate. Finally, the regenerated biosorbents were dried up in an oven at 80 °C to remove residual moisture, rendering them ready for reuse in subsequent adsorption cycles. Through this regeneration process, the biosorbent materials can be effectively reused multiple times, enhancing the overall efficiency and sustainability of the adsorption process.

The removal efficiency of CV and the regeneration efficiency were calculated by Eqs. (1) and (6). For Eq. (1), the definitions of C_0 and C_e have been indicated in Sect. 2.4.

For Eq. (6), M_{ba} and M_{aa} (mg/L) are amounts of adsorbate adsorbed on biosorbents before and after regeneration, respectively [42].

$$RE = M_{aa}/M_{ba} \quad (6)$$

2.8 Microbial toxicity

Microbial toxicity of the CV dye before and after adsorption was studied on three ATCC "American Type Culture Collection" bacterial strains (gram-positive *Staphylococcus aureus* ATCC® 6538, gram-negative *Pseudomonas* ATCC® 27853, and *Escherichia coli* ATCC® 25922), provided by the Algerian Pasteur Institute. Furthermore, an investigation into the toxicity of the dye and its byproducts was carried out

using an agar diffusion test. Each bacterial strain was cultured in nutrient broth at 37°C for 18 h. Bacterial solutions, labeled ‘Inoculum’ were then prepared to obtain an optical density ranging from 0.08 to 0.1 at 620 nm. Microorganism suspensions were transferred to the Muller-Hinton agar surface and spread evenly over the entire plate surface. Blank and serial disks were placed on the agar surface, and 30 μ l of each solution were used to impregnate the disks with 100 mg/L solution (CV dye solution before and after adsorption on RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂ biosorbents). The petri dishes thus prepared were incubated at 37 °C for 24 h. After incubation, the zones of inhibition formed around the discs were measured. The zone of inhibited microbial growth was recorded as the zone of microbial toxicity.

3 Results and discussion

3.1 Analytical techniques and characterization

The functional active groups in the structure of RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂ biosorbents, both before and after adsorption, were identified through FTIR analysis. The FTIR results are presented in Fig. 1. After the material was modified, it was observed that the majority of bands in the adsorbent structure remained in the same position. This indicates that the modification process does not significantly alter the positions of these bands, suggesting the preservation of the adsorbent structure. This preservation is crucial as it ensures that the fundamental structural integrity of the adsorbent is maintained, which is essential for its effectiveness in adsorption processes [43]. The analysis of the FTIR spectrum depicted in Fig. 1a and detailed in Table S.4 reveals intriguing insights into the structural transformations occurring within the prepared RPP/SnCl₂-FeCl₂ material. A notable observation is the increase in intensity observed in some IR bands when comparing the spectrum of RPP/SnCl₂-FeCl₂ to RPP. This increase in intensity suggests the occurrence of chemical bond cleavage during the activation process.

In Fig. 1a, the peaks at 3301 and 1018 cm⁻¹ are the spectral features in RPP. The absorption band around 3301 cm⁻¹ corresponds to the stretching mode of –OH groups while the highly intense peak at 1018 cm⁻¹ is assigned to –C–O– linkage in phenolic, alcoholic, and carboxyl groups [25, 44]. The observed peak at 2923 cm⁻¹ is attributed to the C–H stretching vibrations [45]. The peaks located at 1721 and 1605 cm⁻¹ could be assigned to the stretching of C=O and the vibration of C=C bonds from the aromatic rings, respectively [46], indicating that raw peels contain hydroxyl and carbonyl groups, as well as polyphenol groups [47]. Following the adsorption of CV dye onto the surfaces of RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂ (as depicted in Fig. 1b and c) respectively, the FTIR spectra exhibited similarities between biosorbents

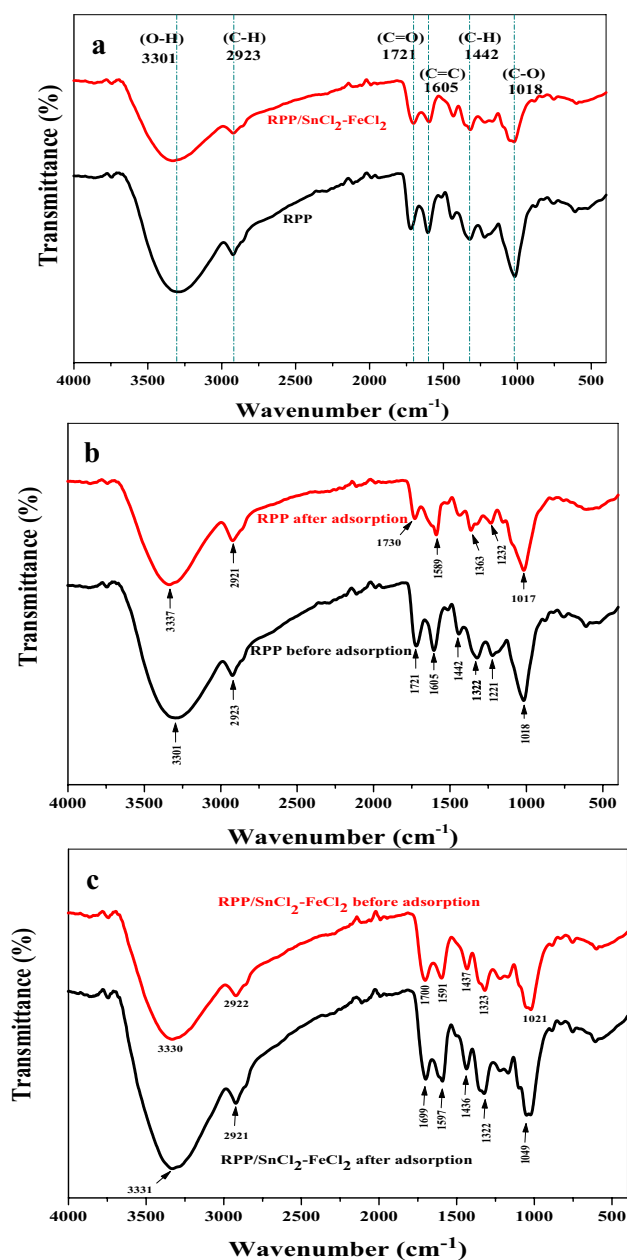


Fig. 1 FTIR spectra of **a** RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂ **b** RPP before and after adsorption **c** RPP/SnCl₂-FeCl₂ before and after adsorption

both before and after adsorption, along with noticeable changes in several bands. The transmittance of the peaks for dye-loaded biosorbents either shifted or slightly decreased after adsorption, as shown in Table S.4. The slight variation in wavenumbers between the bioadsorbents before and after adsorption reflects the adsorptive interaction between the CV dye molecules and the surfaces of RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂. This suggests the involvement of the main functional groups of both biosorbents in CV dye adsorption [28, 48].

The surface morphology and porous structure of RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂ biosorbents were examined through

SEM-EDX analysis. In Fig. 2, SEM images illustrate the morphology of (a) RPP before and (b) after the adsorption process, (c) RPP/SnCl₂-FeCl₂ before, and (d) after the adsorption of CV. Figure 2a depicts that the RPP surface exhibits a rough and uneven texture with some pores [49]. In comparison to RPP, the surface of RPP/SnCl₂-FeCl₂ contains many pores, as shown in Fig. 2c, making it an effective adsorbent. The EDX test revealed that the main constituents in the RPP are carbon, oxygen, and potassium. The loading of Sn and Fe elements onto the surface of the RPP/SnCl₂-FeCl₂ was confirmed by EDX analysis (Fig. 2c). These results are in agreement with the XRF analysis results discussed below. The morphological characteristics of both RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂ were altered after the adsorption of the CV dye (Fig. 2b and d), resulting in a decrease in porosity and cracks, which is consistent with the amount of dye loaded onto the biosorbent's surface [48]. The variation in atomic percentage of C, O, and K is evident in RPP after adsorption, (Fig. 2b) as well as C, O, Sn, and Fe in RPP/SnCl₂-FeCl₂ (Fig. 2d) after adsorption, as revealed by EDX analysis, indicating a successful adsorption of CV dye molecules onto the surfaces of RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂ biosorbents.

The crystalline or amorphous structure of RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂ biosorbents were examined using XRD analysis. As shown in Fig. 3, RPP showed lower intensity at 30.20° and higher intensity at 22.15°. Following modification, RPP/SnCl₂-FeCl₂ exhibited new peaks at 22.21° and 26.21°, with a notable change in intensity attributed to the use of the activating agents (SnCl₂-FeCl₂). The XRD plot analysis of both samples also revealed the absence of prominent sharp peaks that could be assigned to the crystalline structure [25]. The amorphous nature of the biosorbent allows for its use in biosorption, enabling the absorption of dye ions onto its surface [50, 51]. The amorphous nature of the biosorbent is ascribed to its significant lignin, cellulose, and hemicellulose content [19].

Figure 4 depicts the TGA and DTG curves of RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂. The results revealed that the weight loss ultimately occurred between 25 and 1000 °C. The thermograms of RPP follow the typical lignocellulosic pattern, indicating three stages as illustrated in Fig. 4. In the first stage (25–140 °C) the weight loss of RPP was 5.99%, while the RPP/SnCl₂-FeCl₂ (25–130 °C) lost 8.81% of its weight due to water evaporation. In the second stage, both RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂ exhibited significantly reduced weight losses of 40.47% and 25.31%, respectively, due to the decomposition of functional groups (hydroxyl and carboxyl groups) [47, 52]. Furthermore, in the third stage, the final weight loss rates for RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂ were 25.15% and 27.79%, respectively.

On DTG curves, two distinct peaks are clearly observed, as shown in Fig. 4a. The first peak, occurring at lower

temperatures (140–300 °C), is mainly attributed to hemicellulose decomposition. Meanwhile, the second peak (300–400 °C) is associated with cellulose degradation. RPP/SnCl₂-FeCl₂ induces significant modification to the RPP as illustrated in Fig. 4b. The major degradation stage of RPP/SnCl₂-FeCl₂ comprises only one step.

X-ray fluorescence analysis was used to perform a quantitative analysis on RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂ biosorbents. Table 1 lists the most important identified elements. RPP exhibits a higher proportion of light elements due to its higher organic content [53]. RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂ samples showed a high percentage of light elements such as oxygen and carbon, at 96.63% and 91.91%, respectively. XRF measurements were performed to determine the percentage of Sn and Fe present in the RPP/SnCl₂-FeCl₂, revealing a 0.29% increase in iron (Fe) content and a significant appearance of tin (Sn) at 6.24%. These findings suggest that SnCl₂-FeCl₂ was distributed in the RPP during the activation process [54].

The nitrogen adsorption-desorption isotherms of RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂ are shown in Fig. 5. According to the IUPAC and BDDT (Brunauer, Deming, Deming, Teller) classifications [55, 56], RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂ show isotherms of type III with H3-type hysteresis loops. This type is conventionally associated with unevenly sized slotted pores, which are characteristic of solids composed of plate-like aggregates of particles with slotted pores [57]. Additionally, it is now recognized that the connectivity of the pore network plays an important role in determining the extent of hysteresis [58]. The results obtained from analyzing the isotherm of RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂ with BET analysis showed that RPP/SnCl₂-FeCl₂ has the highest specific surface area (30.94 m²/g) compared to raw RPP (3 m²/g). Additionally, the RPP/SnCl₂-FeCl₂ comprises a total pore volume of 0.71 cm³/g, which is larger than that of RPP (0.13 cm³/g). Following the classification adopted by the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), adsorbent pores are classified into three groups: microporous (containing pores < 2 nm), mesoporous (containing pores 2–50 nm), and macroporous (containing pores > 50 nm). These results were consistent with the pore size distribution curve and demonstrated the mesoporosity (45.83 nm) of RPP/SnCl₂-FeCl₂ and macroporosity (83.62 nm) of RPP (Table S.5). Chemical modification by SnCl₂-FeCl₂ improves the physical characteristics of the bioadsorbent by increasing the BET surface area and pore volume.

3.2 The point of zero charge pH (pH_{pzc})

The effect of pH on CV adsorption on RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂ can be explained based on pH_{pzc}, as depicted in Fig. 6. Our findings reveal an intersection at pH_{pzc} 6.6 for RPP and pH_{pzc} 3.8 for RPP/SnCl₂-FeCl₂. Above the pH_{pzc},

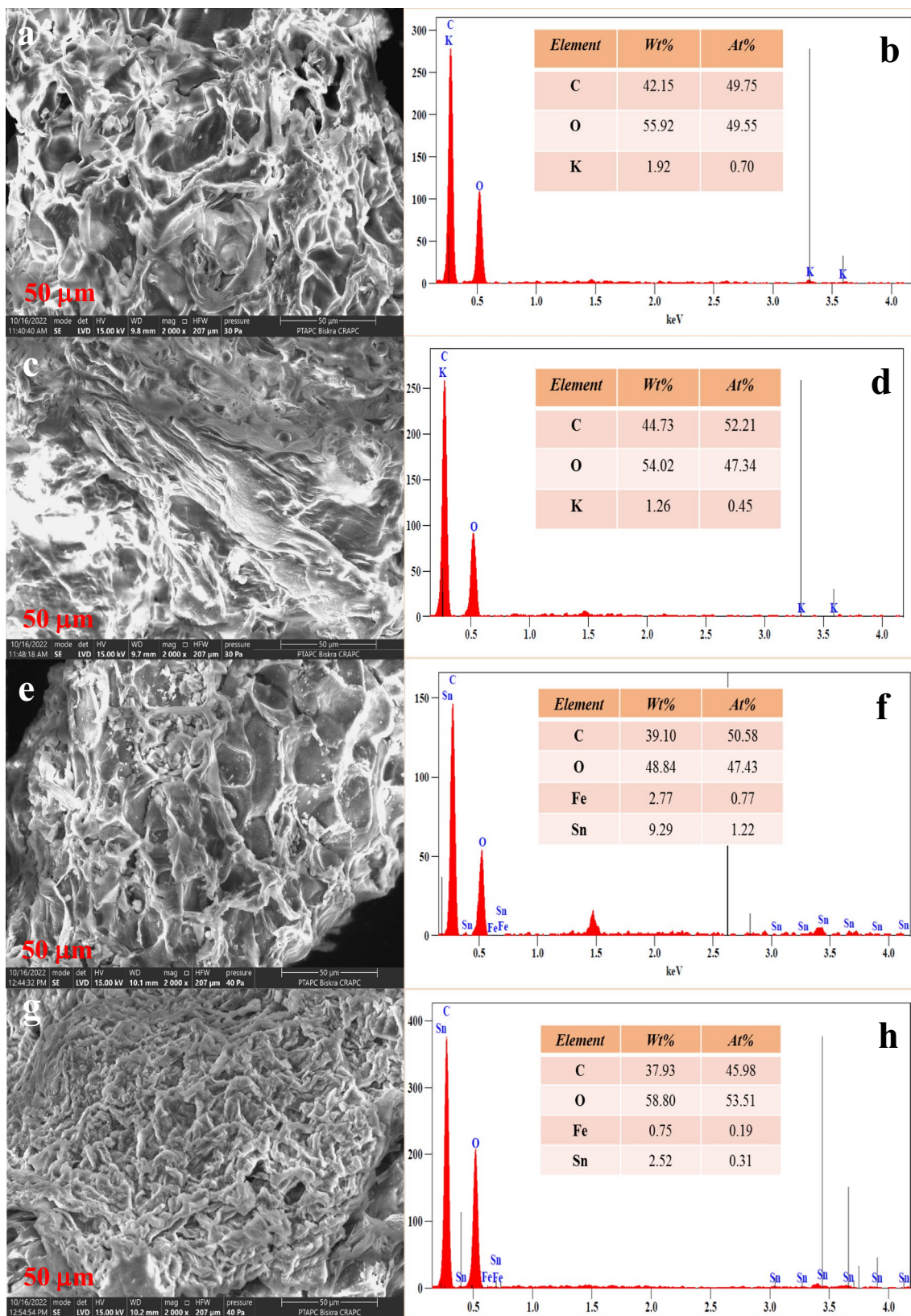


Fig. 2 SEM image and EDX spectrum of **a, b** RPP; **c, d** RPP-CV; **e, f** RPP/SnCl₂-FeCl₂; and **g, h** RPP/SnCl₂-FeCl₂-CV

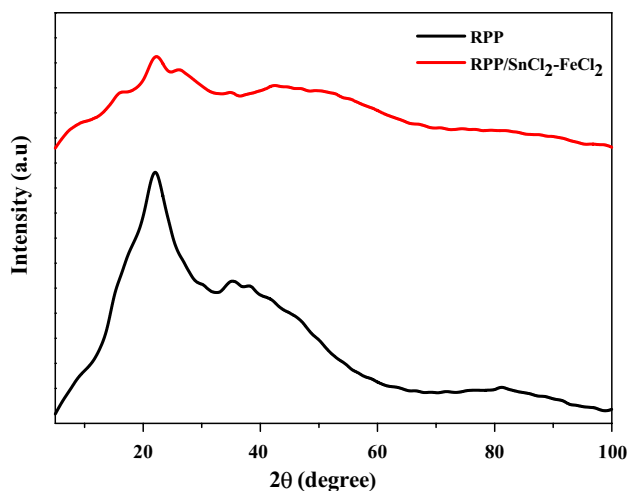


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂

negative surface charges predominate (on the biosorbent surface), facilitating cation fixation through electrostatic attraction forces resulting from deprotonation of basic functional groups. Conversely, below the pH_{pzc}, positive charges predominate, promoting anion fixation through the protonation of acidic functional groups. This parameter provides insights into the prevailing charge on the solid surface of RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂ as the pH of the medium varies [59].

3.3 Adsorption performance

3.3.1 Effect of initial dye concentration and contact time

According to the literature, adsorption increases with increasing contact time because a large number of active and vacant sites become occupied over time. Therefore, this increasing trend in adsorption will be more significant at the beginning and will decline later due to a decrease in

Table 1 X-ray fluorescence analysis of RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂

RPP		RPP/SnCl ₂ -FeCl ₂	
Elements	Content wt%	Elements	Content wt%
Light elements	96.63	Light elements	91.91
S	0.08±0.002	S	0.03±0.002
Ca	0.62±0.002	Ca	0.86±0.004
Cu	0.01	Cu	Traces
Al	0.49±0.017	Al	0.55±0.021
P	0.11±0.003	P	0.09±0.003
Fe	Traces	Fe	0.29±0.006
Zn	0.01	Zn	Traces
Si	0.07±0.005	Sn	6.24±0.012
Sr	Traces	Sr	Traces
K	1.94±0.005	Mn	Traces
Rb	Traces	-	-
Ag	Traces	-	-
As	Traces	-	-

adsorption capacity [60]. As depicted in Fig.S.1 (a-b), different initial dye concentrations (5–100 mg/L) were investigated between time intervals of 0–360 min for RPP and 0–180 min for RPP/SnCl₂-FeCl₂. Over time, the efficiency of CV dye elimination increases, reaching saturation for RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂ in approximately 240 and 90 min, respectively. At low concentrations, CV is adsorbed by specific sites. However, as the concentration of CV dye increases, saturation of these sites and filling of the exchange sites occur [61]. It is evident that with increasing initial concentrations, the percentage of CV dye removal decreases. Based on these findings, we can conclude that adsorption on RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂ involves three steps:

- Due to the availability of free sites on adsorbent surface particles, representing a linear rise in adsorption capacity over time, CV is absorbed into the solution rather

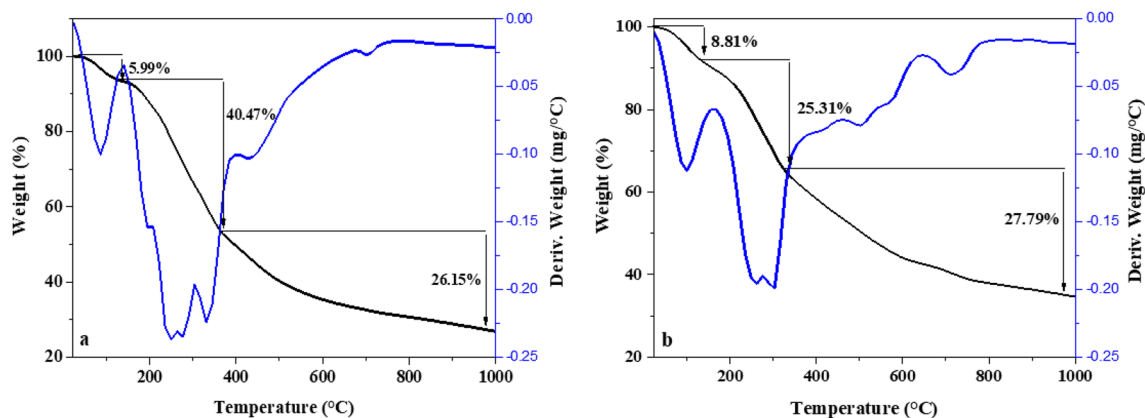


Fig. 4 TGA/DTG analysis of **a** RPP and **b** RPP/SnCl₂-FeCl₂

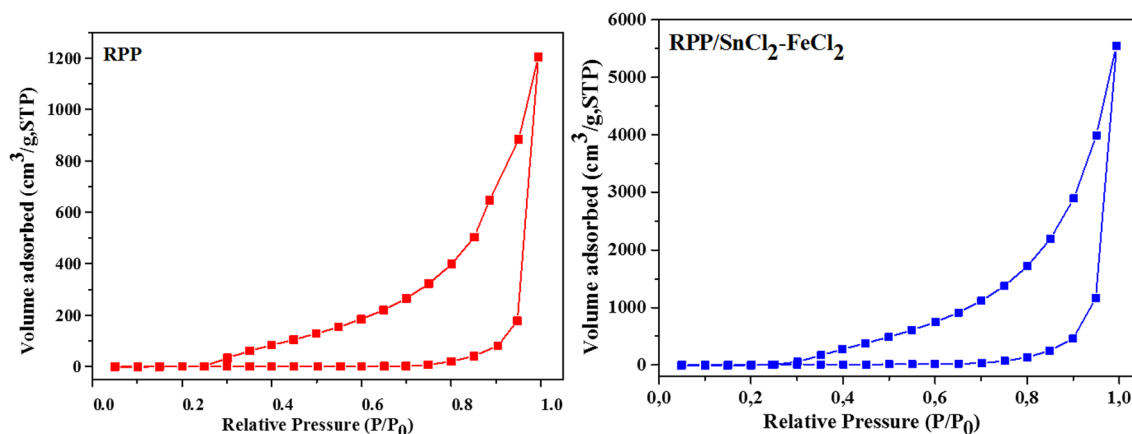


Fig. 5 N₂ adsorption–desorption isotherm of RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂ biosorbents

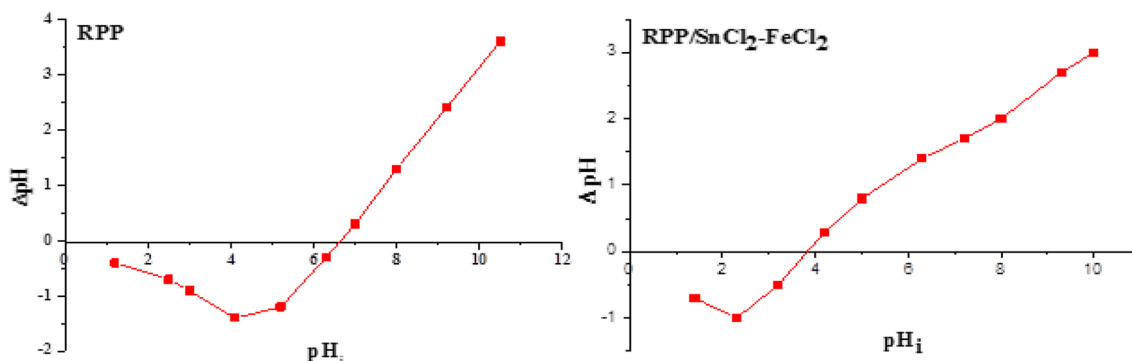


Fig. 6 pH point of zero charge (pHpzc) of RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂

quickly. This stage is completed in 10 min for both RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂.

- b. The decrease in adsorption rate leads to a slight increase in adsorption capacity, due to the decrease in the amount of CV dye in solution and the reduction in the number of available sites for adsorption. For RPP, the process takes between 20 and 50 min, whereas for RPP/SnCl₂-FeCl₂, it takes between 20 and 40 min.
- c. The constancy of the adsorption capacity is observed after 240 min for RPP and 90 min for RPP/SnCl₂-FeCl₂. This is likely attributable to the near saturation of available adsorption sites [29].

3.3.2 Effect of adsorbent dosage

As depicted in Fig.S.1-c. initially, it was observed that varying doses of RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂ affect the amount of CV adsorbed, indicating a direct relationship between adsorbent dosage and adsorption capacity. Interestingly, an increase in the quantity of adsorbents from 0.025 to 0.2 g unexpectedly leads to a decrease in adsorbent capacity.

This phenomenon is attributed to the presence of unsaturated residual adsorption sites during the adsorption process, suggesting a complex interplay between adsorbate and adsorbent [21]. Additionally, the increase in surface area and the proliferation of adsorption sites initially contribute to a noticeable improvement in CV adsorption with higher doses of adsorbents. However, this enhancement reaches a saturation point where the overlap or convergence of adsorption sites occurs, ultimately diminishing the adsorption capacity [62]. As a result, the optimal adsorbent dosage for achieving maximum CV removal, determined as 0.025 g (93%) for RPP and 0.05 g (98%) for RPP/SnCl₂-FeCl₂, underscores the critical importance of carefully optimizing adsorbent dosage in practical applications.

3.3.3 Effect of initial pH

The pH of the solution is one of the most important factors influencing the efficiency of biosorbents in dye removal. The removal of CV dye by RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂ at various pH values (2–10) was studied using initial dye

concentrations of 10 mg/L, a shaking speed of 250 rpm, and an adsorbent dose of 0.025 g at room temperature (Fig. S.1-d). The pH adjustment was performed by adding 1 M solutions of both HCl and NaOH. The results show that the yield values for RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂, ranging between 89.20 and 90.90% and between 99.92 and 99.96%, respectively, are quite close. The results obtained here are favorable for large-scale applications, as we generally do not need to adjust the pH of the water samples.

3.3.4 The influence of temperature

Temperature changes can significantly affect the performance of adsorbents. Additionally, it is widely known that increasing temperature decreases solution viscosity, thereby enhancing the rate of diffusion of adsorbate molecules through the outer boundary layer into the adsorbent particles [59]. The biosorption of CV onto RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂ was investigated at temperatures ranging from 20 to 60 °C. It was observed that the removal ratio gradually increased with temperature (Fig. S.1-e), indicating that the biosorption process is endothermic. This is likely due to the increase in temperature, which increases the mobility of CV, therefore, enhancing the contact with the surfaces of RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂. The maximum elimination percentages were observed at 60 °C, with values of 86.3% and 99.1% for RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂, respectively.

3.4 Biosorption kinetics and isotherms

The dynamics of the adsorption process provide information about the variables that influence the adsorption rate and the interactions that occur between biosorbents and the dye [48]. To assess the mechanism of the CV dye adsorption process by RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂, two kinetic models, including the pseudo-first order and pseudo-second order, were examined. The nonlinear fits, spanning different concentrations ranging from 5 to 100 mg/L are presented in Fig.S.2 (a-e) for RPP and (f-j) for RPP/SnCl₂-FeCl₂. Table 2 lists the results of the kinetic parameters. According to the resulting data, the larger R^2 value of PSO compared to PFO indicates that the PSO model is very suitable for describing the CV dye adsorption performance on RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂. Furthermore, a close comparison between the calculated adsorption capacities and the experimental adsorption capacity values of PFO and PSO shows that they are very similar. This suggests that the surface possesses numerous sorption sites, as evidenced by the good fit of the PSO model [63, 64]. Therefore, it can be concluded that the mechanism is attributed to chemisorption wherein the dye ions form chemical bonds with the surface adsorbent and tend to occupy sites that maximize their coordination number on the surface [65, 66].

The study of adsorption isotherms, including the Langmuir and Freundlich models depicted in Fig.S.3, provides insights into the effectiveness of the adsorbent material in

Table 2 Kinetics models parameters

Concentration	PFO Parameters	RPP		RPP/SnCl ₂ /Fe Cl ₂		PSO	
		RPP	RPP/SnCl ₂ /Fe Cl ₂	RPP	RPP/SnCl ₂ /Fe Cl ₂		
5 mg/L	q_{exp}	4.61	5.47	4.61	5.47		
	K_1	0.4244	0.3626	0.2152	0.1905		
	q_{cal}	4.12	5.38	4.22	5.52		
	R^2	0.9267	0.9992	0.9479	0.9953		
10 mg/L	q_{exp}	9.17	10.63	9.17	10.63		
	K_1	0.3492	0.2399	0.0956	0.0359		
	q_{cal}	8.44	10.19	8.65	11.06		
	R^2	0.9737	0.9851	0.9888	0.9963		
20 mg/L	q_{exp}	18.37	18.71	18.37	18.71		
	K_1	0.5275	0.1689	0.0874	0.0129		
	q_{cal}	16.89	16.58	17.19	18.13		
	R^2	0.9684	0.8777	0.9785	0.9476		
50 mg/L	q_{exp}	40.33	49.34	40.33	49.34		
	K_1	7.7591	9.3918	0.0297	0.0074		
	q_{cal}	37.54	46.16	38.67	51.10		
	R^2	0.9581	0.8653	0.9812	0.9977		
100 mg/L	q_{exp}	81.50	96.99	81.50	96.99		
	K_1	14.9775	18.2767	0.0101	0.0101		
	q_{cal}	76.35	93.74	79.56	97.90		
	R^2	0.9361	0.9674	0.9777	0.9979		

adsorption processes. These models also help in revealing the nature of interactions between adsorbed substances and adsorbent materials [67]. A comprehensive analysis of the physicochemical parameters derived from these models will be discussed in detail.

The non-linear form of q_e versus C_e shown in Fig.S.3 was used to calculate the adjustable parameters for each adsorption model, which were previously mentioned in Table 1. The CV dye adsorption data showed good agreement with the Langmuir and Freundlich equations. The Langmuir isotherm model offers a detailed quantitative explanation for the creation of a single-layer (monolayer) adsorbate on the adsorbent surface [68]; once this layer is formed, no further adsorption can occur [69]. The Freundlich isotherm model describes biosorption [46] onto a heterogeneous surface, as evidenced by the R^2 values, exceeding 0.98. Table 3 presents the Langmuir model's maximum monolayer adsorption capacities (q_{max}) of CV dye. The values obtained for both RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂ were 172.40 mg/g and 389.88 mg/g, respectively.

By comparing the correlation coefficients of the models ($R^2 \geq 0.99$), we can conclude that both the Langmuir and Freundlich models are suitable for describing the adsorption process. The degree of occupancy at the active sites has an inverse relationship with the decrease in attracting forces. As only a few spaces are accessible, preference is given to those with the strongest attractions [70]. Therefore, the value of $1/n$ indicates the suitability of the adsorbent used within the concentration range of the dye solution, which significantly influences the Freundlich adsorption isotherm. The values of $1/n$ for the CV dye adsorption on RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂ were 0.730 and 0.839, respectively. These values indicate favorable adsorption conditions and suggest that adsorption is facilitated through a multilayer process occurring on a heterogeneous surface via physical processes, as predicted by the Langmuir isotherm model [34].

Table 3 Isotherms models parameters

Isotherm model	Parameters	R^2
Langmuir	q_{max} (mg/g) K_L (L/mg)	
	RPP 172.40 0.056	0.9982
	RPP/SnCl ₂ -FeCl ₂ 389.88 0.063	0.9901
Freundlich	K_F (mg/g) $1/n$ (mg/L) ⁿ	
	RPP 11.09 0.730	0.9926
	RPP/SnCl ₂ -FeCl ₂ 24.14 0.839	0.9942

3.5 Adsorption thermodynamics

This study has been carried out to extend our analysis from a thermodynamic perspective. The determination of thermodynamic quantities such as Gibbs free energy, enthalpy, and entropy was performed using the equations provided in Table S.6 [71, 72]. The thermodynamic parameters were established using the $\ln K_d$ versus $1/T$ plot (Fig.S.4). From this plot, ΔH° and ΔS° values may be computed using the slope and the intercept (Table 4). For both RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂, the negative values of ΔG° (<0), associated with the positive ΔH° values (16.350 kJ/mol for RPP and 34.791 kJ/mol for RPP/SnCl₂-FeCl₂) indicate a spontaneous and endothermic process, confirming the influence of temperature on the adsorption behavior [59, 63, 73]. Additionally, the ΔH° values being less than 40 kJ/mol suggest that the adsorption process is physical [74]. The ΔS° values of 64.695 and 141.944 kJ/mol.K obtained for RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂, respectively, reveal the thermodynamic affinity of CV dye towards the surface of the prepared biosorbents. This suggests that the dye molecules on the surface quickly replaced the solvent molecules, thereby increasing the adsorption capacity [75].

3.6 Design of experiments by CCD

The ANOVA analysis results presented in Tables S.7-S.10, indicate that the main order effects of all variables (A, B, C, and D), along with the two-level interaction between adsorbents dosage and initial CV dye concentration (AD), are significant model terms for the CCD response onto RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂, respectively. Furthermore, the ANOVA reveals that the effects of variables A and D are independent of the levels of factors B and C, while factors A and D exhibit mutual influence, indicating interaction. Consequently, factors A and D are considered to be interacting.

Table 4 Thermodynamic parameters at different temperatures

Biosorbents	T (°K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)
RPP	293	-2.535	16.350	64.695
	303	-3.368		
	313	-4.017		
	323	-4.616		
	333	-5.095		
RPP/SnCl ₂ -FeCl ₂	293	-7.121	34.791	141.944
	303	-8.147		
	313	-9.642		
	323	-10.548		
	333	-13.016		

The CCD model constructed in this study for predicting CV equilibrium adsorption capacity was considered reasonable.

The final regression model, expressed in terms of coded factors, is represented by the following Eqs. (7–8).

The coefficients of correlations (R^2 and adjusted R^2) for the two models shown in Tables S.8 and S.10 were quite near unity, which confirmed the good relationship between the data. The R^2 values of 0.9636 (RPP) and 0.9672 (RPP/

$$CV_{adsorption}(RPP) = +20.10 + 36.22A - 32.47D - 28.57AD + 23.68D^2 \tag{7}$$

$$CV_{adsorption}(RPP/SnCl_2 - FeCl_2) = +26.08 + 46.42A - 43.27D - 38.59AD + 29.71D^2 \tag{8}$$

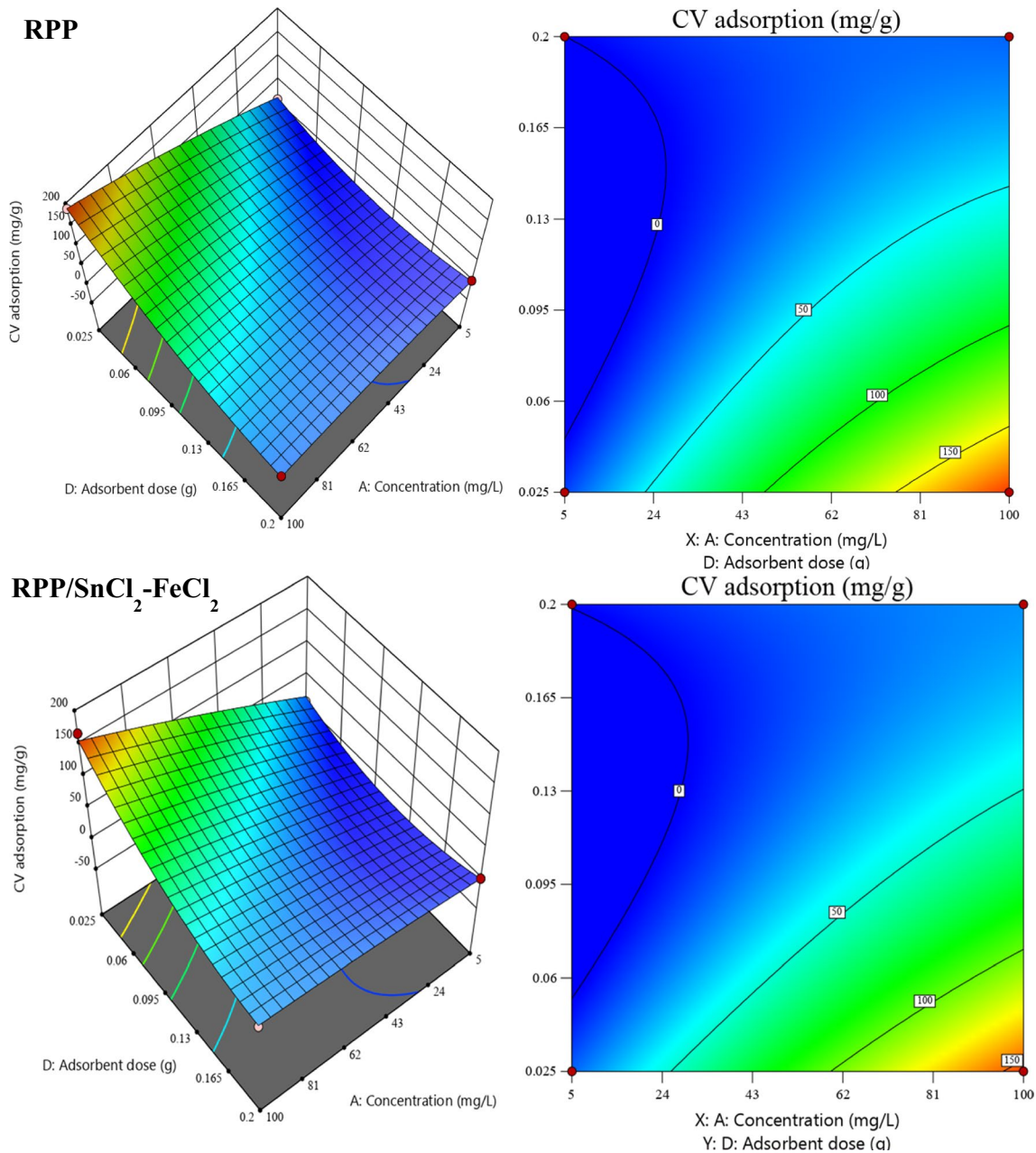


Fig. 7 The 3D response surface plots and contour plots for interactive effect of initial concentration and bioadsorbent dosage (CCD model)

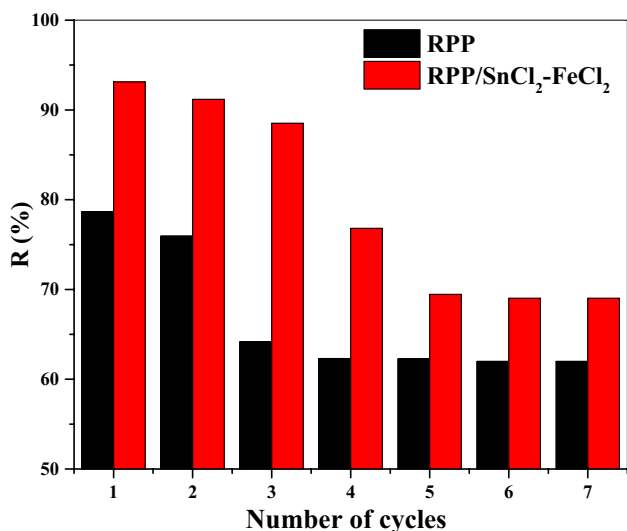


Fig. 8 Reusability studies graph of CV dye using RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂ ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m=0.025\text{ g}$, $C_0=10\text{ mg/L}$, pH solution)

SnCl₂-FeCl₂) for CCD model, demonstrates the good robustness of the statistical models developed for both biosorbents. The resulting model’s adaptability was confirmed by the adjusted R^2 ($R^2\text{ adj}$) value, which was very close to the R^2 value for both biosorbents. Significant terms were identified based on F -values: 186.54 for CCD equilibrium adsorption capacity onto RPP and 207.43 for RPP/SnCl₂-FeCl₂, respectively. A high F -values and a P -values less than 0.05 indicate the statistical significance of the CCD model.

Three-dimensional (3D) and contour (2D) plots are important for visualizing and analyzing the responses and interactions of process factors [76, 77]. Thus, 3D and 2D plots (Fig. 7) were created using the quadratic model given in Eq. (7) and Eq. (8). It is clear from this figure that the initial concentration and biosorbent dose are among the most significant variables affecting the responses. The CV adsorption increased with a decrease in biosorbent dose as shown

in Fig. 7 (The transition from the blue zone to the red zone signifies the progression from minimum to maximum CV adsorption). When the surface area of adsorbents increases and more adsorption sites become available for a constant quantity of adsorption particles, it facilitates the overlapping of adsorption sites, thereby leading to a reduction in adsorption capacity. The increase in the initial CV dye concentration from 5 to 100 mg/L resulted in an increase in the response. This in turn would increase the driving force for mass transfer and therefore the rate at which CV ions pass from the solution to the particle surface.

3.7 Multi-response optimization based on desirability criteria

The purpose of the RSM approach is to identify a set of optimal operating conditions that facilitate achieving the primary objective. The extent to which these conditions are met depends on how accurately the upper and lower limits are placed relative to the genuine optimum. Therefore, it is important to note that a desirability value of 1.0 is not always a strict requirement. Optimization plots for CCD are shown in Fig.S.5 For achieving maximum adsorption capacity, the optimal values determined from the CCD model (Fig S.5 (a-b) are an initial dye concentration of 100 mg/L, a pH of 6, a temperature of 40 °C and an adsorbent dose of 0.025 g for both RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂. CCD yielded values of 141.039 mg/g onto RPP and 184.074 mg/g onto RPP/SnCl₂-FeCl₂, with desirability values of 0.946 and 0.973, respectively.

3.8 Reusability of the various adsorbents

The potential reusability of CV removal using RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂ biosorbents was investigated. The results from recycling studies (Fig. 8) demonstrate minimal loss in CV removal efficacy for up to 7 cycles [27, 78]. Nevertheless, the CV removal efficiencies of RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂

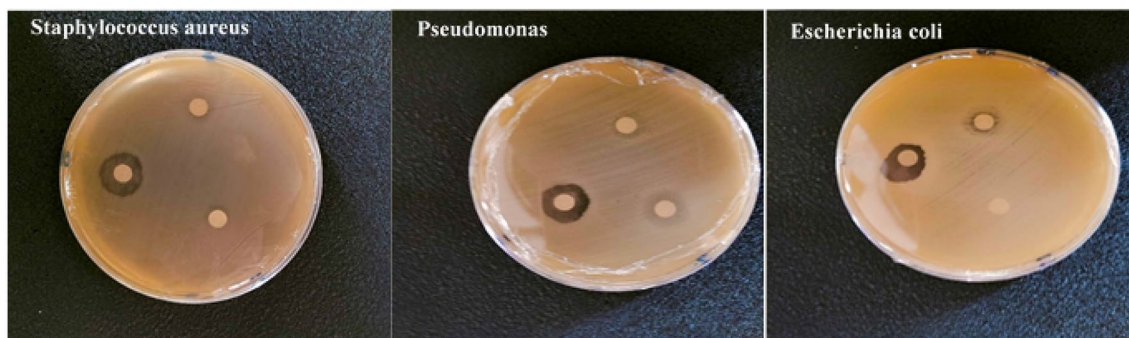


Fig. 9 The assay on microbial toxicity displays the impact of untreated and treated CV dye solution on three types of bacteria: *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas*, and *Escherichia coli* ($m=0.025\text{ g}$, $C=100\text{ mg/L}$, $V=50\text{ mL}$)

decreased from 78.65 to 61.99% and from 93.13 to 69.01%, respectively, after seven cycles. The dye removal efficiencies and regeneration efficiencies are listed in Table S.11.

3.9 Microbial toxicity findings

Upon conducting a microbial toxicity experiment, it was observed that the stock solution (100 mg/L) induced inhibition zones exceeding 20 mm. This finding suggests the presence of toxicity in the strains of *E. coli*, *Pseudomonas*, and *Staphylococcus aureus* examined (Fig. 9). In contrast, the CV dye solution that underwent adsorption exhibited low inhibition for RPP, with an order of 10 mm and no hindrance to growth. Similarly, the CV dye solution adsorbed on RPP/SnCl₂-FeCl₂ showed negligible toxicity, indicating that the post-adsorption process is non-toxic and eliminates the existing toxicity of CV. The lack of inhibition observed, particularly for RPP/SnCl₂-FeCl₂, is noteworthy, indicating that the effluent discharged after adsorption may not have any adverse effects on the environment.

3.10 Comparative investigation on adsorption performance

Comparative analysis of the results demonstrates that both RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂ exhibit excellent sorption properties for the removal of CV from aqueous systems. The adsorption capacities achieved in our study exceed the majority of those reported in comparable investigations, as evidenced by comparative data presented in Table 5. These promising findings underscore the potential of pomegranate peels as a preferred sorbent for treating water contaminated with CV toxic dye.

Table 5 Comparison of different adsorbents based on CV dye sorption capacity (mg/g)

Adsorbents	q_{\max} (mg/g)	References
RPP	172.40	Our work
RPP/SnCl ₂ -FeCl ₂	389.88	
Date pits powder/sodium alginate	169.88	[79]
Xanthated rice husks (XRH)	90.02	[19]
Natural fibers of Rubia tinctorum	174.11	[80]
Coconut husk powder (CHP)	454.54	[4]
Rice husk ash	125.43	[81]
Cedar cone (CC)	13.64	[82]
palm kernel shell (BC-PKS)	24.45	[22]
Almond shells (AS)	12.2	[20]
Epichlorohydrin modified corncob	71.43	[30]

4 Conclusion

In this study, we employed response surface methodology to examine the effect of key parameters such as initial dye concentration, pH, temperature, and adsorbent dosage on the efficacy of crystal violet dye removal using both RPP and modified RPP/SnCl₂-FeCl₂.

The statistical models utilized for experimental designs and process optimization demonstrate effectiveness in comprehending and evaluating the effects of interactions among various process operating parameters. The findings of the study substantiate the efficient optimization of CV dye adsorption using the central composite design model. The adsorption kinetics of RPP and RPP/SnCl₂-FeCl₂ are well described by a pseudo-second-order model equation. Furthermore, following multiple cycles of recycling, the biosorbents exhibited sustained high structural stability and removal efficiency. The RPP maintained removal rates ranging from 78.65 to 61.99%, while RPP/SnCl₂-FeCl₂ exhibited removal rates between 93.13 and 69.01% across seven adsorption-desorption cycles. Remarkably, the adsorption of crystal violet dye by RPP/SnCl₂-FeCl₂ showed a significant reduction in the dye's microbial toxicity. Consequently, RPP/SnCl₂-FeCl₂ emerges as a viable alternative biosorbent for the effective removal of crystal violet dye from aqueous solutions, underscoring its potential applicability in addressing environmental concerns associated with this dye.

Supplementary Information The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1007/s13399-024-05737-5>.

References

- Gürses A, Güneş K, Şahin K (2021) Removal of dyes and pigments from industrial effluents. Research and applications, Green chemistry and water remediation
- Farhan Hanafi M, Sapawe N (2020) A review on the water problem associate with organic pollutants derived from phenol, methyl orange, and remazol brilliant blue dyes. Mater Today Proc 31. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.258>. A141-A150
- Benkhaya S, rabbet SM, El Harfi A (2020) A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. Inorg Chem Commun 115:107891. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107891>
- Sultana S, Khairul I, Md AH, Khan J, Khan HM, Deb MAR, Al Md A, Wasikur Rahman Md (2022) Adsorption of crystal violet dye by coconut husk powder: Isotherm, kinetics and thermodynamics perspectives. Environ Nanotechnol Monit Manag 17100651. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100651>
- Cheruiyot GK, Wanyonyi WC, Kiplimo JJ, Maina EN (2019) Adsorption of toxic crystal violet dye using coffee husks: equilibrium, kinetics and thermodynamics study. Sci Afr 5:00116. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2019.e00116>
- Wu Y-H, Xue K, Ma Q-L, Ma T, Ma Y-L, Sun Y-G, Ji W, -X (2021) Removal of hazardous crystal violet dye by low-cost P-type zeolite/carbon composite obtained from in situ conversion

- of coal gasification fine slag. Microporous Mesoporous Mater 312:110742. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110742>
7. Bharagava S, Mani RN (2016) Exposure to Crystal Violet, its toxic, genotoxic and carcinogenic effects on Environment and its degradation and detoxification for Environmental Safety. In: de Voogt WP (ed) Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. Springer International Publishing, pp 71–104
 8. Alorabi AQ, Hassan MS, Alam MM, Zabin SA, Alsenani NI, Baghdadi NE (2021) Natural clay as a low-cost adsorbent for crystal violet dye removal and antimicrobial activity. Nanomaterials 11:2789. <https://doi.org/10.3390/nano11112789>
 9. Kishor R, Purchase D, Saratale GD, Saratale RG, Ferreira LFR, Bilal M, Chandra R, Bharagava RN (2021) Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety. J Environ Chem Eng 9:105012. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.105012>
 10. Davarnejad R, Afshar S, Etehadfar P (2020) Activated carbon blended with grape stalks powder: properties modification and its application in a dye adsorption. Arab J Chem 13:5463–5473. <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2020.03.025>
 11. Thoa LTK, Thao TTP, Nguyen-Thi M-L, Nguyen DC, Ooi CW, Park S, -M, Lan TT, Quang HT, Khoo KS, Show PL, Nguyen DH (2023) Microbial biodegradation of recalcitrant synthetic dyes from textile-enriched wastewater by *Fusarium oxysporum*. Chemosphere 325:138392. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138392>
 12. Mahlangu OT, Mamba G, Mamba BB (2023) A facile synthesis approach for GO-ZnO/PES ultrafiltration mixed matrix photocatalytic membranes for dye removal in water: leveraging the synergy between photocatalysis and membrane filtration. J Environ Chem Eng 11:110065. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110065>
 13. Türk FN, Çiftçi H, Arslanoğlu H (2023) Removal of Basic Yellow 51 dye by using Ion Exchange Resin obtained by Modification of Byproduct Sugar Beet Pulp. Sugar Tech 25:569–579. <https://doi.org/10.1007/s12355-022-01207-2>
 14. Xu T, Fu L, Lu H, Zhang A, Wang W, Hu B, Zhou Y, Yu G (2023) Electrochemical oxidation degradation of rhodamine B dye on boron-doped diamond electrode: Input mode of power attenuation. J Clean Prod 401:136794. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136794>
 15. Saini K, Sahoo A, Kumar J, Kumari A, Pant KK, Bhatnagar A, Bhaskar T (2023) Effective utilization of discarded reverse osmosis post-carbon for adsorption of dyes from wastewater. Environ Res 231:116165. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116165>
 16. Mancuso A, Blangetti N, Sacco O, Freyria FS, Bonelli B, Esposito S, Sannino D, Vaiano V (2023) Photocatalytic Degradation of Crystal Violet Dye under visible light by Fe-Doped TiO₂ prepared by reverse-Micelle Sol–Gel Method. Nanomaterials 13:270. <https://doi.org/10.3390/nano13020270>
 17. Grabi H, Ouakouak A, Kadouche S, Lemlikchi W, Derridj F, Din ATM (2022) Mechanism and adsorptive performance of ash tree seeds as a novel biosorbent for the elimination of methylene blue dye from water media. Surf Interfaces 30:101947. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101947>
 18. Pereira AGB, Rodrigues FHA, Paulino AT, Martins AF, Fajardo AR (2021) Recent advances on composite hydrogels designed for the remediation of dye-contaminated water and wastewater: a review. J Clean Prod 284:124703. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124703>
 19. Homagai PL, Poudel R, Poudel S, Bhattarai A (2022) Adsorption and removal of crystal violet dye from aqueous solution by modified rice husk. Heliyon 8:101947. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101947>
 20. Loulidi I, Boukhlifi F, Ouchabi M, Amar A, Jabri M, Kali A, Chraïbi S, Hadey C, Aziz F (2020) Adsorption of Crystal Violet onto an Agricultural Waste Residue: Kinetics, Isotherm, Thermodynamics, and mechanism of Adsorption. Sci World J e5873521. <https://doi.org/10.1155/2020/5873521>
 21. Raji Y, Nadi A, Mechnou I, Saadouni M, Cherkaoui O, Zyade S (2023) High adsorption capacities of crystal violet dye by low-cost activated carbon prepared from Moroccan Moringa oleifera wastes: characterization, adsorption and mechanism study. Diam Relat Mater 135:109834. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.109834>
 22. Kyi PP, Quansah JO, Lee C-G, Moon J-K, Park S, -J (2020) The removal of crystal violet from textile wastewater using palm kernel shell-derived biochar. Appl Sci 10:2251. <https://doi.org/10.3390/app10072251>
 23. Ben-Ali S (2021) Application of raw and modified Pomegranate Peel for Wastewater Treatment: A literature overview and analysis. Int J Chem Eng 2021:e8840907. <https://doi.org/10.1155/2021/8840907>
 24. Demirbas A (2008) Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. J Hazard Mater 157:220–229. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.024>
 25. Poudel BR, Aryal RL, Gautam SK, Ghimire KN, Paudyal H, Pokhrel MR (2021) Effective remediation of arsenate from contaminated water by zirconium modified pomegranate peel as an anion exchanger. J Environ Chem Eng 9:106552. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106552>
 26. Ahmad MA, Eusoff MA, Oladoye PO, Adegoke KA, Bello OS (2021) Optimization and batch studies on adsorption of Methylene blue dye using pomegranate fruit peel based adsorbent. Chem Data Collect 32:100676. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2021.100676>
 27. Hussien Hamad MTM (2023) Optimization study of the adsorption of malachite green removal by MgO nano-composite, nanobentonite and fungal immobilization on active carbon using response surface methodology and kinetic study. Environ Sci Eur 35. <https://doi.org/10.1186/s12302-023-00728-1>
 28. Ahmad MA, Eusoff MA, Oladoye PO, Adegoke KA, Bello OS (2020) Statistical optimization of Remazol Brilliant Blue R dye adsorption onto activated carbon prepared from pomegranate fruit peel. Chem Data Collect 28:100426. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100426>
 29. Abbas M, Harrache Z, Trari M (2020) Mass-transfer processes in the adsorption of crystal violet by activated carbon derived from pomegranate peels: kinetics and thermodynamic studies. J Eng Fibers Fabr 15. <https://doi.org/10.1177/1558925020919847>
 30. Song Y, Peng R, Chen S, Xiong Y (2019) Adsorption of crystal violet onto epichlorohydrin modified corncob. Cell 154:376–384. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24067>
 31. Behloul H, Ferkous H, Bougdah N, Djellali S, Alam M, Djilani C, Sedik A, Lerari D, Jeon B-H, Benguerba Y (2022) New insights on the adsorption of CI- Reactive Red 141 dye using activated carbon prepared from the ZnCl₂-treated waste cotton fibers: statistical physics, DFT, COSMO-RS, and AIM studies. J Mol Liq 364:119956. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119956>
 32. Cortés J-C, Navarro-Quiles A, Santonja F, -J, Sferle S, -M (2023) Statistical analysis of randomized pseudo-first/second order kinetic models. Application to study the adsorption on cadmium ions onto tree fern. Chemom Intell Lab Syst 104910. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2023.104910>
 33. Ho YS, McKay G (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochem 34:451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
 34. Akkari I, Spessato L, Graba Z, Bezzi N, Kaci MM (2023) A sustainably produced hydrochar from pomegranate peels for the purification of textile contaminants in an aqueous medium. Sustain Chem Pharm 31:100924. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2022.100924>

35. Langmuir I (1917) The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J Frank Instit* 183:102–105. [https://doi.org/10.1016/S0016-0032\(17\)90938-X](https://doi.org/10.1016/S0016-0032(17)90938-X)
36. Akkari I, Graba Z, Bezzi N, Kaci MM, Merzeg FA, Bait N, Ferhati A, Dotto GL, Benguerba Y (2022) Effective removal of cationic dye on activated carbon made from cactus fruit peels: a combined experimental and theoretical study. *Environ Sci Pollut Res* 30:3027–3044. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22402-4>
37. Adegoke KA, Akinnowo SO, Adebunsi TA, Ajala OA, Adegoke RO, Maxakato NW, Bello OS (2023) Modified biomass adsorbents for removal of organic pollutants: a review of batch and optimization studies. *Int J Environ Sci Technol*. <https://doi.org/10.1007/s13762-023-04872-2>
38. Sadeghfard F, Ghaedi M, Asfaram A, Jannesar R, Javadian H, Pezeshkpour V (2018) Polyvinyl alcohol/Fe₃O₄@carbon nanotubes nanocomposite: Electrochemical-assisted synthesis, physicochemical characterization, optical properties, cytotoxicity effects and ultrasound-assisted treatment of aqueous based organic compound. *J Ind Eng Chem* 65:349–362. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.05.006>
39. Abbasi S, Mirghorayshi M, Zinadini S, Zinatizadeh AA (2020) A novel single continuous electrocoagulation process for treatment of licorice processing wastewater: optimization of operating factors using RSM. *Process Saf Environ Prot* 134:323–332. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.12.005>
40. El-Mekkawi SA, Abdelghaffar RA, Abdelghaffar F, El-Enin SAA (2021) Application of response surface methodology for color removing from dyeing effluent using de-oiled activated algal biomass. *Bull Natl Res Cent* 45. <https://doi.org/10.1186/s42269-021-00542-w>
41. Samarghandi MR, Dargahi A, Shabanloo A, Nasab HZ, Vaziri Y, Ansari A (2020) Electrochemical degradation of methylene blue dye using a graphite doped PbO₂ anode: optimization of operational parameters, degradation pathway and improving the biodegradability of textile wastewater. *Arab J Chem* 13:6847–6864. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.06.038>
42. Fu K, Yue Q, Gao B, Wang Y, Li Q (2017) Activated carbon from tomato stem by chemical activation with FeCl₂. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Asp* 529:842–849. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.06.064>
43. Rashtbari Y, Hazrati S, Azari A, Afshin S, Fazlzadeh M, Vosoughi M (2020) A novel, eco-friendly and green synthesis of PPAC-ZnO and PPAC-nZVI nanocomposite using pomegranate peel: Cephalexin adsorption experiments, mechanisms, isotherms and kinetics. *Adv Powder Technol* 31:1612–1623. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.02.001>
44. Mohamed F, Rabia M, Shaban M (2020) Synthesis and characterization of biogenic iron oxides of different nanomorphologies from pomegranate peels for efficient solar hydrogen production. *J Mater Res Technol* 9:4255–4271. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.02.052>
45. Surendhiran D, Li C, Cui H, Lin L (2020) Fabrication of high stability active nanofibers encapsulated with pomegranate peel extract using chitosan/PEO for meat preservation. *Food Packag Shelf Life* 23:100439. <https://doi.org/10.1016/j.foods.2019.100439>
46. Seliem MK, Mobarak M, Selim AQ, Mohamed EA, Halfaya RA, Gomaa HK, Anastopoulos I, Giannakoudakis DA, Lima EC, Bonilla-Petriciolet A, Dotto GL (2020) A novel multifunctional adsorbent of pomegranate peel extract and activated anthracite for Mn (VII) and Cr (VI) uptake from solutions: experiments and theoretical treatment. *J Mol Liq* 311:113169. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113169>
47. Akram M, Xu X, Gao B, Wang S, Khan R, Yue Q, Duan P, Dan H, Pan J (2021) Highly efficient removal of phosphate from aqueous media by pomegranate peel co-doping with ferric chloride and lanthanum hydroxide nanoparticles. *J Clean Prod* 292:125311. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125311>
48. Suhaimi A, Abdulhameed AS, Jawad AH, Yousef TA, Al Duaij OK, AlOthman ZA, Wilson LD (2022) Production of large surface area activated carbon from a mixture of carrot juice pulp and pomegranate peel using microwave radiation-assisted ZnCl₂ activation: an optimized removal process and tailored adsorption mechanism of crystal violet dye. *Diam Relat Mater* 130:109456. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109456>
49. Saadi W, Rodríguez-Sánchez S, Ruiz B, Najjar-Souissi S, Ouederni A, Fuente E (2022) From pomegranate peels waste to one-step alkaline carbonate activated carbons. Prospect as sustainable adsorbent for the renewable energy production. *J Environ Chem Eng* 10:107010. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107010>
50. Rai R, Aryal RL, Paudyal H, Gautam SK, Ghimire KN, Pokhrel MR, Poudel BR (2023) Acid-treated pomegranate peel; an efficient biosorbent for the excision of hexavalent chromium from wastewater. *Heliyon* 9:e15698. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e15698>
51. Hariharan A, Harini V, Sandhya S, Rangabhashyam S (2023) Waste Musa acuminata residue as a potential biosorbent for the removal of hexavalent chromium from synthetic wastewater. *Biomass Convers Biorefinery* 13:1297–1310. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01173-3>
52. Mashkoo F, Nasar A (2019) Preparation, characterization and adsorption studies of the chemically modified Luffa Aegyptica peel as a potential adsorbent for the removal of malachite green from aqueous solution. *J Mol Liq* 274:315–327. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.119>
53. Maafa IM, Abutaleb A, Zouli N, Zeyad AM, Yousef A, Ahmed MM (2023) Effect of agricultural biomass wastes on thermal insulation and self-cleaning of fired bricks. *J Mater Res Technol* 24:4060–4073. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.03.189>
54. Saygılı GA, Saygılı H (2022) Fabrication of a magnetic hydrochar composite via an in situ one-pot hydrocarbonization strategy for efficient herbicide removal. *Diam Relat Mater* 128:109302. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109302>
55. Brunauer S, Emmett PH, Teller E (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. *J Am Chem Soc* 60:309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
56. Brunauer S, Deming LS, Deming WE, Teller E (1940) On a theory of the Van Der Waals adsorption of gases. *J Am Chem Soc* 62:1723–1732. <https://doi.org/10.1021/ja01864a025>
57. Salhi M, Rida K (2023) A new tribasic copper chloride adsorbent's synthesis, characterization and analysis of its regeneration using a Fenton-like procedure. *Mater Sci Eng B* 292:116439. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116439>
58. Seaton NA (1991) Determination of the connectivity of porous solids from nitrogen sorption measurements. *Chem Eng Sci* 46:1895–1909. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(91\)80151-N](https://doi.org/10.1016/0009-2509(91)80151-N)
59. Kali A, Dehmani Y, Loulidi I, Amar A, Jabri M, El-kord A, Boukhelif F (2022) Study of the adsorption properties of an almond shell in the elimination of methylene blue in an aquatic. *Moroc J Chem* 10. <https://doi.org/10.48317/IMIST.PRSM/morjchem-v10i3.33140>
60. Rafiaee S, Samani MR, Toghraie D (2020) Removal of hexavalent chromium from aqueous media using pomegranate peels modified by polymeric coatings: effects of various composite synthesis parameters. *Synth Met* 265:116416. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116416>
61. El-Ashtouky E-SZ, Amin NK, Abdelwahab O (2008) Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent. *Desalination* 223:162–173. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.206>
62. Khairy GM, Hesham AM, Jahin HES, El-Korashy SA, Mahmoud Awad Y (2022) Green synthesis of a novel eco-friendly hydrochar

- from Pomegranate peels loaded with iron nanoparticles for the removal of copper ions and methylene blue from aqueous solutions. *J Mol Liq* 368:120722. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120722>
63. Akkari I, Graba Z, Pazos M, Bezzi N, Atmani F, Manseri A, Kaci MM (2023) Recycling waste by manufacturing biomaterial for environmental engineering: application to dye removal. *Biocatal Agric Biotechnol* 50:102709. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2023.102709>
 64. Saroha V, Khan H, Raghuvanshi S, Dutt D (2022) Development of polyvinyl alcohol-based antioxidant nanocomposite films with nanokaolin impregnated with polyphenols from pomegranate peel extract. *Food Packag Shelf Life* 32:100848. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100848>
 65. El-Qelish M, Elgarahy AM, Ibrahim HS, El-Kholly HK, Gad M, Ali MEM (2023) Multi-functional core-shell pomegranate peel amended alginate beads for phenol decontamination and bio-hydrogen production: synthesis, characterization, and kinetics investigation. *Biochem Eng J* 195:108932. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2023.108932>
 66. Jawad AH, Malek NNA, Abdulhameed AS, Razuan R (2020) Synthesis of magnetic chitosan-fly Ash/Fe₃O₄ Composite for Adsorption of reactive Orange 16 dye: optimization by Box–Behnken Design. *J Polym Environ* 28:1068–1082. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01669-z>
 67. Crini G, Lichtfouse E, Wilson LD, Morin-Crini N (2018) Adsorption-oriented processes using conventional and non-conventional adsorbents for Wastewater Treatment. *Green adsorbents for Pollutant removal: fundamentals and Design* (eds.) In *Environmental Chemistry for a sustainable world*. Springer International Publishing, Cham, pp 23–71
 68. Rangabhashiyam S, Anu N, Giri Nandagopal MS, Selvaraju N (2014) Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *J Environ Chem Eng* 2:398–414. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.01.014>
 69. Nazir MA, Najam T, Zarin K, Shahzad K, Javed MS, Jamshaid M, Bashir MA, Shah SSA, Rehman AU (2023) Enhanced adsorption removal of methyl orange from water by porous bimetallic Ni/Co MOF composite: a systematic study of adsorption kinetics. *Int J Environ Anal Chem* 103:4841–4856. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1931855>
 70. Syafiuddin A, Salmiati S, Jonbi J, Fulazzaky MA (2018) Application of the kinetic and isotherm models for better understanding of the behaviors of silver nanoparticles adsorption onto different adsorbents. *J Environ Manage* 218:59–70. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.066>
 71. Lima EC, Hosseini-Bandegharaei A, Moreno-Piraján JC, Anastopoulos I (2019) A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoff equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *J Mol Liq* 273:425–434. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>
 72. Zanella HG, Spessato L, Lopes GKP, Yokoyama JTC, Silva MC, Souza PSC, Ronix A, Cazetta AL, Almeida VC (2021) Caffeine adsorption on activated biochar derived from macrophytes (*Eichornia crassipes*). *J Mol Liq* 340:117206. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117206>
 73. Graba Z, Akkari I, Bezzi N, Kaci MM (2022) Valorization of olive–pomace as a green sorbent to remove Basic Red 46 (BR46) dye from aqueous solution. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03639-y>. *Biomass Convers Biorefinery*
 74. Tran HN, You S-J, Chao H-P (2016) Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: a comparison study. *J Environ Chem Eng* 4:2671–2682. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.009>
 75. Ghibate R, Senhaji O, Taouil R (2021) Kinetic and thermodynamic approaches on rhodamine B adsorption onto pomegranate peel. *Case Stud Chem Environ Eng* 3:100078. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2020.100078>
 76. Rao S, Murugan S, Achari G, Perdicakis B, Mehrotra AK (2023) An optimization study for preventing silica gelation and improving filtration effectiveness during pH reduction of high concentration silica solutions. *Can J Chem Eng* 101:3044–3058. <https://doi.org/10.1002/cjce.24760>
 77. Jawad AH, Saber SEM, Abdulhameed AS, Raghiaoui A, AlOthman ZA, Wilson LD (2022) Mesoporous activated carbon from mangosteen (*Garcinia mangostana*) peels by H₃PO₄ assisted microwave: optimization, characterization, and adsorption mechanism for methylene blue dye removal. *Diam Relat Mater* 129:109389. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109389>
 78. Masoomah Rahimi S, Hossein Panahi A, Sadat Mazari moghaddam N, Allahyari E, Nasseh N (2022) Breaking down of low-biodegradation Acid Red 206 dye using bentonite/Fe₃O₄/ZnO magnetic nanocomposite as a novel photo-catalyst in presence of UV light. *Chem Phys Lett* 794:139480. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.139480>
 79. Mokhtar A, Abdelkrim S, Hachemaoui M, Boukoussa B, Chaïbi W, Sardi A, Djelad A, Sassi M, Issam I, Iqbal J, Patole SP, Abboud M (2023) Removal of crystal violet dye using a three-dimensional network of date pits powder/sodium alginate hydrogel beads: experimental optimization and DFT calculation. *Int J Biol Macromol* 251:126270. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126270>
 80. Loganathan M, Raj AS, Murugesan A, Kumar PS (2022) Effective adsorption of crystal violet onto aromatic polyimides: kinetics and isotherm studies. *Chemosphere* 304:135332. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135332>
 81. Sivalingam S, Sen S (2020) Rice husk ash derived nanocrystalline ZSM-5 for highly efficient removal of a toxic textile dye. *J Mater Res Technol* 9:14853–14864. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.10.074>
 82. Zamouche M, Habib A, Saaidia K, Bencheikh Lehocine M (2020) Batch mode for adsorption of crystal violet by cedar cone forest waste. *SN Appl Sci* 2:198. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-1976-0>

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Springer Nature or its licensor (e.g. a society or other partner) holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.