



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEN



THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité: *Chimie des Matériaux*

Par :

M^{lle} ABBOU Imane

Sur le thème

Élaboration des films composites issus de la valorisation des matériaux naturels pour l'élimination des polluants de type textile et pharmaceutique

Soutenue publiquement le 14/07/2026 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme BENKHALED Amal	Pr	Université de Tlemcen	Présidente
Mme CHOUKCHOU-BRAHAM Esma	Pr	Université de Tlemcen	Directrice de thèse
Mme EL BERRICHI Fatima Zohra	Pr	Université de Guelma	Co-Directrice de thèse
Mme BEN AMAR Raja	Pr	Université de Sfax-Tunisie	Examinatrice
Mr BOUSSAID Abdelhak	Pr	Université de Tlemcen	Examineur

*Laboratoire Toxicomed
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Dédicaces

Je dédie ce travail :

À mes chers parents.

À mes grands-parents.

*À mon frère **Riyadh**.*

*À mes sœurs **Maissa** et **Marwa**.*

*À tous les membres de **ma** famille.*

Je vous aime profondément

Imane Abbou

Avant-Propos

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés conjointement au **laboratoire Toxicomed** de la Faculté de Médecine de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen (Algérie) et au **laboratoire Techniques Avancées pour l'Environnement et Ville Intelligente** de la Faculté des Sciences de l'Université de Sfax (Tunisie).

Les différentes caractérisations ont été effectuées dans les laboratoires suivants :

-  **Spectroscopie UV-Vis** : Laboratoire Toxicomed, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen (Algérie).
-  **FTIR** : Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen (Algérie).
-  **DRX** : Laboratoire de Catalyse et de Synthèse en Chimie Organique (LCSCO), Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen (Algérie).
-  **ATG/DTG** : Laboratoire d'Application des Électrolytes et Polyelectrolytes Organiques (LAEPO), Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen (Algérie).
-  **MEB** : Faculté des Sciences, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen (Algérie).
-  **Résistance mécanique** : Laboratoire Techniques Avancées pour l'Environnement et Ville Intelligente, Faculté des Sciences de Sfax (Tunisie).
-  **Angle de contact** : Laboratoire Techniques Avancées pour l'Environnement et Ville Intelligente, Faculté des Sciences de Sfax (Tunisie).

Remerciements

Tout d'abord, j'aimerais exprimer ma plus profonde gratitude envers le Tout-Puissant **ALLAH** pour m'avoir accordé ses bénédictions et m'avoir donné la volonté, la santé et la patience pour réaliser ce travail.

Je tiens à remercier chaleureusement ma directrice de thèse, Madame **CHOUKCHOU-BRAHAM Esma**, professeure à l'Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, pour m'avoir accueillie au sein de son équipe et m'avoir confié un sujet de recherche motivant. Je suis profondément reconnaissante pour la qualité de son encadrement, sa disponibilité, sa bienveillance et sa rigueur scientifique. Ses encouragements constants et son amical soutien m'ont grandement aidée à achever ce travail, et je suis fière d'avoir été l'une de ses doctorantes.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à Madame **EL BERRICHI Fatima Zohra**, ma codirectrice de thèse et professeure à l'Université 8 Mai 1945 de Guelma, pour la pertinence de ses conseils, la richesse de nos échanges ainsi que le soutien constant qu'elle m'a accordé. Son encouragement et sa bienveillance ont été pour moi une véritable source d'inspiration.

Mes remerciements vont aux directrices successives du laboratoire « **Toxicomed** », Madame **SEKKAL Samira** puis Madame **BENKHALED Amal**, pour leur accueil chaleureux et leur soutien tout au long de mon travail au sein du laboratoire.

J'aimerais également exprimer ma profonde gratitude à Madame **BEN AMAR Raja**, professeure à l'Université de Sfax (Tunisie) et directrice du laboratoire « **Techniques avancées pour l'environnement et la ville intelligente** », pour sa collaboration efficace, son aide précieuse, ainsi que pour l'accueil chaleureux qu'elle m'a réservé lors de mes stages effectués au sein de son laboratoire. Je remercie également tous les membres de son équipe pour leur aide et leur soutien.

Je tiens également à exprimer ma profonde reconnaissance à Madame **ALGERI Catia**, chercheur à l'Institut de Technologie des Membranes (CNR-ITM, Italie), pour l'accueil chaleureux qu'elle m'a réservé durant mon stage en Italie. Sa rigueur scientifique, sa

disponibilité et son accompagnement attentif ont largement contribué à la réussite de mon séjour.

Mes sincères remerciements vont également à tous les membres du jury pour leur participation à l'évaluation de cette thèse. J'adresse mes remerciements particuliers à Madame **BENKHALED Amal**, présidente du jury, pour l'intérêt porté à ce travail. Je suis également très reconnaissante envers Madame **BEN AMAR Raja**, Monsieur **BOUSSAID Abdelhak** pour avoir accepté d'examiner cette thèse.

Derrière chaque travail se trouvent des personnes qui, y ont apporté une contribution précieuse. À ce titre, j'adresse mes vifs remerciements à Madame **BENKHALED Amal**, Monsieur **BELKHODJA Abdelmajid**, Madame **GUENDOZ Souheyla** et Madame **HEDDI Djawhar** pour leurs encouragements, leur aide constante, leurs orientations pertinentes et la richesse de nos échanges.

Je tiens à remercier les directeurs des laboratoires de recherche de l'Université de Tlemcen où j'ai réalisé mes caractérisations. Leur accueil et la mise à disposition des équipements ont été d'une grande aide pour mener à bien mon travail.

Je remercie également l'ensemble des ingénieurs des laboratoires, en particulier Monsieur **TALEB Zoheir**, ainsi que Messieurs **BENAISSA Zakaria**, **BENABDELLAH Sid Ahmed**, **BENAISSA Abderrahim** et Madame **BOUAYAD Souhila** pour leur aide et leur grande disponibilité.

J'aimerais exprimer ma profonde gratitude à mon encadrant de master, Monsieur **BOUCHAOUR Toufik**, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour ses précieux conseils et ses encouragements qui m'ont incitée à participer au concours de doctorat.

Mes plus profonds remerciements s'adressent à celles et ceux qui me sont chers. Je suis particulièrement redevable à **ma famille** pour son soutien moral et matériel, ses encouragements constants et sa confiance indéfectible dans mes choix.

Enfin, je tiens à remercier tous mes amis et collègues, ainsi que toutes celles et ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail. Je leur exprime toute ma profonde gratitude.

*« L'échec n'est qu'une opportunité de recommencer
plus intelligemment »*

Henry Ford

Table des matières

Liste des symboles	i
Liste des abréviations	ii
Liste des figures	iii
Liste des tableaux	v
Introduction générale	1
Références	5

Chapitre I: Revue Bibliographique

I.1 Introduction	8
I.2 Définitions des termes essentiels	8
I.3 Pollution causée par les activités industrielles en Algérie	11
I.3.1 Industrie textile	11
I.3.2 Industrie pharmaceutique	12
I.4 Revue bibliographique sur la préparation et l'application des films composites pour l'élimination des polluants	13
I.4.1 Types d'additifs	15
I.4.2 Modification par réticulation	18
I.4.3 Optimisation par plan d'expérience	19
I.4.4 État de l'art sur les films composites	20
I.5 Revue bibliographique sur la préparation et l'applications des membranes céramiques pour l'élimination des polluants	23
I.5.1 Membranes céramiques	24
I.5.2 Limites des membranes céramiques	25
I.5.3 Application des membranes céramiques	26
I.5.4 État de l'art sur les membranes céramiques	30
I.6 Conclusion	32
Références	33

Chapitre II: Méthodologie expérimentale

II.1 Introduction	37
II.2 Produits utilisés	37
II.2.1 Kaolin de Djebel Debbagh	37
II.2.2 Alcool polyvinylique	37
II.2.3 Glutaraldéhyde	38
II.2.4 Orange Telon	38
II.2.5 Bleu Basique 41	39
II.2.6 Diclofénac Sodique	39
II.3 Préparation des matériaux	40
II.3.1 Préparation des films composites	40
II.3.2 Préparation des membranes céramiques	42
II.4 Techniques de caractérisation	44
II.4.1 Caractérisation des films composites	44
II.4.2 Caractérisation des membranes céramiques	45
II.5 Adsorption des polluants par les films composites	49
II.5.1 Optimisation du processus d'adsorption	52
II.5.2 Etude de la régénération des adsorbants	55
II.6 Filtration des polluants à l'aide des membranes préparées	55
Références	57

Chapitre III: Résultats et discussion

Partie A: Caractérisation des matériaux synthétisés

III.A.1 Caractérisation des films composites	61
III.A.1.1 Détermination du point zéro charge	61
III.A.1.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier	62
III.A.1.3 Diffraction des rayons X	64
III.A.1.4 Stabilité thermique	65
III.A.1.5 Morphologie des films composites	69
III.A.2 Caractérisation des membranes céramiques	72
III.A.2.1 Morphologie des membranes	72
III.A.2.2 Porosité et résistance mécanique	74
III.A.2.3 Angle de contact	75
III.A.2.4 Stabilité chimique	76
III.A.2.5 Perméabilité à l'eau	77
III.A.3 Conclusion	78

Partie B: Application des matériaux dans l'élimination des polluants textiles et pharmaceutiques

III.B.1 Elimination d'un polluant textile	81
III.B.1.1 Etude d'adsorption du colorant orange telon par PD2	82
III.B.1.2 Optimisation de l'adsorption de l'orange telon par le film PD2	89
III.B.1.3 Etude d'adsorption de l'orange telon par PD2-G	97
III.B.2 Elimination d'un polluant pharmaceutique	106
III.B.3 Elimination d'un polluant textile par filtration	116
III.B.3.1 Flux de perméat	117
III.B.3.2 Taux de rétention	118
III.B.3.3 Phénomènes de colmatage	119
III.B.4 Conclusion	122
Références	123
Conclusion générale	126

Liste des symboles

A : Absorbance

λ : Longueur d'onde (nm)

C : Concentration de la solution (mg/L).

q : Capacité d'adsorption (mg/g).

C_o : Concentration initiale du polluant (mg/L).

C_f : Concentration finale du polluant (mg/L).

V : Volume de la solution (L)

m : Masse de l'adsorbant (g)

t : Temps de contact (min)

R² : Coefficient de corrélation

T: Température (K)

Liste des abréviations

pH: Potentiel Hydrogène

R (%): Pourcentage d'élimination

DD3: Kaolin Djebel Debagh 3

PVA: Alcool Polyvinylique

GA: Glutraldéhyde

CA: Charbon actif

OT: Orange Telon

BB41: Basic Bleu 41

DCF: Diclofénac

rpm: Tours par minute

UV-Vis: Ultraviolet-Visible

PZC: Point de charge zéro

FTIR: Infrarouge à transformée de Fourier

DRX: Diffraction des rayons X

MEB: Microscopie électronique à balayage

ATG: Analyse thermogravimétrique

DTG: Analyse thermique différentielle

RSM: Méthodologie de surface de réponse

BBD: Box–Behnken Design

ANOVA: Analyse de la variance

R²: Coefficient de régression

PTM : Pression transmembranaire

Liste des figures

Chapitre I: Revue Bibliographique

Figure I.1: Classification des polymères selon leur origine.	13
Figure I.2: Classification des procédés membranaires.	24
Figure I.3: Schéma des étapes de préparation d'un support céramique.	25
Figure I.4: Différentes formes de colmatage.	26

Chapitre II: Méthodologie expérimentale

Figure II.1: Schéma de préparation des films.	41
Figure II.2: Représentation schématisée des étapes de préparation des supports membranaires.	43
Figure II.3: Programme de frittage.	44
Figure II.4: Différents angles de contact et niveaux de mouillabilité.	46
Figure II.5: Schéma de l'appareil de flexion trois points.	47
Figure II.6: Illustration du système de filtration utilisé.	48
Figure II.7: Détermination de $\lambda_{\max}$ des polluants.	50
Figure II.8: Courbes d'étalonnage des polluants.	51
Figure II.9: Diagramme de conception du plan d'expériences.	53

Chapitre III: Résultats et discussion

Partie A: Caractérisation des matériaux synthétisés

Figure III.1: pH au point zéro charge du film composite PD2	61
Figure III.2: Spectres infrarouges des échantillons PD0, PD1, PD2, PD3 et DD370	62
Figure III.3: Spectres infrarouges des films composites PD2 et PD2-G	63
Figure III.4: Diffractogramme des rayons X des échantillons DD3, PD0, PD1, PD2 et PD3	64
Figure III.5: Diffractogrammes de diffraction des rayons X des films PD2 et PD2-G	65
Figure III.6: Thermogrammes des échantillons DD3, PD0, PD1, PD2 et PD3	67
Figure III.7: Thermogrammes TGA (a) et DTG (b) des échantillons DD3, PD0, PD2 et PD2-G	68
Figure III.8: Images MEB des films composites PVA/DD3	70
Figure III.9: Images MEB de film composite PD2-G	71
Figure III.10: Images MEB en section transversale des films composites	71
Figure III.11: Images MEB des membranes céramiques	73
Figure III.12: Porosité et résistance mécanique des membranes céramiques	74
Figure III.13: Effet du pourcentage en poids de charbon actif sur la mouillabilité des membranes	75
Figure III.14: Évolution de la perte de masse au cours du temps des membranes en milieux acide et basique	77
Figure III.15: Perméabilité des membranes M ₀ , M ₂ , M ₅ et M ₇	78

Partie B: Application des matériaux dans l'élimination des polluants textiles et pharmaceutiques

Figure III.16: Cinétiques d'adsorption du colorant orange telon sur différents films composites	81
Figure III.17: Effet du pH sur l'adsorption du colorant OT par le film PD2.	82
Figure III.18: Effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant OT par le film PD2.	83
Figure III.19: Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du colorant OT par le film PD2.	84
Figure III.20: Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du colorant OT par le film PD2.	85

Figure III.21: Modélisation cinétique de l'adsorption du colorant OT sur le film composite PD2 selon le modèle du pseudo-premier ordre et du pseudo-deuxième ordre.	86
Figure III.22: Isothermes d'adsorption du colorant OT sur le film composite PD2 selon le modèle de Langmuir et modèle de Freundlich.	88
Figure III.23: Contribution des différents facteurs à l'élimination du colorant OT par le film PD2.	91
Figure III.24: Les données expérimentales vs. les données prédites de l'élimination (%) du colorant OT par le film PD2.	92
Figure III.25: Courbes de contour 2D et surfaces de réponse 3D.	94
Figure III.26: Courbes de contour pour l'optimisation de l'adsorption du colorant OT par le film PD2.	95
Figure III.27: Comparaison de l'adsorption du colorant OT par la poudre de DD3, le film de PD0 et le film composite PD2 dans les conditions optimales.	96
Figure III.28: Test de réutilisabilité du film composite PD2.	97
Figure III.29: Contribution de chaque paramètre à l'élimination du colorant OT par le film composite PD2-G.	100
Figure III.30: Corrélation entre les valeurs expérimentales et prédites de l'élimination du colorant OT par le film composite PD2-G.	101
Figure III. 31: Courbes de contour 2D et surfaces de réponse 3D.	104
Figure III. 32: Rampe de désirabilité pour l'optimisation de l'élimination du colorant OT par le film composite PD2-G.	106
Figure III. 33: Contribution des facteurs opératoires à l'élimination du DCF par le film composite PD2-G.	109
Figure III. 34: Corrélation entre les valeurs expérimentales et prédites de l'élimination du DCF par le film composite PD2-G.	111
Figure III. 35: Courbes de contour 2D et surfaces de réponse 3D	113
Figure III. 36: Rampe de désirabilité pour l'optimisation de l'élimination du DCF par le film composite PD2-G	115
Figure III.37: Évolution du flux de perméat au cours du temps à différentes TMP pour la membrane M ₇ .	117
Figure III.38: Photo comparative de la solution colorée avant et après filtration selon la pression appliquée.	118
Figure III.39: Modélisation du mécanisme de colmatage selon les modèles classiques.	119
Figure III.40: Images de la surface de la membrane M ₇ .	120

Liste des tableaux

Chapitre I: Revue Bibliographique

Tableau I.1: Avantages et inconvénients des principaux polymères utilisés dans la préparation de films composites pour l'élimination des polluants.	14
Tableau I.2: Principaux travaux rapportés sur les films composites appliqués à l'élimination des polluants textiles et pharmaceutiques.	20
Tableau I.3: Récapitulatif des études sur les membranes céramiques pour le traitement des polluants.	30

Chapitre II: Méthodologie expérimentale

Tableau II.1: Composition chimique de l'argile naturelle DD3 (% en masse).	37
Tableau II.2: Principales caractéristiques de PVA.	38
Tableau II.3: Principales propriétés du colorant Orange Telon.	38
Tableau II.4: Principales propriétés du colorant Basique Bleu 41.	39
Tableau II.5: Principales propriétés du diclofénac de sodium.	40
Tableau II.6: Formulations des films composites.	40
Tableau II.7: Composition des membranes préparées.	41
Tableau II.8: Niveaux expérimentaux des facteurs indépendants dans le plan de Box-Behnken pour l'adsorption du colorant OT par le film composite PD2	54
Tableau II.9: Niveaux expérimentaux des facteurs indépendants dans le plan de Box-Behnken pour l'adsorption du colorant TO par le film composite PD2-G	54
Tableau II.10: Niveaux expérimentaux des facteurs indépendants dans le plan de Box-Behnken pour l'adsorption du diclofénac sodique par le film composite PD2-G	55

Chapitre III: Résultats et discussion

Partie A: Caractérisation des matériaux synthétisés

Tableau III.1: Pertes de masse thermiques des échantillons à divers paliers de température.	69
--	----

Partie B: Application des matériaux dans l'élimination des polluants textiles et pharmaceutiques

Tableau III.2: Paramètres cinétiques de l'adsorption du colorant OT sur le film PD2.	86
Tableau III.3: Paramètres des isothermes d'adsorption du colorant OT sur le film PD2.	88
Tableau III.4: Matrice Box–Behnken et résultats d'élimination du colorant OT par le film PD2.	89
Tableau III.5: Résultats de l'analyse ANOVA pour l'élimination du colorant OT par le film composite PD2.	90
Tableau III.6: Matrice de conception de Box-Behnken des facteurs codés, des facteurs réels et de leur efficacité d'élimination R (%) par le film composite PD2-G.	98
Tableau III.7: Résultats de l'analyse ANOVA pour l'élimination du colorant OT par le film composite PD2-G.	99
Tableau III.8: Matrice de conception du plan de Box–Behnken présentant les facteurs codés, les facteurs réels et l'efficacité d'élimination R (%) du DCF par le film composite PD2-G.	107
Tableau III.9: Résultats de l'analyse ANOVA pour l'élimination du DCF par le film composite PD2-G.	108
Tableau III.10: paramètres associés à différents types de blocage des pores de la membrane M	120
Tableau III.11: Évaluation du colmatage de la membrane M ₇ .	121

Introduction Générale

L'accès à une eau propre et de qualité constitue l'un des enjeux majeurs du XXI^e siècle pour le développement durable, la santé humaine et la préservation des écosystèmes ^{1,2}. Chaque année, d'importantes quantités d'eaux usées contaminées par une vaste gamme de polluants sont déversées dans les milieux aquatiques tels que les rivières, les lacs et les océans ^{3,4}. Ces polluants, issus principalement des secteurs industriels, sont souvent rejetés sans traitement adéquat ^{5,6}.

Parmi les principales sources de contamination figurent les industries textiles et pharmaceutiques. L'industrie textile est considérée comme l'un des secteurs industriels les plus polluants en raison du volume important et de la nature complexe de ses effluents, principalement riches en colorants synthétiques ^{7,8}. Ces derniers sont préoccupants en raison de leurs effets cancérigènes, mutagènes et tératogènes, ainsi que de leur forte demande en oxygène lors de leur dégradation ⁸.

Par ailleurs, le développement de l'industrie pharmaceutique, bien qu'essentiel pour la santé publique, a entraîné la production d'eaux usées contenant des résidus de médicaments provenant des effluents hospitaliers, des sites de production pharmaceutique et des lixiviats de décharges ⁹. Ces composés, difficiles à éliminer par les traitements conventionnels, contribuent à la contamination des milieux aquatiques et présentent un risque toxicologique élevé, pouvant affecter les organismes aquatiques et perturber l'équilibre des écosystèmes même à de faibles concentrations¹⁰.

Face à ces menaces, de nombreuses techniques de traitement des eaux usées ont été développées, regroupées en procédés biologiques, chimiques et physiques ^{11,12}. Si les procédés biologiques sont efficaces pour les eaux domestiques, ils restent limités pour l'élimination des composés toxiques et non biodégradables ¹³. Les traitements chimiques, bien que performants dans certains cas, sont souvent coûteux, nécessitent beaucoup d'énergie et peuvent générer des sous-produits indésirables ^{14,15}. D'un autre côté, les méthodes physiques, telles que l'adsorption et la filtration membranaire, se distinguent par leur simplicité de mise en œuvre, leur efficacité et leur faible impact environnemental, ce qui en fait des alternatives particulièrement attractives pour le traitement des effluents industriels ^{16,17}.

L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour l'élimination des polluants organiques, en raison de son faible coût et de sa capacité à éliminer efficacement les contaminants sans introduire de toxicité supplémentaire ¹⁸⁻²⁰.

Toutefois, l'utilisation d'adsorbants sous forme de poudre pose des problèmes pratiques, notamment la difficulté de séparation après traitement et la perte d'efficacité lors des cycles successifs. Afin de surmonter ces limitations, des études récentes ont mis en évidence que l'incorporation d'adsorbants au sein de matrices polymériques, conduisant à la formation de films composites, constitue une approche prometteuse ²¹⁻²⁴. Cette approche permet notamment d'améliorer la facilité de manipulation, la stabilité ainsi que la régénération des matériaux.

Par ailleurs, la filtration membranaire est largement employée pour le traitement des eaux usées en raison de sa capacité à séparer efficacement les contaminants. Les membranes céramiques, du fait de leur excellente stabilité thermique et chimique, de leur résistance mécanique élevée, de leur faible impact environnemental et de leur longue durée de vie, sont généralement privilégiées dans les applications industrielles par rapport aux membranes organiques, bien que ces dernières présentent une plus grande flexibilité et soient plus simples et économiques à produire. Cependant, le coût élevé de fabrication des membranes céramiques, lié à l'utilisation d'oxydes métalliques et aux températures de frittage élevées généralement requises (entre 1400 °C et 1600 °C), limite leur utilisation à grande échelle. Dans cette perspective, de nombreuses études ²⁵⁻²⁹ ont visé à réduire les coûts de production des membranes céramiques tout en préservant des performances élevées, en recourant notamment à des matières premières économiques, telles que les argiles naturelles.

L'Algérie possède d'abondantes ressources naturelles, parmi lesquelles figurent les argiles, susceptibles d'être valorisées dans le domaine du traitement de l'eau. Le kaolin DD3, extrait d'un gisement situé à Guelma, présente des propriétés mécaniques, thermiques et adsorbantes intéressantes ³⁰⁻³². Sa valorisation à la fois comme additif dans les films composites et comme matière première dans la préparation de membranes céramiques s'inscrit dans une démarche de développement durable.

L'objectif principal de cette thèse consiste à développer des matériaux composites écologiques et à faible coût, à base de kaolin naturel local, destinés à l'élimination de polluants textiles et pharmaceutiques présents dans les eaux usées. Les films et membranes élaborés dans ce travail ont été appliqués à l'élimination de colorants textiles, tels que l'Orange Telon et le Bleu Basique 41, ainsi qu'à la rétention de polluants pharmaceutiques, notamment le diclofénac, afin d'évaluer leur efficacité dans des conditions représentatives de contamination réelle.

À cet effet, des films composites à base de polyalcool vinylique (PVA) et de kaolin DD3 ont été élaborés et optimisés pour l'adsorption des polluants, le PVA ayant été retenu comme matrice polymère en raison de ses excellentes propriétés de formation de films, de sa compatibilité avec les charges minérales et de sa stabilité thermique et mécanique^{33,34}. Afin d'améliorer la stabilité des films composites PVA/DD3, le glutaraldéhyde (GA) a été utilisé comme agent de réticulation.

Parallèlement, des membranes céramiques à base de kaolin DD3 ont été préparées et appliquées aux procédés de filtration. L'incorporation de charbon actif, synthétisé à partir d'un déchet organique valorisé (marc de café), en tant qu'agent porogène a permis d'améliorer la porosité des membranes, d'augmenter la perméabilité à l'eau et de réduire le phénomène de colmatage, fréquemment rencontré dans les procédés membranaires.

Cette thèse est structurée en trois chapitres :

Le premier chapitre présente les concepts fondamentaux nécessaires à la compréhension du travail. Il inclut une revue bibliographique sur les films composites et leurs applications dans l'élimination des polluants organiques, ainsi qu'une synthèse des études relatives aux membranes céramiques utilisées dans le traitement des eaux usées.

Le deuxième chapitre décrit la méthodologie expérimentale adoptée pour la préparation des films composites et des membranes céramiques. Il détaille les techniques de caractérisation employées, les protocoles expérimentaux suivis, ainsi que les conditions opératoires appliquées afin d'évaluer les performances des matériaux dans l'élimination des polluants.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus. Il analyse successivement les propriétés des films et des membranes caractérisées, les performances d'adsorption des polluants textiles et pharmaceutiques, ainsi que les résultats de filtration obtenus avec les membranes.

Enfin, le manuscrit se clôture par une conclusion générale résumant les principaux résultats de ce travail, suivie de perspectives ouvrant la voie à de futures investigations dans le domaine du traitement des polluants par des matériaux composites issus de ressources naturelles.

Références

1. Tiwari, S., Chidambaram, N. & Tyagi, A. K. Need of 21st Century: A Sustainable Environment Together With a Smart Environment. *Operational Research for Renewable Energy and Sustainable Environments*. 199–224 (2024).
2. Karri, R. R. *et al.* Scientometrics and overview of water, environment, and sustainable development goals. *Water, The Environment, and the Sustainable Development Goals*. 3–33 (2024).
3. Dsikowitzky, L. & Schwarzbauer, J. Industrial organic contaminants: identification, toxicity and fate in the environment. *Environ. Chem. Lett.* **12**, 371–386 (2014).
4. Islam, T., Repon, M. R., Islam, T., Sarwar, Z. & Rahman, M. M. Impact of textile dyes on health and ecosystem: a review of structure, causes, and potential solutions. *Environmental Science and Pollution Research*. **30**, 9207–9242 (2023).
5. Davoodbeygi, Y., Askari, M., Salehi, E. & Kheirieh, S. A review on hybrid membrane-adsorption systems for intensified water and wastewater treatment: Process configurations, separation targets, and materials applied. *J. Environ. Manage.* **335**, 117577 (2023).
6. Goud, B. S., Cha, H. L., Koyyada, G. & Kim, J. H. Augmented Biodegradation of Textile Azo Dye Effluents by Plant Endophytes: A Sustainable, Eco-Friendly Alternative. *Curr. Microbiol.* **77**, 3240–3255 (2020).
7. Hemashenpagam, N. & Selvajeyanthi, S. Textile dyes and their effect on human beings. *Nanohybrid materials for treatment of textiles dyes*. 41–60 (2023).
8. Islam, T., Repon, M. R., Islam, T., Sarwar, Z. & Rahman, M. M. Impact of textile dyes on health and ecosystem: a review of structure, causes, and potential solutions. *Environmental Science and Pollution Research*. **30**, 9207–9242 (2023).
9. Ortúzar, M., Esterhuizen, M., Olicón-Hernández, D. R., González-López, J. & Aranda, E. Pharmaceutical pollution in aquatic environments: a concise review of environmental impacts and bioremediation systems. *Front. Microbiol.* **13**, 869332 (2022).
10. Khan, A. H. A. & Barros, R. Pharmaceuticals in water: risks to aquatic life and remediation strategies. *Hydrobiology*. **2**, 395–409 (2023).
11. Sonune, A. & Ghate, R. Developments in wastewater treatment methods. *Desalination*. **167**, 55–63 (2004).
12. Samer, M. Biological and Chemical Wastewater Treatment. *Wastewater treatment engineering*. 1–50 (2015).
13. Kamal, A. *et al.* Biological Treatment, Advanced Oxidation and Membrane Separation for Landfill Leachate Treatment: A Review. *Sustainability*. **14**, 14427 (2022).
14. Crini, G. & Lichtfouse, E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environ. Chem. Lett.* **17**, 145–155 (2019).
15. Metcalf & Eddy, A. *Wastewater Engineering Treatment and Resource Recovery*. (2014).
16. Liang, R., Hu, A., Hatat-Fraile, M. & Zhou, N. Fundamentals on adsorption, membrane filtration, and advanced oxidation processes for water treatment. *Nanotechnology for water treatment and purification*. 1–45 (2014).
17. Ejraei, A., Aroon, M. A. & Saravani, A. Z. Wastewater treatment using a hybrid system combining adsorption, photocatalytic degradation and membrane filtration processes. *Journal of Water Process Engineering*. **28**, 45–53 (2019).
18. Rashid, R., Shafiq, I., Akhter, P., Iqbal, M. J. & Hussain, M. A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. *Environmental Science and Pollution Research*. **28**, 9050–9066 (2021).

19. Heddi, D., Benkhaled, A., Boussaid, A. & Choukchou-Braham, E. Adsorption of anionic dyes on poly (N-vinylpyrrolidone) modified bentonite. *Physical Chemistry Research*. **7**, 731–749 (2019).
20. Belkhodja, A., Choukchou-Braham, E., Benkhaled, A., Guendouz, S. & Attar, T. Study of the Adsorption of a Textile Dye by Alginate-Bentonite Beads: CCD-RSM Design Conception. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* (2024).
21. Kandil, H., Abdelhamid, A. E., Moghazy, R. M. & Amin, A. Functionalized PVA film with good adsorption capacity for anionic dye. *Polym. Eng. Sci.* **62**, 145–159 (2022).
22. Mokhtar, A., Abdelkrim, S., Zaoui, F., Sassi, M. & Boukoussa, B. Improved Stability of Starch@Layered-Materials Composite Films for Methylene Blue Dye Adsorption in Aqueous Solution. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **30**, 3826–3831 (2020).
23. Radoor, S., Karayil, J., Parameswaranpillai, J. & Siengchin, S. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by a novel PVA/CMC/halloysite nanoclay bio composite: Characterization, kinetics, isotherm and antibacterial properties. *J. Environ. Health Sci. Eng.* **18**, 1311–1327 (2020).
24. Radoor, S., Karayil, J., Parameswaranpillai, J. & Siengchin, S. Adsorption Study of Anionic Dye, Eriochrome Black T from Aqueous Medium Using Polyvinyl Alcohol/Starch/ZSM-5 Zeolite Membrane. *J. Polym. Environ.* **28**, 2631–2643 (2020).
25. Bahrouni, J., Aouay, F., Larchet, C., Dammak, L. & Ben Amar, R. Eco-Friendly Ceramic Membranes from Natural Clay and Almond Shell Waste for the Removal of Dyes and Drugs from Wastewater. *Membranes (Basel)*. **16**, (2026).
26. Rakcho, Y. *et al.* Treatment of seawater and wastewater using a novel low-cost ceramic membrane fabricated with red clay and tea waste. *Arabian Journal of Chemistry*. **16**, (2023).
27. Samhari, O. *et al.* Fabrication of flat ceramic microfiltration membrane from natural kaolinite for seawater pretreatment for desalination and wastewater clarification. *Desalination Water Treat.* **194**, 59–68 (2020).
28. Romdhani, M. *et al.* Performance Assessment of a New Flat Sepiolite Clay-Based Ultrafiltration Membrane for the Removal of Paracetamol and Indigo Blue Dyes from Two Synthetic Aqueous Solutions. *Sustainability*. **16**, 1860 (2024).
29. Salah, Z. *et al.* Development of Graphene Oxide Membrane on Flat Mud Ceramic Support for Methylene Blue Dyes Removal. *ChemistrySelect*. **10**, 1–11 (2025).
30. Senoussi, H., Osmani, H., Courtois, C. & Bourahli, M. E. H. Mineralogical and chemical characterization of DD3 kaolin from the east of Algeria. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. **55**, 121–126 (2016).
31. Slatni, I. *et al.* Mesoporous silica synthesized from natural local kaolin as an effective adsorbent for removing of Acid Red 337 and its application in the treatment of real industrial textile effluent. *Environmental Science and Pollution Research*. **27**, 38422–38433 (2020).
32. Zen, S. & El Berrichi, F. Z. Adsorption of tannery anionic dyes by modified kaolin from aqueous solution. *Desalination Water Treat.* **57**, 6024–6032 (2016).
33. Rahman Khan, M. M., Rumon, M. M. H. & Islam, M. Synthesis, rheology, morphology, and mechanical properties of biodegradable PVA-based composite films: A review on recent progress. *Processes*. **12**, 2880 (2024).
34. Mok, C. F. *et al.* Adsorption of dyes using poly (vinyl alcohol)(PVA) and PVA-based polymer composite adsorbents: a review. *J. Polym. Environ.* **28**, 775–793 (2020).

Chapitre I:
Revue Bibliographique

I.1 Introduction

Ce chapitre présente les bases bibliographiques nécessaires à la compréhension du présent travail. Tout d'abord, certaines notions fondamentales utilisées dans cette étude sont présentées afin de définir les bases de ce travail. Ensuite, la problématique de la pollution des eaux par les effluents industriels, en particulier ceux issus des industries textiles et pharmaceutiques, est abordée. Cette partie met en évidence la toxicité et la persistance de ces contaminants dans les milieux aquatiques, ainsi que les risques qu'ils représentent pour l'environnement et la santé humaine.

Une revue bibliographique est également consacrée aux films composites, en présentant leurs méthodes de préparation, leurs propriétés et leurs applications dans l'élimination des polluants présents dans les eaux usées textiles et pharmaceutiques.

Enfin, une dernière partie est dédiée aux membranes céramiques. Les méthodes de préparation de ces membranes ainsi que leurs applications dans le traitement des effluents textiles et pharmaceutiques y sont présentées, tout en mettant en évidence leurs performances et leur potentiel dans les procédés de dépollution des eaux.

I.2 Définitions des termes essentiels

Ces définitions présentent un rappel terminologique général afin d'harmoniser le vocabulaire utilisé dans le manuscrit.

➤ ***Matériau naturel***

Un matériau naturel est une substance provenant directement de la nature, utilisée sans transformation chimique par l'homme. Il peut être d'origine minérale, végétale, ou animale. Ces matériaux sont souvent exploités pour leurs propriétés physiques, mécaniques ou esthétiques.

➤ ***Argile***

Une argile est une roche naturelle très fine, composée essentiellement de minéraux phyllosilicatés comme la kaolinite, la montmorillonite ou l'illite. Elle possède une grande capacité d'absorption d'eau, une plasticité lorsqu'elle est humide, et des propriétés d'adsorption utiles pour diverses applications. Utilisée en céramique, en cosmétique ou en traitement de l'eau, une argile est aussi un excellent renfort naturel dans les matériaux composites.

➤ ***Charbon actif***

Le charbon actif est un matériau carboné très poreux, doté d'une grande surface spécifique, qui lui permet d'adsorber efficacement diverses substances présentes dans les liquides ou les gaz.

➤ **Polymère**

Un polymère est une macromolécule constituée d'un enchaînement répétitif de petites unités appelées monomères, reliées entre elles par des liaisons covalentes. Ces chaînes peuvent être linéaires, ramifiées ou réticulées, et leur structure influe fortement sur les propriétés du matériau.

➤ **Agent de réticulation**

Un agent de réticulation est une substance chimique utilisée pour lier les chaînes d'un polymère, formant ainsi une structure tridimensionnelle appelée réseau réticulé. Cette réticulation améliore les propriétés mécaniques, thermiques et chimiques du matériau (ex. : meilleure résistance, stabilité, rigidité). L'agent de réticulation réagit avec les groupes fonctionnels du polymère pour former des liaisons covalentes ou ioniques.

➤ **Composite**

Un composite est un matériau constitué de deux ou plusieurs composants de nature différente, combinés pour obtenir un matériau possédant des propriétés meilleures par rapport à celles des composants pris séparément. Il est généralement formé d'une matrice (ex. : polymère) qui lie et protège un renfort (ex. : argile, fibres, kaolin), permettant d'améliorer certaines propriétés comme la résistance mécanique et la stabilité thermique.

➤ **Film**

Un film est une fine couche de matériau, généralement d'épaisseur réduite, formée à partir d'une substance polymère, naturelle ou synthétique.

➤ **Adsorption**

L'adsorption est le phénomène par lequel des molécules ou des ions présents dans un fluide (liquide ou gaz) se fixent à la surface d'un solide (souvent un adsorbant) en raison de forces physiques ou chimiques, sans que ces substances ne pénètrent dans le matériau.

➤ **Adsorbant**

Un adsorbant est une substance solide capable d'attirer et de retenir à sa surface des molécules d'un gaz ou d'un liquide, sans les absorber complètement à l'intérieur.

➤ **Adsorbat**

Un adsorbat est la substance qui se fixe à la surface d'un adsorbant lors du processus d'adsorption.

➤ **Membrane**

Une membrane est une barrière semi-perméable, naturelle ou synthétique, qui permet le passage sélectif de certaines substances tout en retenant d'autres, sous l'effet d'une force motrice.

➤ *Agent de porosité*

Un agent de porosité est une substance ajoutée à un matériau au cours de sa fabrication pour créer des pores. Après traitement (souvent thermique), cet agent est éliminé, laissant des espaces vides qui rendent le matériau poreux.

➤ *Filtration*

La filtration est un procédé de séparation physique qui consiste à faire passer un fluide (liquide ou gaz) à travers un milieu filtrant afin de retenir les particules solides en suspension.

➤ *Colmatage*

Le colmatage est le blocage partiel ou total des pores d'une membrane par des particules solides, des substances organiques, inorganiques, ou biologiques. Il se traduit par une diminution du flux de perméat et peut être réversible (éliminé par un simple rinçage) ou irréversible (nécessitant un nettoyage chimique plus intense).

➤ *Pollution*

La pollution est la dégradation de l'environnement causée par l'introduction de substances ou d'agents polluants (chimiques, physiques ou biologiques) dans un milieu naturel (air, eau, sol), entraînant des effets nuisibles sur la santé humaine, la faune, la flore ou les écosystèmes.

➤ *Polluant*

Un polluant est une substance ou un agent (chimique, biologique, physique) qui, lorsqu'il est présent dans l'environnement, altère la qualité de l'air, de l'eau, du sol ou de la biodiversité. Les polluants peuvent être d'origine naturelle (ex. : cendres volcaniques, pollen) ou anthropique (ex. : produits chimiques industriels, déchets, métaux lourds). Ils peuvent avoir des effets nocifs sur la santé humaine, les écosystèmes, et le climat.

➤ *Polluant textile*

Un polluant textile fait référence à toute substance ou produit provenant de l'industrie textile, qui peut contaminer l'environnement, en particulier l'eau, l'air et le sol. Cela inclut des colorants, additifs chimiques, métaux lourds et autres résidus chimiques utilisés lors de la fabrication, la teinture, ou le lavage des textiles.

Un colorant est une substance chimique utilisée pour teindre ou colorer un matériau, comme des tissus, des aliments, des cosmétiques ou des produits pharmaceutiques.

➤ *Polluant pharmaceutique*

Un polluant pharmaceutique est une substance active issue des médicaments que l'on retrouve dans l'environnement, surtout dans les eaux usées. Il provient des rejets hospitaliers, industriels ou de l'élimination des médicaments non utilisés. Ces substances peuvent être toxiques, persistantes et dangereuses pour les écosystèmes aquatiques et la santé humaine.

Un médicament est une substance utilisée pour prévenir, soulager ou traiter une maladie. Cependant, lorsqu'il est rejeté dans l'environnement, il devient un polluant pouvant perturber les écosystèmes et contaminer l'eau, même à faible concentration.

➤ *Méthodologie des plans d'expériences*

La méthodologie des plans d'expériences est une méthode qui permet de planifier, réaliser et analyser des expériences de manière structurée. Elle sert à étudier l'effet de plusieurs facteurs sur un phénomène ou un résultat, tout en réduisant le nombre d'essais nécessaires. Cette approche aide à identifier les conditions optimales d'un processus, à améliorer la qualité ou à mieux comprendre un système.

I.3 Pollution causée par les activités industrielles en Algérie

En Algérie, les rejets liquides issus des activités industrielles constituent une source importante de dégradation des milieux aquatiques. Parmi les secteurs les plus concernés figurent l'industrie textile et l'industrie pharmaceutique, en raison de la nature complexe et potentiellement toxique de leurs effluents. Cette problématique prend une importance particulière dans certaines régions, notamment à Tlemcen, où le développement industriel, bien que modéré, exerce une pression non négligeable sur des ressources hydriques déjà limitées.

I.3.1 Industrie textile

L'industrie textile occupe une place importante dans le tissu industriel de la région de Tlemcen, notamment à travers des unités de production et de transformation implantées dans différentes localités. Parmi les principales structures, on peut citer SOITEX située à Chetouane, MANTAL à EL Hartoun, ainsi que d'autres activités textiles présentes à Sebdou et Nedroma.

Ces unités jouent un rôle économique important à l'échelle locale, notamment en termes de création d'emplois et de dynamisation du tissu industriel régional. Cependant, elles génèrent également des effluents riches en substances chimiques, en particulier des colorants synthétiques, des agents de traitement et divers additifs.

Sur le plan environnemental, ces rejets présentent plusieurs impacts. La forte coloration des eaux réduit la pénétration de la lumière, perturbant les processus de photosynthèse et déséquilibrant les écosystèmes aquatiques. De plus, les colorants utilisés sont souvent résistants à la dégradation, ce qui favorise leur accumulation dans l'environnement. Certains composés peuvent également présenter une toxicité aiguë ou chronique pour les organismes vivants, avec des risques potentiels pour la santé humaine.

Ainsi, dans la région de Tlemcen, l'industrie textile représente à la fois un levier de développement économique et une source de pression environnementale, nécessitant la mise en place de stratégies de gestion et de traitement adaptées.

I.3.2 Industrie pharmaceutique

Bien que moins développée que dans les grands pôles industriels comme Alger ou Constantine, l'activité pharmaceutique dans la région de Tlemcen revêt également une importance croissante. Elle se manifeste principalement à travers des activités liées à la distribution, au conditionnement, ainsi qu'aux établissements de santé (hôpitaux, cliniques, laboratoires), qui constituent des sources indirectes de rejets de substances médicamenteuses.

À l'échelle nationale, le groupe SAIDAL joue un rôle majeur dans la production pharmaceutique, avec plusieurs unités industrielles générant des effluents contenant des principes actifs biologiquement actifs.

Dans le contexte de Tlemcen, même en l'absence de grandes unités de production, les rejets issus des activités pharmaceutiques et hospitalières contribuent à l'introduction de résidus médicamenteux dans les eaux usées. Ces substances, souvent peu biodégradables, persistent dans l'environnement et peuvent induire des effets écotoxicologiques importants, tels que des perturbations endocriniennes chez les organismes aquatiques.

Par ailleurs, la présence de résidus d'antibiotiques favorise le développement de résistances bactériennes, constituant un enjeu majeur de santé publique. Ces impacts, bien que moins visibles à court terme, représentent une menace diffuse mais durable pour les écosystèmes et les ressources en eau.

Face à ces enjeux environnementaux et sanitaires, il devient indispensable de mettre en œuvre des procédés de traitement efficaces et adaptés, tels que l'adsorption, la coagulation-floculation ou encore les procédés d'oxydation avancée, afin de réduire la charge polluante des effluents industriels avant leur rejet dans le milieu naturel.

I.4 Revue bibliographique sur la préparation et l'application des films composites pour l'élimination des polluants

On distingue trois grandes catégories de polymères utilisés dans la préparation des films : naturels, semi-synthétiques et synthétiques (**Figure I.1**).

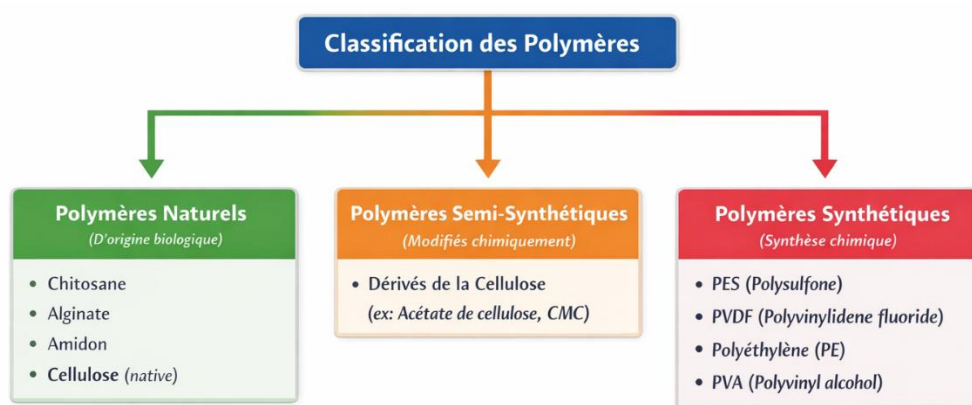


Figure I.1: Classification des polymères selon leur origine

Le **Tableau I.1** présente les avantages et les inconvénients des principaux polymères utilisés dans la préparation de films composites.

Notre travail porte sur l'utilisation de polymères synthétiques pour l'élaboration de films. Ces matériaux, obtenus par synthèse chimique à partir de monomères, forment de longues chaînes macromoléculaires. L'intérêt majeur des polymères synthétiques se trouve dans leurs propriétés mécaniques (flexibilité, résistance), leur stabilité chimique et leur capacité à former des films transparents et homogènes, ce qui les rend adaptés aux diverses applications industrielles.

L'alcool polyvinylique (PVA) et le polyéthylène (PE) comptent parmi les plus couramment employés. Le PVA se distingue par sa solubilité dans l'eau, sa bonne stabilité chimique, sa flexibilité et la présence de groupes hydroxyles, qui favorisent la réticulation ainsi que les interactions avec divers renforts ou polluants.

Le PE, quant à lui, est reconnu pour sa résistance mécanique et chimique. Toutefois, son emploi dans les films d'adsorption demeure limité en raison de sa faible polarité.

Tableau I.1: Avantages et inconvénients des principaux polymères utilisés dans la préparation de films composites pour l'élimination des polluants

Polymère	Avantages	Inconvénients
Chitosane ¹	- Naturel, biodégradable, biocompatible - Groupes amines ($-NH_2$) favorisent adsorption de colorants anioniques et métaux lourds - Film formable facilement	- Faible résistance mécanique - Sensible au pH et à la solubilité dans l'eau acide
Alginate ²	- Naturel, hydrophile, biodégradable. - Bon gélifiant, facile à mélanger avec PVA ou chitosane	- Faible stabilité mécanique - Mauvaise résistance en milieu acide ou salin
Amidon ³	- Naturel, abondant, biodégradable, renouvelable - Peu coûteux - Peut être modifié chimiquement pour améliorer ses propriétés	- Films fragiles et peu résistants - Sensible à l'humidité et à la chaleur
Cellulose & dérivés ⁴	- Biodégradable. - Nombreux $-OH$ modifiables pour fonctionnalisation - Bonne capacité d'adsorption	- Mauvaise solubilité (cellulose native) - Nécessite des modifications chimiques pour de bonnes performances
PES (Polysulfone) ⁵	- Haute stabilité thermique et chimique - Excellente résistance mécanique - Large utilisation en membranes	- Hydrophobie naturelle (faible mouillabilité) - Coût plus élevé que les polymères naturels
PVDF (Polyvinylidene fluoride) ⁶	- Très résistante chimiquement et mécaniquement - Durable et stable à long terme - Compatible avec divers additifs	- Hydrophobe (nécessite des modifications de surface pour adsorption). - Plus coûteux que PVA ou chitosane.
Polyéthylène (PE) ⁷	- Faible coût - Bonne résistance chimique - Facilité de mise en œuvre - Bonne stabilité mécanique	- Hydrophobe - Faible capacité d'adsorption - Non biodégradable - Difficulté de fonctionnalisation
PVA (Polyvinyl alcohol) ⁸	- Hydrophile, bonne compatibilité avec charges (argiles, AC, oxydes) - Bonne stabilité mécanique - Peu coûteux	- Faible résistance à l'eau (se dissout facilement) - Biodégradabilité limitée

I.4.1 Types d'additifs

Lors de la préparation des films composites, l'introduction d'additifs dans la matrice polymérique joue un rôle essentiel pour améliorer leurs propriétés physico-chimiques, mécaniques et fonctionnelles.

Ces additifs peuvent être d'origines diverses (minérales, organiques ou hybrides) et leur choix dépend de l'application visée. Parmi ces additifs, le renforcement des films polymériques par des nanoparticules inorganiques, telles que TiO_2 , ZnO , Fe_3O_4 ou MgO_2 , a montré un impact significatif sur leurs capacités d'adsorption et leurs propriétés photocatalytiques. Les films nanocomposites PVA/ MgO_2 élaborés par **Al Naim et al**⁹ présentent une excellente efficacité d'élimination du bleu de méthylène.

De plus, l'incorporation de fibres naturelles ou de déchets valorisés dans les films polymériques constitue une approche prometteuse pour améliorer à la fois leurs propriétés mécaniques et leur porosité, tout en favorisant le développement durable. Des études récentes, comme celles de **Kaplica et al**¹⁰, **Nguyen et al**¹¹ et **Radoor et al**¹², ont montré que l'ajout de fibres textiles recyclées, de nanocristaux de cellulose ou de résidus végétaux dans les matrices à base de PVA permet d'obtenir des films efficaces pour l'élimination de divers polluants organiques et métalliques, tout en valorisant les déchets.

Par ailleurs, l'intégration de zéolites dans les matrices polymériques représente une autre stratégie efficace pour renforcer les propriétés d'adsorption et la stabilité des films composites. Plusieurs études ont montré leur efficacité pour l'élimination de divers polluants : les membranes PVA/CMC/ZSM-5 pour le bleu de méthylène¹³, les films PVA/CMC/agar pour le rouge Congo¹⁴, les films de chitosane-zéolite pour le méthyl orange¹⁵, et les composites chitosane/H-ZSM-5 pour le chrome hexavalent¹⁶. Ces résultats confirment le fort potentiel des films à base de zéolite dans le traitement des eaux contaminées.

L'ajout d'argiles minérales dans les matrices polymères constitue une stratégie efficace pour améliorer les propriétés des films composites, notamment leur capacité d'adsorption des polluants. Des charges comme la halloysite, la montmorillonite et la kaolinite augmentent cette capacité

grâce à leur grande surface spécifique. Elles contribuent également à renforcer la stabilité thermique et mécanique des films.

Dans ce cadre, **Radoor et al**¹⁷ ont élaboré des films composites à base de PVA, de carboxyméthylcellulose (CMC) et de nanotubes d'halloysite (HNTs), en étudiant l'effet de la teneur en argile sur l'efficacité d'adsorption du colorant cationique bleu de méthylène.

Les auteurs ont fait varier la concentration en HNTs (2 %, 4 % et 6 % en poids) dans le mélange PVA/CMC afin d'optimiser les performances du film. Le matériau composite PVA/CMC/halloysite a montré une capacité d'élimination remarquable, atteignant 99,5 % d'efficacité (8,29 mg/g) pour une concentration initiale du colorant de 10 ppm, après 240 minutes de contact, à pH = 10, à 30 °C, et avec une teneur en halloysite de 6 %.

Mokhtar et al¹⁸ ont élaboré par solution casting des films composites à base d'amidon (St), d'amidon/CTA-bentonite (S@CB) et d'amidon/CTA-magadiite (S@CM), en utilisant le glycérol comme plastifiant, pour l'adsorption du bleu de méthylène (MB). Les analyses DRX, FTIR et MEB ont confirmé l'incorporation et la bonne dispersion des argiles modifiées dans la matrice d'amidon. Les essais d'adsorption réalisés à 298 K ont montré que les deux films composites présentent une capacité d'adsorption élevée et une bonne stabilité. L'adsorption du MB suit le modèle d'isotherme de Langmuir et une cinétique de pseudo-second ordre, avec des capacités maximales de 89,82 mg/g (S@CB) et 76,59 mg/g (S@CM).

Par ailleurs, **Stanly et al**¹⁹ ont exploré l'élimination de colorants organiques à l'aide de montmorillonite modifiée par l'acide polyphosphorique (PMMT). Cette argile a montré une capacité d'adsorption élevée pour le bleu de méthylène (293,9 mg/g), la rhodamine B (244,77 mg/g) et le Rose Bengal (296,13 mg/g), selon une cinétique de pseudo-second ordre et le modèle de Langmuir. Pour améliorer l'application pratique, ils ont intégré la PMMT dans un film de PVA. Le film composite contenant 0,5 % de PMMT a permis d'adsorber 99 % du bleu de méthylène à partir d'une solution de 30 mg/L. En plus de ses bonnes performances adsorbantes, le film a montré une stabilité thermique accrue et une amélioration mécanique, avec une augmentation de 39 % de la résistance à la traction à 0,4 % de PMMT.

Nguyen et al²⁰ ont développé par une méthode simple de *casting* des membranes composites à base d'agar, de maltodextrine et de polyalcool vinylique, renforcées par de la montmorillonite sodique (AMP–MMT) à des taux de 0–30 %. Les membranes ont été caractérisées par DRX, FTIR, MEB, mesure du potentiel zêta, ainsi que par des analyses d'angle de contact, d'humidité et de gonflement. L'influence du taux de montmorillonite, du pH, du temps de contact, de la concentration et de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène a été étudiée. Les membranes ont montré une capacité d'adsorption élevée (71,51 mg/g), une bonne recyclabilité (au moins cinq cycles) et une désorption facile avec un éluant écologique eau/éthanol. Ces résultats soulignent le potentiel des membranes hydrogel AMP–MMT comme adsorbants biodégradables, recyclables et efficaces pour l'épuration des eaux.

Forster et al²¹ ont développé des films composites à base de gélatine et d'hydroxypropylcellulose (HPC), incorporant différentes proportions d'argile montmorillonite- Na^+ , dans l'objectif d'améliorer la résistance à l'eau, la biodégradabilité et les propriétés d'adsorption pour l'élimination des colorants en milieu aqueux. Le propylène glycol a été utilisé comme plastifiant, et l'effet de la réticulation au glutaraldéhyde a été étudié. Les auteurs rapportent que l'ajout d'argile et la réticulation conduisent à des films plus compacts et homogènes, présentant une meilleure stabilité thermique et une résistance accrue à l'eau. Ces modifications ont également permis d'optimiser l'adsorption du bleu de méthylène, atteignant une capacité maximale de 11,2 mg g⁻¹ (89,1 % d'élimination) pour le film réticulé contenant 5 % d'argile, soit une performance supérieure à celle des films non réticulés. Cette étude met en évidence l'importance de la combinaison particules d'argile/réticulation dans l'amélioration des capacités d'adsorption des films biopolymères pour le traitement des eaux usées.

Afin de traiter la contamination de l'eau par des résidus pharmaceutiques, **Shamsudin et al**²² ont développé un film adsorbant fonctionnalisé (ENDFIL) à base de kaolin, de chlorure de cétypyridinium et d'alginate de sodium, optimisé pour l'élimination du diclofénac (DCF) à faibles concentrations. L'adsorbant a atteint une efficacité de 95 % et une capacité d'adsorption de 286,2 µg/g, avec des performances optimales à pH 5,82.

Les simulations de dynamique moléculaire ont confirmé la stabilité du complexe DCF/ENDFIL. De plus, le matériau régénéré à l'acide acétique a conservé des performances élevées jusqu'à six

cycles adsorption–désorption, soulignant son potentiel pour le traitement durable des eaux contaminées par des polluants pharmaceutiques.

I.4.2 Modification par réticulation

La réticulation chimique ou physique des polymères est une stratégie efficace pour renforcer la stabilité des films en milieu aqueux, en réduisant leur solubilité et leur dégradation.

Ce procédé améliore également leur résistance thermique et chimique, tout en favorisant la formation de nouveaux sites actifs susceptibles d'augmenter la capacité d'adsorption.

Plusieurs études ont confirmé l'efficacité de cette approche. **Siswanta et al**²³ ont montré qu'un film CMC/PVA réticulé au glutaraldéhyde adsorbe efficacement le bleu de méthylène (194 mg/g) selon une cinétique du pseudo-second ordre et l'isotherme de Langmuir. **Ahmad Bhat et al**²⁴ ont obtenu des films PVA/mélatamine-formaldéhyde capables d'adsorber 221,43 mg/g de rouge Congo, avec en plus une activité antibactérienne notable. **Kandil et al**²⁵ ont développé des films PVA/PAMAM réticulés à l'épichlorhydrine présentant une capacité de 73,8 mg/g et une bonne stabilité après régénération.

De même, **Nambiar et al**²⁶ ont élaboré des films PVA/nanotubes d'halloysite réticulés au glutaraldéhyde avec une capacité de 555 mg/g pour le bleu de méthylène et une excellente régénérabilité.

Perez-Calderon et al²⁷ ont mis au point un film PVA/chitosane thermiquement traité, atteignant une capacité élevée (678 mg/g) pour l'Acid Orange 7, dominée par un mécanisme de chimisorption à pH acide.

Enfin, **Ahmad et al**²⁸ ont élaboré une membrane chitosane/PEG réticulée par silanol, stable thermiquement jusqu'à 600 °C et efficace pour l'élimination du Methyl Orange (92 % en 15 min).

Dans l'ensemble, ces travaux démontrent que la réticulation améliore significativement la durabilité, la stabilité et les performances d'adsorption des films polymériques pour le traitement des eaux polluées.

I.4.3 Optimisation par plan d'expérience

L'optimisation par plan d'expérience constitue une approche statistique performante permettant d'évaluer l'influence et les interactions des paramètres opératoires sur les performances d'adsorption, tout en réduisant le nombre d'expériences nécessaires. Cette méthode favorise la compréhension du phénomène d'adsorption et la détermination des conditions optimales de fonctionnement.

Boubekri et al ²⁹ ont élaboré des films biocomposites à base de racines de *Bunium incrassatum* (Talghouda, TG) et de dérivés de cellulose (éthylcellulose et acétate de cellulose) pour l'adsorption du bleu de méthylène. Un plan factoriel a été appliqué afin d'étudier l'effet du rapport TG:EC:AC, du pH et de la concentration initiale en colorant. L'analyse statistique (logiciel Minitab) a montré que le pH influence principalement le pourcentage d'adsorption (>83 %), tandis que la concentration initiale affecte la capacité d'adsorption à l'équilibre.

Slamani et al ³¹ ont synthétisé pour la première fois un film composite à base de chitosane réticulé au glutaraldéhyde (GA-CS) et de zéolite naturelle (H-ZSM-5), destiné à l'élimination du chrome hexavalent (Cr(VI)). Le matériau obtenu (GA-CS-ZEO) a été caractérisé par diverses techniques analytiques confirmant ses bonnes propriétés physiques, chimiques et thermiques. L'optimisation du procédé d'adsorption par la méthodologie de surface de réponse (RSM) a montré une efficacité maximale de 82,39 % obtenue pour une concentration de Cr(VI) de 50 mg/L, un pH initial de 2, un temps de contact de 100 min et une température de 20 °C. L'analyse de variance (ANOVA) a révélé que le pH et la concentration initiale sont les principaux paramètres influençant l'adsorption. L'étude thermodynamique a mis en évidence un processus spontané et endothermique dominé par des interactions électrostatiques et des liaisons hydrogène. De plus, la désorption du Cr(VI) a été rapide et efficace en présence d'acide sulfurique 0,1 M, confirmant le fort potentiel de régénération du matériau.

Tran et al ³² ont appliqué la méthodologie de surface de réponse (RSM) selon un plan de Box–Behnken pour optimiser l'adsorption de la ciprofloxacine sur des membranes composites PVA/agar/maltodextrine. Le modèle a montré une excellente corrélation entre les valeurs expérimentales et prédites ($R^2 > 0,99$).

Les conditions optimales ont permis d'obtenir des capacités d'adsorption de 11,52 et 10,46 mg/g pour les membranes PAM244 et PAM433 respectivement, avec une bonne réutilisabilité après plusieurs cycles.

Ainsi, l'application de plans factoriels et de modèles de surface de réponse constitue un outil essentiel pour optimiser les performances des matériaux adsorbants, identifier les interactions significatives entre paramètres et améliorer l'efficacité globale des procédés d'élimination des polluants.

I.4.4 État de l'art sur les films composites

Le **Tableau I.2** présente une synthèse des principaux travaux récents portant sur les films composites et leurs applications à l'élimination des polluants, notamment les polluants textiles et les composés pharmaceutiques.

Tableau I.2 : Principaux travaux rapportés sur les films composites appliqués à l'élimination des polluants textiles et pharmaceutiques

Film adsorbant	Polluant	Conditions expérimentales	R (%)	Capacité (mg/g)
PVA/MgO ₂ ⁹	Bleu de méthylène (MB)	30 mg d'adsorbant, 50 mL de 25 mg/L MB, pH = 12, T = 27 °C, temps = 15 min	99,9	274,7
PVA-M/C (modal/coton) ¹⁰	Diclofénac (DCF)	0,2 g de film, 20 mg/L de DCF, pH = 5, T = 25 °C, temps = 24 h	80	14,68
	Tétracycline (TC)	0,5 g de film, 15 mg/L de TC, pH = 9, T = 25 °C, temps = 24 h	17,4	0,48
PVA/CNC ¹¹	Cu(II)	20 mL de 70 mg/L Cu(II), pH = 5, T = 25 °C, film 20×20×0,13 mm, temps = 3 h	55,2	-

Chapitre I: Revue Bibliographique

PVA/carrageenan/écorce d'orange ¹²	Crystal violet (CV)	0,05 g de film, 50 mL de CV à 10 mg/L, température ambiante, temps = 160 min	89	8,81
PVA/PDADMAC/ZSM-5 ¹³	Methyl orange (MO)	0,05 g film, 40 mL MO, pH = 5	95	7,6
Agar/CMC/PVA/ZSM-5 ¹⁴	Rouge Congo (CR)	0,05 g de film, 40 mL de CR à 20 mg/L, pH = 2, temps = 3 h	96	15,30
Chitosan/zéolite sodium ¹⁵	Methyl orange (MO)	100 mg de film, 100 mL de MO à 327 mg/L, pH = 8, T = 30 °C, temps = 120 min	90	287
PVA/CMC/halloysite ¹⁷	Bleu de méthylène (MB)	0,06 g de film, 50 mL de MB à 10 mg/L, pH = 10, T = 30 °C, temps = 240 min	99,5	8,29
Amidon/CTA-bentonite (S@CB) ¹⁸	Bleu de méthylène (MB)	0,15 g de film, 40 mL de MB, pH ≈ 4,5, T = 30 °C	-	89,82
Amidon/CTA-magadiite (S@CM) ¹⁸				76,59
PVA/PMMT ¹⁹		100 mg de film, 10 mL de MB à 30 mg/L, T = 24 h	99	-
Agar/maltodextrine/PVA/MMT ²⁰		1,0 g/L de film, pH = 8, T = 30 °C, temps = 240 min	-	71,51
Gélatine/HPC/NaMt ²¹		0,04 g de film, 0,1 L de MB à 5 mg/L, T = 25 °C, temps = 20 min	89,2	11,2
ENDFIL (kaolin-CPC/alginate) ²²	Diclofénac (DCF)	Film de 50×200 mm, 200 mL DCF à 200-1000 µg/L, pH = 5,82, T = 303 K, temps = 300 min	92-97	0,286 (µg/g)
PVA-CMC-GA ²³	Bleu de méthylène (MB)	20 mg film, 30 mL MB à 200 mg/L, pH = 7, temps = 200 min	-	194
PVA/mélatamine-formaldéhyde ²⁴	Rouge Congo (CR)	0,013 g de film, concentration CR = 50-200 mg/L, pH = 7, 30 °C, temps = 60 min	48	221,43

PAMAM-g-PVA ²⁵		0,025 g film, 10 mL CR à 200 mg/L, pH = 5,5, temps = 8 h	92-96	73,8
PVA/HNT ²⁶	Bleu de méthylène (MB)	0,15 g film, 50 mL MB à 40 mg/L, pH = 3,5, temps = 40 min	99,3	555
PVA/chitosane ²⁷	Orange acide 7 (AO7)	0,8 g film/L, pH = 2,5, 25 °C	91	678
Chitosane/PEG (TEOS) ²⁸	Methyl orange (MO)	0,025 mg film, 15 mL MO à 2 ppm, pH = 12, T = 25 °C, temps = 15 min	92	74
TG:EC:AC (Talghouda/cellulose) ²⁹	Bleu de méthylène (MB)	0,15 g film, 20 mL MB à 10-40 mg/L, pH = 7-9, T = 25 °C, temps = 120 min	83,7	4,82
GA-CS-ZEO (chitosane réticulé/zéolite) ³¹	Cr(VI)	1 cm ² film, 100 mL Cr(VI) à 50 mg/L, pH = 2, T = 20 °C, temps = 100 min	82,4	550
PVA/agar/maltodextrine (PAM244) ³²	Ciprofloxacin (CFX)	2,08 g/L film, 41,3 mg/L CFX, pH = 5,9, 30 °C, temps = 20 min	42	11,5

L'analyse du **Tableau I.2** montre que les films composites à base de PVA constituent la matrice la plus étudiée, souvent associée à des charges inorganiques (MgO₂, halloysite, zéolite, montmorillonite) ou à des polymères naturels (chitosane, carraghénane, agar, amidon).

Les performances les plus remarquables sont obtenues pour l'élimination des colorants cationiques, en particulier le MB, avec des pourcentages supérieurs à 99 % et des capacités d'adsorption atteignant 274,7 mg/g pour le film PVA/MgO₂ ⁹ et 221,4 mg/g pour le PVA/mélatamine-formaldéhyde ²⁴. Ces excellents résultats s'expliquent par des interactions électrostatiques favorables à pH basique (pH = 10-12) entre les surfaces chargées négativement des films et les groupements cationiques des colorants.

Le pH apparaît ainsi comme un paramètre critique, comme le confirment les travaux de Radoor et al ¹⁴ sur le CR avec un pourcentage de 96 % à pH = 2, conditions favorisant la protonation du film et l'attraction des colorants anioniques. En revanche, l'élimination des résidus pharmaceutiques (diclofénac, tétracycline, ciprofloxacine) reste modérée, avec des rendements compris entre 17,4 % et 80 % pour la plupart des films, à l'exception notable du film kaolin-CPC/alginate ²² qui atteint 92-97 % d'élimination du diclofénac grâce à la modification organique de l'argile. Les films à base de chitosane/zéolite ¹⁵ et de PVA/chitosane ²⁷ présentent des capacités d'adsorption élevées (287 mg/g pour MO et 678 mg/g pour AO7 respectivement), démontrant l'intérêt des polymères naturels pour l'élimination des colorants anioniques.

Les performances des films composites sont très dépendantes des conditions opératoires (pH, temps de contact, concentration initiale, masse d'adsorbant), ce qui limite les comparaisons directes entre études. Les colorants sont donc des polluants modèles plus facilement adsorbables que les molécules pharmaceutiques. Ces résultats soulignent la nécessité de concevoir des films plus sélectifs pour l'élimination efficace des deux types de polluants, qu'ils soient textiles ou pharmaceutiques.

I.5 Revue bibliographique sur la préparation et l'application des membranes céramiques pour l'élimination des polluants

Les procédés membranaires sont principalement classés en fonction de la taille des pores, de la pression opératoire appliquée et de leur capacité de rétention (**Figure I.2**). On distingue quatre procédés : la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI). Les membranes de MF, UF et NF sont poreuses, tandis que celles d'OI sont denses et fonctionnent par diffusion.

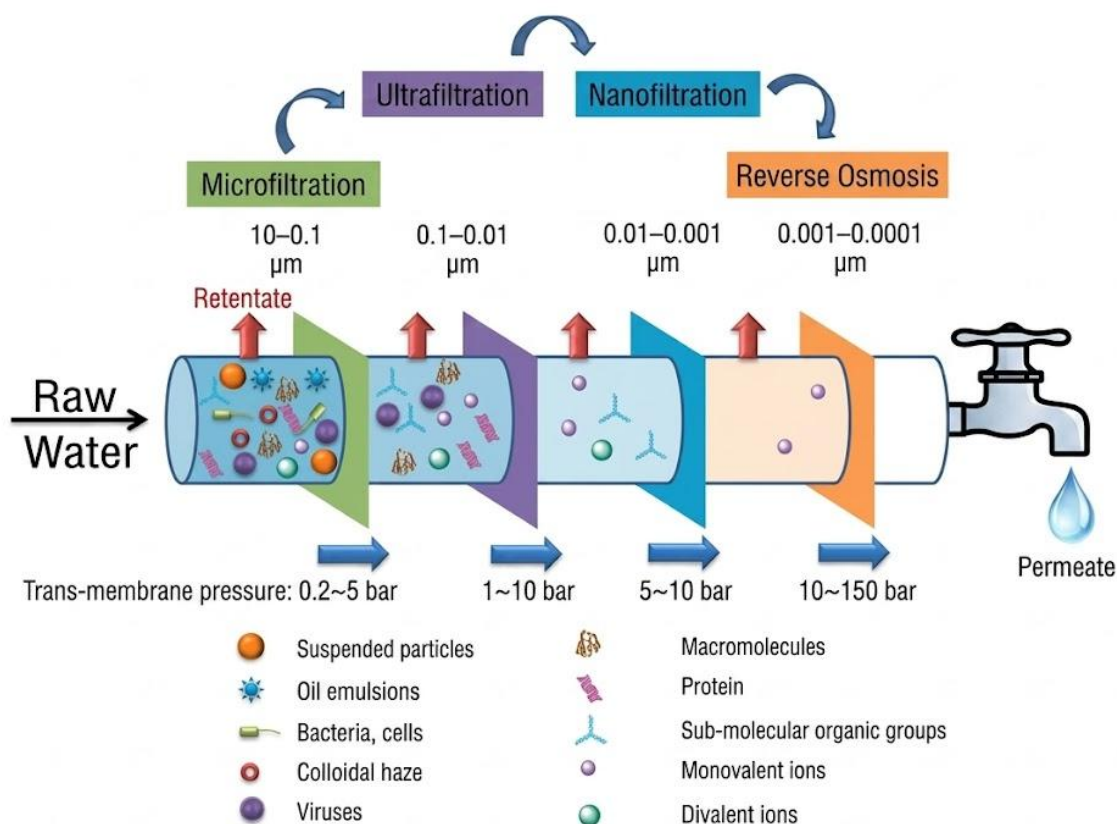


Figure I.2: Classification des procédés membranaires ³³.

I.5.1 Membranes céramiques

La préparation d'un support céramique repose généralement sur trois étapes principales, illustrées à la **Figure I.3**, qui présente les procédés et techniques de façonnage couramment employés dans l'industrie céramique^{34,35}.

Tout d'abord, le conditionnement des matières premières consiste à sélectionner, broyer et homogénéiser les poudres de base afin d'obtenir une granulométrie adéquate, favorisant une meilleure réactivité lors du frittage.

Ensuite, la mise en forme du support est réalisée selon des procédés à voie sèche (pressage, extrusion) ou à voie humide (coulage en barbotine, gelcasting). Cette étape confère au matériau sa géométrie finale ainsi que sa porosité initiale.

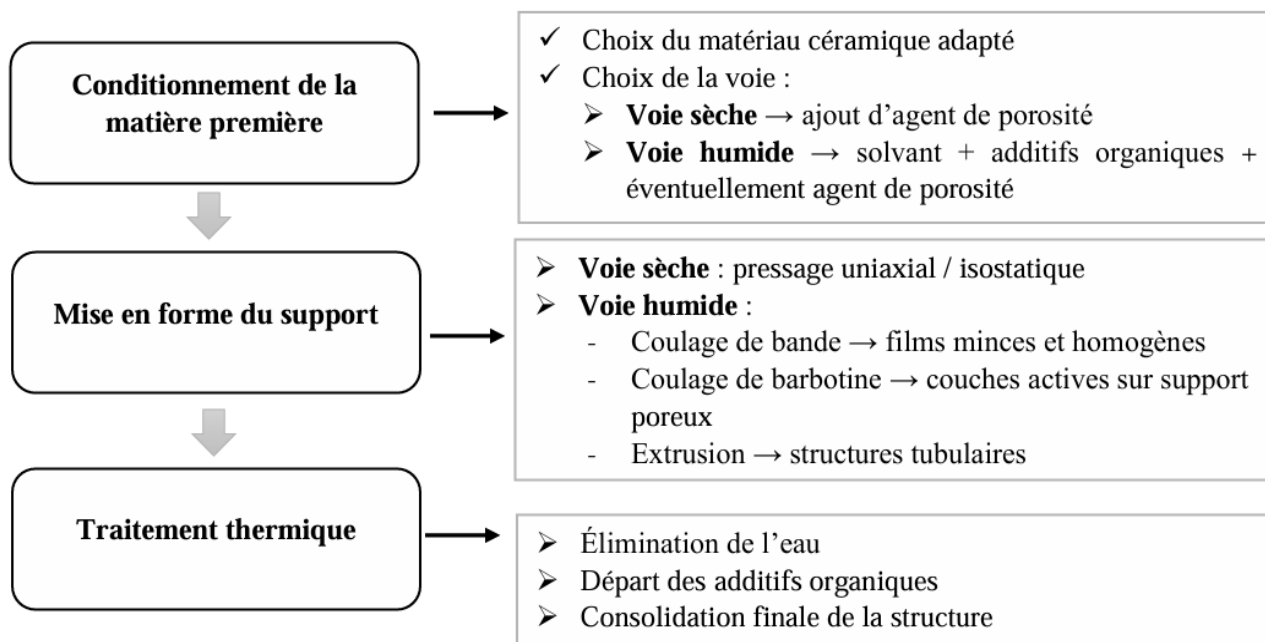


Figure I.3: Schéma des étapes de préparation d'un support céramique

Enfin, le traitement thermique ou frittage assure la consolidation de la structure par la densification partielle des grains, tout en préservant le réseau poreux indispensable aux applications de filtration.

I.5.2 Limites des membranes céramiques

Lors de la filtration membranaire, plusieurs limitations peuvent apparaître, dont la plus critique est le colmatage. Celui-ci correspond à la formation d'un dépôt de matière à la surface de la membrane ou à l'intérieur de ses pores. Ce phénomène se traduit par une diminution progressive et significative du flux de perméation au cours du temps ³⁶, en raison de l'augmentation de la résistance hydraulique induite par la présence du dépôt.

Le colmatage peut être défini comme l'accumulation de particules, colloïdes, macromolécules ou sels, retenus à la surface ou au sein de la membrane, entraînant une décroissance continue du flux, pouvant survenir aussi bien en quelques secondes qu'après plusieurs mois d'utilisation. Les principales causes du colmatage des membranes sont les suivantes :

- Une concentration trop élevée des solutés, qu'il s'agisse de la concentration moyenne ou de surconcentrations locales liées aux phénomènes de polarisation.
- La présence de matières en suspension qui se déposent sur la surface de la membrane dans des conditions hydrodynamiques favorables (notamment à faibles vitesses).

- Les phénomènes d'adsorption entre certaines molécules et le matériau constitutif de la membrane.

Les conséquences directes du colmatage sont multiples :

- La réduction de la durée de vie des membranes en raison de lavages plus fréquents.
- La baisse de productivité due à la diminution du taux de conversion.
- La perte de sélectivité (diminution du taux de rétention).
- L'augmentation de la consommation énergétique, liée à la hausse de la résistance au transfert.

La **Figure I.4** illustre les différentes formes de colmatage rencontrées lors de la filtration ^{37,38}.

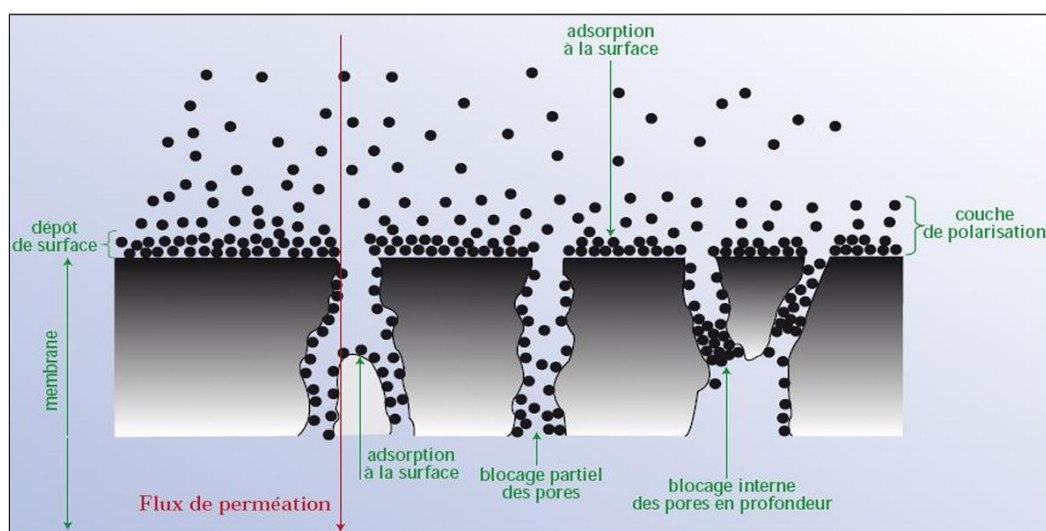


Figure.I.4: Différentes formes de colmatage

I.5.3 Application des membranes céramiques

- ✚ **Bousbih et al** ³⁹ ont synthétisé une membrane céramique d'ultrafiltration à partir de kaolin naturel tunisien, frittée à 1000 °C. Cette membrane, caractérisée par une surface homogène, a montré une bonne résistance chimique et mécanique, ainsi qu'une perméabilité de 21,2 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹. Son application au traitement des effluents textiles, bruts et prétraités biologiquement, a révélé des performances élevées avec des taux d'élimination de 99–100 % pour la couleur, 80–93 % pour la DCO et 98–100 % pour la turbidité.
- ✚ **Samhari et al** ⁴⁰ ont développé une membrane plane de microfiltration à partir de kaolinite naturelle marocaine, destinée au prétraitement de l'eau de mer en vue de la désalinisation et

à la clarification d'effluents agroalimentaires. La membrane a été fabriquée par pressage uniaxial suivi d'un frittage à 1100 °C, en utilisant de l'amidon de maïs (0 à 15 % en masse) comme agent porogène. Les résultats de caractérisation ont montrés que la membrane contenant 10 % d'amidon présentait des propriétés optimisées, avec une taille moyenne de pores de 2,3 μm , une résistance mécanique de 20,2 MPa et une perméabilité élevée de 2 129 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$. Lors de son application en filtration frontale sous une pression de 0,12 bar, cette membrane a permis une réduction de la turbidité de 73 % pour l'eau de mer brute et de 99 % pour l'effluent agroalimentaire modèle. Ces résultats confirment le potentiel des membranes planes à base de kaolinite naturelle pour le traitement des eaux industrielles et le prétraitement de l'eau de mer.

✚ **Salah et al** ⁴¹ ont élaboré des supports plats à base de boue (Mud) par pressage uniaxial à sec, puis frittés entre 900 et 1050 °C. L'analyse SEM a montré des surfaces homogènes et sans défauts. Les propriétés optimales ont été obtenues à 950 °C, avec un retrait de 9 %, une porosité de 32 %, une taille moyenne de pores de 1,4 μm , une résistance mécanique de 20 MPa et une perméabilité de 168,21 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$. Afin d'améliorer les performances, le support a été recouvert de graphène oxyde (GO) par trempage, formant une couche homogène confirmée par SEM. La membrane GO/Mud obtenue présente une taille moyenne de pores réduite (0,63 μm) et une perméabilité de 69,08 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$. La membrane a montré une rétention de 96 % lors de l'élimination du bleu de méthylène. Le flux a suivi le modèle de blocage standard des pores, et la perméabilité initiale a été restaurée après un nettoyage chimique, confirmant ainsi son potentiel pour le traitement durable des effluents colorés.

✚ **Romdhani et al** ⁴² ont conçu une nouvelle membrane plane d'ultrafiltration à base d'argile sépiolite, obtenue par pressage uniaxial et frittée entre 650 et 800 °C. Les membranes présentent une surface homogène et sans fissures, avec une porosité et une perméabilité croissantes selon la température de frittage (de 18 à 41 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$). Elles affichent une bonne résistance mécanique (18–22 MPa) et chimique. Lors de l'application au traitement de solutions aqueuses synthétiques contenant du paracétamol et du colorant indigo blue, la membrane a atteint des taux d'élimination proches de 100 % à température ambiante et sous 3 bars. De plus, le nettoyage à l'eau déionisée a permis de restaurer la perméabilité initiale, confirmant un colmatage réversible avec un FRR supérieur à 90 %.

✚ **Khmiri et al** ⁴³ ont développé des membranes céramiques planes à base de zéolite et de smectite, préparées par pressage uniaxial à sec et frittées entre 850 et 950 °C. L'étude a montré que l'augmentation de la température et de la teneur en smectite améliore la résistance mécanique mais entraîne un retrait plus important, la température optimale étant 850 °C avec une faible rétraction (<5 %) et une bonne résistance (>23 MPa). L'ajout de smectite réduit la taille des pores (0,98 à 0,75 µm) et la perméabilité à l'eau (623 à 371 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹). Lors du traitement du colorant indigo blue, les membranes ont éliminé presque totalement la turbidité, tandis que l'efficacité de décoloration et de réduction de la DCO diminuait avec l'augmentation de smectite (de 95 % à 76 % et de 95 % à 52 %). Un test de germination a confirmé la non-toxicité de l'eau traitée par la membrane MS10-Z90 (10 % smectite, 90 % zéolite, frittée à 850 °C), qui se révèle ainsi prometteuse pour le traitement des eaux usées colorées industrielles grâce à ses bonnes performances et sa faible consommation énergétique.

✚ **Rekik et al** ⁴⁴ ont étudié des membranes céramiques tubulaires poreuses élaborées à partir de kaolin naturel, avec ou sans amidon de maïs comme agent porogène. Le choix du kaolin repose sur son abondance, sa non-toxicité, son faible coût et ses bonnes propriétés. Les membranes ont été préparées puis caractérisées (porosité, taille et distribution des pores, résistance mécanique), en fonction de la composition, de l'ajout d'additifs et de la température de frittage (1100–1250 °C). Les images SEM ont montré une surface homogène, et une corrélation claire entre la microstructure et les propriétés mécaniques a été mise en évidence. Les performances de microfiltration, évaluées par la perméabilité à l'eau et la rétention, ont montré une efficacité notable dans le traitement des effluents issus de l'industrie de transformation des produits marins, notamment par la réduction de la turbidité et de la demande chimique en oxygène (DCO).

✚ **Harabi et al** ⁴⁵ ont fabriqué des supports céramiques tubulaires à base de kaolin local (DD3) et de carbonate de calcium par extrusion et frittage entre 1150 et 1300 °C. Les analyses (MEB, DRX, porosimétrie) ont montré la formation d'anorthite avec un peu de mullite. Les supports présentaient une porosité de 42–50 %, une taille moyenne de pores de 3,9–18,6 µm, une résistance mécanique de 67–77 MPa et une distribution bimodale des pores, ce qui les rend adaptés comme supports de membranes de microfiltration et d'ultrafiltration.

✚ **Rakcho et al** ⁴⁶ ont préparé des membranes céramiques à faible coût à partir d'argile rouge marocaine et de déchets de thé, utilisées pour le traitement des eaux usées de tannerie et de l'eau de mer brute. Les auteurs ont fabriqué des disques céramiques par pressage uniaxial, avec des teneurs en déchets de thé de 10, 20 et 30 % en poids, suivis d'un frittage à 1100 °C. Les résultats de caractérisation montrent que l'ajout de déchets de thé augmente significativement la porosité de 22,26 % à 49,13 % et réduit la densité apparente, tout en modifiant la distribution de la taille des pores. La membrane optimale, contenant 20 % de déchets de thé, présente une taille moyenne de pores de 2,8 μm , une perméabilité à l'eau de 1249 $\text{L/h}\cdot\text{m}^2\cdot\text{bar}$, ainsi qu'une bonne résistance mécanique (flexion : 14,8 MPa) et une stabilité chimique satisfaisante. Les essais de filtration en tangentielle ont démontré des performances remarquables : la membrane a éliminé 99,16 % de la turbidité des eaux usées de tannerie et 99,76 % de celle de l'eau de mer. Les rejets en demande chimique en oxygène (DCO) atteignent respectivement 76,43 % et 87,70 %. Les auteurs attribuent ces efficacités non seulement à un mécanisme de tamisage, mais aussi à des interactions électrostatiques entre la surface de la membrane et les polluants. Enfin, cette étude ouvre la voie à l'utilisation de ces membranes comme supports pour des procédés d'ultrafiltration ou de nanofiltration après modification de la surface.

✚ **Bahrouni et al** ⁴⁷ ont préparé des membranes céramiques planes à faible coût à partir de kaolin DD3, de poudre de coques d'amande (2 à 10 % en poids) et de chaux (2 %), sans ajout de liants organiques. Les membranes ont été frittées à des températures comprises entre 850 et 950 °C, et caractérisées par différentes techniques de caractérisation. Les résultats montrent que la température de frittage et la teneur en coques d'amande influencent significativement la porosité, la résistance mécanique et la perméabilité. La membrane optimale, désignée MP2-900 (2 % de coques d'amande, frittage à 900 °C), présente une porosité de 12,5 %, une perméabilité à l'eau de 35 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$, un retrait inférieur à 5 % et une résistance à la flexion remarquable d'environ 42 MPa. Les essais de filtration sous 1 bar ont démontré une efficacité d'élimination de 87 % pour le violet cristallin (CV) et le paracétamol (PCT). Les mécanismes de rétention impliquent des interactions électrostatiques pour le colorant cationique et l'adsorption pour le médicament neutre. De plus, la membrane présente une excellente récupération de flux après nettoyage ($\text{FRR} > 88 \%$) et un coût de fabrication estimé à seulement 3,38 $\text{\$}\cdot\text{m}^{-2}$, bien inférieur à celui des membranes commerciales en alumine. Cette

étude démontre ainsi le potentiel des déchets agricoles (coques d'amande) comme agents porogènes pour élaborer des membranes céramiques durables, économiques et efficaces pour le traitement des eaux usées contenant des polluants récalcitrants.

I.5.4 État de l'art sur les membranes céramiques

Le **Tableau I.3** présente un récapitulatif des études sur les membranes céramiques pour le traitement des polluants, en mettant en évidence la diversité des matières premières, des conditions de frittage et des performances obtenues.

Tableau I.3 : Récapitulatif des études sur les membranes céramiques pour le traitement des polluants

Matières premières	Température de frittage (°C)	Porosité (%)	Perméabilité ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$)	Résistance à la flexion (MPa)	Applications
Kaolinite (Maroc) + Amidon (10 wt.%)⁴⁰	1100	40	2129	20,2	Prétraitement d'eau de mer pour dessalement (73% turbidité, 49,6%DCO) Clarification d'effluent agro-alimentaire (99,6% turbidité)
Mud (sous-produit de lavage de phosphate) + GO (couche)⁴¹	950 (support) 300 (séchage GO)	32	168,21 (support) ; 69,08 (membrane GO/Mud)	20 (support)	Élimination du bleu de méthylène (96%)
Sépiolite (Turquie)⁴²	650	37	18	18	Élimination du paracétamol (100%)
	700	31,7	39	21	Élimination du bleu d'indigo (100%)
Zéolite (90%) + Smectite (10%)⁴³	850	-	623	23	Bleu d'indigo : turbidité (>90%), couleur (95%), DCO (95%)
Zéolite (70%) + Smectite (30%)⁴³			521	30	Bleu d'indigo : turbidité (>90%), couleur (76%), DCO (76%)
Zéolite (50%) + Smectite (50%)⁴³			371	33	Bleu d'indigo : turbidité (>90%), couleur (52%), DCO (52%)

Chapitre I: Revue Bibliographique

Kaolin (100%)⁴⁴	1250	27	20	28	Effluents de seiche : turbidité (>99%), DCO (70%), conductivité (30%)
Kaolin (90%) + Amidon (10%)⁴⁴	1250	36	Non spécifiée	21	-
Argile marocaine + Déchets de thé vert (20 wt.%)⁴⁶	1100	39,15	1 249	14,8	Eaux usées de tannerie : turbidité (99,16%), DCO (76,43%), couleur (83,33%) Eau de mer brute : turbidité (99,76%), DCO (87,70%)
Kaolin DD3 (Algérie) + Coquilles d'amande (2 wt. %) + Chaux (2 wt.%)⁴⁷	900	~12,5	35	28	Cristal violet (87%); Paracétamol (87%)
Kaolin (DD3) (79%) + Calcite CaCO₃ (15%) + Additifs organiques (6%)⁴⁵	1 150-1 250	42,0-50,4	-	67-77	Supports pour membranes de microfiltration et ultrafiltration

L'analyse du **Tableau I.3** montre que les membranes céramiques élaborées à partir de matières premières naturelles (kaolin, sépiolite et zéolite) ou de sous-produits industriels (mud phosphate, déchets de thé vert et coquilles d'amande) constituent une alternative prometteuse et peu coûteuse aux membranes commerciales. Les températures de frittage varient de 300 °C (dépôt de GO) à 1250 °C, influençant directement la porosité (12,5 à 50,4 %), la perméabilité (18 à 2129 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹) et la résistance mécanique (14,8 à 35 MPa). Les membranes à base de kaolin et d'amidon ^{40,46}, présentent les meilleures perméabilités (>1200 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹) associées à des porosités élevées (≈40 %) et une bonne résistance (≈20 MPa), ce qui les rend adaptées au prétraitement d'eaux de mer ou d'effluents agro-alimentaires (réduction de turbidité >99 %). L'ajout d'additifs porogènes (amidon, déchets de thé vert, coquilles

d'amande) augmente la porosité mais peut réduire la résistance mécanique, comme observé pour la membrane kaolin/chaux/coquilles d'amande ⁴⁷ avec une porosité faible (12,5 %) et des rendements modérés (87 % pour cristal violet et paracétamol). Les membranes à base de sépiolite ⁴² atteignent une élimination totale (100 %) du paracétamol et du bleu d'indigo à des températures de frittage modérées (650-700 °C), avec une perméabilité relativement faible ($18-39 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$) limitant leur productivité. L'incorporation d'oxyde de graphène (GO) en couche superficielle ⁴¹ améliore l'élimination du bleu de méthylène (96 %) mais réduit la perméabilité de 168 à $69 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$. Enfin, la membrane zéolite/smectite ⁴³ montre que l'augmentation de la teneur en smectite (de 10 à 50 %) diminue la perméabilité (623 à $371 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$) et l'élimination de la couleur (95 à 52 %) en raison d'une réduction de la taille des pores et d'une possible compaction de la structure. Ces résultats soulignent l'importance d'un compromis entre perméabilité, sélectivité et résistance mécanique pour le développement de membranes céramiques à base de ressources locales adaptées au traitement des polluants textiles et pharmaceutiques.

I.6 Conclusion

Ce premier chapitre présente les bases théoriques sur les matériaux, les techniques d'élaboration et les procédés de dépollution, ainsi qu'un état de l'art sur les films composites et les membranes céramiques pour le traitement des effluents industriels. Il met en évidence la présence de polluants variés (colorants et résidus pharmaceutiques) et souligne que l'adsorption et la filtration sont des méthodes efficaces, simples et économiques pour leur élimination.

La revue bibliographique montre que l'intégration d'adsorbants dans des matrices polymériques améliore les performances d'adsorption et la récupération des matériaux, tandis que les membranes céramiques offrent une grande stabilité et une bonne efficacité de filtration. Elle souligne également l'importance de l'optimisation des procédés, notamment à l'aide des plans d'expériences.

Ainsi, ce chapitre établit les bases scientifiques du travail expérimental et met en lumière l'intérêt et les perspectives d'amélioration des matériaux pour une dépollution plus efficace et durable.

Références

1. Hussain, S. *et al.* Adsorption, kinetics and thermodynamics studies of methyl orange dye sequestration through chitosan composites films. *Int. J. Biol. Macromol.* **168**, 383–394 (2021).
2. Mokeddem, A. *et al.* Sodium Alginate-Based Composite Films for Effective Removal of Congo Red and Coralene Dark Red 2B Dyes: Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Analysis. *Water.* **15**, 1709 (2023).
3. Mokhtar, A., Abdelkrim, S., Zaoui, F., Sassi, M. & Boukoussa, B. Improved Stability of Starch@Layered-Materials Composite Films for Methylene Blue Dye Adsorption in Aqueous Solution. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **30**, 3826–3831 (2020).
4. Zhou, C. H. *et al.* Paper-like composites of cellulose acetate-organo-montmorillonite for removal of hazardous anionic dye in water. *Chemical Engineering Journal.* **209**, 223–234 (2012).
5. Zambianchi, M. *et al.* Graphene oxide doped polysulfone membrane adsorbers for the removal of organic contaminants from water. *Chemical Engineering Journal.* **326**, 130–140 (2017).
6. Ngang, H. P., Ooi, B. S., Ahmad, A. L. & Lai, S. O. Preparation of PVDF–TiO₂ mixed-matrix membrane and its evaluation on dye adsorption and UV-cleaning properties. *Chemical engineering journal.* **197**, 359–367 (2012).
7. Bhattacharyya, R. & Ray, S. K. Removal of congo red and methyl violet from water using nano clay filled composite hydrogels of poly acrylic acid and polyethylene glycol. *Chemical engineering journal.* **260**, 269–283 (2015).
8. Radoor, S. *et al.* Low-cost and eco-friendly PVA/carrageenan membrane to efficiently remove cationic dyes from water: Isotherms, kinetics, thermodynamics, and regeneration study. *Chemosphere.* **350**, 140990 (2024).
9. Al Naim, A. F. & El-Shamy, A. G. A new reusable adsorbent of polyvinyl alcohol/magnesium peroxide (PVA/MgO₂) for highly selective adsorption and dye removal. *Mater. Chem. Phys.* **270**, 124820 (2021).
10. Kaplica, Z., Şafak, Ş. & Çifçi, D. İ. Adsorption of Diclofenac Sodium and Tetracycline From Aqueous Solution Using PVA Films Prepared with Modal/Cotton Fiber Wastes. *ChemistrySelect.* **9**, 1–9 (2024).
11. Viet, V. & Nguyen, L. Rice husk-based cellulose nanocrystal / poly (vinyl alcohol) composite film for the removal of Cu (II). *International Journal of Materials Research.* 1–11 (2024).
12. Radoor, S. *et al.* Adsorptive removal of crystal violet from aqueous solution by bioadsorbent. *Biomass Conversion and Biorefinery.* **15**, 2431–2442 (2025).
13. Sabarish, R. & Unnikrishnan, G. Polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose/ZSM-5 zeolite biocomposite membranes for dye adsorption applications. *Carbohydr. Polym.* **199**, 129–140 (2018).
14. Radoor, S. *et al.* Efficient Removal of Organic Dye from Aqueous Solution Using Hierarchical Zeolite-Based Biomembrane: Isotherm, Kinetics, Thermodynamics and Recycling Studies. *Catalysts.* **12**, 1–26 (2022).
15. Hussain, S. *et al.* Adsorption, kinetics and thermodynamics studies of methyl orange dye sequestration through chitosan composites films. *Int. J. Biol. Macromol.* **168**, 383–394 (2021).
16. Slamani, I. *et al.* Cross-linked chitosan/H-ZSM-5 zeolite composite film for chromium removal from aqueous solutions: optimization using response surface methodology and adsorption mechanism assessment. *Environmental Science and Pollution Research.* 1–23 (2025).
17. Radoor, S., Karayil, J., Parameswaranpillai, J. & Siengchin, S. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by a novel PVA/CMC/halloysite nanoclay bio composite: Characterization, kinetics, isotherm and antibacterial properties. *J. Environ. Health Sci. Eng.* **18**, 1311–1327 (2020).

18. Mokhtar, A., Abdelkrim, S., Zaoui, F., Sassi, M. & Boukoussa, B. Improved Stability of Starch@Layered-Materials Composite Films for Methylene Blue Dye Adsorption in Aqueous Solution. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **30**, 3826–3831 (2020).
19. Stanly, S., Honey, E. J. J. & John, H. Studies on Modified Montmorillonite Clay and Its PVA Nanohybrid for Water Purification. *J. Polym. Environ.* **28**, 2433–2443 (2020).
20. Nguyen, T. T. *et al.* Agar/maltodextrin/poly(vinyl alcohol) walled montmorillonite composites for removal of methylene blue from aqueous solutions. *Surfaces and Interfaces.* **26**, 101410 (2021).
21. Forster, J. S. *et al.* Clay-gelatin/hydroxypropyl cellulose composite films for methylene blue adsorption. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **700**, 134846 (2024).
22. Shamsudin, M. S. *et al.* Mechanistic insights of diclofenac adsorption on functionalized Clay-Based adsorptive Film: Bridging experimental and molecular dynamics findings. *Sep. Purif. Technol.* **377**, 134119 (2025).
23. Siswanta, D., Wahyuni, R. & Mudasir, M. Synthesis of Glutaraldehyde -Crosslinked Carboxymethyl Cellulose- Polyvinyl Alcohol Film as an Adsorbent for Methylene Blue. *Key Engineering Materials.* **840**, 35–42 (2020).
24. Bhat, S. A. *et al.* Efficient removal of Congo red dye from aqueous solution by adsorbent films of polyvinyl alcohol/melamine-formaldehyde composite and bactericidal effects. *J. Clean. Prod.* **255**, 120062 (2020).
25. Kandil, H., Abdelhamid, A. E., Moghazy, R. M. & Amin, A. Functionalized PVA film with good adsorption capacity for anionic dye. *Polym. Eng. Sci.* **62**, 145–159 (2022).
26. Nambiar, A. P., Pillai, R., Vadikkeettil, Y., Sanyal, M. & Shrivastav, S. Glutaraldehyde-crosslinked poly (vinyl alcohol)/ halloysite composite films as adsorbent for methylene blue in water. *Mater. Chem. Phys.* **291**, 126752 (2022).
27. Perez-Calderon, J., Marin-Silva, D. A., Zaritzky, N. & Pinotti, A. Eco-friendly PVA-chitosan adsorbent films for the removal of azo dye Acid Orange 7: Physical cross-linking, adsorption process, and reuse of the material. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research.* **6**, 239-254 (2023).
28. Ahmad, M. F. *et al.* Green Approach to Water Purification: Investigating Methyl Orange Dye Adsorption Using Chitosan/Polyethylene Glycol Composite Membrane. *J. Polym. Environ.* **32**, 194–212 (2024).
29. Boubekri, F. Z., Benkhaled, A., & Elbahri, Z. Design of experiments for the methylene blue adsorption study onto biocomposite material based on Algerian earth chestnut and cellulose derivatives. *Journal of Polymer Engineering.* **42**, 191–203 (2022).
30. Shamsudin, M. S. *et al.* Mechanistic insights of diclofenac adsorption on functionalized Clay-Based adsorptive Film: Bridging experimental and molecular dynamics findings. *Sep. Purif. Technol.* **377**, 134119 (2025).
31. Slamani, I. *et al.* Cross-linked chitosan/H-ZSM-5 zeolite composite film for chromium removal from aqueous solutions: optimization using response surface methodology and adsorption mechanism assessment. *Environmental Science and Pollution Research.* 1-23 (2025).
32. Tran, H. D. *et al.* Removal of the antibiotic ciprofloxacin by using a polyvinyl alcohol/agar/maltodextrin composite membrane: Optimization by response surface methodology. *J. Chem. Res.* **47**, (2023).
33. Liao, Y., Loh, C. H., Tian, M., Wang, R. & Fane, A. G. Progress in electrospun polymeric nanofibrous membranes for water treatment: Fabrication, modification and applications. *Prog. Polym. Sci.* **77**, 69–94 (2018).

34. Schüller, K. H. *Ceramics monographs-a handbook of ceramics. Verlag Schmidt GmbH Freiburg Brg.* (1979).
35. Khemakhem Baklouti, M. Préparation de nouvelles membranes d'ultrafiltration en céramique à base d'un co-produit de l'industrie de transformation des phosphates et étude de la modification hydrophobique de la surface par greffage et PECVD : application au traitement des eaux. *Thèse de doctorat.* Université de Sfax, Tunisie (2015).
36. Bouchoux, A. Étude de la nanofiltration pour son intégration dans les procédés de production d'acides organiques. *Thèse de doctorat.* Université Paul Sabatier, Toulouse III, France (2004).
37. Mänttari, M., Puro, L., Nuortila-Jokinen, J. & Nyström, M. Fouling effects of polysaccharides and humic acid in nanofiltration. *J. Memb. Sci.* **165**, 1–17 (2000).
38. Amiri, M. C. & Samiei, M. Enhancing permeate flux in a RO plant by controlling membrane fouling. *Desalination* **207**, 361–369 (2007).
39. Bousbih, S. *et al.* Treatment of textile wastewater using monolayered ultrafiltration ceramic membrane fabricated from natural kaolin clay. *Environmental Technology.* **42**, 3348–3359 (2021).
40. Samhari, O. *et al.* Fabrication of flat ceramic microfiltration membrane from natural kaolinite for seawater pretreatment for desalination and wastewater clarification. *Desalination Water Treat.* **194**, 59–68 (2020).
41. Salah, Z. *et al.* Development of Graphene Oxide Membrane on Flat Mud Ceramic Support for Methylene Blue Dyes Removal. *ChemistrySelect.* **10**, 1–11 (2025).
42. Romdhani, M. *et al.* Performance Assessment of a New Flat Sepiolite Clay-Based Ultrafiltration Membrane for the Removal of Paracetamol and Indigo Blue Dyes from Two Synthetic Aqueous Solutions. *Sustainability.* **16**, (2024).
43. Khmiri, Y., Attia, A., Aloulou, H. & Baklouti, L. Preparation and Characterization of New and Low-Cost Ceramic Flat Membranes Based on Zeolite-Clay for the Removal of Indigo Blue Dye Molecules. *Membranes.* **13**, 865 (2023).
44. Rekik, S. B. *et al.* Study of Ceramic Membrane from Naturally Occurring-Kaolin Clays for Microfiltration Applications. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering.* **61**, 206-215 (2017).
45. Harabi, A. *et al.* Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin (DD3) and calcite mixtures. *Acta Physica Polonica A.* **127**, 1164–1166 (2015).
46. Rakcho, Y. *et al.* Treatment of seawater and wastewater using a novel low-cost ceramic membrane fabricated with red clay and tea waste. *Arabian Journal of Chemistry.* **16**, (2023).
47. Bahrouni, J., Aouay, F., Larchet, C., Dammak, L. & Ben Amar, R. Eco-Friendly Ceramic Membranes from Natural Clay and Almond Shell Waste for the Removal of Dyes and Drugs from Wastewater. *Membranes.* **16**, (2026).

Chapitre II:
Méthodologie expérimentale

II.1 Introduction

La mise en œuvre d'une investigation scientifique rigoureuse, notamment dans le domaine du développement de matériaux destinés au traitement des eaux usées, repose sur une méthodologie expérimentale clairement définie, garantissant la reproductibilité, la fiabilité et la validité des résultats obtenus. Dans le cadre de ce travail, la méthodologie suivie vise à élaborer, caractériser et évaluer l'efficacité de films composites et de membranes céramiques destinés à l'élimination des polluants organiques présents dans les effluents industriels. Ce chapitre décrit de manière détaillée l'ensemble des procédures expérimentales adoptées, depuis le choix des réactifs jusqu'à la mise en application des matériaux élaborés pour le traitement des effluents aqueux.

II.2 Produits utilisés

II.2.1 Kaolin de Djebel Debbagh

Le kaolin DD3, une argile naturelle de composition minéralogique riche en halloysite et en kaolinite, extraite d'un gisement situé à Djebel Debbagh, à l'ouest de la wilaya de Guelma (Algérie). Sa composition chimique, déterminée par fluorescence des rayons X, est présentée dans le **Tableau II.1**.

Tableau II.1 : Composition chimique de l'argile naturelle DD3 (% en masse)¹.

Composition	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	PAF*
wt. %	41,74	0,017	31,21	0,03	0,313	0,085	0,420	0,017	25,04

*Perte au feu à 1000°C

II.2.2 Alcool polyvinylique

L'alcool polyvinylique (PVA) utilisé dans cette étude provient de Sigma-Aldrich. Le **Tableau II.2** regroupe les caractéristiques importantes de ce polymère.

Tableau II.2 : Principales caractéristiques de PVA

Aspect	Poudre blanche
Nature	Polymère synthétique hydrophile obtenu par hydrolyse du poly(acétate de vinyle)
Masse Molaire Moyenne (Mw)	89 000 - 98 000 g/mol
Degré d'hydrolyse	99 %
Solubilité	Soluble dans l'eau chaude (80 - 95 °C), jusqu'à 10 % (100 g/L)
Température de fusion	> 200 °C
Compatibilité	Bonne compatibilité avec argiles, nanoparticules et autres polymères
Structure moléculaire	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C} - \text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{HO} \end{array} \right]_n$
Groupes fonctionnels	Groupes hydroxyles (-OH)

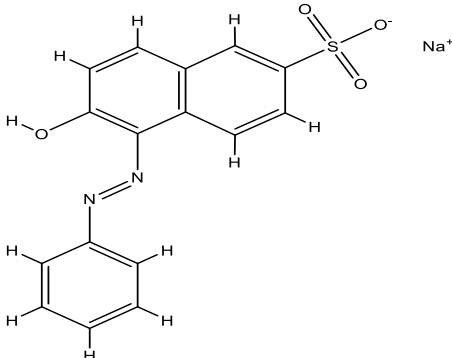
II.2.3 Glutaraldéhyde

Le glutaraldéhyde (C₅H₈O₂ ; M = 100,12 g/mol ; d = 1,061) est un liquide incolore à odeur caractéristique, il est utilisé comme un agent de réticulation avec le PVA dans notre travail.

II.2.4 Orange Telon

Le colorant textile Orange Telon (OT) est une poudre orange fournie par la société SOITEX, spécialisée dans la production et la commercialisation de textiles, située à Tlemcen (Algérie). Les principales caractéristiques du colorant OT sont regroupées dans le **Tableau II.3**.

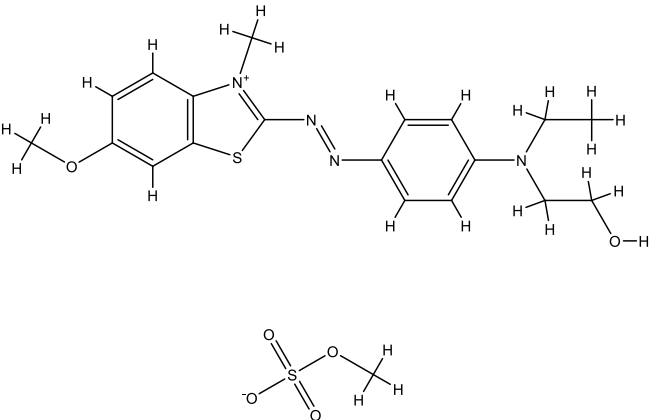
Tableau II.3: Principales propriétés du colorant Orange Telon

Nom générique	Acid orange 12
Nom commercial	Orange Telon (OT)
Nature	Anionique
Formule chimique	C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S
Masse molaire	350,32 g/mol
Structure moléculaire	

II.2.5 Basique Bleu 41

Le colorant textile Basique Bleu 41 (BB41), se présentant sous forme de poudre bleue, a été fourni par la société MANTAL, spécialisée dans la production et la commercialisation de textiles, située à Tlemcen (Algérie). Les principales caractéristiques du colorant BB41 sont regroupées dans le **Tableau II.4**.

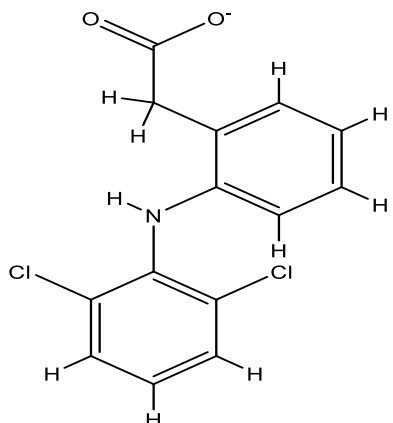
Tableau II.4: Principales propriétés du colorant Basique Bleu 41

Nom	Basique Bleu 41 (BB41)
Nature	Cationique
Formule chimique	$C_{20}H_{26}N_4O_6S_2$
Masse molaire	482,6 g/mol
Structure moléculaire	

II.2.6 Diclofénac sodique

Le diclofénac sodique (DCF) est un médicament anti-inflammatoire non stéroïdien (AINS) appartenant au groupe des acides arylalcanoïques, doté de propriétés analgésiques et anti-inflammatoires. Celui utilisé dans cette étude, fourni par Sigma-Aldrich, se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche et faiblement hygroscopique. Il est pratiquement soluble dans l'eau et ses propriétés physico-chimiques sont présentées dans le **Tableau II.5**.

Tableau II.5: Principales propriétés du diclofénac de sodium

Nom	Diclofenac sodique (DCF)
Formule chimique	$C_{12}H_{10}Cl_2NO_2Na$
Nom chimique	Sel de sodium de l'acide 2-[(2,6-dichlorophényl) amino] benzène acétique
Masse molaire	318,1 g/mol
Structure moléculaire	Na^+ 

II.3 Préparation des matériaux

II.3.1 Préparation des films composites

Les films composites ont été préparés par la technique « casting », en suivant un protocole décrit précédemment par Allel et al², et les conditions de préparation sont résumées dans le **Tableau II.6**.

Tableau II.6: Formulations des films composites

Abréviations	Composition des films (g)		
	PVA	DD3	GA
PD0	1	0	0
PD1	1	0,1	0
PD2	1	0,2	0
PD3	1	0,3	0
PD2-G	1	0,2	0,2

II.3.1.1 Préparation du film PVA

Dans un montage à reflux (**Figure II.1**), 1 g de PVA a été dissous dans 10 mL d'eau distillée à 80 °C sous agitation vigoureuse afin d'assurer une dissolution complète du polymère. Ensuite, la solution a été transférée dans une boîte de Pétri et laissée sécher à l'air libre pendant 72 heures.

II.3.1.2 Préparation des films PVA/DD3

Pour la préparation des films PVA/DD3 (**Figure II.1**), une suspension aqueuse de DD3 a été ajoutée à la solution de PVA, et le mélange a été agité pendant 3 heures à 80 °C. Les mélanges obtenus, contenant différents pourcentages de DD3, ont ensuite été versés dans des boîtes de Pétri et séchés à l'air libre pendant 72 heures.

II.3.1.3 Préparation du film PVA/DD3/GA

La préparation du film composite PVA/DD3/GA suit la même méthodologie (**Figure II.1**). Initialement, un mélange homogène est formé à partir de la solution de PVA et du DD3. Ce mélange est ensuite refroidi à température ambiante. Par la suite, 1 mL de HCl (1M) et 0,2 g de GA sont ajoutés. L'ensemble est maintenu sous agitation pendant 30 minutes, avant d'être versé dans une boîte de Pétri et laissé à sécher.

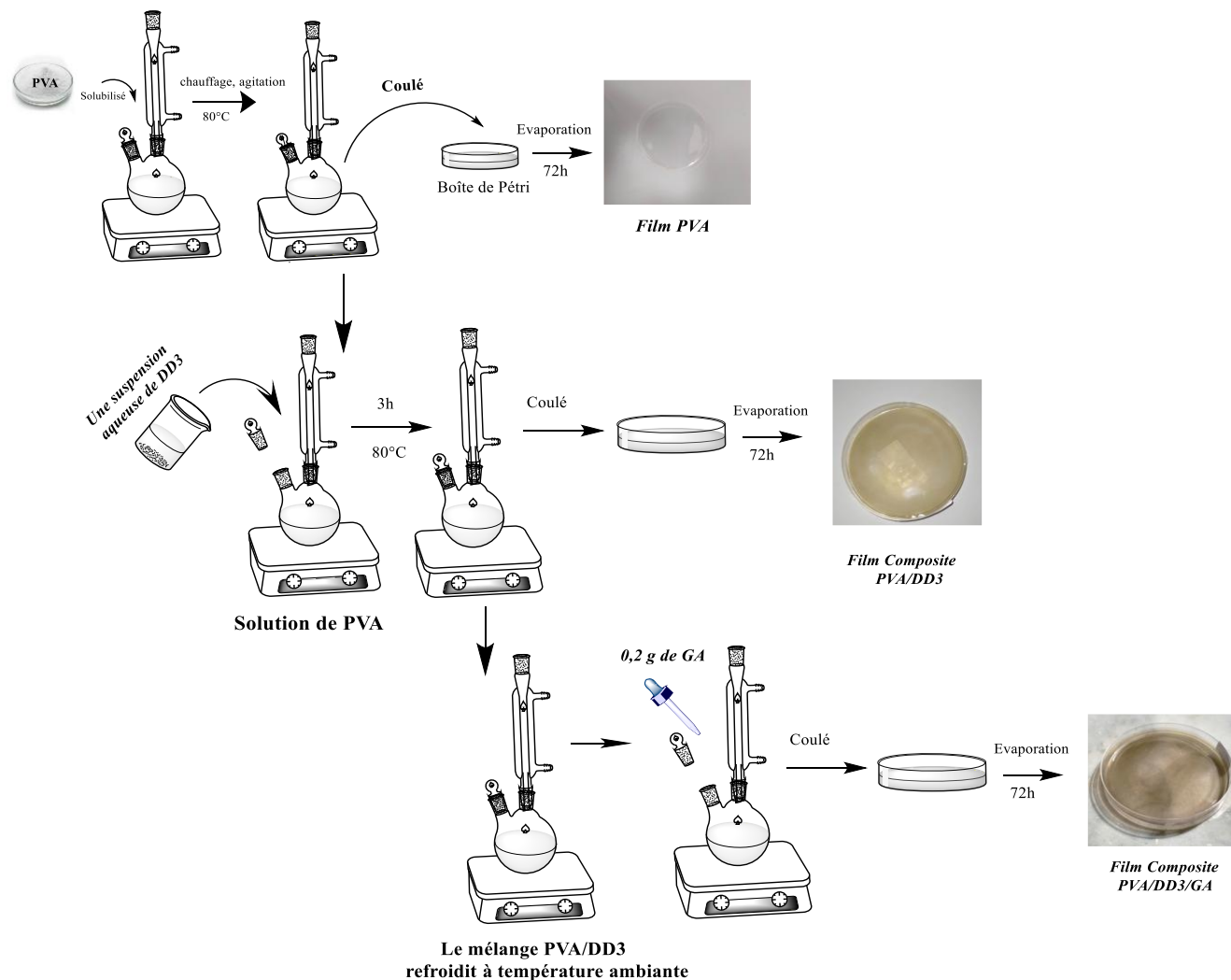


Figure II.1: Schéma de préparation des films

II.3.2 Préparation des membranes céramiques

II.3.2.1 Préparation du charbon actif

Le charbon actif (CA) utilisé dans notre travail a été synthétisé à partir de résidus de marc de café, suivant le protocole détaillé par F. Aouay et al ³. Après lavage et séchage, la biomasse a été activée chimiquement par H_3PO_4 , puis soumise à une pyrolyse thermique. Le matériau obtenu a ensuite été lavé à l'eau distillée jusqu'à pH neutre, séché à l'étuve et tamisé à 100 μm avant utilisation.

II.3.2.2 Préparation des mélanges kaolin DD3/charbon actif

Les poudres de kaolin DD3 et de charbon actif sont d'abord tamisées (tamis de 100 μm), puis mélangées en différentes proportions (**Tableau II.7**). Avant la mise en forme des supports membranaires, les mélanges sont humidifiés par trois pulvérisations d'eau distillée.

Tableau II.7 : Composition des membranes préparées

Membranes	CA (%)	CA/DD3 (m/m)%
M ₀	0	0 :100
M ₂	2	2 :98
M ₅	5	5 :95
M ₇	7	7 :93

II.3.2.3 Mise en forme des supports membranaires plans

Les supports membranaires ont été préparés par pressage uniaxial à l'aide d'une machine de traction/compression « Matest compression machine ». Une charge de 100 kN a été appliquée pendant 5 min (**Figure II.2**). Un moule cylindrique, utilisé avec la machine, a permis de former les poudres en pastilles. Les supports plans élaborés présentent un diamètre de 50 mm et une épaisseur d'environ 3 mm.

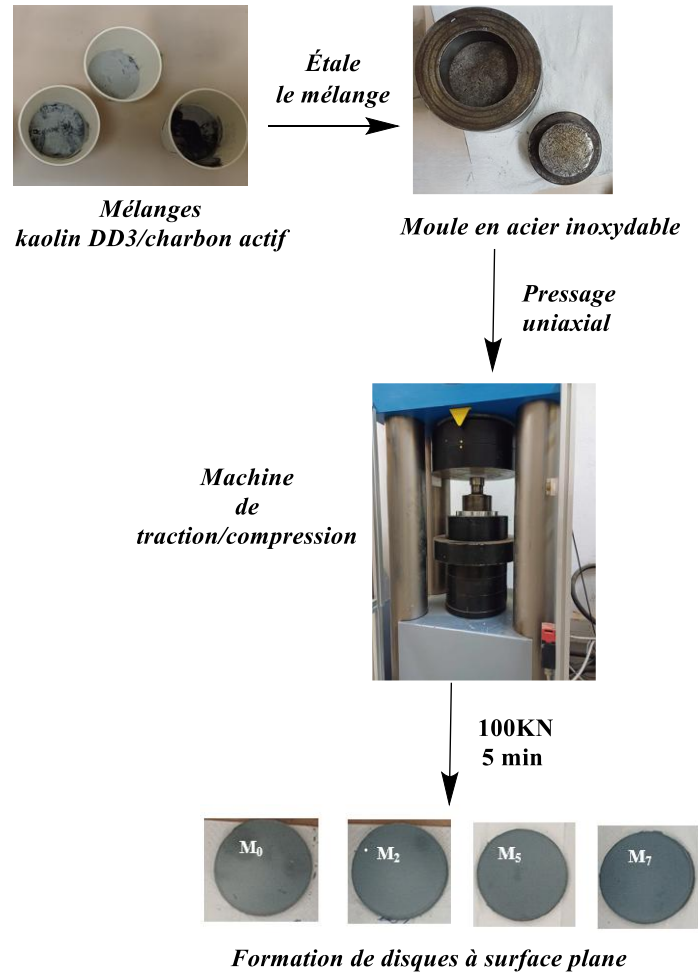


Figure II.2 : Représentation schématique des étapes de préparation des supports membranaires

II.3.2.4 Traitement thermique

Le traitement thermique exerce une influence primordiale sur les propriétés finales du support. Par conséquent, lorsque la formulation inclut un additif tel que le charbon actif, une optimisation minutieuse du programme de frittage est requise.

Généralement, le processus thermique de préparation d'une membrane céramique comprend deux étapes : un séchage de 24 heures suivi du frittage. Sur la base de plusieurs essais et études réalisés sur le kaolin DD3 par l'équipe de recherche « *Techniques avancées pour l'environnement et ville intelligente* », le programme de frittage illustré par la **Figure II.3** a été appliqué dans notre travail.

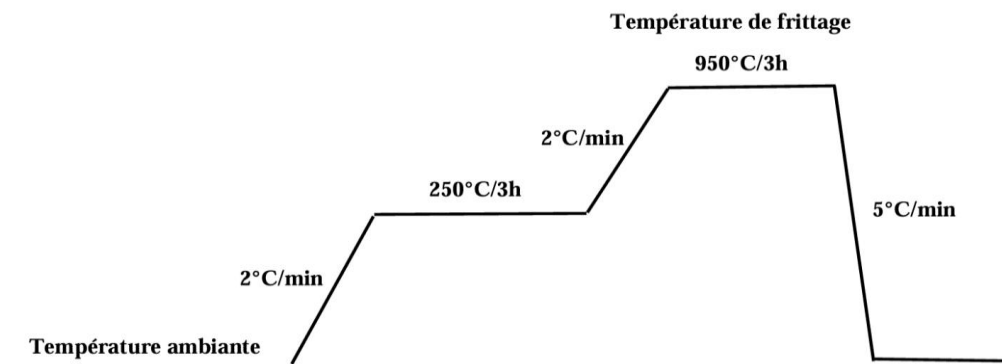


Figure II.3: Programme de frittage

II.4 Techniques de caractérisation

II.4.1 Caractérisation des films composites

Les films préparés ont été examinés sous forme de films pour les différentes caractérisations, tandis que le kaolin DD3 a été analysé sous forme de poudre.

II.4.1.1 Détermination du point zéro charge

Il existe plusieurs méthodes pour la détermination du point zéro charge (PZC). Dans notre travail, le PZC a été déterminé par la méthode d'équilibre en batch, selon le protocole décrit par Pashai Gatabi et al ⁴. Pour ce faire, une série d'échantillons de 30 mg de notre film composite a été préparée. Chaque échantillon a été ajouté à 10 mL d'une solution de NaCl (0,1 M). Le pH initial (pH_i) de chaque solution a été ajusté à une valeur différente comprise entre 2 et 11 à l'aide de HCl ou NaOH (0,1 M). Les suspensions contenant les films composites ont été agitées pendant 24 heures, après le pH final (pH_f) de chaque solution a été mesuré. Le PZC est alors déterminé comme le point d'intersection entre la courbe $\Delta pH = (pH_f - pH_i)$ en fonction de pH_i et l'axe $\Delta pH = 0$.

II.4.1.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Afin de mettre en évidence l'apparition ou la disparition de certaines bandes d'absorption lors de la préparation des films composites, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée. Cette technique permet d'identifier et de caractériser les groupements chimiques d'une substance. Dans ce travail, les analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre FT-IR Cary 640 Series (Agilent Technologies), en mode de réflexion totale atténuée (ATR), dans la gamme de nombres d'onde comprise entre 4000 et 700 cm^{-1} .

II.4.1.3 Diffraction des rayons X

La nature cristalline du film a été analysée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (MiniFlex 600, Rigaku Co., Japon), utilisant un rayonnement Cu K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), avec une tension de 40 kV et un courant de 15 mA. Les expériences ont été réalisées à température ambiante. La vitesse de balayage était de 4°/min avec un pas de 0,02°, et la gamme angulaire 2 θ balayée était comprise entre 2° et 70°.

II.4.1.4 Analyse thermique différentielle et thermogravimétrique

La stabilité thermique des films a été examinée par analyse thermogravimétrique (ATG) à l'aide d'un appareil SDT-Q600 (TA Instrument, Corp., USA). Les mesures ont été effectuées avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min sur une gamme de température allant de 50 °C à 800 °C.

II.4.1.5 Microscope électronique à balayage

Pour étudier la morphologie des films composites, la microscopie électronique à balayage (MEB) a été employée. Cette technique d'imagerie repose sur l'analyse des interactions électron-matière. Les observations ont été réalisées sur un microscope HITACHI TM-1000.

II.4.2 Caractérisation des membranes céramiques

II.4.2.1 Évaluation du pourcentage de porosité

La porosité ou fraction de vide, correspond à la proportion d'espaces vides présents dans un matériau. Elle est exprimée en pourcentage, représentant le rapport entre le volume des vides et le volume total du matériau, avec des valeurs comprises entre 0 % et 100 %. Dans cette étude, la porosité à l'eau des membranes céramiques préparées a été évaluée ⁵. Cette méthode permet de déterminer la porosité des membranes à partir de leur capacité d'absorption d'eau. Le pourcentage de porosité a été calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$P(\%) = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad (\text{Eq.II.1})$$

Avec:

m_i est la masse initiale de la membrane, et **m_f** la masse finale après une immersion de 24 heures dans l'eau distillée.

II.4.2.2 Angle de contact

La mesure de l'angle de contact est l'une des méthodes les plus utilisées pour évaluer le caractère hydrophile ou hydrophobe d'un matériau membranaire. Elle indique la capacité d'un liquide à s'étaler sur une surface, autrement dit sa mouillabilité. La **Figure II.4** illustre les différents types d'angles de contact et les niveaux de mouillabilité correspondants. Plus le matériau est hydrophile, plus l'angle de contact est faible, indiquant une meilleure mouillabilité.

Un matériau est hydrophile lorsque l'angle de contact formé avec une goutte d'eau est inférieur à 90° , tandis qu'un matériau est considéré comme hydrophobe lorsque cet angle est compris entre 90° et 180° .

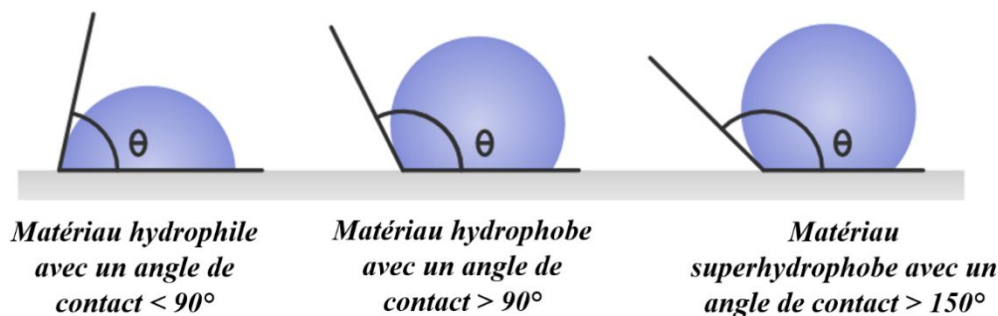


Figure II.4 : Différents angles de contact et niveaux de mouillabilité

Des mesures de l'angle de contact ont été réalisées à l'aide d'un appareil KRÜSS (modèle DSA 10 Mk2, Allemagne), selon la méthode de la goutte d'eau. Une goutte d'eau distillée a été déposée à l'aide d'une seringue sur la surface des membranes préparées. L'angle de contact a ensuite été automatiquement déterminé à l'aide d'un logiciel spécifique associé à l'appareil.

II.4.2.3 Propriétés mécaniques

Afin d'évaluer la capacité des membranes céramiques à résister aux contraintes mécaniques rencontrées lors de leur utilisation en procédés de filtration, les différentes membranes préparées ont été soumises à un essai de flexion en trois points. Cette méthode permet de déterminer la charge maximale qu'un matériau peut supporter avant rupture. La **Figure II.5** illustre le principe de l'essai de flexion en trois points.

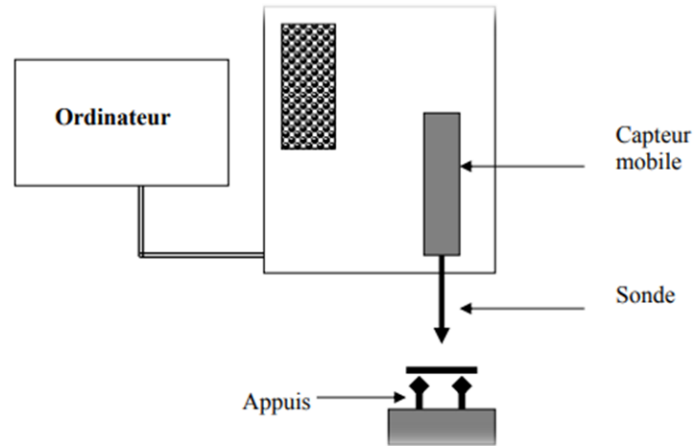


Figure II.5 : Schéma de l'appareil de flexion trois points

Dans cette étude, les essais ont été réalisés à l'aide d'un dispositif de type Lloyd Instrument (Bognor Regis, Royaume-Uni), capable d'appliquer une force au centre d'une barre de membrane céramique.

L'échantillon est disposé horizontalement sur deux rouleaux d'appui, espacés de manière équidistante. Un troisième rouleau, placé au-dessus de l'échantillon, exerce progressivement une charge verticale au centre de celui-ci jusqu'à la rupture. La résistance mécanique est automatiquement mesurée et enregistrée à l'aide d'un logiciel dédié.

II.4.2.4 Résistance chimique

Lors de l'utilisation des membranes, des cycles de nettoyage sont nécessaires pour maintenir leurs performances. En général, les membranes céramiques sont nettoyées en alternant des bains acides et basiques.

Pour évaluer la résistance chimique des membranes céramiques préparées, des tests ont été réalisés. Les échantillons ont été immergés pendant trois jours dans deux solutions : l'une contenant solution acide (HNO_3 0,2 M) et l'autre basique (NaOH 0,2 M). Après rinçage et séchage, les échantillons sont pesés. La variation de masse des échantillons a été mesurée afin d'estimer leur résistance à la corrosion.

II.4.2.5 Microscopie électronique à balayage

La porosité d'un matériau peut être ouverte lorsque les pores sont connectés, ou fermée lorsque les pores sont isolés. Les matériaux céramiques présentent généralement une porosité ouverte.

La structure des pores influence la microstructure du matériau, qui peut être observée par microscopie électronique à balayage.

Dans cette étude, la morphologie de surface des membranes a été analysée afin d'observer l'incorporation du charbon actif dans la matrice céramique et son effet sur la porosité. L'ajout de charbon actif vise à augmenter la porosité du matériau, ce qui est visible par l'apparition de cavités ou de structures plus ouvertes. Les observations ont été réalisées à différents grossissements, en surface et en coupe transversale, à l'aide d'un microscope HITACHI TM-1000.

II.4.2.6 Perméabilité à l'eau

La perméabilité de la membrane a été mesurée à température ambiante, avec une pression transmembranaire (PTM) comprise entre 1 et 3 bar, en utilisant un système pilote (**Figure II.6**). Avant les tests, la membrane a été immergée dans de l'eau distillée pendant 24 heures pour la préparer.

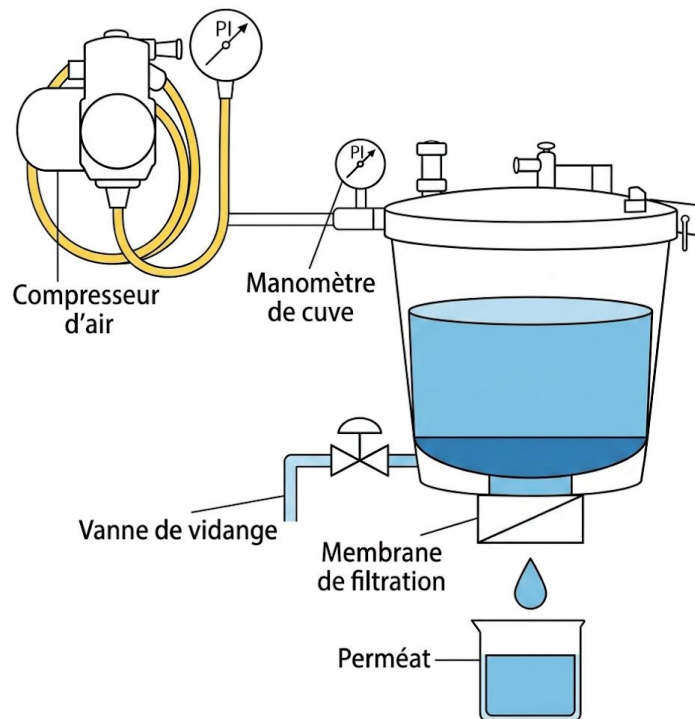


Figure II.6 : Illustration du système de filtration utilisé

La pression transmembranaire était réglée à l'aide d'une vanne située du côté du retentât. La membrane plane préparée dans notre travail, ayant une surface de filtration de $19,62 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, a été placée dans le module de filtration, où la filtration a été effectuée sous air comprimé. Les essais ont été réalisés avec de l'eau distillée pour déterminer la perméabilité initiale de la membrane.

Le flux de perméat (J_w) a été déterminé en mesurant le temps nécessaire pour recueillir un volume fixe de perméat, selon l'équation suivante :

$$J_w = \frac{V}{t \cdot A} \quad (\text{Eq.II.2})$$

Où V est le volume de perméat collecté (L), t le temps d'écoulement (h), et A la surface de la membrane (m^2).

La perméabilité hydraulique (L_p) a été calculée conformément à la loi de Darcy , en déterminant la pente de la courbe du flux d'eau distillée en fonction de la pression transmembranaire appliquée (ΔP)⁶, selon l'équation :

$$J_w = L_p \cdot \Delta P \quad (\text{Eq.II.3})$$

II.5 Adsorption des polluants par les films composites

L'étude de l'adsorption d'un polluant sur le film composite PVA/DD3 a été réalisée selon une procédure en batch. Pour chaque essai, une masse définie de film a été mise en contact avec 10mL d'une solution du polluant, de concentration initiale connue. Le pH de la solution a été préalablement ajusté à une valeur comprise entre 2 et 11 (par ajout de HCl ou de NaOH 0,1 M). Le mélange a ensuite été agité à 250 tr/min, à température ambiante, pendant une durée déterminée.

Après séparation du film adsorbant de la phase liquide, la concentration résiduelle en polluant a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible (Optizen 2120 UV). La capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e , en mg/g) et le pourcentage d'élimination (R en %) ont été calculés selon **Eq.II.4** et **Eq.II.5**, respectivement :

$$q_e(\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (\text{Eq.II.4})$$

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq.II.5})$$

Avec :

q_e : la quantité de polluant adsorbé à l'équilibre (mg/g) ; C_0 : concentration initiale du polluant (mg/L) ; C_e : concentration résiduelle (mg/L) ; V : volume de la solution (L) ; m : masse de l'adsorbant (g).

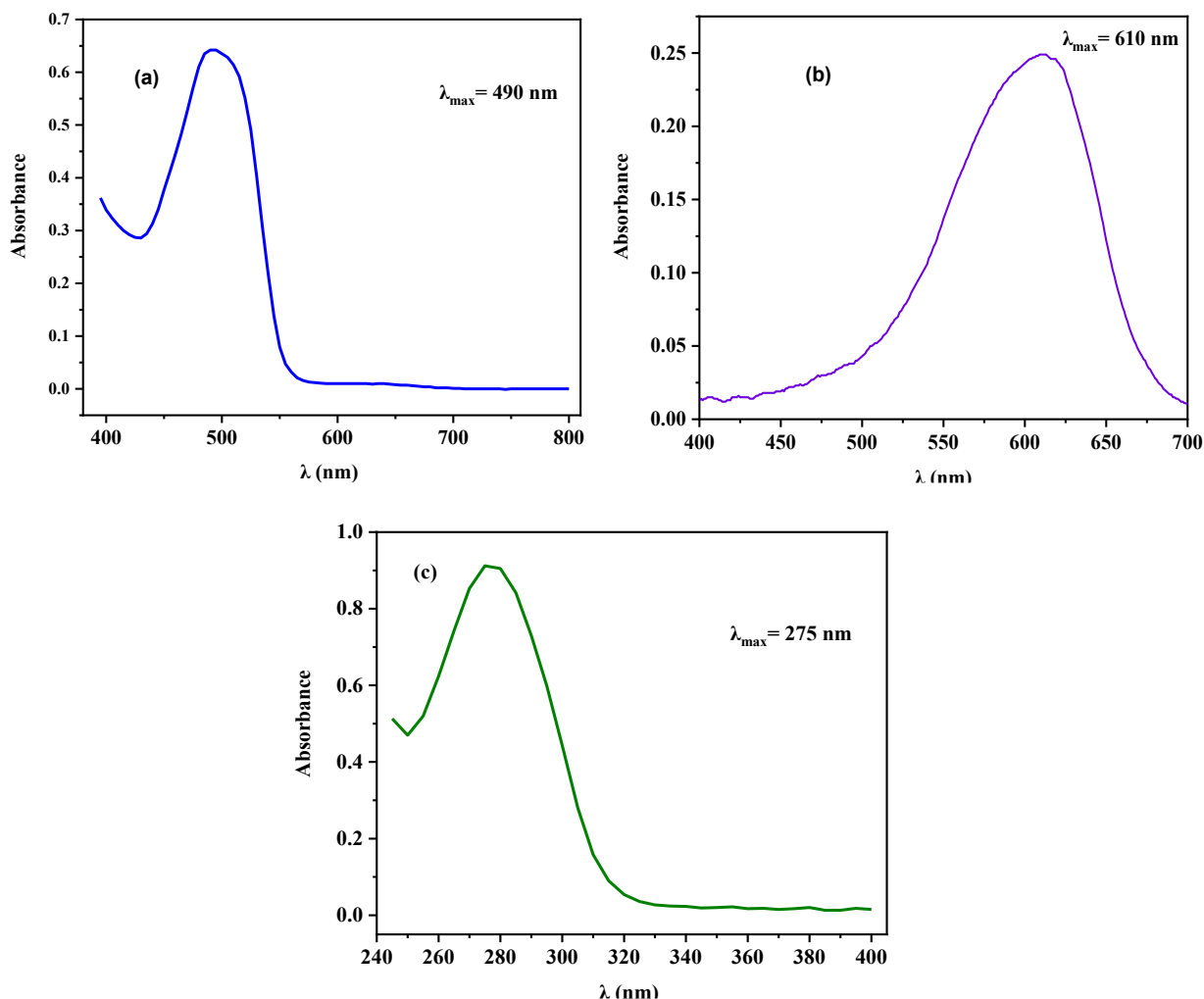


Figure II.7: Détermination de $\lambda_{\max}$ des polluants
(a) OT et (b) BB41 (c) DCF

La **Figure II.7** présente les spectres UV-Vis des polluants étudiés afin de déterminer leurs longueurs d'onde caractéristiques. Une courbe d'étalonnage a ensuite été réalisée par spectrophotométrie afin de représenter l'absorbance de la solution en fonction de la concentration en polluant. Une dilution a été effectuée à partir de la solution mère du polluant afin de préparer

une série de concentrations pour les deux colorants textiles OT et BB41, ainsi que pour le médicament DCF.

L'absorbance de chaque solution a ensuite été mesurée. La **Figure II.8** présente les courbes d'étalonnage obtenues à différentes concentrations pour les différents polluants.

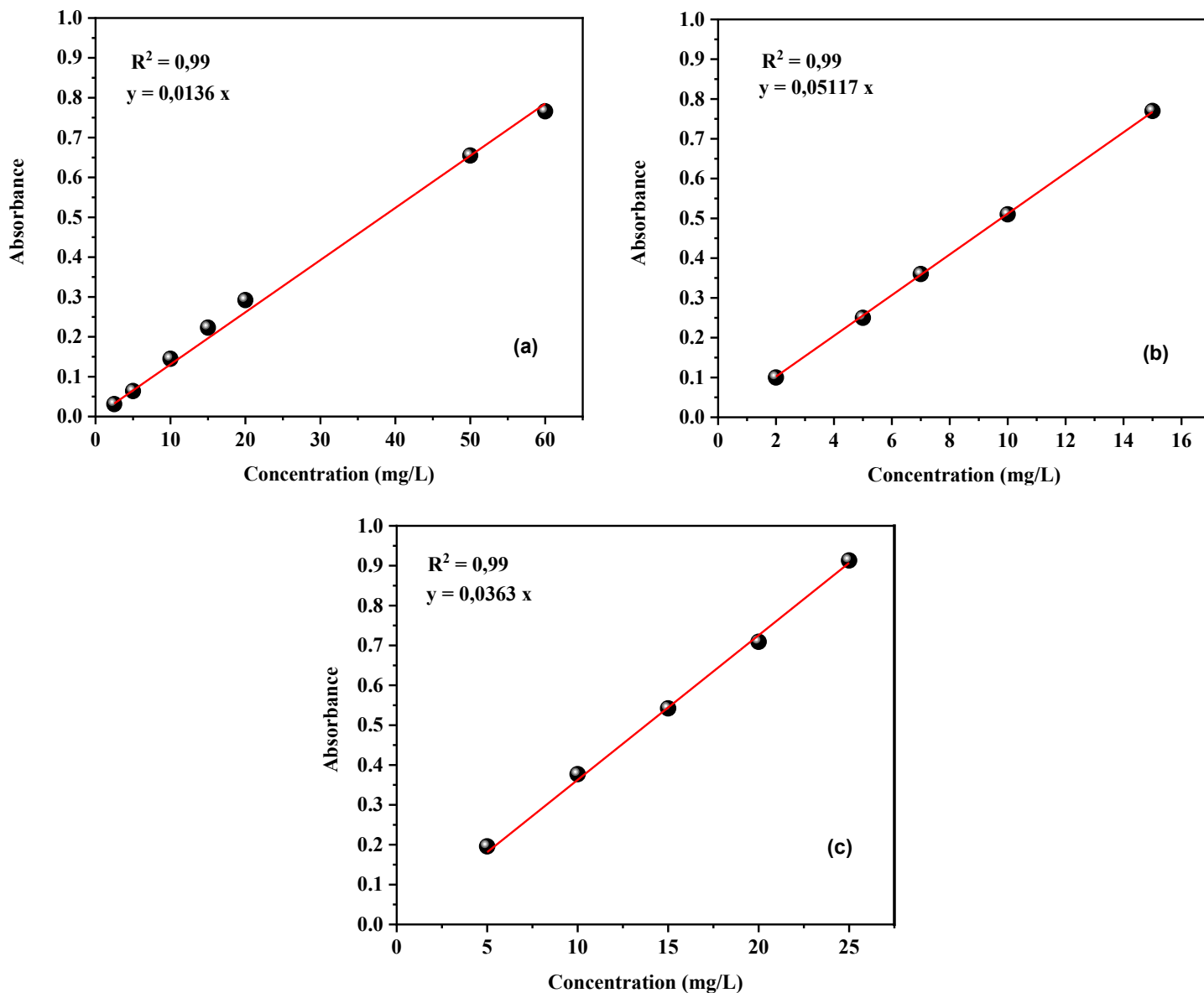


Figure II.8: Courbes d'étalonnage des polluants
(a) OT et (b) BB41 (c) DCF

Les courbes d'étalonnage sont linéaires dans l'intervalle de concentrations choisi, ce qui confirme la validité de la loi de Beer-Lambert pour la détermination du coefficient d'extinction molaire. La loi de Beer-Lambert est généralement exprimée par la relation suivante :

$$A = \epsilon \times L \times C \quad (\text{Eq.II.6})$$

Avec :

A : absorbance à une longueur d'onde λ (cm^{-1}) ; **ϵ** : coefficient d'extinction molaire (L/mol.cm) ;

L : épaisseur de la cuve (cm) et **C** : concentration de l'absorbant dans la solution (mg/L).

II.5.1 Optimisation de l'adsorption

Plusieurs paramètres influencent le processus d'adsorption des polluants, notamment le pH de la solution, la dose d'adsorbant utilisée, le temps de contact, ainsi que la concentration initiale du polluant. Contrairement aux méthodes classiques qui examinent les paramètres d'adsorption un par un, la méthodologie de surface de réponse (RSM) évalue simultanément l'effet de multiples paramètres. Cette technique de modélisation statistique utilise des données expérimentales issues de variations contrôlées pour déterminer efficacement l'équation d'un modèle de régression et les conditions optimales. Elle permet ainsi une réduction considérable du nombre d'essais et un gain de temps substantiel pour l'optimisation.

Le plan Box-Behnken (BBD) est largement utilisé car il est efficace pour optimiser les variables de processus et facilite la modélisation chimique dans le cadre de la RSM. La **Figure II.9** illustre les différentes étapes de la conception du plan d'expériences.

La relation entre la réponse et les facteurs étudiés a été modélisée à l'aide d'une équation quadratique, issue d'un polynôme du second degré (**Eq.II.7**)⁷, représentée comme suit :

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \beta_{ij} X_i X_j + \epsilon \quad (\text{Eq.II.7})$$

Avec :

La réponse prédite est notée **Y**. Les valeurs codées des facteurs indépendants sont représentées par **X_i** et **X_j** , tandis que **β_0** est le coefficient constant, **β_i** est le coefficient linéaire, **β_{ii}** est le coefficient quadratique, et **β_{ij}** est le coefficient d'interaction. De plus, l'erreur aléatoire est représentée par **ϵ** .

Chapitre II: Méthodologie expérimentale

Dans notre travail, le logiciel Design-Expert® Version 13 a été utilisé pour la modélisation et l'interprétation des résultats. La sélection appropriée des intervalles de variation des facteurs est une condition essentielle pour établir un plan d'expériences pertinent et développer un modèle fiable du processus d'adsorption étudié. La conception du plan d'expérience a été réalisée pour le PD2 et le PD2-G.

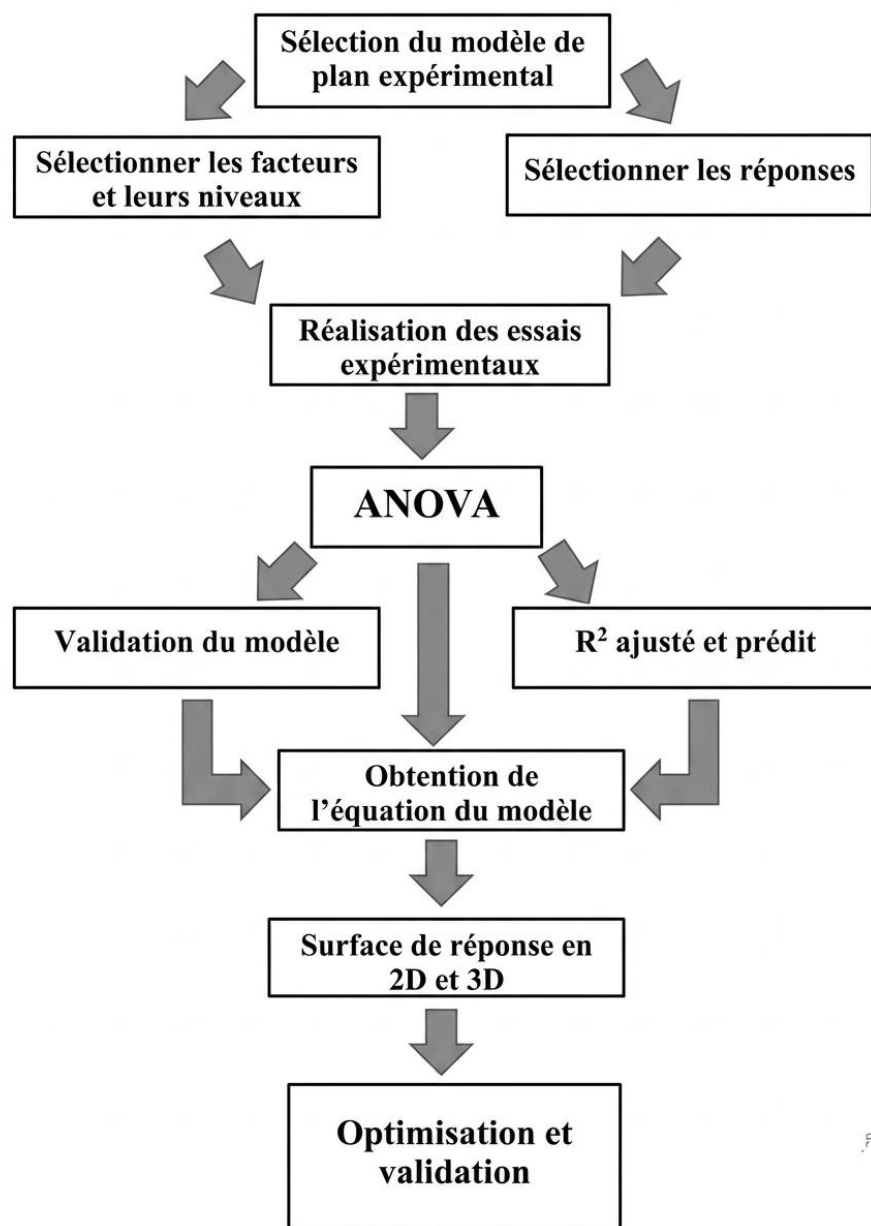


Figure II.9 : Diagramme de conception du plan d'expériences

II.5.1.1 Domaine expérimental de l'adsorption de l'OT par les films composites

a. Film composite PD2

Le **Tableau II.8** présente la matrice des facteurs indépendants ainsi que leurs niveaux codés, utilisés pour l'étude de l'adsorption du colorant OT par le film composite PD2. Les facteurs considérés sont : la dose d'adsorbant (X_1), comprise entre 0,005 et 0,035 g ; la concentration du colorant (X_2), comprise entre 20 et 80 mg/L ; et le temps de contact (X_3), compris entre 90 et 150 minutes.

Tableau II.8: Niveaux expérimentaux des facteurs indépendants dans le plan de Box-Behnken pour l'adsorption du colorant OT par le film composite PD2

Facteurs		Niveaux		
		Bas (-1)	Milieu (0)	Elevé (+1)
X_1	Dose d'adsorbant (g)	0,005	0,02	0,035
X_2	Concentration initiale (mg/L)	20	50	80
X_3	Temps de contact (min)	90	120	150

b. Film composite PD2-G

Pour l'étude de l'adsorption du colorant OT par le film composite PD2-G, la matrice expérimentale des facteurs indépendants et leurs niveaux codés est illustrée dans le **Tableau II.9**. Les variables étudiées incluent : le temps de contact (X_1), dont les valeurs s'étendent de 2 à 48 heures ; le pH de la solution (X_2), compris entre 2 et 12 ; la concentration initiale du colorant (X_3), variant de 20 à 80 mg/L ; et la dose d'adsorbant (X_4), allant de 0,01 à 0,05 g.

Tableau II.9: Niveaux expérimentaux des facteurs indépendants dans le plan de Box-Behnken pour l'adsorption du colorant OT par le film composite PD2-G

Facteurs		Niveaux		
		Bas (-1)	Milieu (0)	Elevé (+1)
X_1	Temps de contact (h)	2	25	48
X_2	pH	2	7	12
X_3	Concentration initiale (mg/L)	20	50	80
X_4	Dose (g)	0,01	0,03	0,05

II.5.1.2 Domaine expérimental de l'adsorption du diclofénac par les films composites

Le **Tableau II.10** présente les facteurs indépendants sélectionnés pour l'étude de l'adsorption du diclofénac sodique par le film composite PD2-G, ainsi que leurs niveaux codés. Les paramètres considérés sont les suivants : le temps de contact (X_1), dont les valeurs varient de 2 à 48 heures ; le pH de la solution (X_2), compris entre 2 et 8 ; la concentration initiale du polluant (X_3), située entre 5 et 45 mg/L ; et la dose d'adsorbant (X_4), qui varie de 0,01 à 0,05 g.

Tableau II.10: Niveaux expérimentaux des facteurs indépendants dans le plan de Box-Behnken pour l'adsorption du diclofénac sodique par le film composite PD2-G

Facteurs		Niveaux		
		Bas (-1)	Milieu (0)	Elevé (+1)
X_1	Temps de contact (h)	2	25	48
X_2	pH	2	5	8
X_3	Concentration initiale (mg/L)	5	25	45
X_4	Dose (g)	0,01	0,03	0,05

II.5.2 Etude de régénération des adsorbants

Le film composite a été régénéré par la technique d'adsorption-désorption. Après le processus d'adsorption, le film a été séparé de la solution de polluant, puis immergé dans 50 mL d'une solution de NaOH (0,1 M). Le processus de désorption a été réalisé à 23 °C pendant 60 min, sous agitation constante. Après lavage à l'eau distillée, la performance du film composite régénéré a été évaluée sur 5 cycles consécutifs d'adsorption-désorption.

II.6 Filtration des polluants à l'aide des membranes préparées

Dans cette partie du travail, les membranes élaborées ont été utilisées pour traiter une solution aqueuse colorée contenant le colorant Basique Bleu 41. L'efficacité du procédé de séparation par membrane est généralement évaluée à partir de trois paramètres clés : le flux de perméat, la capacité de rétention, et le niveau de colmatage de la membrane.

II.6.1 Flux de perméat

Le flux de perméat correspond au volume de la solution contenant le colorant textile BB41 qui traverse la membrane par unité de surface ($19,62 \times 10^{-4} \text{ m}^2$) et par unité de temps.

Il s'exprime avec l'unité $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, comme indiqué précédemment dans l'**Eq.II.2**.

II.6.2 Pourcentage de rétention

Pour les essais, une solution du colorant BB41 de 2 litres a été préparée avec une concentration initiale de 20 ppm. Après filtration, le volume retenu a été analysé. La concentration finale du perméat a été mesurée par spectrophotométrie UV-Vis, puis comparée à la concentration initiale afin de calculer le taux de rétention, conformément à l'Eq.II.5.

II.6.3 Colmatage

Le colmatage est un phénomène courant dans la plupart des procédés de séparation membranaire. Il résulte généralement de la précipitation ou du dépôt de particules et de molécules à la surface de la membrane ou dans ses pores. Ce phénomène entraîne une augmentation de la résistance au passage du flux, une baisse de la productivité, ainsi qu'une altération de la sélectivité de la membrane. En conséquence, l'efficacité de séparation des espèces ciblées diminue, ce qui peut affecter la qualité du produit final et réduire son taux de récupération.

On distingue généralement deux types de colmatage :

- Le colmatage réversible qui peut être éliminé par un simple rinçage ou un nettoyage.
- Le colmatage irréversible qui nécessite des méthodes de nettoyage plus intensives ou qui peut endommager durablement la membrane.

Dans ce travail, la résistance au colmatage de la membrane a été évaluée lors d'une filtration réalisée sous une pression de 1 bar. Deux paramètres ont été utilisés : le taux de récupération du flux (flux recovery ratio, FRR) et le taux de diminution du flux (flux decay ratio, FDR), calculés selon les équations suivantes ⁸:

$$FDR = \frac{j_w - j_c}{j_w} \times 100 \quad (\text{Eq.II.8})$$

$$FRR = \frac{j_{wa}}{j_w} \times 100 \quad (\text{Eq.II.9})$$

Où :

J_w est le flux de perméat d'eau de la membrane propre, J_c est le flux de perméat stabilisé obtenu lors de la filtration de l'eau contaminée (Bastique Bleu 41). J_{wa} est le flux de perméat d'eau de la membrane mesuré après un simple rinçage de la membrane à l'eau distillée après traitement de l'eau contaminée.

Une valeur élevée de FDR indique une forte diminution du flux de perméat, ce qui reflète une sensibilité accrue au colmatage. En revanche, une valeur élevée de FRR indique une bonne récupération du flux après nettoyage, traduisant la capacité de la membrane à retrouver ses performances initiales.

Références

1. Slatni, I. Elaboration d'un matériau mésoporeux MS à partir du kaolin DD3. Application à l'adsorption du Rouge Acide (AR 337) et au traitement d'un effluent industriel réel de type textile. *Thèse de Doctorat*. Université 8 Mai 1945, Guelma, Algérie (2022).
2. Allel, A. *et al.* Pervaporative separation of water-ethanol mixtures using an Algerian Na⁺montmorillonite nanoclay-incorporated poly (vinyl alcohol) nanocomposite membrane. *RSC Adv.* **10**, 39531–39541 (2020).
3. Aouay, F., Attia, A., Dammak, L., Ben Amar, R. & Deratani, A. Activated Carbon Prepared from Waste Coffee Grounds: Characterization and Adsorption Properties of Dyes. *Materials*. **17**, (2024).
4. Pashai Gatabi, M., Milani Moghaddam, H. & Ghorbani, M. Point of zero charge of maghemite decorated multiwalled carbon nanotubes fabricated by chemical precipitation method. *J. Mol. Liq.* **216**, 117–125 (2016).
5. Wismogroho, A. S. *et al.* Porous mullite manufacture using Belitung kaolin and its potential to fabricate mullite fiber board as thermal insulation. *AIP Conference Proceedings*. (2024).
6. Neuman, S. P. Theoretical derivation of Darcy's law. *Acta Mech.* **25**, 153–170 (1977).
7. Uddin, M. K. & Baig, U. Synthesis of Co₃O₄ nanoparticles and their performance towards methyl orange dye removal: Characterisation, adsorption and response surface methodology. *J. Clean. Prod.* **211**, 1141–1153 (2019).
8. Veréb, G. *et al.* Intensification of the ultrafiltration of real oil-contaminated (produced) water with pre-ozonation and/or with TiO₂, TiO₂/CNT nanomaterial-coated membrane surfaces. *Environmental Science and Pollution Research*. **27**, 22195–22205 (2020).

Chapitre III:
Résultats et discussion

Chapitre III: Résultats et discussion

Ce chapitre est consacré à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus lors de l'évaluation des films composites PVA/DD3 ainsi que des membranes céramiques élaborées à partir du kaolin DD3.

Dans une première partie, les films composites et les membranes sont soumis à différentes techniques de caractérisation permettant d'analyser leur structure, leur morphologie, leur stabilité et leurs propriétés de surface.

La seconde partie est consacrée à l'étude de l'adsorption des polluants. Les films composites sont testés pour l'élimination de l'orange telon (OT) et du diclofénac (DCF), tandis que les membranes céramiques sont évaluées pour la filtration d'un effluent contenant le Bleu Basique 41 (BB41). Les performances obtenues permettront de déterminer l'efficacité des matériaux élaborés et leur potentiel pour les applications de traitement des eaux contaminées.

Partie A:
Caractérisation des matériaux synthétisés

III.A.1 Caractérisation des films composites

III.A.1.1 Détermination du point zéro charge

Le point du point zéro charge (PZC) correspond au pH pour lequel la charge électrique nette à la surface de l'adsorbant est nulle, traduisant l'équilibre entre les charges positives et les charges négatives. Il s'agit d'un paramètre important pour déterminer la capacité d'adsorption de la surface ainsi que le type de centres actifs présents à sa surface. Le PZC a été déterminé à partir de la courbe $\Delta pH = (pH_f - pH_i)$ tracée en fonction du pH initial (**Figure III.1**). Il correspond au point où la courbe croise la ligne $\Delta pH = 0$.

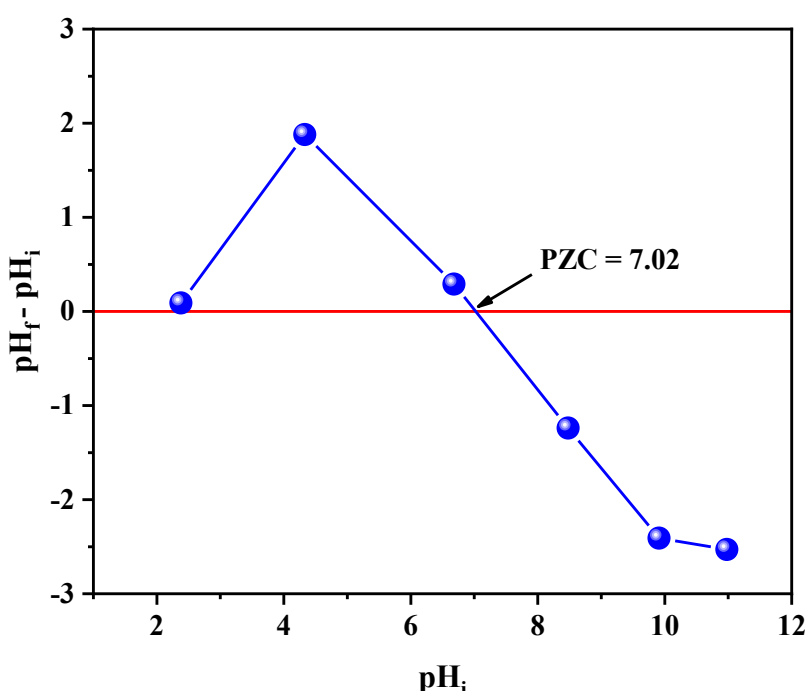


Figure III.1 : pH au point zéro charge du film composite PD2

Le PZC du film composite PD2 est de 7,02, comme illustré à la **Figure III.1**. Dans l'intervalle de pH compris entre 2 et 7,02, la surface du film composite PD2 présente une charge positive, en raison de la protonation des groupes fonctionnels présents à sa surface. Cette charge positive favorise l'attraction électrostatique entre le matériau adsorbant et les espèces anioniques en solution, telles que les molécules du colorant OT¹. Dans l'intervalle de pH de 7,02 à 11, la surface du film devient négativement chargée en raison de la déprotonation des sites actifs. Cette modification de charge de surface provoque une répulsion vis-à-vis des espèces anioniques, tandis qu'elle favorise l'adsorption des espèces cationiques par interactions électrostatiques attractives.

III.A.1.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres FTIR du kaolin DD3 pur ainsi que des films composites à base de PVA/DD3, notés PD0, PD1, PD2 et PD3, sont présentés à la **Figure III.2**. Par ailleurs, les spectres du film réticulé PD2-G et de l'échantillon de référence PD2 sont illustrés à la **Figure III.3**.

Le spectre FTIR du kaolin DD3 (**Figure III.2**) présente plusieurs bandes d'absorption caractéristiques des argiles, situées dans la région $4000-700\text{ cm}^{-1}$. Le doublet observé à 3692 cm^{-1} et 3621 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyle O-H, associées respectivement aux hydroxyles de surface et aux hydroxyles internes structuraux liés aux feuillets octaédriques, caractéristiques de la structure de type kaolinite de la DD3 ². La bande située à 1641 cm^{-1} est liée à la vibration de flexion des molécules d'eau adsorbée. La bande intense à 1006 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'étirement asymétriques caractéristiques des liaisons Si-O-Si ³. Une bande centrée autour de 905 cm^{-1} reflète les vibrations de flexion du groupement Al-OH. D'après les travaux de Russell et Fraser ⁴, la bande de faible intensité observée à 740 cm^{-1} est attribuée à l'étirement de la liaison Si-O du quartz.

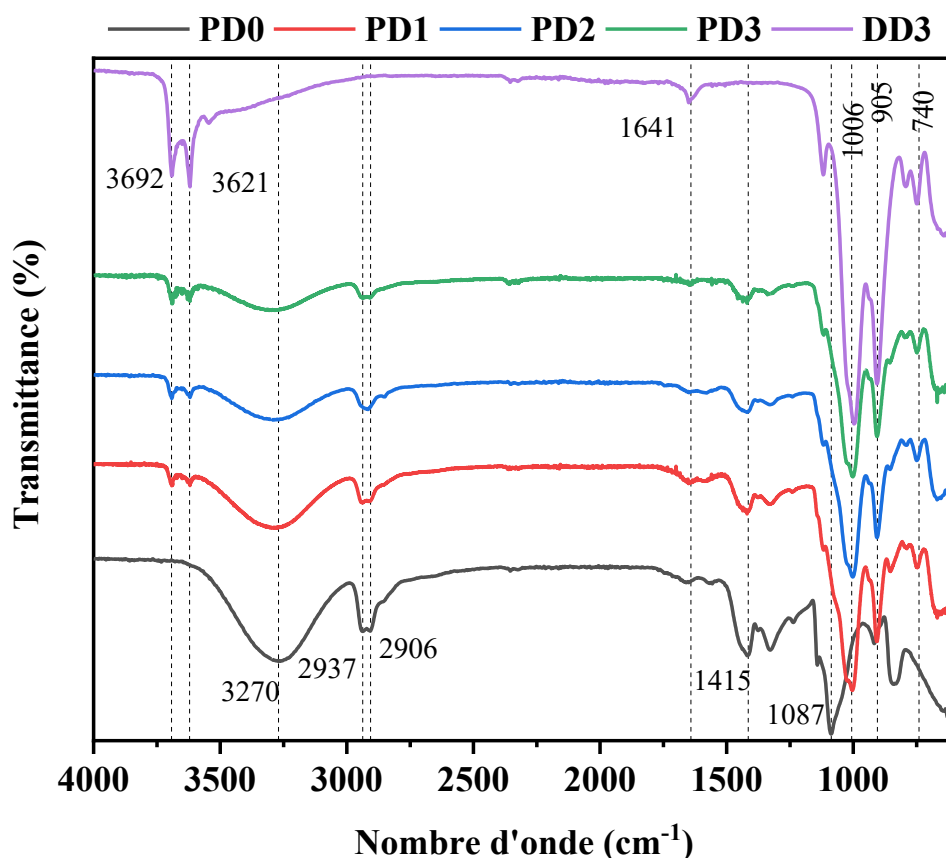


Figure III.2 : Spectres infrarouges des échantillons DD3, PD0, PD1, PD2 et PD3

Le film PD0 présente une large bande d'absorption centrée autour de 3270 cm^{-1} , attribuée aux vibrations d'étirement des liaisons O-H. Les bandes caractéristiques des groupes aliphatiques

CH et CH₂ apparaissent à 2937 cm⁻¹ et 2906 cm⁻¹. Par ailleurs, un pic à 1415 cm⁻¹, correspondant à la déformation des liaisons C–H, ainsi qu’une bande à 1087 cm⁻¹ attribuée aux vibrations des liaisons C–O⁵, sont également observés.

Les spectres FTIR des films composites présentent des bandes caractéristiques similaires à celles du PVA pur (3270, 2937, 2906 et 1415 cm⁻¹) ainsi qu’à celles du kaolin DD3 (3692, 3621, 1006, 905 et 740 cm⁻¹). Cela confirme l’incorporation du kaolin DD3 dans la matrice de PVA.

En outre, une diminution progressive de l’intensité des bandes associées aux groupements hydroxyle (O–H) du PVA, ainsi qu’aux vibrations caractéristiques Si–O, Al–OH et Si–O–Al du kaolin, est observée avec l’augmentation de la teneur en argile. Ce comportement est attribué à l’établissement de liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyle du polymère et les groupements silanol et aluminol de l’argile¹⁸. Des observations similaires ont été rapportées par Allel et al⁶ dans le cas de films composites à base de PVA et de montmorillonite.

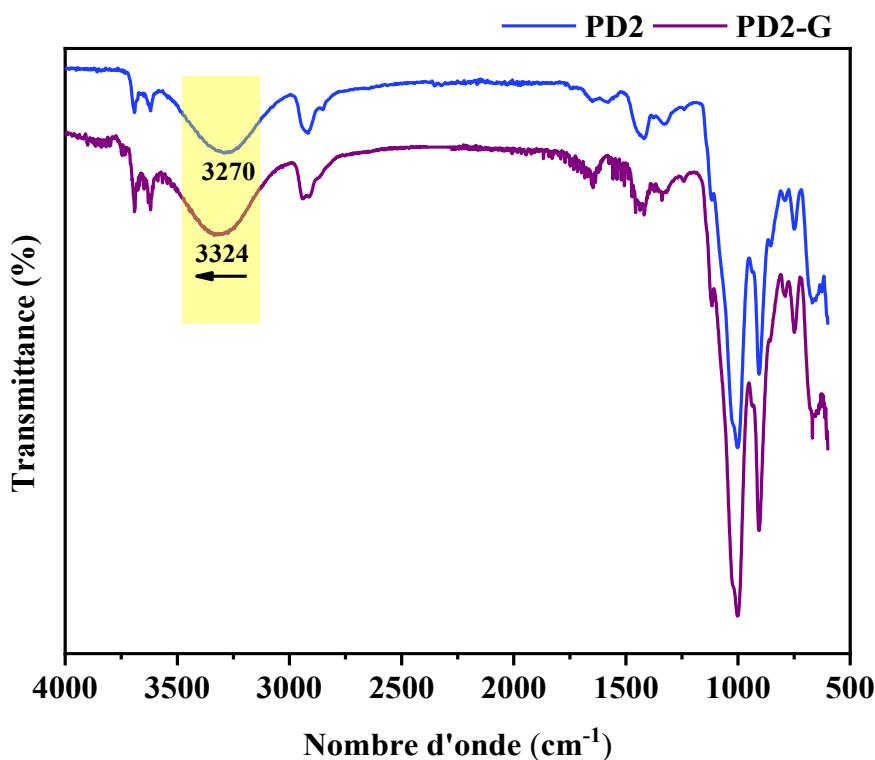


Figure III.3 : Spectres infrarouges des films composites PD2 et PD2-G

Les spectres FTIR des films PD2 et PD2-G ont été superposés (**Figure III.3**). Le spectre du film PD2-G conserve les mêmes bandes caractéristiques que celui de PD2, indiquant que la structure principale du film est conservée après l’ajout du glutaraldéhyde. Un léger déplacement de la bande O–H vers 3324 cm⁻¹ suggère une interaction entre le GA et les chaînes polymériques. Des analyses complémentaires sont nécessaires pour mieux évaluer l’effet de l’ajout du glutaraldéhyde (GA) et confirmer la réticulation.

III.A.1.3 Diffraction des rayons X

Les films préparés ont été caractérisés par diffraction des rayons X. La **Figure III.4** présente la superposition des diffractogrammes RX de DD3, du film PVA pur et des films composites PVA/DD3 contenant différents pourcentages de DD3.

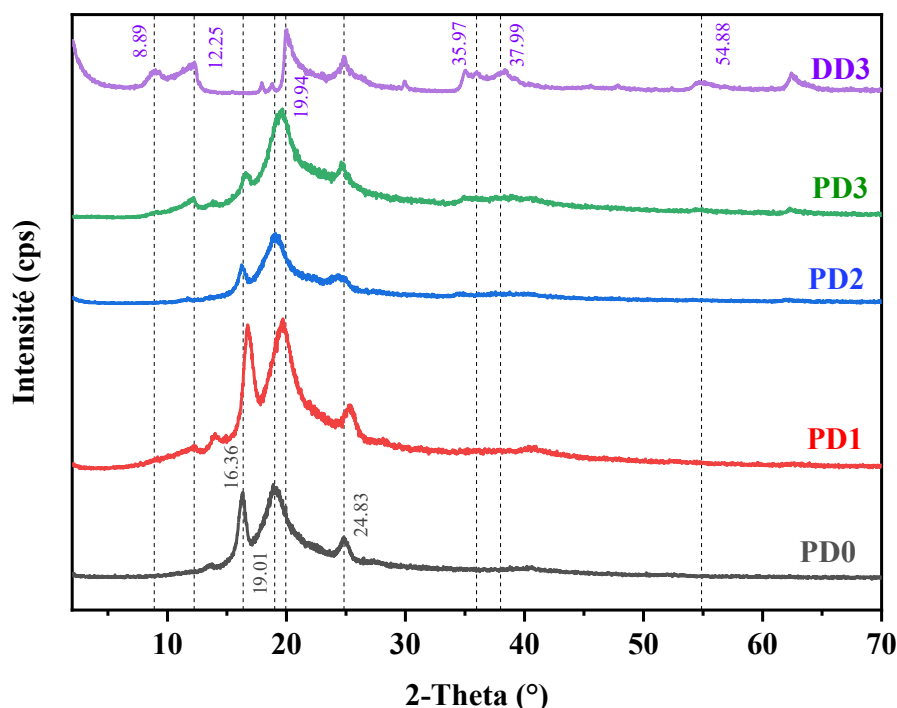


Figure III.4: Diffractogramme des rayons X des échantillons DD3, PD0, PD1, PD2 et PD3

L'argile naturelle DD3 présente des pics caractéristiques à 8,89°, 12,25°, 19,94°, 24,81°, 35,97°, 37,99° et 54,88°, confirmant sa nature cristalline ainsi que sa composition en minéraux de halloysite et de kaolinite, avec la présence de quelques impuretés cristallines telles que le quartz, observées sous forme de réflexions d'ordre mineur, couramment rencontrées dans les matériaux argileux naturels^{8,9}.

Le diffractogramme du film de PVA pur présente un pic large et de faible intensité centré autour de 19,01°, ainsi que deux autres pics situés à 16,36° et 24,83°, caractéristiques de la structure semi-cristalline du polymère⁶⁻¹⁸. L'inclusion de la DD3 dans la matrice de PVA entraîne une modification de la structure cristalline du polymère, se traduisant par une diminution de l'intensité des pics de DRX. Par ailleurs, plus la quantité de DD3 augmente, plus le pic situé à 19,01° s'élargit, tandis que celui à 16,36° diminue. Ce comportement confirme l'existence d'interactions entre la DD3 et les chaînes polymériques du PVA via des liaisons hydrogène, comme le suggère également l'analyse FTIR.

Par ailleurs, la non-apparition de nouveaux pics caractéristiques de la DD3 dans les diffractogrammes des films PD1, PD2 et PD3 suggère une dispersion homogène des particules d'argile au sein de la matrice polymère, associée à une exfoliation partielle des feuillets ¹⁸. Ces résultats traduisent une bonne compatibilité entre la DD3 et la matrice de PVA.

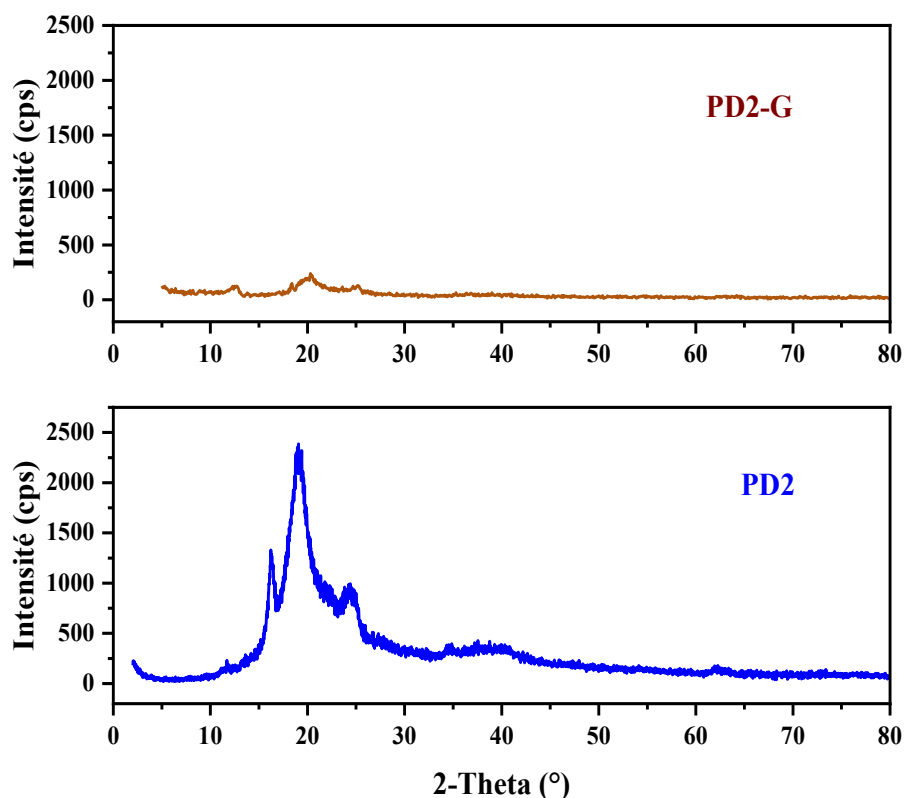


Figure III.5: Diffractogrammes de diffraction des rayons X des films PD2 et PD2-G

La **Figure III.5** présente les diffractogrammes des films PD2 et PD2-G. On observe pour le film PD2-G une disparition significative des pics de diffraction XRD par rapport au film PD2. Ces modifications traduisent une absence de la cristallinité et une augmentation du caractère amorphe du film PD2-G, dues à des perturbations dans l'arrangement régulier des chaînes polymériques ¹¹.

Ce comportement confirme l'effet de la réticulation chimique du GA sur la matrice de PVA, entraînant un désordre des chaînes polymériques et la formation d'une phase plus amorphe ^{10,18}.

III.A.1.4 Stabilité thermique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) et la dérivée thermogravimétrique (DTG) sont généralement réalisées de manière complémentaire. L'ATG permet de suivre les pertes de masse en fonction de la température, tandis que la DTG met en évidence les variations de la

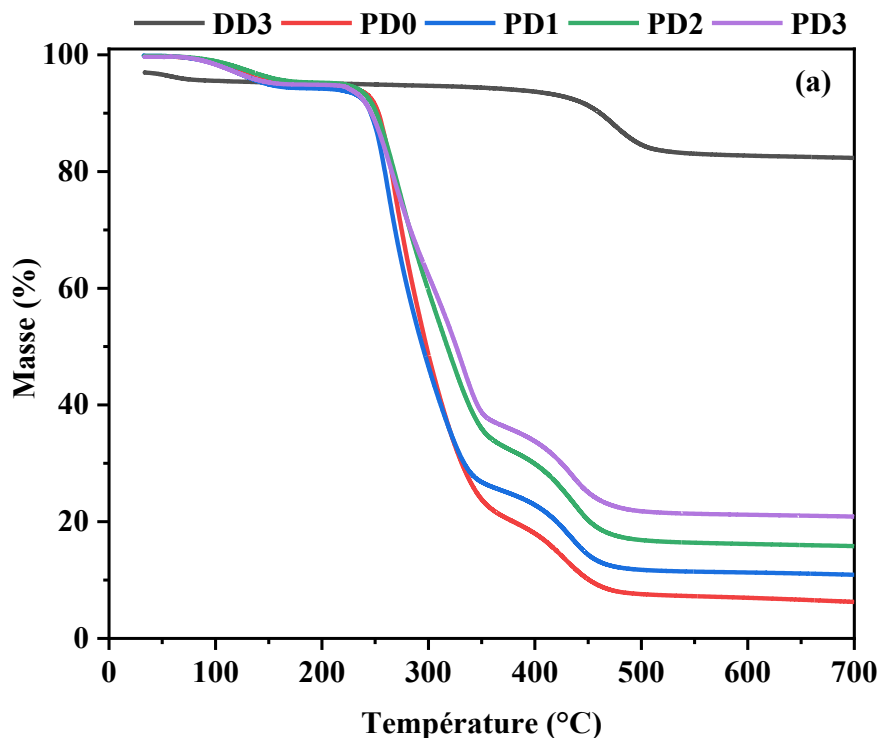
vitesse de dégradation thermique, permettant ainsi d'identifier les différentes étapes de transformation.

Dans notre travail, les films composites préparés ont été caractérisés par l'analyse ATG/DTG afin d'évaluer l'effet de l'incorporation du kaolin DD3 dans la matrice de PVA (**Figure III.6**), ainsi que l'influence de la réticulation avec le GA sur la stabilité thermique (**Figure III.7**).

Le **Tableau III.1** présente un récapitulatif des pertes de masse observées pour les échantillons DD3, PD0, PD1, PD2, PD3 et PD2-G à divers paliers de température.

D'après la **Figure III.6a**, le kaolin DD3 présente une excellente stabilité thermique. La courbe ATG met en évidence une première perte de masse de 2,13 % à une température inférieure à 200 °C correspondant à l'élimination de l'humidité adsorbée. Une deuxième perte de masse, observée à 475 °C et correspondant à 12,16 %, est attribuée à la déshydroxylation du kaolin, comme rapporté par Frost & Vassallo ¹² et Bellotto et al ¹³.

Pour le film de PVA, on observe trois étapes de dégradation. La première, entre 50 °C et 200 °C, est attribuée à la perte d'humidité (4,73 %) ¹⁴. Une perte de masse importante de 75,26 % est observée entre 200 °C et 380 °C, suivie d'une autre perte plus faible (12,07 %) entre 380 °C et 500 °C. Ces deux dernières étapes sont attribuées à la décomposition du polymère PVA ¹⁵.



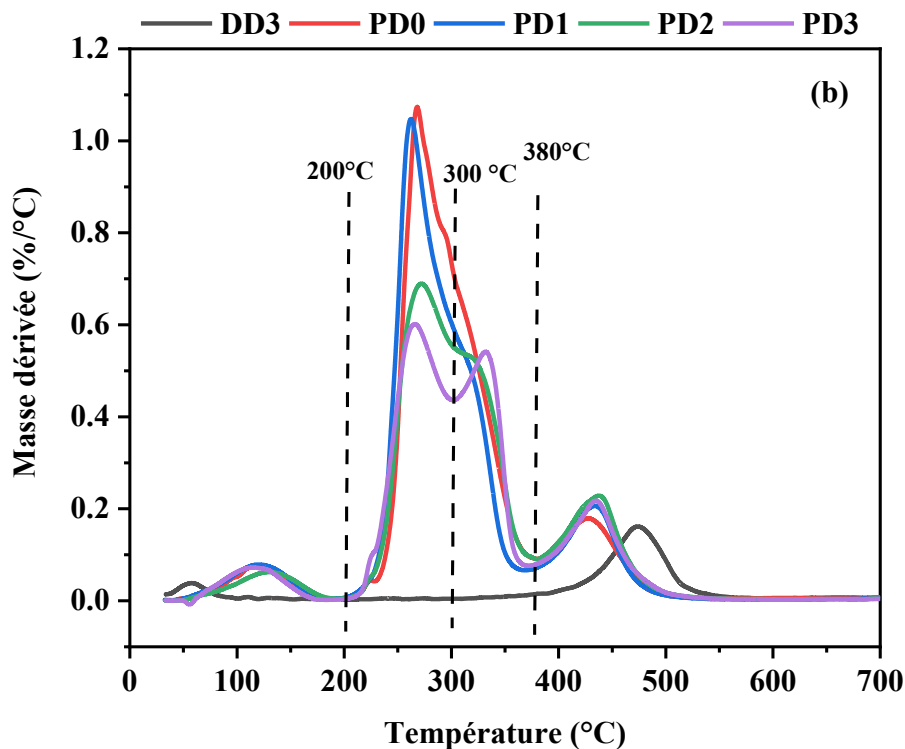


Figure III.6: Thermogrammes des échantillons DD3, PD0, PD1, PD2 et PD3
ATG (a) et DTG (b)

L'incorporation des particules de DD3 dans la matrice de PVA modifie légèrement la structure du film PD1. En revanche, pour les films PD2 et PD3, l'effet de l'ajout du DD3 dans la matrice apparaît de manière plus marquée. Comme on peut également le voir sur les courbes DTG (**Figure III.6b**), trois étapes de décomposition ont été détectées : 50-200 °C, 200-380 °C, et au-delà de 380 °C. Les deuxièmes et troisièmes étapes sont attribuées à la dégradation concurrente du PVA et du kaolin. L'intensité de ces pics thermiques diminue progressivement avec l'augmentation de la teneur en DD3 dans le polymère. Cette diminution indique que l'incorporation du DD3 dans la matrice de PVA ralentit la décomposition thermique du polymère. Un comportement similaire a été rapporté par Sapalidis et al ¹⁶.

Pour le film PD2-G (**Figure III.7**), par rapport aux films PD0 et PD2, on observe un déplacement significatif des courbes ATG et DTG vers des températures plus élevées, accompagné d'une perte de masse de 55,5 % à 354 °C lors de la deuxième étape de décomposition. Des phénomènes similaires ont également été rapportés par Sonker et al ¹⁷, qui ont utilisé l'acide subérique comme agent de réticulation.

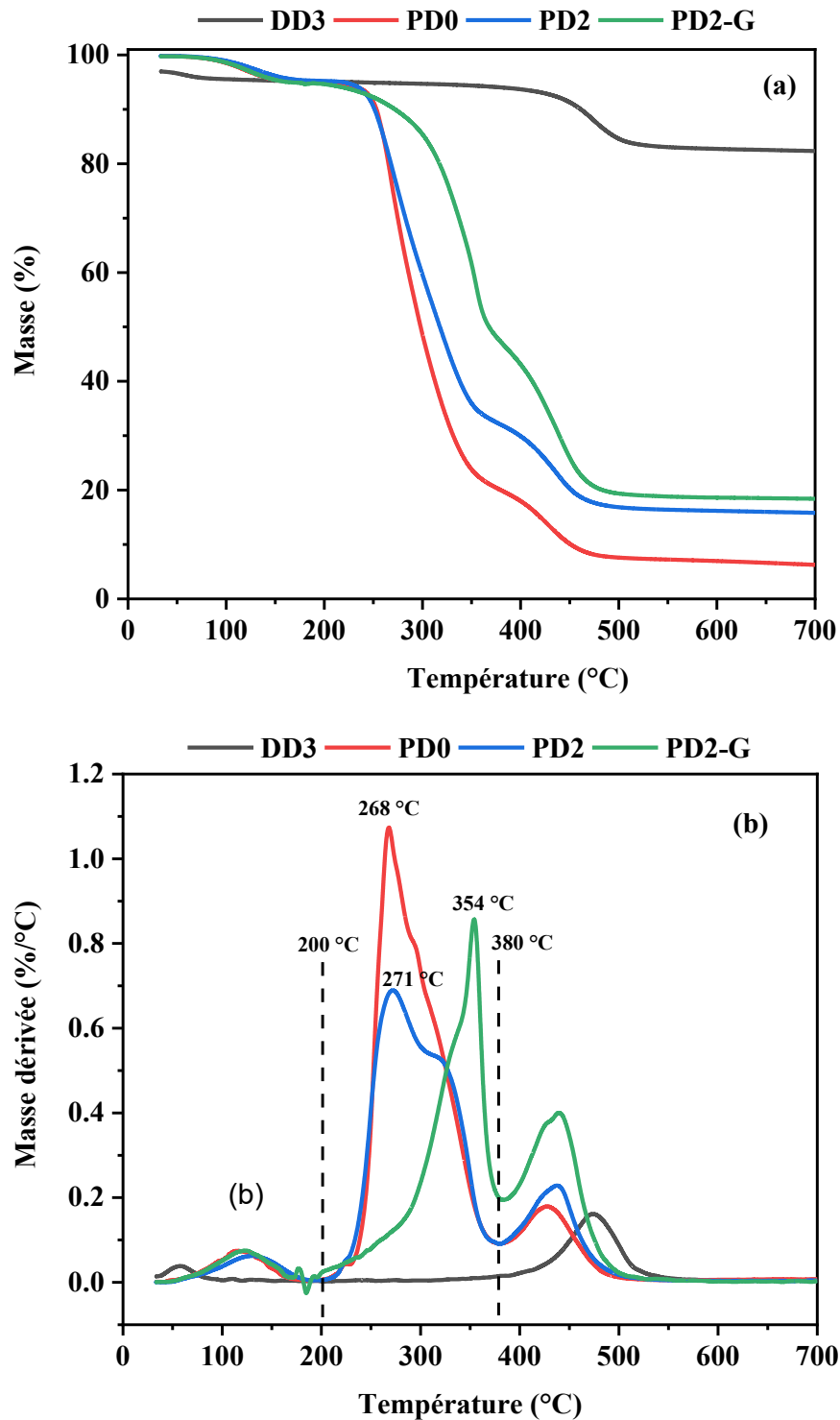


Figure III.7: Thermogrammes TGA (a) et DTG (b) des échantillons DD3, PD0, PD2 et PD2-G

D'après le **Tableau III.1**, l'incorporation de l'argile naturelle DD3 dans la matrice polymère entraîne une augmentation significative du résidu final après dégradation thermique, passant de 7,21 % pour le film à base de PVA pur à 21,46 % pour le film PD3. Cette amélioration traduit l'effet stabilisant de l'argile DD3, qui agit comme un renfort thermique dans la structure du polymère.

Tableau III.1 : Pertes de masse thermiques des échantillons à divers paliers de température

Echantillons	Perte de masse (%)			Masse résiduelle (%) à 600 °C
	$T < 200\text{ °C}$	$200\text{ °C} < T < 380\text{ °C}$	$380\text{ °C} < T < 500\text{ °C}$	
DD3	7,09	-	12,64	78,82
PD0	4,73	75,26	12,07	7,21
PD1	4,73	70,39	12,51	11,66
PD2	4,73	63,82	14,61	16,20
PD3	4,73	61,67	11,43	21,46
PD2-G	4,73	55,5	20,52	18,52

Par ailleurs, la présence de GA en tant qu'agent de réticulation contribue également à l'élévation de la température de dégradation (**Figure III.7**), celle-ci passant de 271 °C pour le film non réticulé à 354 °C pour le film réticulé, ce qui reflète une amélioration notable de la stabilité thermique du réseau polymère.

III.A.1.5 Morphologie des films composites

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour examiner la morphologie de surface du film de PVA pur (PD0) et des films composites contenant différentes proportions de DD3 (PD1, PD2 et PD3), comme le montre la **Figure III.8**.

Le film de PVA pur présente une surface lisse et homogène (**Figure III.8a, b**). Par contre, les films composites PVA/DD3 présentent un grand nombre de particules à la surface de la matrice polymère, ce qui est attribué à la présence de DD3. On remarque qu'à faible pourcentage de DD3, il y a une bonne distribution des particules de DD3 et une homogénéité à la surface (**Figure III.8c-f**), tandis qu'à 3 %, l'apparition de particules de plus grande taille par rapport aux deux autres films (PD1 et PD2) entraîne une structure plus hétérogène (**Figure III.8g, h**).

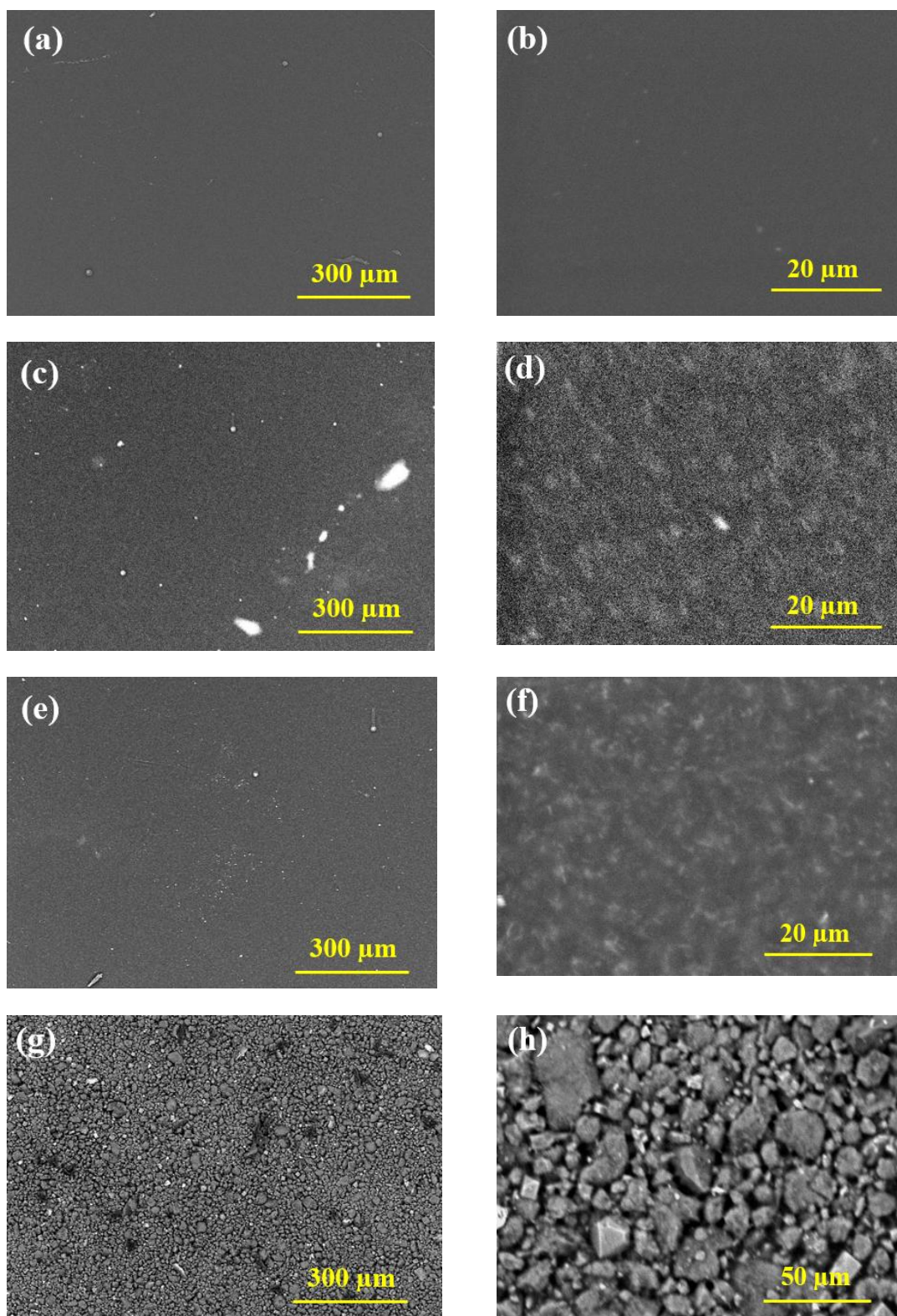


Figure III.8: Images MEB des films composites PVA/DD3
(a, b) PD0, (c, d) PD1, (e, f) PD2 et (g, h) PD3

Par conséquent, dans cette étude, le film PD2 contenant 2 % de DD3 a été choisi comme formulation optimale, car il présente une surface uniforme et une bonne dispersion des particules.

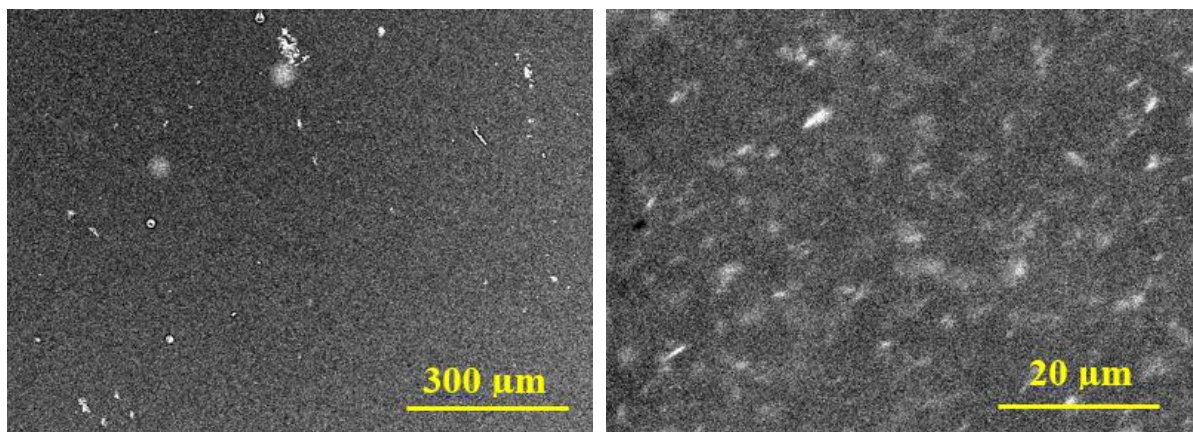


Figure III.9: Images MEB du film composite PD2-G

La **Figure III.9** présente les images MEB du film composite PD2-G à deux échelles différentes. La surface observée révèle une morphologie homogène et compacte, due à la réticulation du polymère PVA, comme rapporté dans la littérature ^{6,18}. Ces résultats sont en accord avec les analyses ATG et DRX. En comparant les coupes transversales des films PD2 et PD2-G (**Figure III.10**), on observe que les deux présentent une structure compacte et dense. Toutefois, le film PD2-G montre la présence de quelques pores visibles dans sa section transversale, offrant ainsi de nombreux sites potentiels pour l'adsorption des polluants. Ce résultat met en évidence que l'ajout de GA au PVA entraîne une modification de la morphologie du film composite.

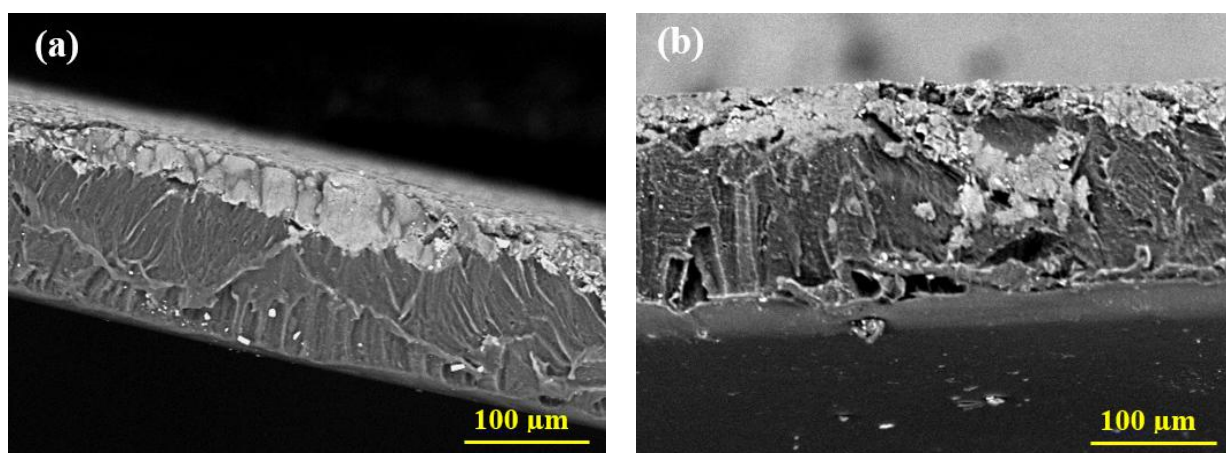


Figure III.10: Images MEB en section transversale des films composites
(a) PD2 et (b) PD2-G

Des observations similaires ont été rapportées par Nambiar et al ¹⁸ lors de l'étude des propriétés d'adsorption d'un film composite à base de PVA et de kaolin, avec l'ajout de GA comme agent de réticulation.

III.A.2 Caractérisation des membranes céramiques

III.A.2.1 Morphologie des membranes

Afin d'évaluer la morphologie des membranes céramiques, des observations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées à différents grossissements, en surface et en coupe transversale, sur des échantillons préparés avec des teneurs croissantes en charbon actif (CA), variant de 0 à 7 % en poids (M₀, M₂, M₅ et M₇) (**Figure III.11**).

Les morphologies de surface et de coupe de la membrane M₀ (**Figure III.11a–c**) révèlent une structure compacte et une surface relativement dense, caractérisées par des contacts intergranulaires nets traduisant une bonne cohésion entre les particules de kaolin DD3, ce qui témoigne d'une densification efficace obtenue lors du frittage.

L'incorporation progressive du CA induit une modification significative de la microstructure. En effet, les membranes préparées avec du CA (M₂, M₅ et M₇) présentent une structure plus poreuse, caractérisée par l'apparition de pores plus nombreux et de plus grande taille, comme l'illustre la **Figure III.11** montrant les observations de la surface supérieure et de la coupe transversale. On observe également que l'augmentation de la teneur en CA favorise la création de nouveaux pores.

Cette évolution suggère que le CA agit comme un agent porogène, favorisant le développement de la porosité au sein de la matrice céramique lors du traitement thermique. Ainsi, l'ajout de CA améliore significativement la porosité des membranes par rapport à celles élaborées uniquement à partir du kaolin DD3.

Ces observations sont en accord avec les résultats rapportés dans la littérature, où l'utilisation du charbon actif dans la préparation de membranes céramiques a également permis d'augmenter la porosité des membranes ^{19–21}.

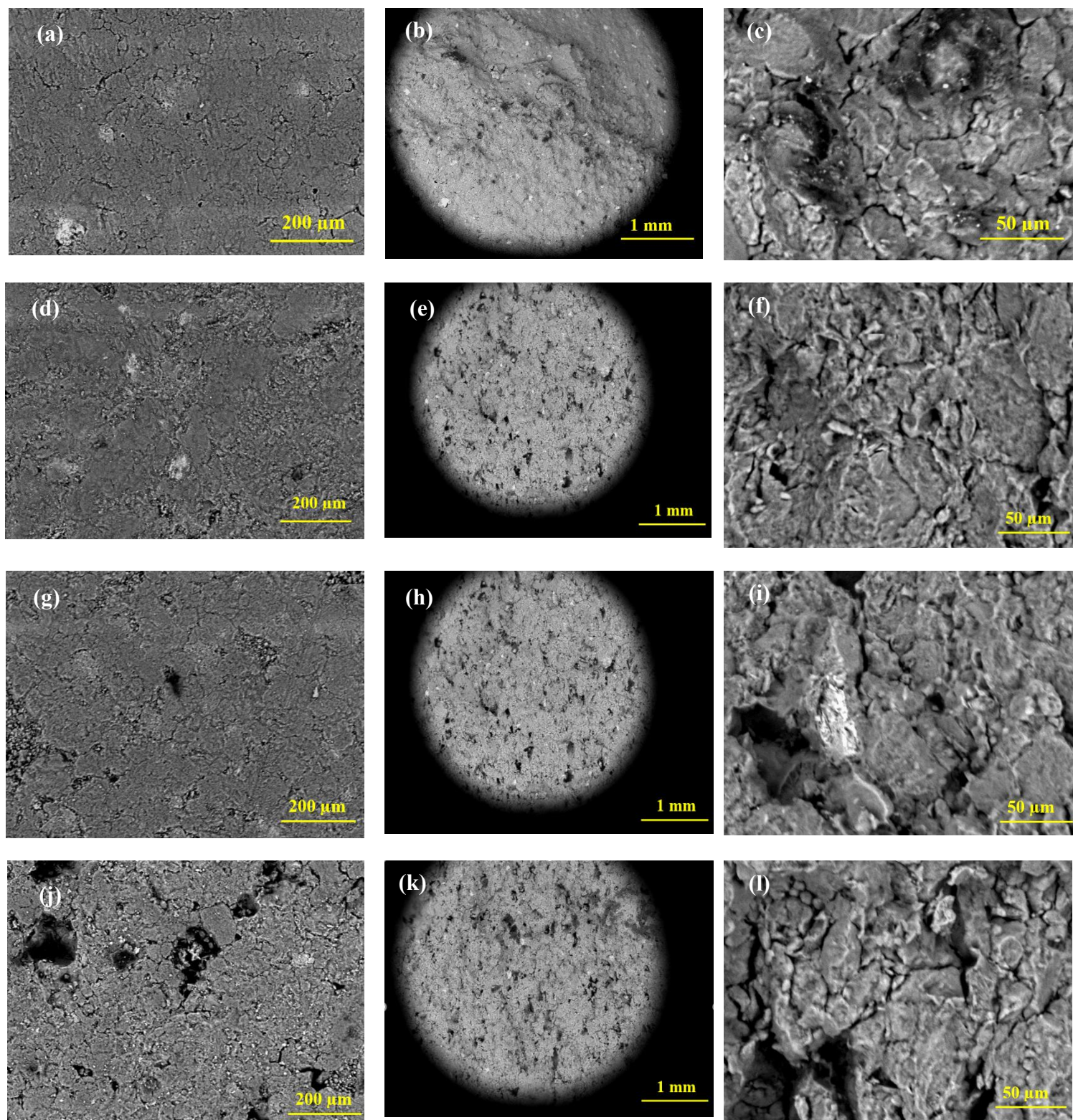


Figure III.11 : Images MEB des membranes céramiques: Vues de surface pour les échantillons M₀ (a), M₂ (d), M₅ (g) et M₇ (j) ; Vues en coupe transversale pour les échantillons M₀ (b, c), M₂ (e, f), M₅ (h, i) et M₇ (k, l)

III.A.2.2 Porosité et résistance mécanique

La porosité et la résistance mécanique sont deux propriétés importantes pour évaluer la qualité d'un matériau. En général, lorsque la porosité augmente, la résistance mécanique diminue. Dans cette étude, nous avons examiné l'effet de l'ajout de CA, utilisé comme agent porogène, sur ces deux propriétés afin de mieux comprendre leur relation.

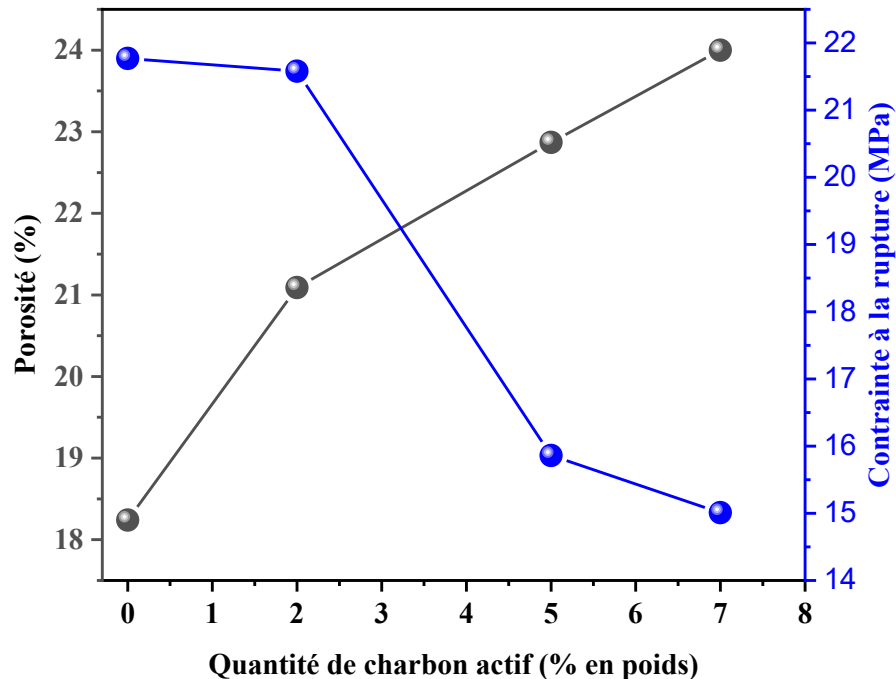


Figure III.12 : Porosité et résistance mécanique des membranes céramiques selon différentes quantités de charbon actif (% en poids)

La **Figure III.12**, montre que la porosité augmente avec le pourcentage de charbon actif. Celle-ci passe de 18,24 % à 24 % lorsque la teneur en CA augmente de 0 à 7 % en poids.

Cette évolution s'explique par le rôle du CA en tant qu'agent de porosité, favorisant la formation de pores dans la matrice du matériau. En parallèle, cette augmentation de la porosité s'accompagne d'une diminution de la résistance mécanique, qui décroît respectivement de 21,77 MPa à 15,10 MPa.

Ce comportement met en évidence la relation inverse entre la porosité et la résistance mécanique, l'augmentation du volume des pores fragilise la structure de la membrane et réduit sa capacité à résister aux contraintes mécaniques ²². Un comportement similaire a été observé par Samhari et al ²³, qui ont rapporté que l'augmentation du pourcentage d'amidon entraîne une diminution de la résistance mécanique dans le cas de membranes céramiques planes de microfiltration élaborées à partir de kaolinite naturelle.

III.A.2.3 Angle de contact

L'étude de l'angle de contact permet d'évaluer la mouillabilité des surfaces, et donc indirectement leur caractère hydrophile ou hydrophobe. Plus l'angle de contact est faible, plus la surface est hydrophile, favorisant ainsi l'interaction avec les milieux aqueux, ce qui est un paramètre essentiel dans les applications de séparation par membranes. Pour cela, les mesures de l'angle de contact ont été réalisées sur nos membranes, et les résultats sont présentés dans la **Figure III.13**.

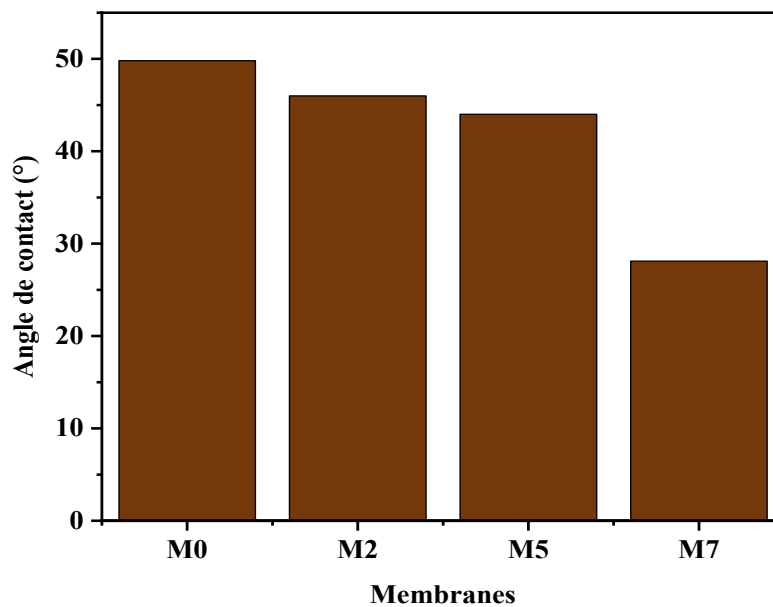


Figure III.13 : Effet du pourcentage en poids de charbon actif sur la mouillabilité des membranes

Une diminution progressive de l'angle de contact a été observée avec l'augmentation de la teneur en charbon actif (**Figure III.13**). La membrane M₀ présente un angle de contact de 49,8°, tandis que les membranes M₂, M₅ et M₇ présentent, respectivement, des angles de 46°, 44° et 28,1°. Cette diminution progressive de l'angle de contact traduit une amélioration de l'hydrophilie de la surface de la membrane avec l'augmentation du pourcentage de CA. Ce comportement peut être attribué aux propriétés intrinsèques du charbon actif, caractérisées par une grande surface spécifique et une porosité élevée, favorisant ainsi l'interaction avec les molécules d'eau ²⁴.

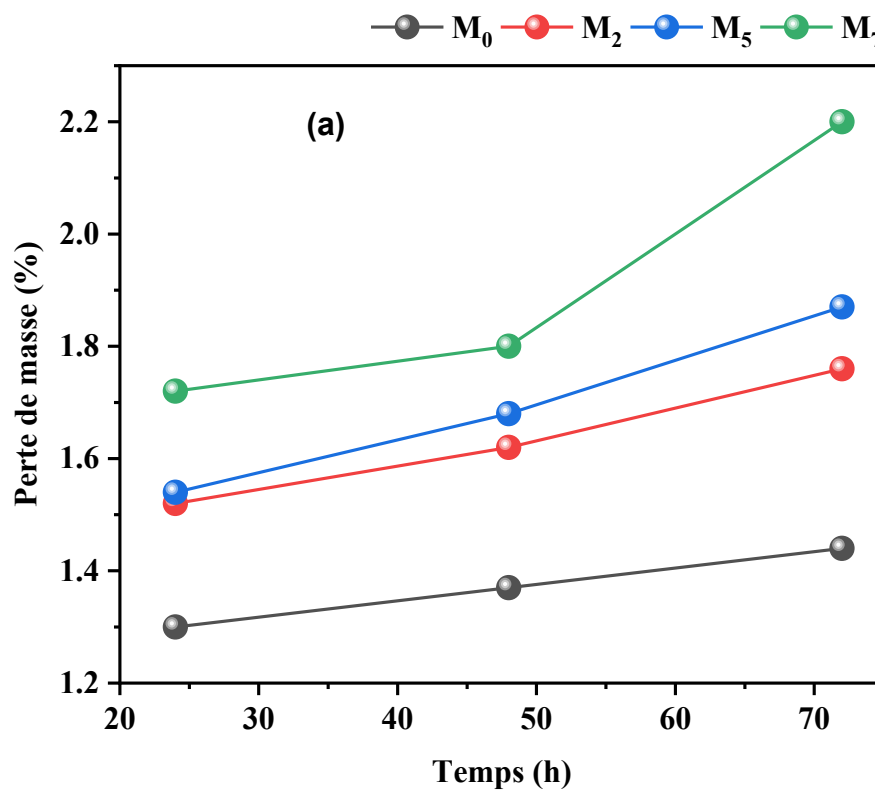
De plus, l'ajout de charbon actif modifie la microstructure de la surface de la membrane, comme l'ont montré les résultats obtenus par MEB, en augmentant sa rugosité et en introduisant des pores, ce qui facilite l'étalement et l'absorption de l'eau. La faible valeur d'angle de contact de 28,1° observée pour la membrane M₇ confirme le caractère hautement hydrophile de cette surface.

Ce résultat suggère que l'incorporation de charbon actif constitue une stratégie efficace pour améliorer la mouillabilité des membranes céramiques, un paramètre essentiel pour optimiser la perméabilité à l'eau et limiter le colmatage lors des applications de filtration.

III.A.2.4 Stabilité chimique

Afin d'évaluer la résistance chimique des membranes M_0 , M_2 , M_5 et M_7 , celles-ci ont été immergées dans des solutions acides (HNO_3 0,2 M) et basiques (NaOH 0,2 M).

La **Figure III.14** présente l'évolution de la perte de masse en fonction du temps pour chaque membrane, dans les deux milieux. On observe que toutes les membranes présentent une bonne résistance chimique, aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique. Les pertes de masse sont faibles : entre 1,3 % et 2,2 % en milieu acide, et entre 0,8 % et 1,5 % en milieu basique. Dans tous les cas, la perte reste inférieure à 3 %, indiquant une bonne stabilité chimique.



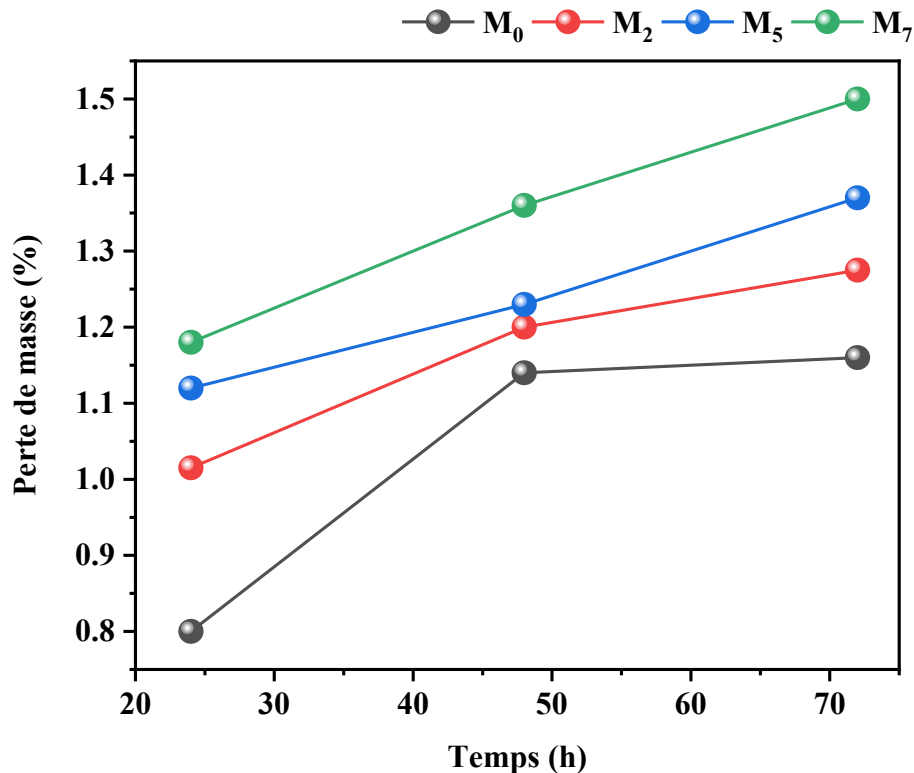


Figure III.14 : Variation de la perte de masse au cours du temps des membranes M₀, M₂, M₅ et M₇ en milieu (a) acide et (b) basique

La membrane M₀, sans charbon actif, présente la meilleure résistance. Cela peut s'expliquer par l'absence d'additifs pouvant être sensibles aux milieux agressifs.

En général, les membranes sont plus stables en milieu basique qu'en milieu acide. Ces résultats montrent que les membranes à base de kaolin possèdent une bonne résistance chimique, comparable à celle des membranes céramiques commerciales ²⁵.

III.A.2.5 Perméabilité à l'eau

Afin d'évaluer l'effet de l'ajout de charbon actif (CA) dans la matrice de kaolin DD3, la perméabilité à l'eau des quatre membranes a été mesurée. Les résultats obtenus, présentés dans la **Figure III.15**, montrent que le flux d'eau distillée augmente proportionnellement à la pression transmembranaire appliquée, ce qui est conforme au comportement attendu en filtration en impasse, où l'augmentation de la pression accroît la force motrice du passage de l'eau à travers la membrane.

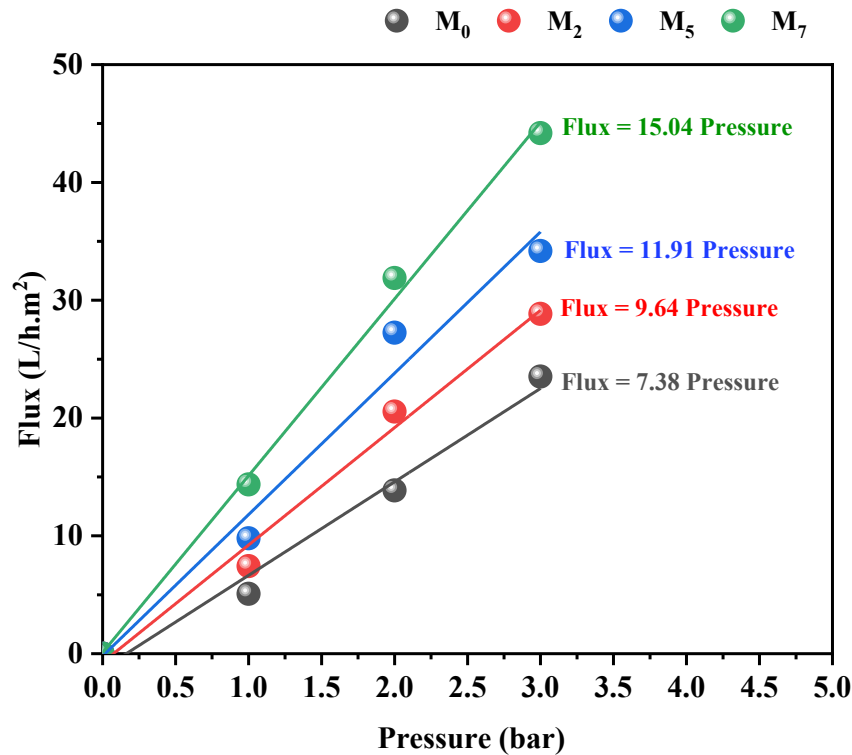


Figure III.15 : Perméabilité des membranes M₀, M₂, M₅ et M₇

L'ajout de CA a entraîné une amélioration notable de la perméabilité. En effet, le flux de perméat augmente progressivement avec la teneur en CA, passant de 7,38 L.m⁻².h⁻¹ pour la membrane M₀ à 15,04 L.m⁻².h⁻¹ pour la membrane M₇, soit près du double par rapport à la membrane de référence M₀. Cette amélioration est cohérente avec les valeurs de porosité précédemment déterminées. L'incorporation du CA sous forme de poudre dans la matrice du kaolin a favorisé la formation d'une structure plus poreuse, offrant ainsi davantage de chemins de passage pour l'eau et réduisant la résistance hydraulique de la membrane ²⁶.

III.A.3 Conclusion

Dans cette partie, les résultats de caractérisation de deux types de matériaux élaborés ont été présentés.

Les principaux résultats relatifs aux films composites PVA/DD3 sont les suivants :

- L'incorporation du kaolin DD3 dans la matrice PVA est confirmée par FTIR et DRX.
- L'ajout de DD3 améliore significativement la stabilité thermique des films.
- Une différence marquée de résistance thermique est observée entre films réticulés et non réticulés, confirmant l'effet structurant du glutaraldéhyde (GA).

Chapitre III: Résultats et discussion

- Une teneur optimale de 2 % en DD3 (PD2) est identifiée parmi les formulations étudiées.

Concernant les membranes céramiques DD3/CA, les principaux résultats sont les suivants :

- Les analyses MEB et de porosité montrent que le charbon actif augmente significativement la porosité des membranes.
- Le charbon actif améliore également la mouillabilité, favorisant ainsi la perméabilité à l'eau.
- Les membranes présentent une meilleure stabilité en milieu basique qu'en milieu acide, traduisant la bonne résistance chimique du kaolin DD3.
- La membrane M₇ présente le meilleur compromis entre porosité, perméabilité, hydrophilie, résistance mécanique et stabilité chimique, ce qui en fait la candidate la plus performante pour l'application visée

Partie B:

Application des matériaux dans l'élimination des polluants textiles et pharmaceutiques

III.B.1 Elimination d'un polluant textile

Afin d'identifier le film composite le plus performant (PD1, PD2 et PD3), des essais d'adsorption du colorant Orange Telon ont été réalisés à différents temps de contact. Les résultats, présentés dans la **Figure III.16**, révèlent des différences notables entre les trois matériaux.

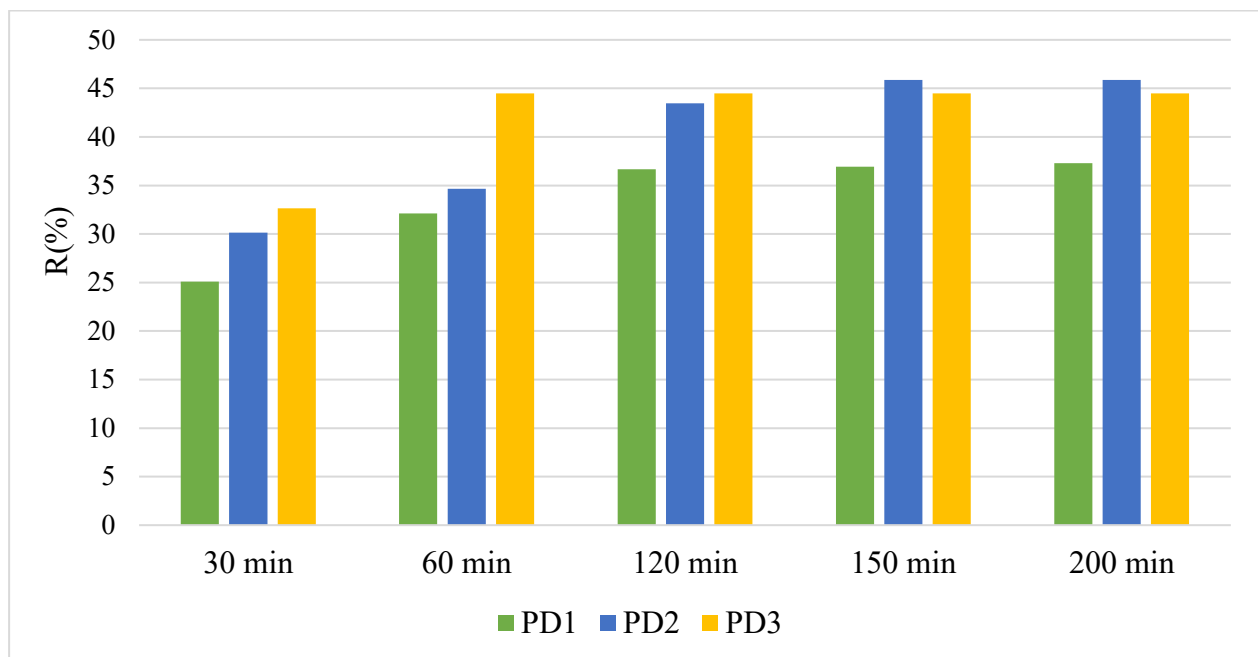


Figure III.16: Cinétiques d'adsorption du colorant Orange Telon sur différents films composites
($C_0 = 50$ mg/L, $m = 0,02$ g, $V = 10$ mL, $T = 23$ °C)

Le film PD3 présente une cinétique d'adsorption initiale plus rapide que celle des autres films, traduisant une plus grande disponibilité immédiate des sites actifs en surface. L'équilibre est atteint dès 60 minutes avec un pourcentage d'élimination de 44,47 %. En revanche, les films PD2 et PD1 continuent leur adsorption au-delà de 60 minutes. Le film PD2 atteint l'équilibre à 150 minutes avec le taux d'élimination le plus élevé (45,86 %), tandis que le film PD1 présente une cinétique plus lente et un pourcentage d'élimination plus faible (37,30 % à 200 minutes).

Les observations MEB (**Figure III.8**) révèlent une forte agglomération des particules d'argile DD3 dans le film PD3, entraînant un blocage partiel des sites d'adsorption et limitant ses performances. En conséquence, le film PD2, contenant 2 % d'argile DD3, a été retenu comme formulation optimale pour la suite de l'étude.

III.B.1.1 Etude d'adsorption du colorant Orange Telon par PD2

a. Effet du pH

Le pH du milieu est un paramètre essentiel, car il influence les interactions électrostatiques entre l'adsorbant et l'adsorbat et, par conséquent, la capacité d'adsorption. Afin d'évaluer cet effet, l'adsorption du colorant OT sur le film composite PD2 a été étudiée dans un intervalle de pH compris entre 2 et 11, en maintenant constants les autres paramètres expérimentaux. Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure III.17**.

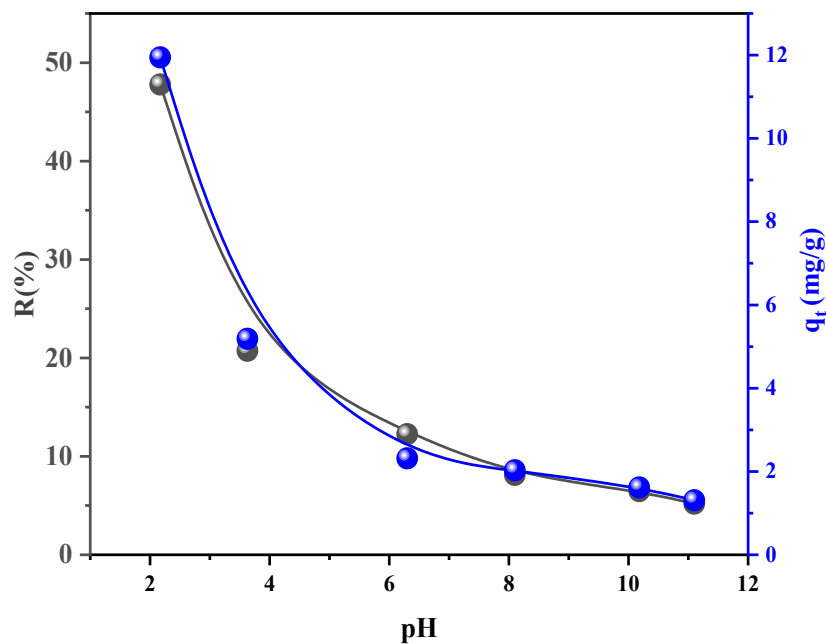


Figure III.17 : Effet du pH sur l'adsorption du colorant OT par le film PD2
(C = 50 mg/L, t = 150 min, m = 0,02 g, V = 10 mL, T = 23 °C)

On observe que la capacité d'adsorption du colorant anionique OT par le film composite PD2 diminue de manière significative avec l'augmentation du pH, atteignant une valeur maximale à pH 2. Ce comportement s'explique par la présence d'interactions électrostatiques attractives entre les groupements anioniques du colorant et la surface protonée de l'adsorbant. En revanche, en milieu basique, la réduction de la capacité d'adsorption est attribuée à la compétition entre les ions hydroxyles (OH^-) et les molécules anioniques d'OT pour les sites actifs de la surface du film PD2. Ce comportement est cohérent avec la valeur du point de charge zéro (pH_{pz}) déterminée lors de la caractérisation. Par conséquent, le pH a été fixé à 2 pour l'ensemble des expériences ultérieures.

Un comportement similaire a été rapporté lors de l'adsorption de colorants anioniques, tels que le Rouge de Congo sur le film Agar/zeolite/CMC/PVA ²⁷ et l'Eriochrome Black T sur le film PVA/amidon/zeolite ZSM-5 ²⁸.

b. Effet du temps de contact

Le temps d'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbat constitue un paramètre essentiel pour comprendre le processus d'adsorption. L'influence du temps de contact sur l'adsorption du colorant OT par le film composite PD2 est illustrée dans la **Figure III.18**.

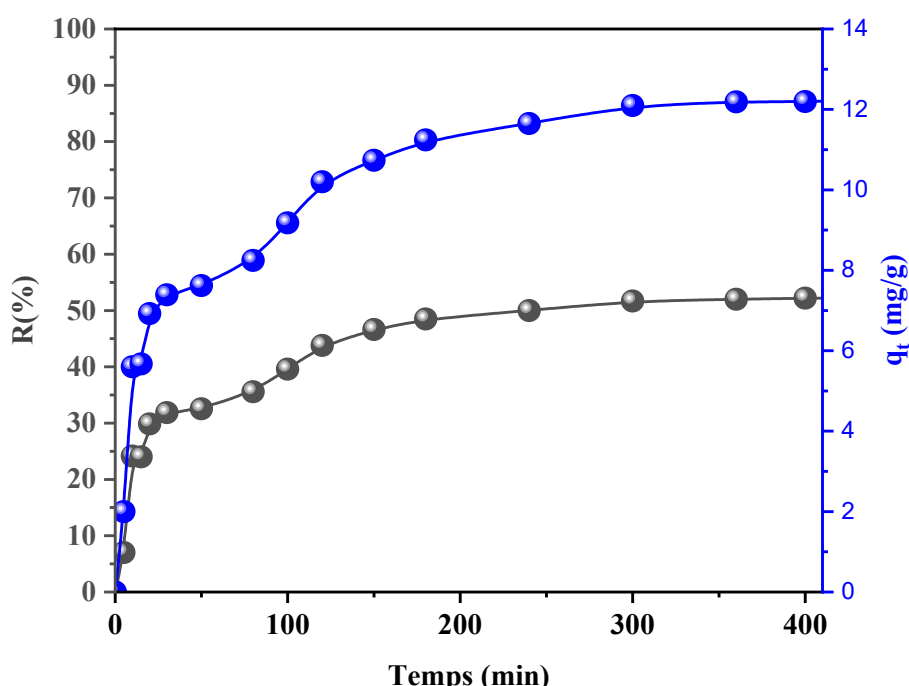


Figure III.18 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant OT par le film PD2
($C = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 2$, $m = 0,02 \text{ g}$, $V = 10 \text{ mL}$, $T = 23 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Au début du processus, la vitesse d'adsorption est relativement élevée en raison de la disponibilité d'un grand nombre de sites actifs. Par la suite, cette vitesse diminue progressivement à mesure que ces sites se saturent, jusqu'à l'atteinte d'un état d'équilibre. La **Figure III.18** indique que l'équilibre est atteint au bout de 150 minutes, aucune variation significative de la capacité d'adsorption n'est observée au-delà.

c. Effet de la concentration du colorant

La concentration initiale du colorant est un paramètre crucial dans le processus d'adsorption, car elle influence à la fois la diffusion des molécules de colorant sur la surface de l'adsorbant et l'occupation des sites actifs, affectant directement la capacité de rétention du matériau.

Dans ce cadre, des expériences ont été menées pour étudier l'effet de concentrations initiales en colorant comprises entre 5 et 200 mg/L sur l'adsorption du colorant OT par le film composite PD2. Les résultats correspondants sont présentés dans la **Figure III.19**.

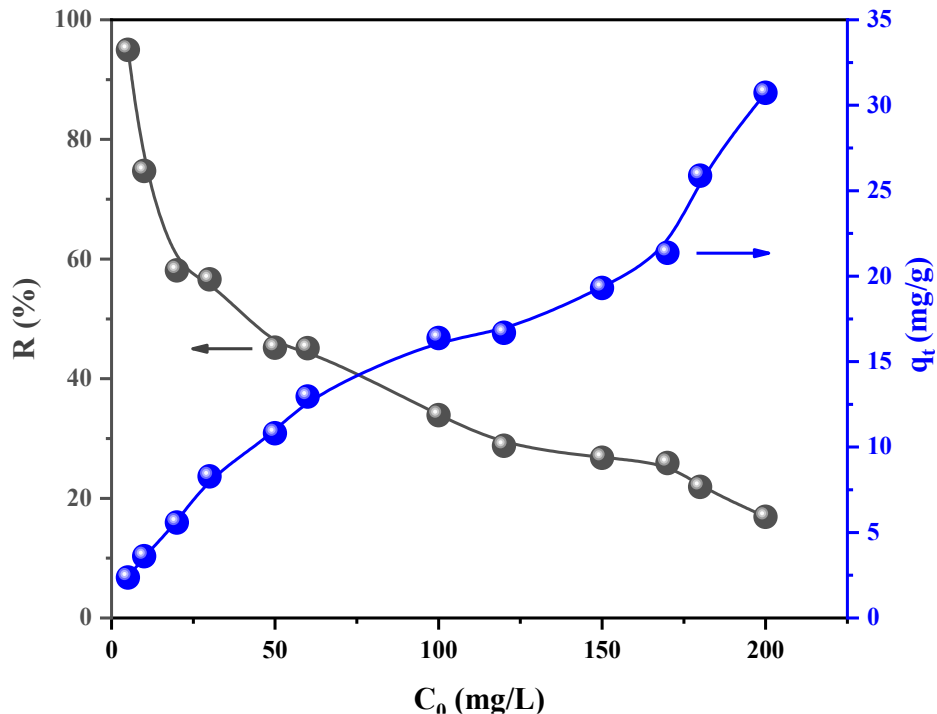


Figure III.19 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du colorant OT par le film PD2
($t = 150$ min, $pH = 2$, $m = 0,02$ g, $V = 10$ mL, $T = 23$ °C)

Il apparaît que l'augmentation de la concentration initiale entraîne une élévation progressive de la quantité de colorant OT adsorbée par le film composite PD2, atteignant une capacité maximale de 30,72 mg/g pour une concentration de 200 mg/L. Par ailleurs, le taux d'élimination dépasse 75 % aux faibles concentrations. Toutefois, à des concentrations plus élevées, ce pourcentage diminue en raison de la saturation progressive des sites actifs disponibles à la surface du film composite PD2.

d. Effet de la dose

L'effet de la dose d'adsorbant sur la capacité d'adsorption du colorant OT a été étudié en introduisant différentes quantités du film composite PD2 dans la solution colorée et les résultats sont présentés dans la **Figure III.20**.

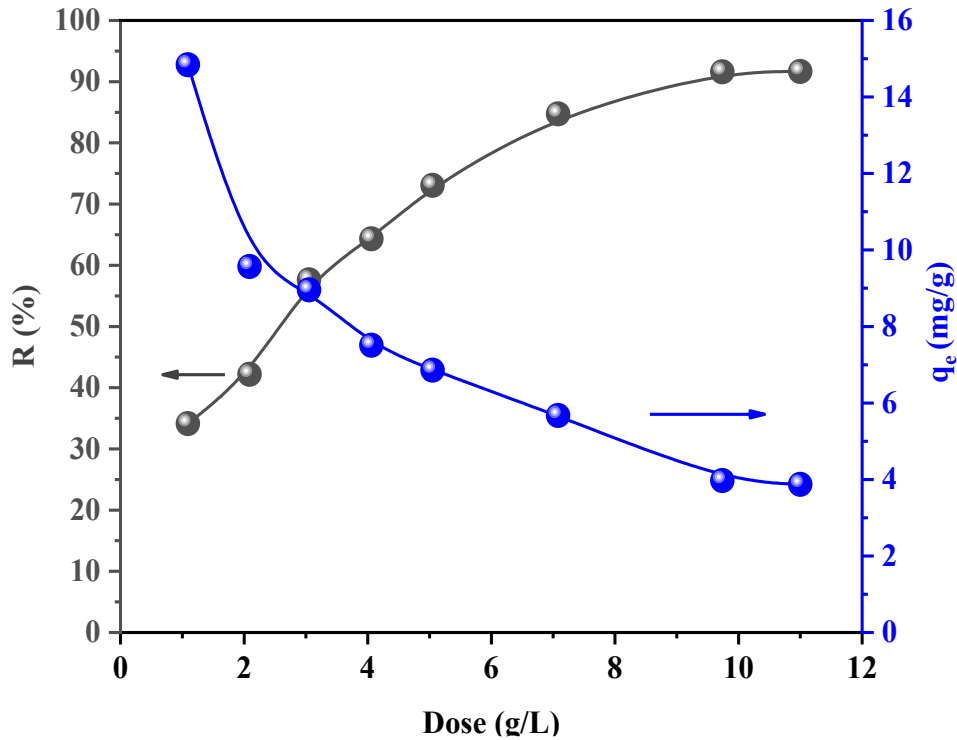


Figure III.20: Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du colorant OT par le film PD2 (C = 50 mg/L, t = 150 min, pH = 2, V = 10 mL, T = 23 °C)

Le taux d'élimination (%) du colorant OT augmente rapidement lorsque la dose d'adsorbant passe de 1 à 8 g/L, puis ne montre plus de variation significative. Ce comportement s'explique par l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles avec une dose croissante d'adsorbant, ce qui favorise l'élimination du colorant pour une concentration initiale donnée.

e. Cinétique d'adsorption

Une modélisation cinétique a été effectuée à l'aide des modèles du pseudo-premier ordre ²⁹et du pseudo-deuxième ordre ³⁰, afin de prédire le mécanisme d'adsorption ainsi que la vitesse de transfert du colorant de la solution vers la surface de film. Ces modèles sont représentés respectivement par les équations **Eq.II.5** et **Eq.II.6** :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{Eq.II.5})$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Eq.II.6})$$

Où :

q_e (mg/g) représente la capacité d'adsorption à l'équilibre, **q_t** (mg/g) correspond à la quantité de colorant adsorbée à l'instant t, tandis que **k₁** (1/min) et **k₂** (g/mg.min) désignent respectivement les constantes de vitesse des modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-deuxième ordre.

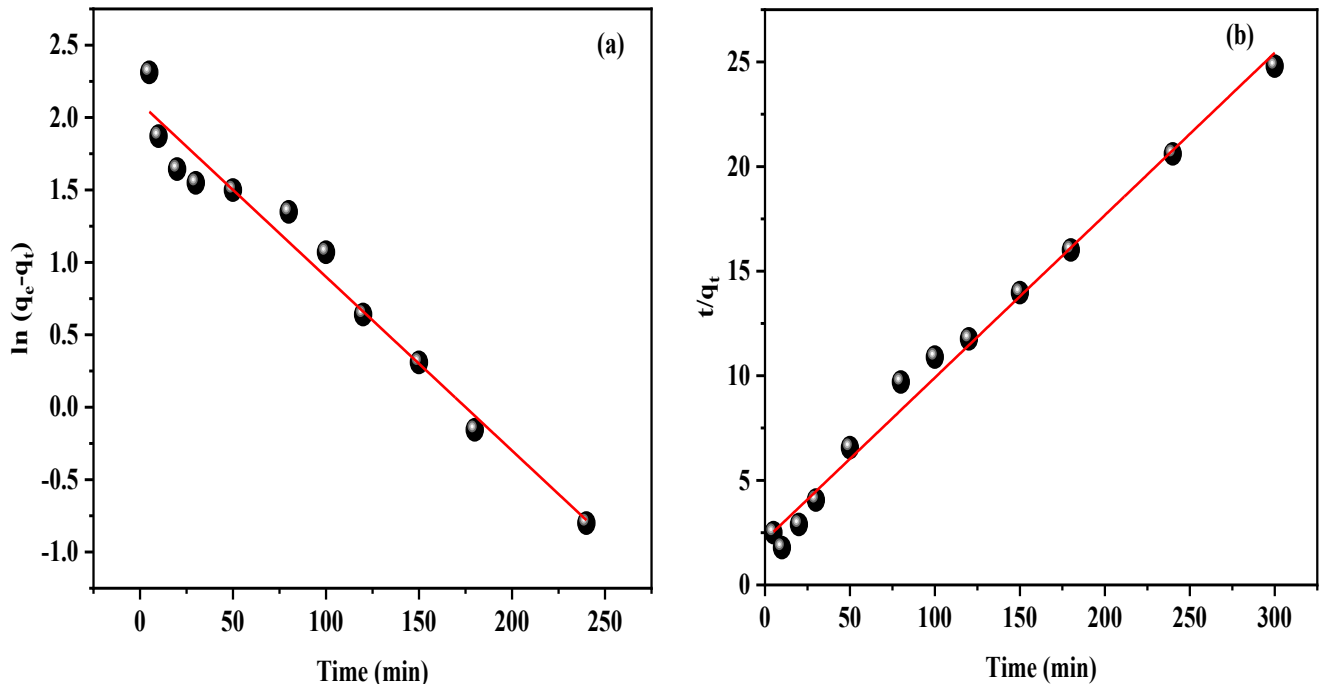


Figure III.21: Modélisation cinétique de l'adsorption du colorant OT sur le film PD2 : Selon le modèle du pseudo-premier ordre (a) et du pseudo-deuxième ordre (b)

Les courbes cinétiques d'adsorption sont illustrées dans la **Figure III.21**. Les paramètres cinétiques ainsi que les coefficients de corrélation (R^2) des deux modèles sont regroupés dans le **Tableau III.2**.

D'après les données expérimentales présentées dans la **Figure III.21**, il apparaît que les résultats s'ajustent plus adéquatement au modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre sous sa forme linéaire. Ce modèle décrit de manière plus précise le processus d'adsorption du colorant OT, comme l'indique la valeur élevée du coefficient de corrélation ($R^2 = 0,99$), nettement supérieure à celle obtenue avec le modèle du pseudo-premier ordre (**Tableau III.2**).

Tableau III.2: Paramètres cinétiques de l'adsorption du colorant OT sur le film PD2

Modèle cinétique	Paramètres	Valeurs
Pseudo-premier ordre	q_e (exp) (mg/g)	12,10
	q_e (cal)(mg/g)	8,17
	K_1 (min^{-1})	0,012
	R^2	0,97
Pseudo-deuxième ordre	q_e (cal)(mg/g)	12,89
	K_2 (g/mg.min)	0,0028
	R^2	0,99

Ces observations suggèrent que le processus d'adsorption s'effectue probablement en plusieurs étapes, la disponibilité des sites actifs dans le film composite jouant un rôle déterminant sur la vitesse d'adsorption.

f. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption décrit l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant et permet également de déterminer la capacité d'adsorption ³¹. Le modèle de Langmuir est utilisé pour représenter un système d'adsorption homogène, et s'exprime par **Eq.II.7** :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} \quad (\text{Eq.II.7})$$

Où :

C_e est la concentration d'équilibre du colorant (mg/L), q_e est la quantité de colorant adsorbée sur le film composite (mg/g), K_L est la constante d'adsorption de Langmuir (L/mg), q_{max} est la capacité d'adsorption monocouche maximale de l'adsorbant (mg/g).

Le modèle de Freundlich, quant à lui, est adapté à la description des systèmes d'adsorption hétérogènes, et s'exprime par **Eq.II.8** :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Eq.II.8})$$

Où:

K_F est la constante de Freundlich, liée à la capacité d'adsorption, et n un facteur de non-uniformité du site d'adsorption (facteur d'hétérogénéité).

Les courbes d'ajustement des modèles de Langmuir et de Freundlich appliqués à l'adsorption du colorant OT sur le film composite PD2 sont présentées à la **Figure III.22**. Les paramètres des isothermes issus de ces modèles sont résumés dans le **Tableau III.3**.

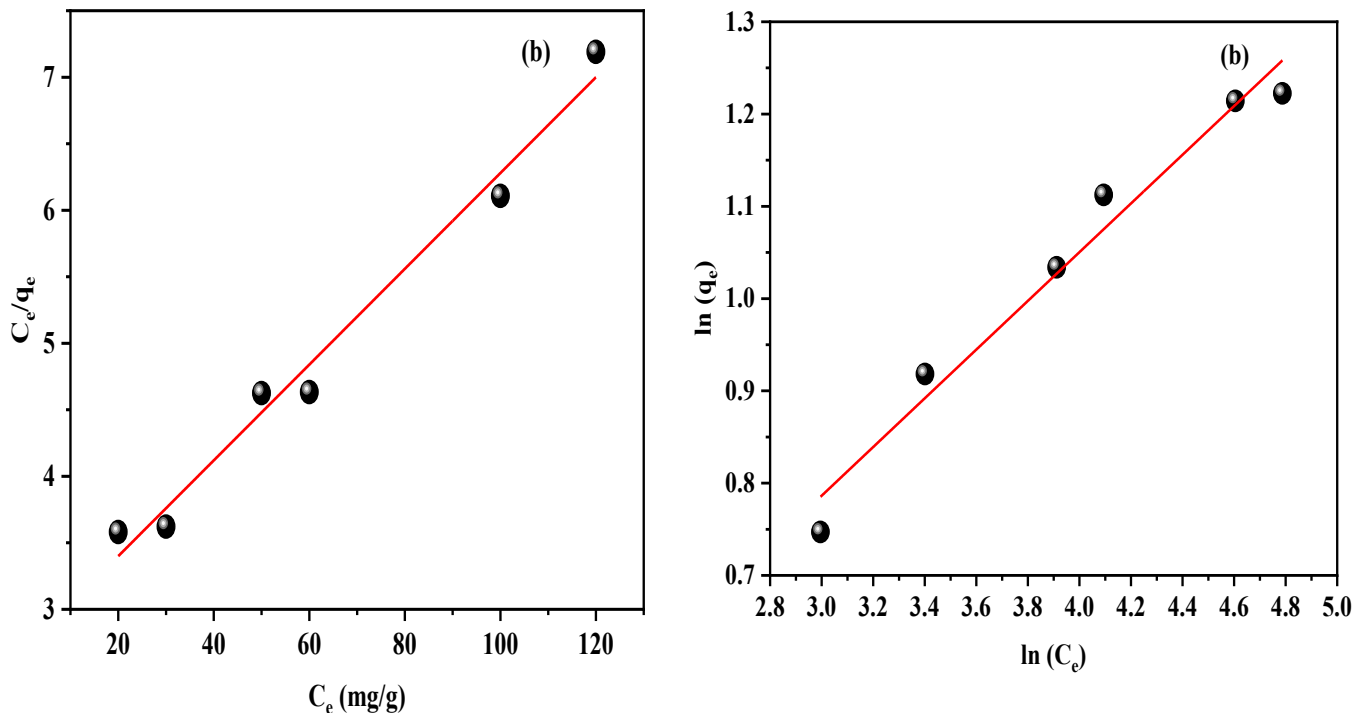


Figure III.22: Isothermes d'adsorption du colorant OT sur le film composite PD2 :

(a) modèle de Langmuir et (b) modèle de Freundlich

D'après la **Figure III.22**, les données expérimentales à l'équilibre s'ajustent mieux au modèle de Langmuir qu'à celui de Freundlich. Par ailleurs, l'analyse des coefficients de corrélation R^2 présentée dans le **Tableau III.3** montre que les deux modèles d'isothermes, Langmuir et Freundlich, présentent des coefficients de corrélation élevés ($R^2 > 0,96$). Ces résultats indiquent que les données d'adsorption obtenues dans la présente étude sont correctement décrites par les deux modèles, avec un ajustement légèrement supérieur pour le modèle de Langmuir.

Tableau III.3: Paramètres des isothermes d'adsorption du colorant OT sur le film PD2

Modèle isotherme	Paramètres	Valeurs
Langmuir	q_m (mg/g)	27,78
	K_L (L/mg)	0,0134
	R^2	0,98
Freundlich	n	3,84
	K_F (L/g)	0,99
	R^2	0,97

La valeur de $1/n$ permet d'évaluer la favorabilité de l'adsorption :

- $1/n = 1$, l'adsorption est linéaire.
- $1/n < 1$, l'adsorption est favorable (adsorption physique).
- $1/n > 1$, l'adsorption est défavorable (adsorption chimique).

Des résultats similaires ont été rapportés avec des films composites à base de PVA ³² et de chitosane ³³.

III.B.1.2 Optimisation de l'adsorption de l'Orange Telon par le film PD2

Les résultats obtenus dans la première partie de cette étude ont montré que le film PD2 présente une capacité d'adsorption modérée du colorant OT, d'environ 45 %. Afin d'améliorer cette performance, une modélisation basée sur la méthodologie des plans d'expériences a été réalisée pour optimiser les conditions opératoires. Les variables retenues, choisies à partir des données expérimentales préliminaires, sont le temps de contact, la concentration initiale en colorant et la dose d'adsorbant. Par ailleurs, le pH du milieu a été fixé en milieu acide ($\text{pH} = 2$).

L'objectif de cette approche est de déterminer les conditions expérimentales optimales permettant d'obtenir un rendement maximal d'adsorption. À cet effet, le plan Box-Behnken (BBD) a été adopté, car il permet d'optimiser les paramètres influents du procédé et d'évaluer leurs interactions dans le cadre de la méthodologie des surfaces de réponse (RSM).

a. Réalisation des expériences

Au total, quinze essais expérimentaux ont été effectués. Le **tableau III.4** présente la relation entre les facteurs étudiés, à savoir X_1 (dose d'adsorbant), X_2 (concentration initiale du colorant) et X_3 (temps de contact), ainsi que les résultats expérimentaux correspondants obtenus lors de l'adsorption du colorant OT par le film PD2.

Le **tableau III.4** présente l'écart entre les valeurs expérimentales obtenues et celles prédites par le modèle. Cet écart reste inférieur à 5 % pour l'ensemble des essais, ce qui traduit une bonne précision et une validité satisfaisante du modèle développé.

Tableau III.4 : Matrice Box–Behnken et résultats d'élimination du colorant OT par le film PD2

N°	Facteurs codés			Facteurs réels			R (%)		
	X_1	X_2	X_3	Dose (g)	C (mg/L)	t (min)	Expérimental	Prédit	Différence
1	-1	-1	0	0,005	20	120	32,83	37,34	-4,51
2	1	-1	0	0,035	20	120	98,97	97,86	1,11
3	-1	1	0	0,005	80	120	16,77	17,87	-1,11
4	1	1	0	0,035	80	120	49,69	45,18	4,51
5	-1	0	-1	0,005	50	90	19,53	16,18	3,35
6	1	0	-1	0,035	50	90	56,49	58,76	-2,27
7	-1	0	1	0,005	50	150	27,03	24,76	2,27
8	1	0	1	0,035	50	150	66,66	70,01	-3,35
9	0	-1	-1	0,02	20	90	71,33	70,17	1,16
10	0	1	-1	0,02	80	90	31,84	34,08	-2,24
11	0	-1	1	0,02	20	150	82,31	80,07	2,24
12	0	1	1	0,02	80	150	42,85	44,01	-1,16
13	0	0	0	0,02	50	120	43,09	43,66	-0,56
14	0	0	0	0,02	50	120	43,78	43,66	0,12
15	0	0	0	0,02	50	120	44,10	43,66	0,44

Par ailleurs, les données expérimentales ont été ajustées à un modèle polynomial quadratique, dont la significativité statistique a été évaluée par une analyse de la variance (ANOVA).

b. Analyse de la variance

Le **Tableau III.5** présente les résultats de l'analyse de la variance (ANOVA), basée sur les valeurs de F et de p, permettant d'évaluer la significativité des coefficients de régression de l'équation du modèle et de vérifier la validité statistique des résultats obtenus. La valeur de F correspond au rapport entre le carré moyen du modèle et l'erreur résiduelle, comme indiqué dans la littérature ³⁴.

Tableau III.5: Résultats de l'analyse ANOVA pour l'élimination du colorant OT par le film composite PD2

Source	Somme des carrés	df	Moyenne des carrés	Valeur F	Valeur P	
Modèle	7450,95	9	827,88	46,39	0,0003	significatif
X₁	3856,97	1	3856,97	216,14	< 0,0001	
X₂	2602,41	1	2602,41	145,83	< 0,0001	
X₃	196,64	1	196,64	11,02	0,0210	
X₁X₂	275,82	1	275,82	15,46	0,0111	
X₁X₃	1,77	1	1,77	0,0995	0,7652	
X₂X₃	0,0002	1	0,0002	0,0000	0,9975	
X₁²	70,75	1	70,75	3,96	0,1031	
X₂²	390,45	1	390,45	21,88	0,0054	
X₃²	36,48	1	36,48	2,04	0,2122	
Résiduel	89,22	5	17,84	-	-	significatif
Manque d'ajustement	88,69	3	29,56	110,75	0,0090	
Erreur pure	0,5339	2	0,2669	-	-	
Total SS	7540,17	14	-	-	-	

D'après le **Tableau III.5**, la valeur de F du modèle est de 46,39, ce qui indique que le modèle est statistiquement significatif. Par ailleurs, des valeurs de p inférieures à 0,05 traduisent la significativité des termes du modèle, tandis que des valeurs supérieures à 0,1 indiquent leur non-significativité ³⁵.

c. Contribution des facteurs

Pour quantifier la contribution de chaque terme individuel au modèle, le pourcentage de contribution totale (PTC) a été calculé en utilisant l'équation (III.1)³⁶ :

$$PTCi = \frac{SSi}{\sum_{i=1}^n SSi} \times 100 \quad (\text{Eq.III.1})$$

Cette approche permet d'évaluer l'impact relatif de chaque facteur et d'identifier les termes les plus significatifs du modèle. Les sommes des carrés (SS) des facteurs ont été extraites des résultats de l'analyse ANOVA présentés dans le **Tableau III.5**.

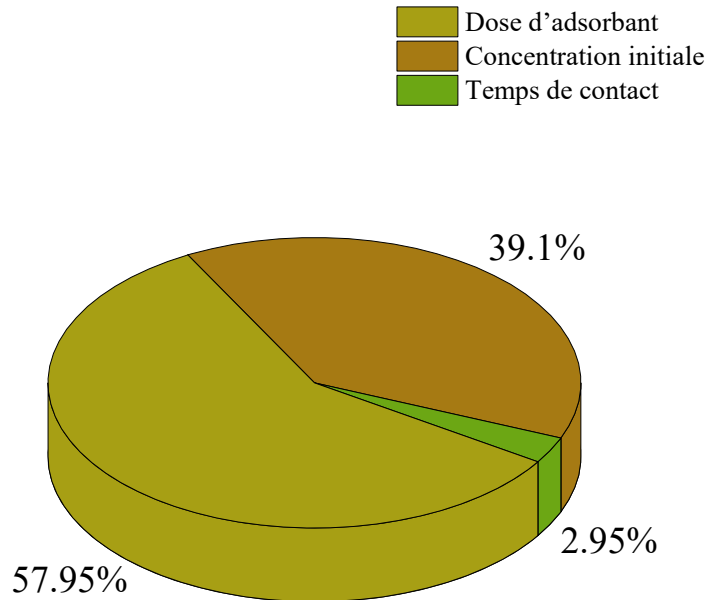


Figure III.23: Contribution des différents facteurs à l'élimination du colorant OT par le film PD2

La **Figure III.23** montre que la dose d'adsorbant (57,95 %) et la concentration initiale (39,1 %) sont les facteurs principaux influençant l'élimination du colorant OT par le film PD2, tandis que le temps de contact contribue également au processus d'adsorption, bien que son effet soit relativement moins prononcé (2,95 %) par rapport aux deux autres paramètres.

d. Modèle mathématique

La relation entre les facteurs étudiés et la réponse R (%) a été décrite à l'aide d'un modèle polynomial du second ordre (**Eq.II.7**). L'équation quadratique initiale obtenue par régression multiple est donnée par :

$$R (\%) = 43,66 + 21,96X_1 - 18,04X_2 + 4,96X_3 - 8,30X_1X_2 + 0,6661X_1X_3 + 0,0070X_2X_3 - 4,38X_1^2 + 10,28X_2^2 + 3,14X_3^2 \quad (\text{Eq.III.2})$$

D'après le **Tableau III.5**, les termes d'interaction X_1X_3 et X_2X_3 , ainsi que les termes quadratiques X_1^2 et X_3^2 , ne sont pas statistiquement significatifs ($p > 0,05$). Ces termes ont donc été éliminés afin d'améliorer la parcimonie du modèle.

Dans ce cas, le modèle réduit indique que la réponse R (%) est significativement influencée par les effets linéaires de X_1 , X_2 et X_3 , par l'interaction X_1X_2 , ainsi que par l'effet quadratique de X_2^2 . Par conséquent, l'**Eq.III.2** s'exprime comme suit :

$$R (\%) = 43,66 + 21,96X_1 - 18,04X_2 + 4,96X_3 - 8,30X_1X_2 + 10,28X_2^2 \quad (\text{Eq.III.3})$$

En éliminant les termes non significatifs, on obtient un modèle plus simple et plus fiable, tout en gardant les effets les plus importants du système.

D'après l'**Eq.III.3**, les coefficients associés à X_1 , X_3 et X_2^2 sont positifs, ce qui indique un effet synergique des facteurs sur la réponse. En revanche, les termes X_2 et X_1X_2 présentent des coefficients négatifs, traduisant un effet antagoniste.

e. Validation du modèle prédictif

La **Figure III.24** illustre la comparaison entre les valeurs expérimentales et celles prédites par le modèle mathématique. Les résultats expérimentaux sont représentés par un nuage de points, tandis que les valeurs théoriques correspondent à une droite linéaire. Comme le montre la figure, les points sont proches de la droite, ce qui indique une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et prédites pour le rendement d'élimination (%) du colorant OT. Cela confirme que le modèle décrit correctement le comportement du système étudié.

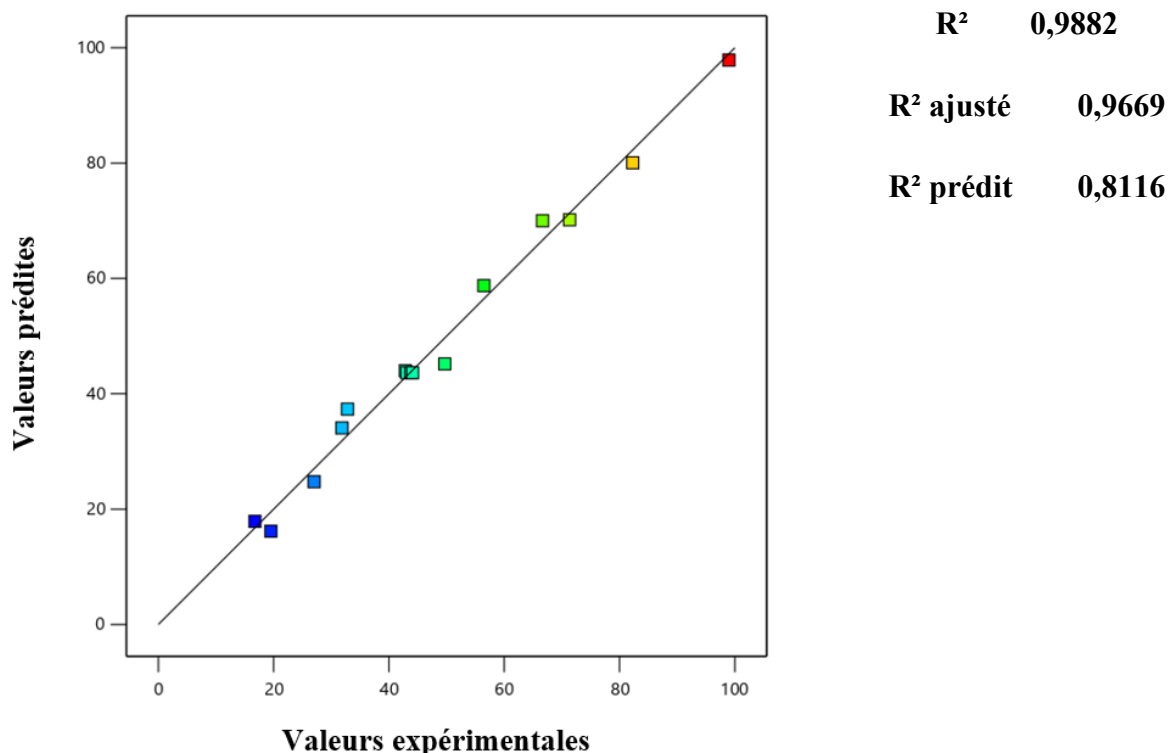


Figure III.24 : Les données expérimentales vs. les données prédites de l'élimination (%) du colorant OT par le film PD2

La valeur du R^2 prédit est en accord raisonnable avec celle du R^2 ajusté, puisque la différence entre les deux est inférieure à 0,2. De plus, un R^2 supérieur à 0,74, comme recommandé dans la littérature ^{34,37}, confirme que le modèle est adéquat.

f. Analyse des effets d'interaction des paramètres étudiés

Les surfaces de réponse tridimensionnelles (3D) et les courbes de contour (2D) présentées à la **Figure III.25** offrent une représentation graphique du modèle polynomial du second ordre, permettant d'examiner les relations entre les différents paramètres impliqués dans le processus d'adsorption du colorant OT par le film composite PD2. Les interactions étudiées: (a) la concentration initiale et la dose d'adsorbant, (b) le temps de contact et la dose d'adsorbant, et (c) le temps de contact et la concentration initiale.

La **Figure III.25a** illustre l'effet combiné de la concentration initiale du colorant et de la dose d'adsorbant sur le pourcentage d'élimination. Il apparaît clairement que l'augmentation de la dose du film PD2 améliore significativement l'efficacité d'adsorption. Cette amélioration est attribuée à l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles pour la fixation des molécules du colorant.

En revanche, l'augmentation de la concentration initiale du colorant entraîne une diminution du pourcentage d'élimination. À forte concentration, les sites d'adsorption disponibles deviennent insuffisants par rapport au nombre de molécules présentes en solution, ce qui conduit à une saturation progressive de la surface adsorbante et à une baisse de l'efficacité globale. Ainsi, l'interaction entre ces deux paramètres met en évidence l'effet antagoniste de la concentration initiale et de la dose d'adsorbant sur la réponse.

La **Figure III.25b** montre l'effet interactif du temps de contact et de la dose d'adsorbant sur le pourcentage d'adsorption. À faible dose d'adsorbant, l'influence du temps de contact reste peu significative, en raison du nombre limité de sites actifs, qui sont rapidement saturés.

En revanche, à des doses plus élevées, une légère augmentation du pourcentage de rétention peut être observée avec l'augmentation du temps de contact, jusqu'à l'atteinte d'un plateau correspondant à l'équilibre d'adsorption. Ce comportement indique que la disponibilité des sites actifs constitue un facteur déterminant dans la cinétique du processus.

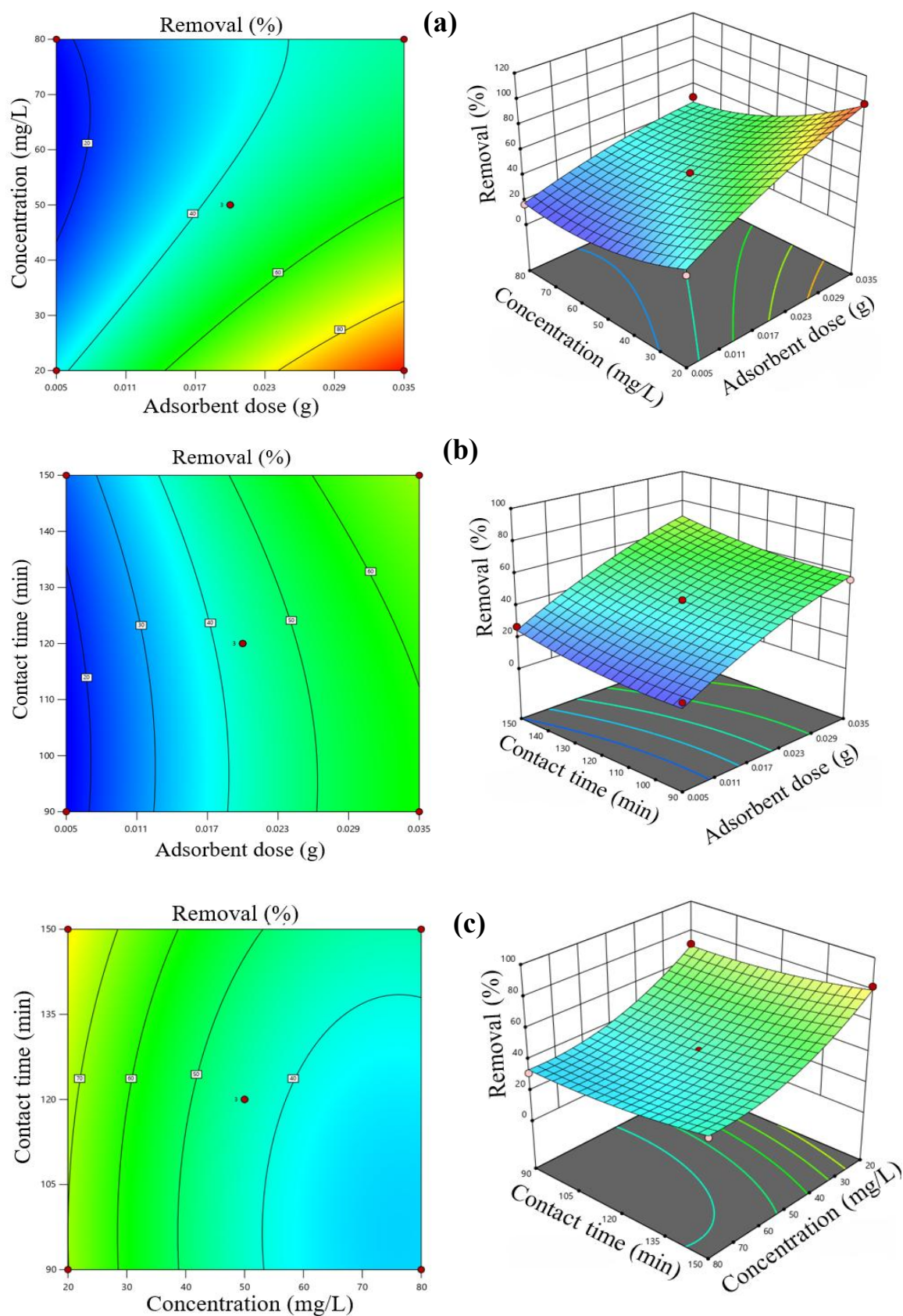


Figure III.25 : Courbes de contour 2D et surfaces de réponse 3D de :
(a) concentration-dose d'adsorbant, (b) temps de contact-dose d'adsorbant, et (c) temps de contact-concentration, sur l'adsorption (%) du colorant OT par le film PD2

La **Figure III.25c** présente l'influence combinée de la concentration initiale et du temps de contact. Les courbes de contour révèlent une variation relativement faible du rendement en fonction du temps de contact dans le domaine expérimental étudié, suggérant une cinétique d'adsorption rapide.

Toutefois, l'augmentation de la concentration initiale à temps de contact constant entraîne une diminution du rendement, en raison de la saturation des sites d'adsorption les plus accessibles. Cette interaction traduit un effet négatif de la concentration initiale sur la réponse. De manière générale, le temps de contact présente un effet secondaire dans le domaine étudié.

L'analyse des surfaces de réponse confirme que la dose d'adsorbant constitue le facteur le plus influent sur l'efficacité d'élimination du colorant OT, suivie de la concentration initiale.

Le temps de contact exerce également une influence sur le rendement d'adsorption ; toutefois, son influence reste moins marquée que celle des deux autres paramètres dans le domaine expérimental étudié.

g. Optimisation

Dans cette étude, les conditions optimales ont été déterminées à l'aide de la méthode de la fonction de désirabilité de Derringer ³⁴. Comme le montre la **Figure III.26**, les paramètres optimaux obtenus correspondent à une concentration initiale de 20 mg/L, un temps de contact de 126 min et une dose d'adsorbant de 0,03 g, avec une valeur de désirabilité égale à 1. Dans ces conditions, un pourcentage d'élimination de 97 % a été atteint.

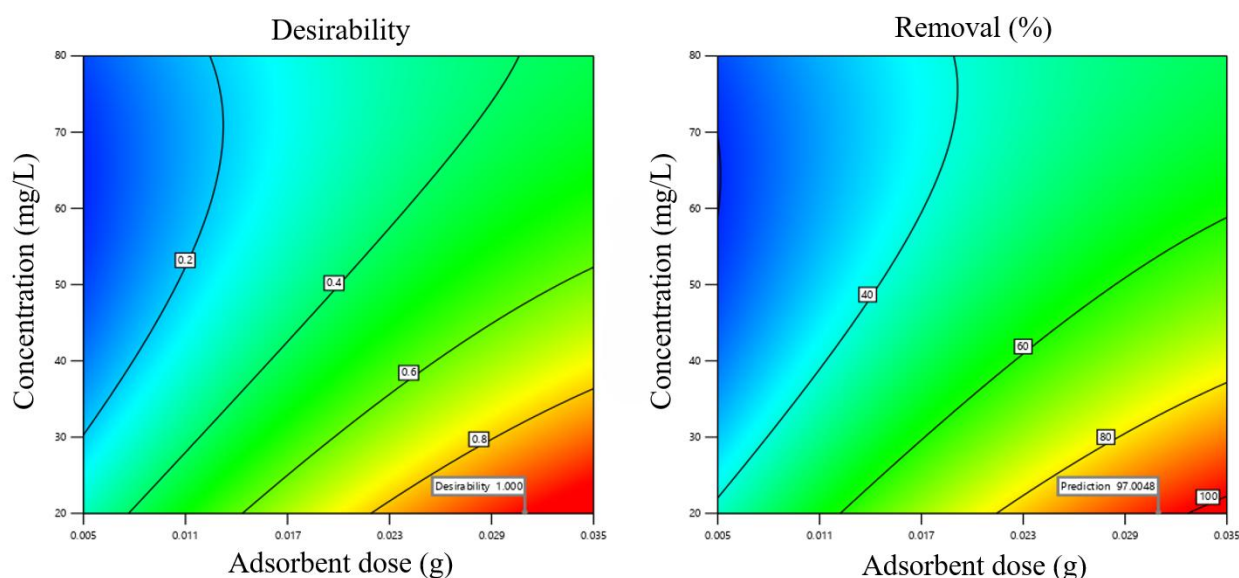


Figure III.26 : Courbes de contour pour l'optimisation de l'adsorption du colorant OT par le film PD2

Afin de valider le modèle, trois tests de confirmation ont été réalisés sous les mêmes conditions expérimentales. Les valeurs calculées et expérimentales du pourcentage d'élimination du colorant OT étaient respectivement de 97 % et 93,45 %. La différence d'erreur entre les valeurs calculées et expérimentales s'élève à 3,55 %, ce qui reste inférieur à la limite acceptable de déviation de 5 %. Afin de valider le modèle, trois essais de confirmation ont été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales. Les pourcentages d'élimination théorique et expérimentale étaient respectivement de 97 % et 93,45 %. L'écart entre ces deux valeurs est de 3,55 %, ce qui reste inférieur à la limite acceptable de 5 % ³⁸, confirmant ainsi la fiabilité du modèle.

h. Effet de PVA sur l'efficacité d'adsorption de film

L'adsorption du colorant OT sur la poudre de DD3, le film de PVA (PD0) et le film composite PVA/DD3 (PD2) a été étudiée dans des conditions optimisées, déterminées précédemment par un plan d'expériences (**Figure III.27**).

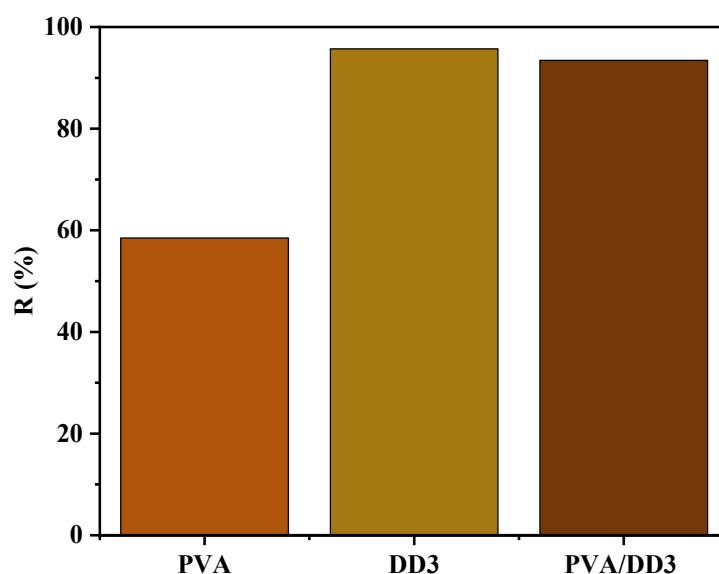


Figure III.27 : Comparaison de l'adsorption du colorant OT par la poudre de DD3, le film de PD0 et le film composite PD2 dans les conditions optimales
($t = 126$ min, $C = 20$ mg/L, $m = 30$ mg, $pH = 2$)

Le film de PVA présente un pourcentage d'adsorption de 58 %, tandis que l'argile poudre de DD3 atteint 96,34 %. Le film composite PD2 affiche une performance comparable (≈ 94 %), confirmant le rôle dominant de l'argile DD3 dans le processus d'adsorption. Cependant, l'argile poudre DD3 forme une boue difficile à séparer après traitement, contrairement au film composite PD2 qui est facilement récupérable. Ainsi, malgré une légère diminution de

performance, le film composite combine une efficacité élevée et une meilleure facilité de séparation, ce qui le rend plus adapté aux applications pratiques.

i. Réutilisabilité du film composite

Pour des applications industrielles, l'utilisation d'un adsorbant présentant une bonne réutilisabilité peut réduire de manière significative le coût global du procédé, ce qui constitue un avantage majeur.

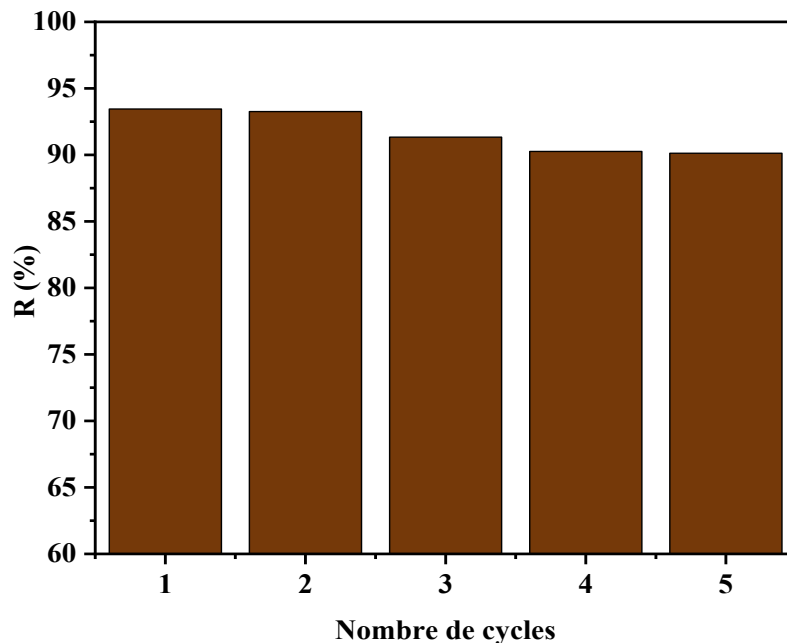


Figure III.28: Test de réutilisabilité du film composite PD2

Dans cette étude, le film composite PD2 a été évalué dans les conditions optimisées d'adsorption. La forme massive du film composite a facilité sa séparation après chaque cycle adsorption-désorption. Comme l'illustre la **Figure III.28**, le film composite a conservé une efficacité d'adsorption élevée même après cinq cycles, avec une légère diminution de 93,45 % à 90,13 % par rapport au premier cycle, démontrant ainsi son excellente réutilisabilité pour l'adsorption du colorant OT.

III.B.1.3 Etude d'adsorption de l'Orange Telon par PD2-G

L'incorporation du GA dans le film composite PD2 a pour objectif de renforcer la stabilité structurale du matériau en milieu aqueux, tout en améliorant l'accessibilité et la réactivité des sites actifs impliqués dans le mécanisme d'adsorption. Dans cette optique, la méthodologie des plans d'expériences a été appliquée pour identifier, évaluer et optimiser les paramètres opératoires susceptibles d'influencer de manière significative le pourcentage d'adsorption du colorant OT sur le film PD2-G.

a. Réalisation des expériences

Sur la base des essais préliminaires, un total de 27 expériences a été réalisé à l'aide du modèle de Box-Behnken, dans le cadre de la méthodologie des surfaces de réponse.

Les principaux paramètres pouvant affecter l'efficacité d'élimination ont été identifiés à partir des tests expérimentaux effectués. Les variables indépendantes retenues sont : le temps de contact (X_1), le pH de la solution (X_2), la concentration initiale du colorant (X_3) et la dose de l'adsorbant (X_4). Ces paramètres ont été étudiés à différents niveaux afin d'évaluer leurs effets individuels et leurs interactions sur la performance d'adsorption. Les réponses expérimentales obtenues, ainsi que les valeurs prédites par le modèle, sont présentées dans le **Tableau III.6**.

Tableau III.6: Matrice de conception de Box-Behnken des facteurs codés, des facteurs réels et de leur efficacité d'élimination R (%) par le film composite PD2-G

N°	Facteurs codés				Facteurs réels				R (%)	
	X_1	X_2	X_3	X_4	t (h)	pH	C (mg/L)	Dose (g)	Expérimental	Prédit
1	0	-1	0	-1	25	2	50	0,01	59,88	59,98
2	0	+1	0	-1	25	12	50	0,01	12,25	8,96
3	0	-1	0	+1	25	2	50	0,05	99,95	98,73
4	0	+1	0	+1	25	12	50	0,05	55,15	54,09
5	-1	0	-1	0	2	7	20	0,03	77,32	70,90
6	+1	0	-1	0	48	7	20	0,03	99,96	95,25
7	-1	0	+1	0	2	7	80	0,03	35,28	35,49
8	+1	0	+1	0	48	7	80	0,03	48,08	50,00
9	0	-1	-1	0	25	2	20	0,03	99,98	100
10	0	+1	-1	0	25	12	20	0,03	68,99	66,47
11	0	-1	+1	0	25	2	80	0,03	69,33	72,19
12	0	+1	+1	0	25	12	80	0,03	29,40	21,67
13	-1	0	0	-1	2	7	50	0,01	20,75	21,69
14	-1	0	0	+1	2	7	50	0,05	59,53	59,62
15	+1	0	0	-1	48	7	50	0,01	35,08	35,33
16	+1	0	0	+1	48	7	50	0,05	85,44	84,84
17	-1	-1	0	0	2	2	50	0,03	68,11	65,48
18	-1	+1	0	0	2	12	50	0,03	20,95	28,76
19	+1	-1	0	0	48	2	50	0,03	97,88	94,24
20	+1	+1	0	0	48	12	50	0,03	32,06	38,85
21	0	0	-1	-1	25	7	20	0,01	56,02	59,50
22	0	0	-1	+1	25	7	20	0,05	99,99	100
23	0	0	+1	-1	25	7	80	0,01	15,99	18,05
24	0	0	+1	+1	25	7	80	0,05	62,21	62,89
25	0	0	0	0	25	7	50	0,03	59,88	56,43
26	0	0	0	0	25	7	50	0,03	59,75	59,98
27	0	0	0	0	25	7	50	0,03	60,30	59,98

b. Analyse de la variance

Le **Tableau III.7** présente les résultats de l'ANOVA pour le modèle quadratique réduit de surface de réponse.

Tableau III.7 : Résultats de l'analyse ANOVA pour l'élimination du colorant OT par le film composite PD2-G

Source	Somme des carrés	df	Moyenne des carrés	Valeur F	Valeur P	
Modèle	19007,99	14	1357,71	42,66	< 0,0001	Significatif
X₁	6363,19	1	6363,19	199,93	< 0,0001	
X₂	5733,44	1	5733,44	180,14	< 0,0001	
X₃	1132,19	1	1132,19	35,57	< 0,0001	
X₄	4879,12	1	4879,12	153,30	< 0,0001	
X₁X₂	2,00	1	2,00	0,0629	0,8062	
X₁X₃	87,05	1	87,05	2,74	0,1241	
X₁X₄	19,98	1	19,98	0,6278	0,4435	
X₂X₃	33,52	1	33,52	1,05	0,3250	
X₂X₄	1,27	1	1,27	0,0398	0,8453	
X₃X₄	24,21	1	24,21	0,7606	0,4003	
X₁²	1,44	1	1,44	0,0454	0,8349	
X₂²	188,23	1	188,23	5,91	0,0316	
X₃²	71,67	1	71,67	2,25	0,1593	
X₄²	232,17	1	232,17	7,29	0,0193	
Résiduel	381,92	12	31,83			Significatif
Manque d'ajustement	381,76	10	38,18	461,99	0,0022	
Erreur pure	0,1653	2	0,0826			
Total SS	19389,92	26				

La valeur du paramètre F (42,66) associée à une valeur p inférieure à 0,0001 indique que les coefficients de régression sont statistiquement significatifs, ce qui confirme la validité du modèle.

c. Contribution des facteurs

Les sommes des carrés (SS) des différents facteurs ont été extraites des résultats de l'analyse ANOVA présentés dans le **Tableau III.7**.

À partir de l'équation **III.1**, la contribution relative de chaque paramètre à l'efficacité d'élimination du colorant OT par le film composite PD2-G a été calculée ; les résultats sont illustrés dans la **Figure III.29**.

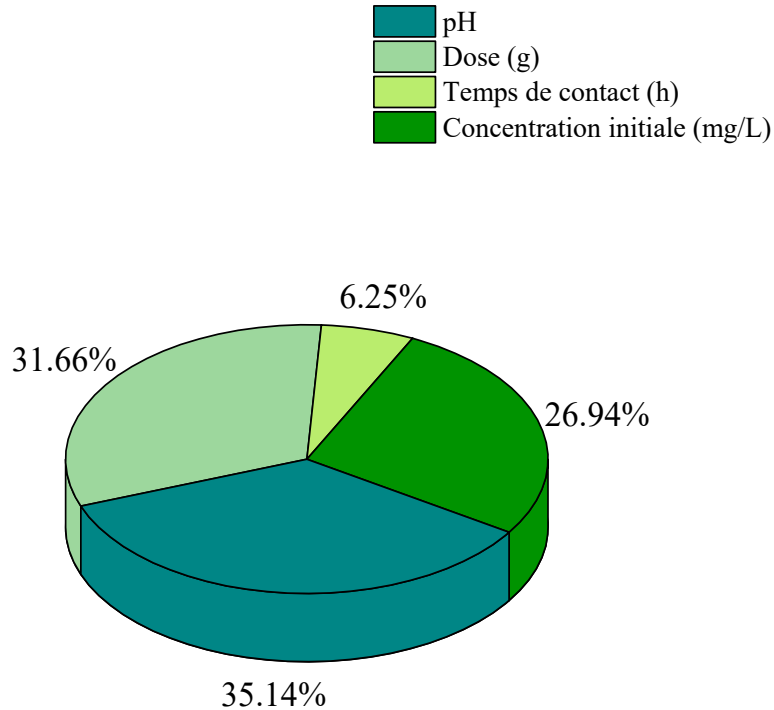


Figure III.29 : Contribution de chaque paramètre à l'élimination du colorant OT par le film composite PD2-G

Ces résultats indiquent que le pH (35,14 %) et la dose de film (31,66 %) sont les principaux facteurs influençant l'efficacité d'élimination du colorant OT par le film composite PD2-G. La concentration initiale du colorant joue un rôle intermédiaire (26,94 %), tandis que le temps de contact participe au processus d'adsorption avec une contribution de 6,25 %.

d. Modèle mathématique

L'équation quadratique initiale obtenue à partir de l'analyse de régression multiple est exprimée comme suit :

$$R (\%) = 59,98 - 23,03 X_1 + 21,86 X_2 + 9,71 X_3 - 20,16 X_4 + 0,7075 X_1 X_2 - 4,67 X_1 X_3 - 2,23 X_1 X_4 + 2,89 X_2 X_3 + 0,5625 X_2 X_4 - 2,46 X_3 X_4 + 0,5204 X_1^2 - 5,94 X_2^2 - 3,67 X_3^2 + 6,60 X_4^2 \quad (\text{Eq.III.4})$$

D'après le **Tableau III.7**, les termes d'interaction $X_1 X_2$, $X_1 X_3$, $X_1 X_4$, $X_2 X_3$, $X_2 X_4$ et $X_3 X_4$, ainsi que les termes quadratiques X_1^2 et X_3^2 , ne sont pas statistiquement significatifs ($p > 0,05$). Ces termes ont donc été éliminés afin d'améliorer la parcimonie du modèle.

Dans ce cas, le modèle réduit indique que la réponse $R (\%)$ est significativement influencée par les effets linéaires de X_1 , X_2 , X_3 et X_4 , ainsi que par les effets quadratiques de X_2^2 et X_4^2 . Par conséquent, l'**Eq.III.4** s'écrit:

$$R (\%) = 59,98 - 23,03 X_1 + 21,86 X_2 + 9,71 X_3 - 20,16 X_4 - 5,94 X_2^2 + 6,60 X_4^2 \quad (\text{Eq.III.5})$$

Selon l'**Eq.III.5**, les coefficients liés à X_2 , X_3 et X_4^2 sont positifs, ce qui révèle une influence favorable de ces paramètres sur la réponse. À l'inverse, les coefficients associés à X_1 , X_4 et X_2^2 sont négatifs, traduisant un effet défavorable sur le rendement d'adsorption.

e. Validité du modèle de prédiction

La **Figure III.30** illustre la corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites de l'élimination du colorant OT par le film composite PD2-G. On observe une excellente corrélation linéaire entre les valeurs expérimentales et prédites. Les points expérimentaux sont étroitement regroupés autour de la droite ($y = x$), ce qui indique que les prédictions du modèle sont très proches des valeurs réelles.

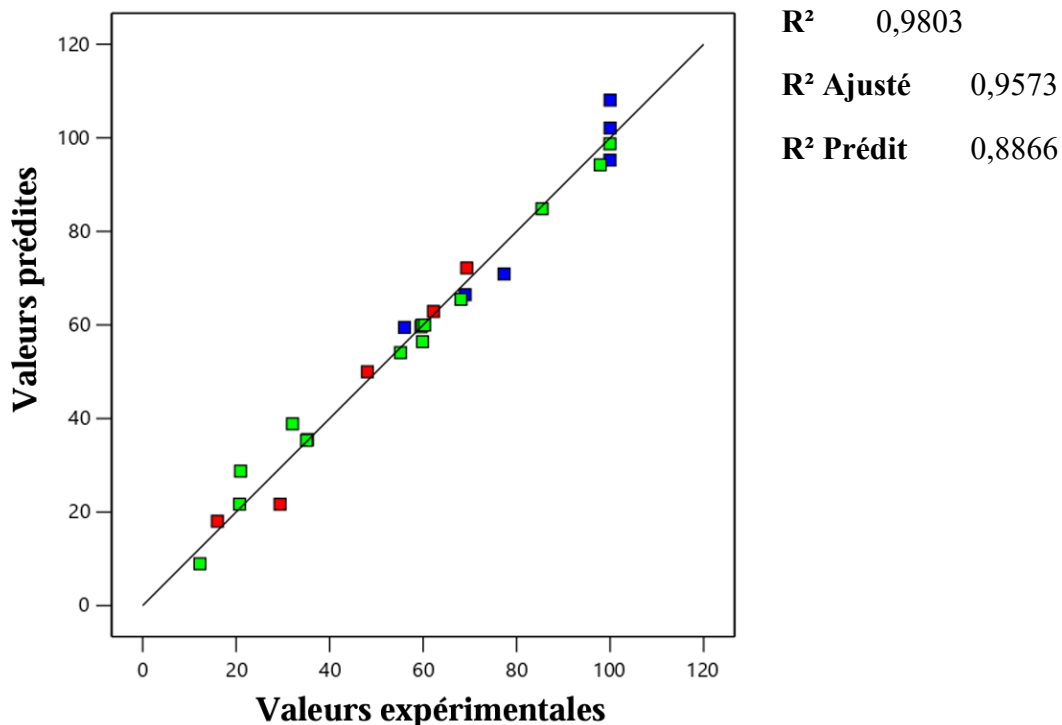


Figure III.30 : Corrélation entre les valeurs expérimentales et prédites de l'élimination du colorant OT par le film composite PD2-G

De plus, la validité du modèle aux données expérimentales est évaluée à l'aide du coefficient de détermination R^2 , dont la valeur est de 0,9803. Cela indique que 98,03 % de la variance totale observée dans les réponses expérimentales est modélisée par le modèle. Le coefficient de détermination ajusté (R^2 ajusté = 0,9573) confirme la pertinence du modèle en tenant compte du nombre de facteurs étudiés, tandis que le coefficient de prédiction (R^2 prédit = 0,8866) atteste de sa bonne capacité prédictive pour de nouvelles observations. Ces statistiques, proches de l'unité, confirment la fiabilité du modèle proposé pour décrire l'élimination du colorant OT par le film composite PD2-G.

f. Analyse de l'influence des paramètres étudiés

L'analyse par la méthode de surface de réponse a permis d'évaluer les interactions entre les différents paramètres et leur influence sur l'efficacité d'élimination du colorant OT par le film composite PD2-G. Les graphiques 3D et les courbes de contour présentés dans la **Figure III.31** permettent de visualiser ces effets et interactions.

- **Influence du pH**

Les **figures III.31(a-c)** montrent que l'efficacité d'élimination augmente lorsque le pH diminue, suggérant que le milieu acide favorise l'adsorption du colorant OT. Ce phénomène peut être attribué aux interactions électrostatiques entre la surface du film composite et les molécules du colorant.

- **Influence de la dose du film**

Les **figures III.31(a, d, e)** révèlent que l'augmentation de la dose du film améliore significativement l'élimination du colorant, en raison de la disponibilité accrue des sites actifs d'adsorption. Cependant, au-delà d'une certaine dose, l'efficacité se stabilise probablement à cause de la saturation des sites ou de l'agglomération des particules du film.

- **Influence de la concentration initiale**

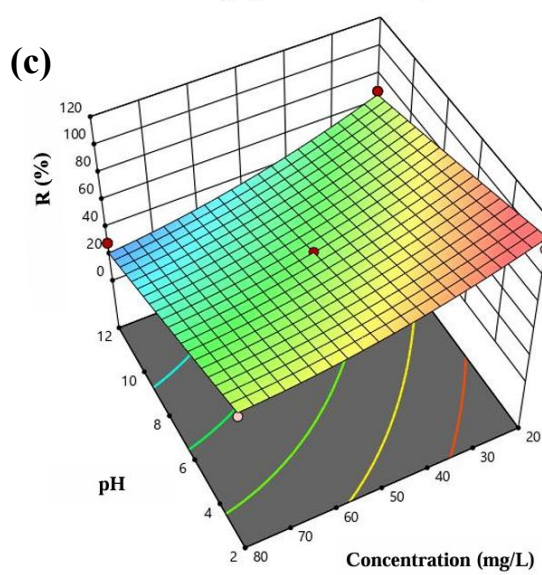
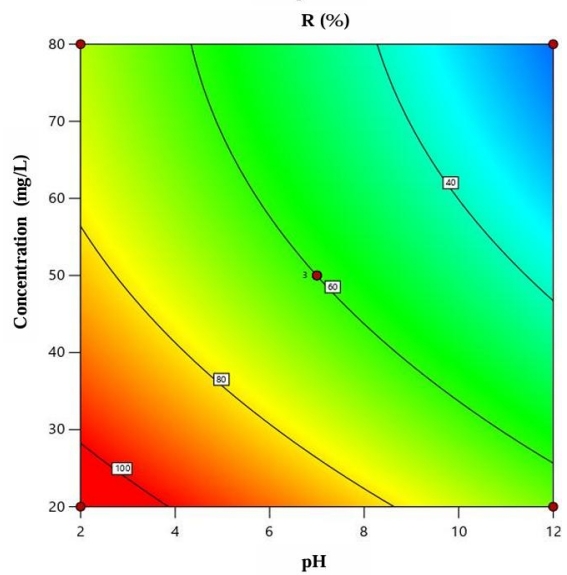
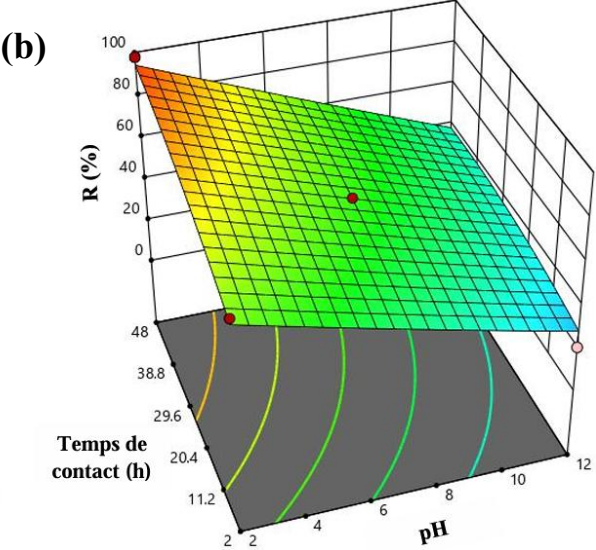
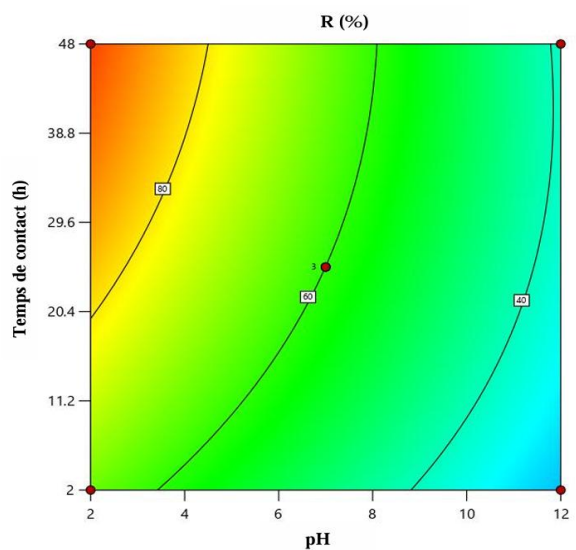
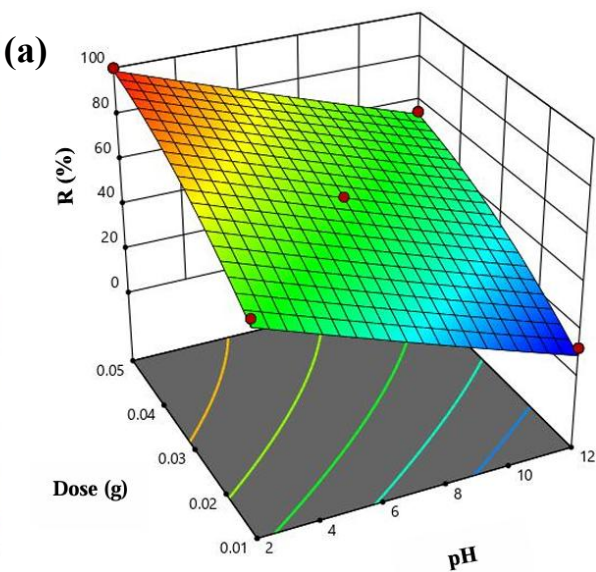
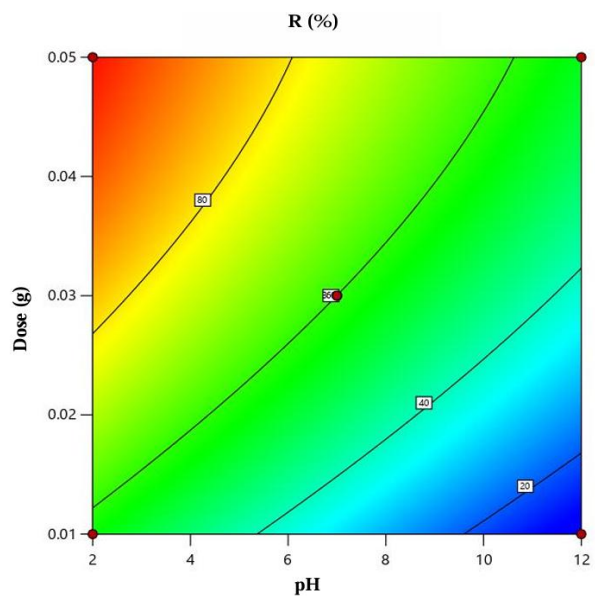
Les **figures III.31(c, e, f)** montrent que l'efficacité d'élimination diminue lorsque la concentration initiale augmente, reflétant une saturation progressive des sites d'adsorption du film composite.

- **Influence du temps de contact**

Les **figures III.31(b, d, f)** montrent que le temps de contact, malgré une contribution de 6,25 %, exerce un effet positif sur l'élimination. Avec l'augmentation du temps de contact, le pourcentage d'élimination augmente également, indiquant que ce paramètre contribue favorablement à la réponse du système, même si son influence reste modérée.

- **Interactions entre paramètres**

L'analyse des surfaces de réponse révèle également des interactions significatives entre certains paramètres. L'interaction entre le pH et la dose du film (**Figure III.31a**) montre qu'à faible pH, même une dose modérée de film permet d'atteindre une efficacité élevée. De même, l'interaction entre le pH et la concentration initiale (**Figure III.31c**) suggère que l'effet négatif d'une concentration élevée peut être en partie compensé par un pH acide.



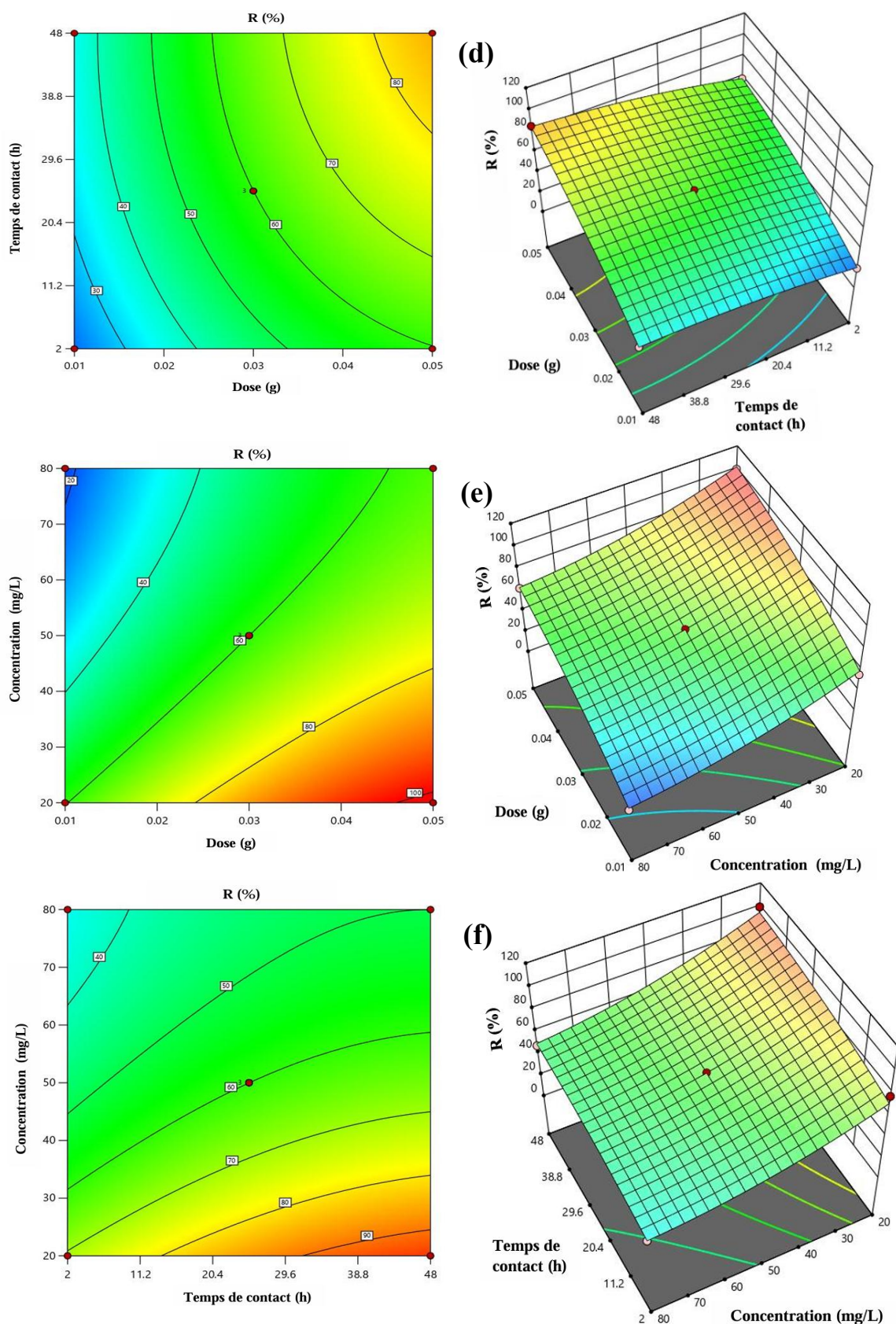


Figure III. 31: Courbes de contour 2D et surfaces de réponse 3D de:
 (a) pH-dose du film, (b) pH-temps de contact, (c) pH-concentration initiale, (d) dose du film-temps de contact, (e) dose du film-concentration initiale, (f) concentration initiale-temps de contact

L'interaction entre la dose du film et la concentration initiale (**Figure III.31e**) indique que l'efficacité maximale est obtenue lorsque la dose est suffisante pour faire face à des concentrations modérées de colorant, tandis qu'à concentration élevée, même une dose importante ne compense pas entièrement la saturation des sites. Par ailleurs, l'interaction entre le temps de contact et la dose du film (**Figure III.31d**) montre que l'augmentation du temps de contact peut légèrement améliorer l'efficacité, surtout pour des doses intermédiaires, bien que son influence reste moins marquée que celle du pH ou de la dose.

En conclusion, ces résultats confirment que l'élimination optimale du colorant OT par le film composite PD2-G est obtenue en combinant un pH acide, une dose de film relativement élevée, une concentration initiale modérée et un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre. Ces observations soulignent l'importance de considérer non seulement l'effet individuel de chaque paramètre, mais également leurs interactions pour maximiser l'efficacité du procédé d'adsorption.

g. Optimisation

L'optimisation des paramètres a été réalisée en utilisant la fonction de désirabilité dans le cadre de la méthodologie de surface de réponse (**Figure III. 32**). L'objectif était de déterminer les conditions expérimentales permettant d'atteindre une efficacité d'élimination maximale du colorant OT par le film composite PD2-G, en considérant un pH neutre afin de se rapprocher des conditions réelles rencontrées dans les effluents industriels.

Parmi les 100 solutions générées par le modèle d'optimisation, la solution optimale n° 2 présente une désirabilité égale à 1, traduisant une parfaite adéquation avec les objectifs fixés. Les conditions optimales prédites par le modèle sont les suivantes : pH = 7 ; dose du film = 0,045 g ; temps de contact = 28 h 50 min ; concentration initiale du colorant = 23,31 mg/L. Dans ces conditions, l'efficacité d'élimination maximale prédite par le modèle atteint 98,09 %.

Afin de valider expérimentalement ces prédictions, des essais de confirmation ont été réalisés dans les conditions optimales déterminées. Les résultats expérimentaux ont montré une bonne concordance avec les valeurs prédites, avec une efficacité d'élimination de 96,5 %, très proche de celle prédite par le modèle, confirmant ainsi la validité du modèle et la pertinence de l'approche d'optimisation adoptée.

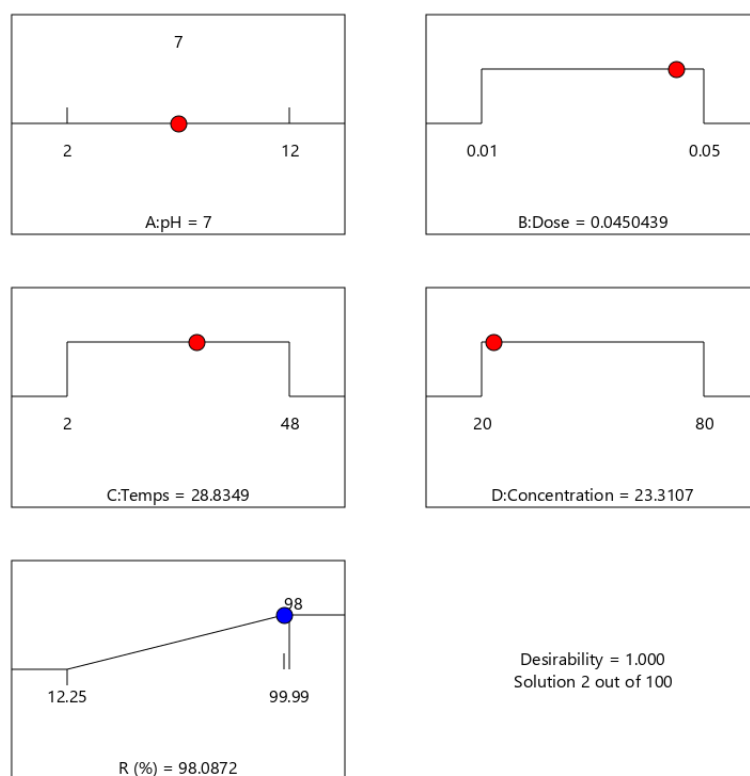


Figure III. 32: Rampe de désirabilité pour l'optimisation de l'élimination du colorant OT par le film composite PD2-G

III.B.2 Elimination d'un polluant pharmaceutique

Dans le but d'évaluer les performances du film composite PD2-G pour l'élimination d'un polluant pharmaceutique, son efficacité a été étudiée à travers l'adsorption du diclofénac. Cette molécule, fréquemment détectée dans les effluents pharmaceutiques, représente un risque potentiel pour les écosystèmes aquatiques ainsi que pour la santé humaine.

À cet effet, une étude basée sur la méthodologie des plans d'expériences a été menée afin d'identifier, d'évaluer et d'optimiser les conditions opératoires influençant le processus d'élimination.

a. Réalisation des expériences

Le **Tableau III.9** présente la matrice expérimentale du plan de Box-Behnken, comprenant les valeurs codées des facteurs, leurs valeurs réelles correspondantes, ainsi que les rendements d'élimination R (%) obtenus expérimentalement et ceux prédits par le modèle. Au total, 27 expériences ont été réalisées, dont trois répétitions au point central, afin d'évaluer la reproductibilité des résultats et la fiabilité du modèle.

Chapitre III: Résultats et discussion

Tableau III.9 : Matrice de conception du plan de Box–Behnken présentant les facteurs codés, les facteurs réels et l'efficacité d'élimination R (%) du DCF par le film composite PD2-G

N°	Facteurs codés				Facteurs réels				R (%)	
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	pH	C (mg/L)	Dose (g)	t (h)	Expérimental	Prédit
1	-1	-1	0	0	2	5	0,03	25	100	100
2	+1	-1	0	0	8	5	0,03	25	29,48	33,60
3	-1	+1	0	0	2	45	0,03	25	95,32	93,50
4	+1	+1	0	0	8	45	0,03	25	8,8	10,28
5	0	0	-1	-1	5	25	0,01	2	6,44	14,25
6	0	0	+1	-1	5	25	0,05	2	15,44	21,78
7	0	0	-1	+1	5	25	0,01	48	38,4	34,36
8	0	0	+1	+1	5	25	0,05	48	88,69	83,18
9	-1	0	0	-1	2	25	0,03	2	40	40,66
10	+1	0	0	-1	8	25	0,03	2	4,08	0
11	-1	0	0	+1	2	25	0,03	48	94,49	100
12	+1	0	0	+1	8	25	0,03	48	2	6,20
13	0	-1	-1	0	5	5	0,01	25	45	56,35
14	0	+1	-1	0	5	45	0,01	25	25,96	36,20
15	0	-1	+1	0	5	5	0,05	25	85,08	79,70
16	0	+1	+1	0	5	45	0,05	25	75,7	69,21
17	-1	0	-1	0	2	25	0,01	25	75,94	59,41
18	+1	0	-1	0	8	25	0,01	25	1,36	0
19	-1	0	+1	0	2	25	0,05	25	94,26	95,92
20	+1	0	+1	0	8	25	0,05	25	3,01	12,37
21	0	-1	0	-1	5	5	0,03	2	45	40,89
22	0	+1	0	-1	5	45	0,03	2	34,48	34,12
23	0	-1	0	+1	5	5	0,03	48	97	90,19
24	0	+1	0	+1	5	45	0,03	48	69,39	66,33
25	0	0	0	0	5	25	0,03	25	73,43	76,55
26	0	0	0	0	5	25	0,03	25	77,81	76,55
27	0	0	0	0	5	25	0,03	25	78,4	76,55

b. Analyse de la variance

Pour valider le modèle mathématique décrivant l'élimination du DCF par le film PD2-G et d'évaluer la signification statistique des différents paramètres ainsi que de leurs interactions, une analyse de la variance (ANOVA) a été réalisée. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau III.10**.

Tableau III.10 : Résultats de l'analyse ANOVA pour l'élimination du DCF par le film composite PD2-G

Source	Somme des carrés	df	Moyenne des carrés	Valeur F	Valeur P	
Modèle	31093,83	14	2220,99	19,57	< 0,0001	Significatif
X₁	16971,14	1	16971,14	149,57	< 0,0001	
X₂	703,95	1	703,95	6,20	0,0284	
X₃	2382,34	1	2382,34	21,00	0,0006	
X₄	4982,91	1	4982,91	43,92	< 0,0001	
X₁X₂	64,00	1	64,00	0,5641	0,4671	
X₁X₃	69,47	1	69,47	0,6123	0,4491	
X₁X₄	800,04	1	800,04	7,05	0,0210	
X₂X₃	23,33	1	23,33	0,2056	0,6583	
X₂X₄	73,02	1	73,02	0,6435	0,4380	
X₃X₄	426,22	1	426,22	3,76	0,0765	
X₁²	1855,55	1	1855,55	16,35	0,0016	
X₂²	14,63	1	14,63	0,1289	0,7258	
X₃²	1696,47	1	1696,47	14,95	0,0022	
X₄²	2201,88	1	2201,88	19,41	0,0009	
Résiduel	1361,58	12	113,46			Non Significatif
Manque d'ajustement	1346,83	10	134,68	18,27	0,0530	
Erreur pure	14,74	2	7,37			
Total SS	32455,41	26				

Les résultats présentés dans le **Tableau III.10** indiquent que le modèle est statistiquement significatif, avec une valeur de F égale à 19,57 et une valeur de P inférieure à 0,0001.

L'analyse des valeurs P pour chaque facteur révèle que le pH, la concentration initiale, le temps de contact et la dose du film sont tous des facteurs significatifs ($P < 0,05$), avec des contributions respectives décroissantes. Parmi les interactions, seule l'interaction entre le pH et la concentration initiale (X_1X_4) présente une signification statistique ($P = 0,0210$). Les termes quadratiques X_1^2 , X_3^2 et X_4^2 sont également significatifs, confirmant la non-linéarité de la relation entre ces facteurs et l'efficacité d'élimination. Le manque d'ajustement (lack of fit)

présente une valeur P de 0,0530, supérieure au seuil de 0,05, ce qui indique que le modèle ajuste correctement les données expérimentales et qu'il n'y a pas de différence significative entre les valeurs prédites et observées. Ces résultats confirment la validité du modèle pour la prédiction et l'optimisation du processus d'élimination du DCF par le film PD2-G.

c. Contribution des facteurs

Afin d'évaluer l'importance de chaque paramètre opératoire dans l'élimination du DCF par le film PD2-G, un calcul de la contribution des facteurs a été effectué à partir du **Tableau III.10**, en utilisant l'équation **III.1**. Les résultats de ce calcul sont illustrés dans la **Figure III.33**.

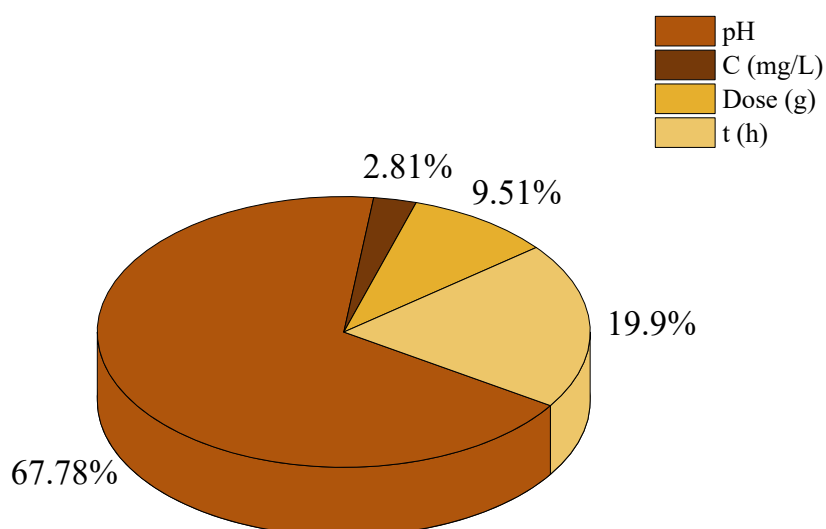


Figure III. 33: Contribution des facteurs opératoires à l'élimination du DCF par le film composite PD2-G

D'après la **Figure III.33**, le pH est le facteur le plus influent, avec une contribution de 67,78 %, indiquant que les interactions électrostatiques entre la surface du film composite et les molécules de DCF jouent un rôle important dans le mécanisme d'adsorption.

Le temps de contact arrive en deuxième position avec une contribution de 19,9 %, ce qui souligne l'importance du temps nécessaire pour l'occupation des sites actifs. La dose du film présente une contribution de 9,51 %, indiquant une influence modérée sur l'efficacité du processus. En revanche, la concentration initiale présente également une contribution au processus d'adsorption, mais avec un effet moins marqué (2,81 %) par rapport aux autres paramètres. Ces résultats indiquent que le pH et le temps de contact sont les paramètres les plus déterminants pour améliorer l'efficacité d'élimination du polluant.

d. Modèle mathématique

Sur la base de l'analyse de régression multiple, un modèle polynomial du second ordre a été développé afin de décrire et de prédire l'efficacité d'élimination du DCF par le film composite PD2-G en fonction des paramètres opératoires étudiés. L'équation quadratique obtenue du modèle est la suivante :

$$R (\%) = 76,55 - 37,61 X_1 - 7,66 X_2 + 14,09 X_3 + 20,38 X_4 - 4 X_1 X_2 - 4,17 X_1 X_3 - 14,14 X_1 X_4 + 2,42 X_2 X_3 - 4,27 X_2 X_4 + 10,32 X_3 X_4 - 18,65 X_1^2 + 1,66 X_2^2 - 17,83 X_3^2 - 20,32 X_4^2 \quad (\text{Eq.III.6})$$

D'après le **Tableau III.10**, les termes d'interaction $X_1 X_2$, $X_1 X_3$, $X_2 X_3$, $X_2 X_4$ et $X_3 X_4$, ainsi que le terme quadratique X_2^2 , ne sont pas statistiquement significatifs ($p > 0,05$). Ces termes ont donc été éliminés afin d'améliorer la parcimonie du modèle. Le modèle réduit montre que la réponse $R (\%)$ est significativement influencée par les effets linéaires X_1 , X_2 , X_3 et X_4 , l'interaction $X_1 X_4$, ainsi que par les effets quadratiques X_1^2 , X_3^2 et X_4^2 . Par conséquent, l'**Eq.III.6** réécrite comme suit:

$$R (\%) = 76,55 - 37,61 X_1 - 7,66 X_2 + 14,09 X_3 + 20,38 X_4 - 14,14 X_1 X_4 - 18,65 X_1^2 - 17,83 X_3^2 - 20,32 X_4^2 \quad (\text{Eq.III.7})$$

L'**Eq. III.7** montre que le pH (X_1) est le facteur le plus influent, avec un effet négatif indiquant qu'une diminution du pH favorise l'adsorption. La dose du film (X_3) et le temps de contact (X_4) ont des effets positifs significatifs, tandis que la concentration initiale (X_2) a un effet négatif modéré. Les termes quadratiques X_1^2 , X_3^2 et X_4^2 confirment la non-linéarité de la relation, justifiant l'usage d'un modèle du second ordre.

e. Validité du modèle de prédiction

Le tracé des valeurs expérimentales et prédites est présenté dans la **Figure III.34**, qui illustre l'accord entre les données observées et celles prévues par le modèle pour l'élimination du DCF.

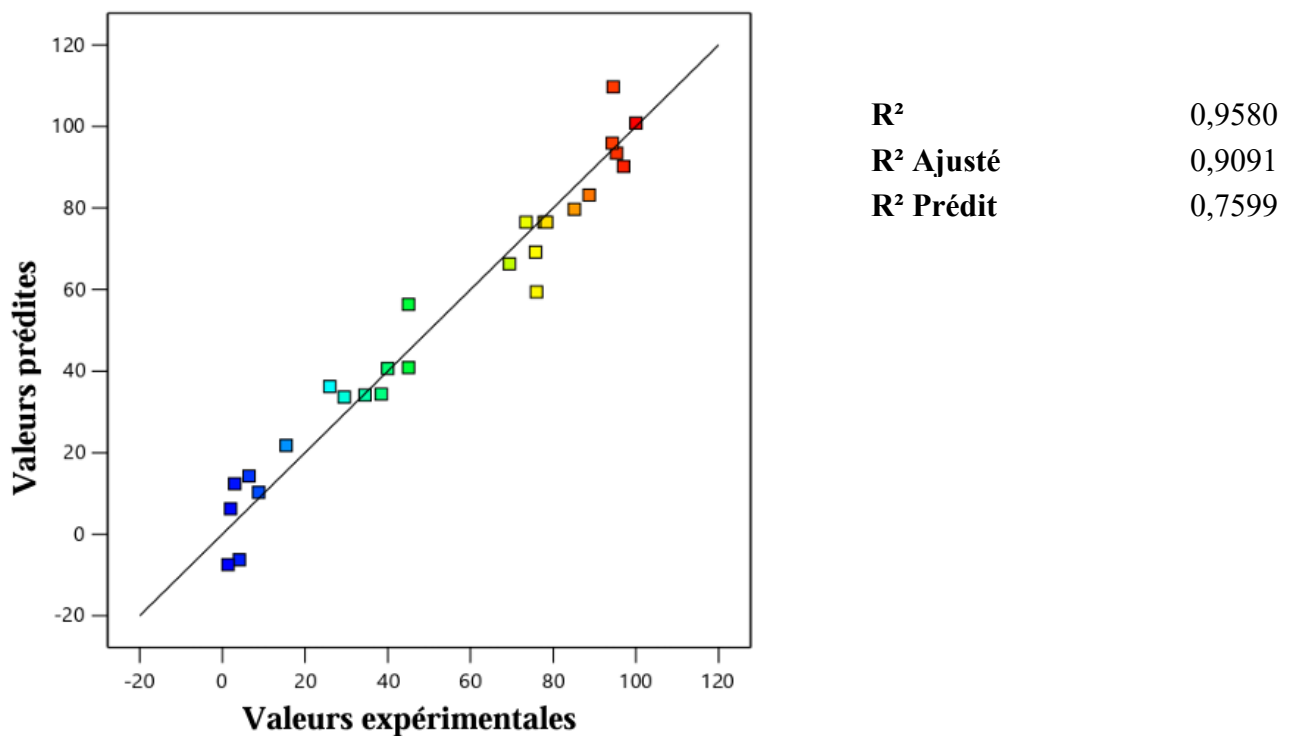
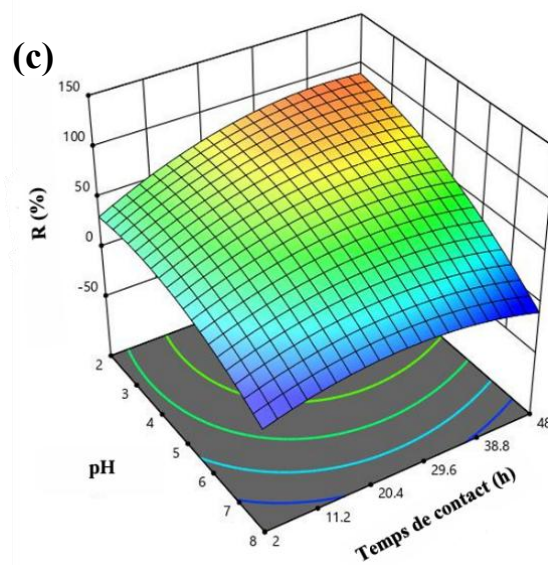
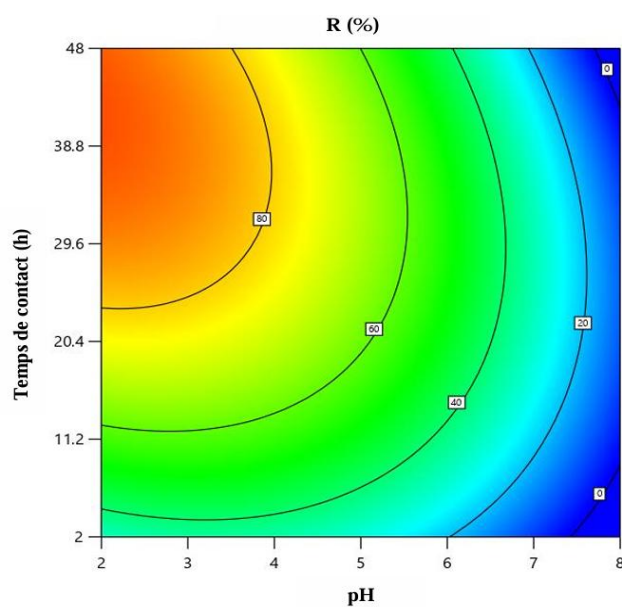
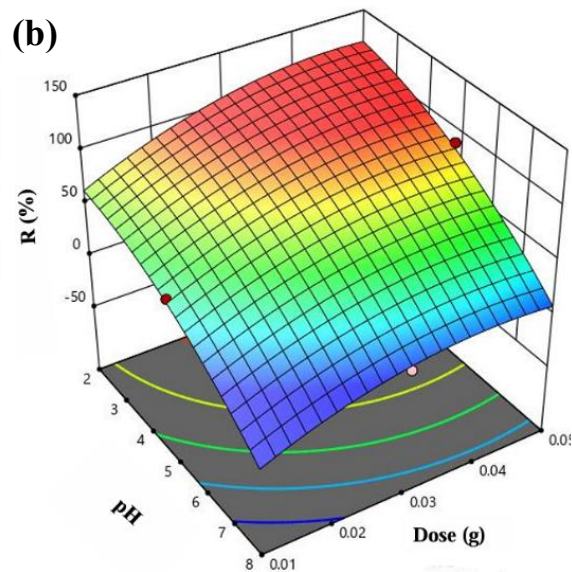
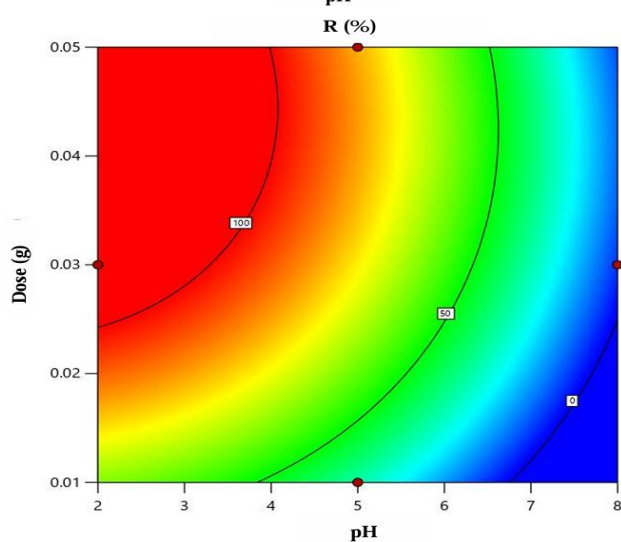
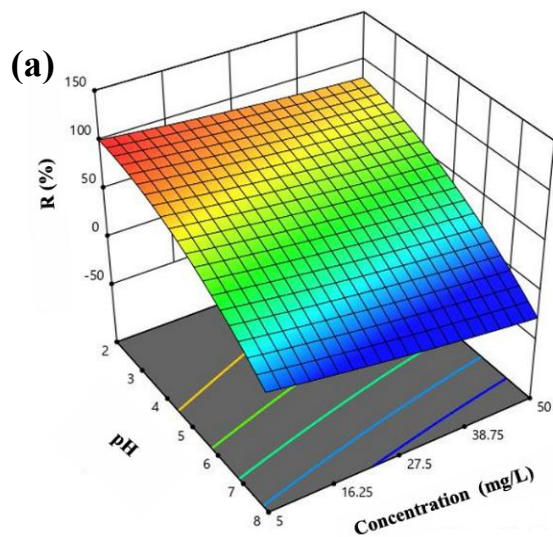
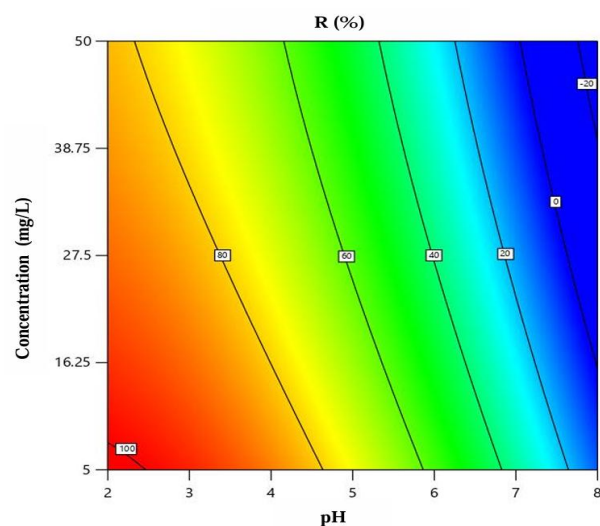


Figure III. 34: Corrélation entre les valeurs expérimentales et prédites de l'élimination du DCF par le film composite PD2-G

La proximité des points par rapport à la diagonale indique que le modèle décrit de manière fiable la corrélation entre les facteurs étudiés. Le coefficient de détermination ($R^2 = 0,9580$) et le coefficient ajusté ($R^2 = 0,9091$) confirment que le modèle explique la quasi-totalité de la variabilité observée et est hautement prédictif pour modéliser la relation entre les variables.

f. Méthode de surface de réponse

Afin d'évaluer l'effet des interactions entre les paramètres opératoires sur l'efficacité d'élimination du DCF par le film composite PD2-G, la méthode des surfaces de réponse a été appliquée à partir du modèle mathématique établi précédemment (**Eq. III.7**). Des courbes de contour et les courbes tridimensionnelles correspondantes ont été générés en faisant varier deux facteurs à la fois, les autres étant maintenus à leur niveau central (valeur codée 0). Ces représentations, illustrées dans la **Figure III.35**, permettent d'identifier visuellement les zones optimales et d'analyser la nature des interactions entre les variables.



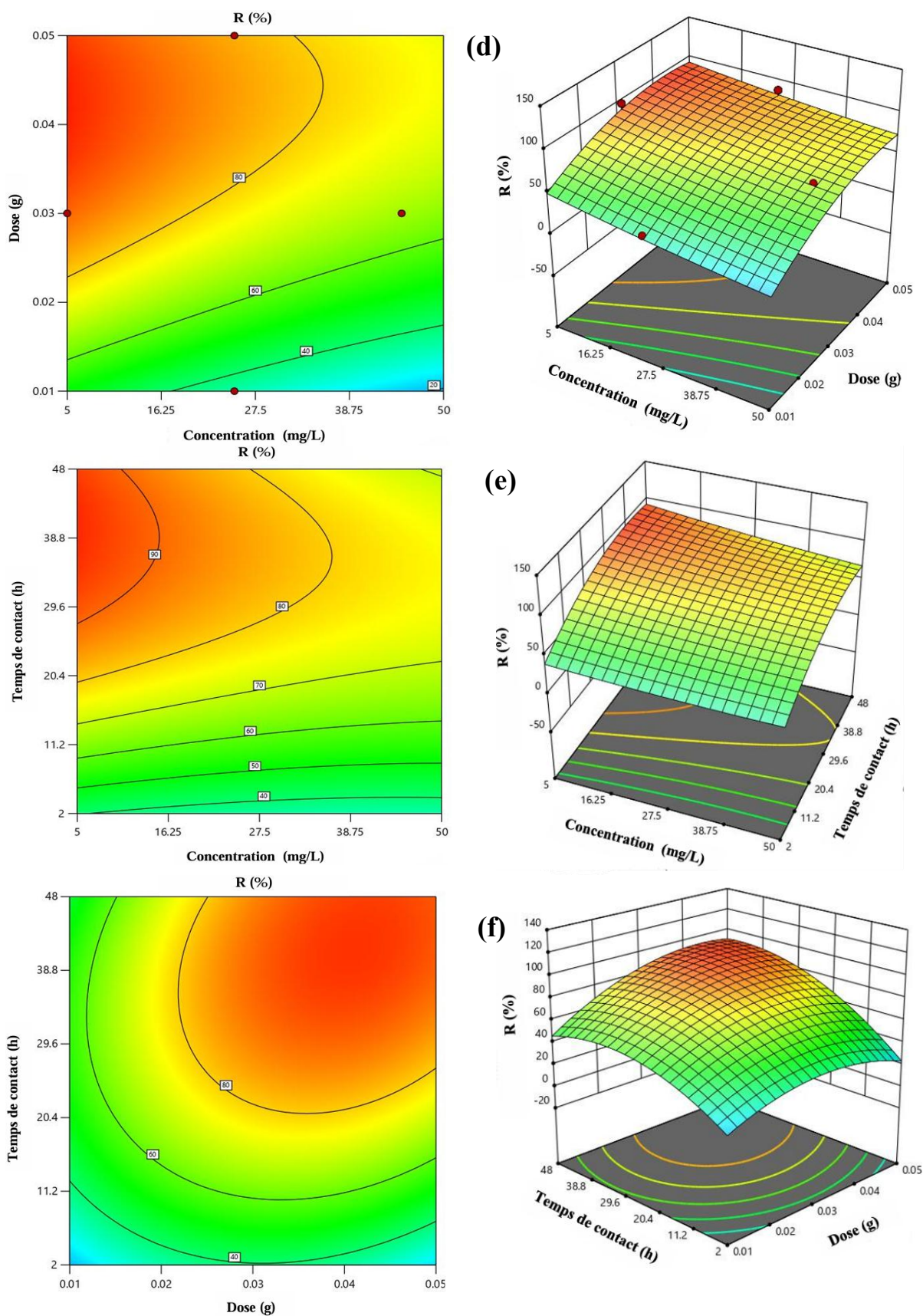


Figure III. 35: Courbes de contour 2D et surfaces de réponse 3D de :
 (a) pH-concentration initiale, (b) pH-dose du film, (c) pH-temps de contact, (d) dose du film-
 concentration initiale, (e) temps de contact-concentration initiale et (f) temps de contact-dose
 du film

L'analyse des surfaces de réponse met en évidence l'existence d'interactions entre les différents paramètres opératoires influençant l'élimination du DCF. L'interaction entre le pH et la concentration initiale (**Figure III.35a**) montre que l'efficacité maximale est obtenue dans la région correspondant à des valeurs de pH faibles et à des concentrations initiales modérées à élevées. Une observation similaire est apparaît pour l'interaction entre le pH et la dose du film (**Figure III.35b**). En effet, la zone correspondant à de faibles valeurs de pH est caractérisée par une coloration rouge sur la surface de réponse, même pour des doses modérées du film, indiquant ainsi un pourcentage d'élimination élevé et soulignant l'influence prédominante du pH sur le processus d'adsorption.

L'interaction entre le pH et le temps de contact (**Figure III.35c**) montre qu'en conditions acides, l'augmentation du temps de contact contribue à améliorer l'efficacité du procédé, suggérant l'existence d'un effet synergique entre ces deux paramètres. Cette interaction est également confirmée par la forme elliptique des courbes de contour.

En ce qui concerne l'interaction entre la dose du film et la concentration initiale (**Figure III.35d**), les résultats indiquent que l'efficacité optimale est atteinte pour une dose élevée du film associée à une concentration initiale modérée. Lorsque la concentration initiale dépasse une certaine valeur, une diminution de l'efficacité est observée, ce qui peut être attribué à la saturation progressive des sites actifs disponibles à la surface du film composite.

L'interaction entre le temps de contact et la concentration initiale (**Figure III.35e**) montre que, pour des concentrations initiales faibles, l'équilibre d'adsorption est atteint rapidement. En revanche, à des concentrations plus élevées, un temps de contact plus long est nécessaire pour atteindre une efficacité maximale d'élimination, ce qui traduit l'existence d'une limitation diffusionnelle du processus aux fortes concentrations.

Enfin, l'interaction entre la dose du film et le temps de contact (**Figure III.35f**) indique que l'augmentation de la dose du film favorise l'efficacité d'élimination, en particulier pour des temps de contact prolongés.

Dans l'ensemble, l'analyse combinée de ces surfaces de réponse montre que l'élimination optimale du DCF par le film composite PD2-G est obtenue dans des conditions de pH acide, avec une concentration initiale modérée et un temps de contact suffisant. Ces observations

serviront de base pour la détermination des conditions opératoires optimales à l'aide de la fonction de désirabilité.

g. Optimisation

L'étape finale de cette étude, réalisée selon la méthodologie des surfaces de réponse, consiste à déterminer les conditions optimales permettant de maximiser l'efficacité d'élimination du DCF par le film composite PD2-G. Pour ce faire, la fonction de désirabilité a été appliquée au modèle mathématique établi précédemment. Cette approche statistique permet de déterminer simultanément les valeurs optimales des facteurs étudiés en maximisant la désirabilité, qui varie de 0 (réponse hors des limites acceptables) à 1 (réponse idéale). Les résultats de l'optimisation sont présentés dans la **Figure III.36**, qui illustre les paramètres opératoires optimaux et l'efficacité d'élimination prédite.

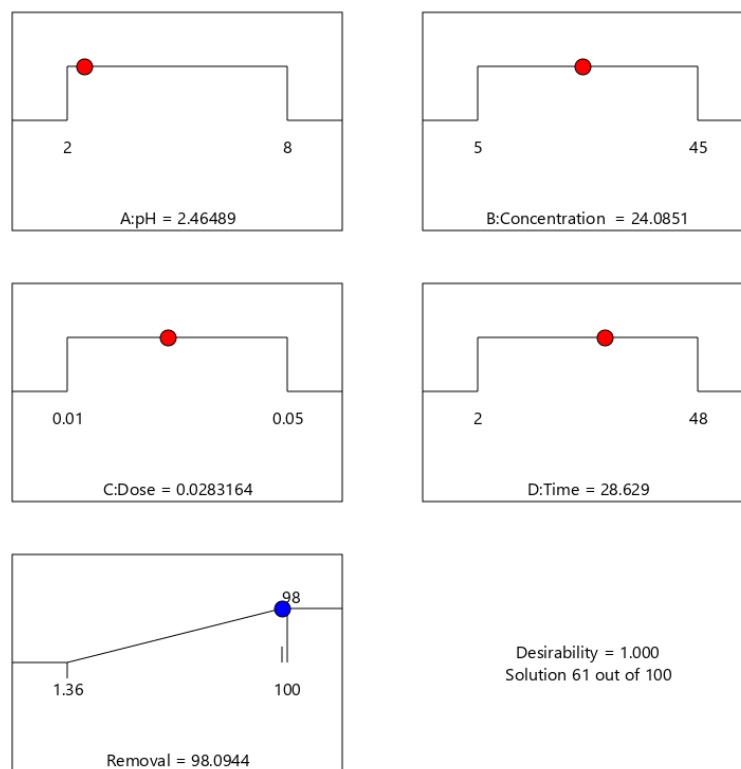


Figure III. 36: Rampe de désirabilité pour l'optimisation de l'élimination du DCF par le film composite PD2-G

Dans ces conditions (**Figure III.36**), les paramètres optimaux pour l'élimination du DCF par le film composite PD2-G sont un pH de 2, une dose de film de 0,028 g, un temps de contact de 28 h 37 min et une concentration initiale de 24 mg/L. Le modèle prédit une efficacité d'élimination maximale de 98,09 %, avec une désirabilité égale à 1, indiquant une excellente adéquation entre les objectifs fixés et la réponse obtenue.

Afin de valider expérimentalement cette prédiction, des essais complémentaires ont été réalisés dans les conditions optimales identifiées. L'efficacité d'élimination expérimentale obtenue était de 95 %, valeur proche de celle prédite par le modèle (98,09 %), avec un écart de 3,09 %, inférieur à la limite acceptable de 5 %, confirmant ainsi la validité et la fiabilité du modèle mathématique développé.

III.B.3 Élimination d'un polluant textile par filtration

Le choix de la membrane céramique optimale repose sur plusieurs critères essentiels: la microstructure (MEB), la résistance mécanique, la résistance chimique, la porosité, l'angle de contact et la perméabilité à l'eau.

Les observations par MEB révèlent que l'incorporation de CA conduit à une structure plus poreuse, avec des pores plus nombreux et plus larges. Cette modification morphologique favorise la porosité et le transfert de l'eau à travers la membrane, mais peut entraîner une légère diminution de la résistance mécanique.

Les tests de résistance mécanique ont montré que la membrane M_0 (sans charbon actif) est la plus résistante. Toutefois, les membranes M_2 , M_5 et M_7 conservent des valeurs de résistance mécanique suffisantes pour un usage en filtration.

Toutes les membranes étudiées présentent une bonne stabilité chimique dans des solutions acides et basiques (perte de masse < 3 %). La membrane M_0 présente la meilleure stabilité chimique, attribuée à sa structure plus dense et à l'absence d'additif.

L'augmentation de la porosité avec la teneur en CA se traduit par une amélioration de flux. En parallèle, la diminution de l'angle de contact indique une meilleure hydrophilie des surfaces membranaires, particulièrement marquée pour la membrane M_7 . Cette dernière présente également la perméabilité à l'eau la plus élevée, résultat direct de sa structure hautement poreuse et de sa meilleure affinité avec l'eau.

En résumé, la membrane M_7 offre le meilleur compromis entre la porosité, la perméabilité, l'hydrophilie et la résistance mécanique et chimique. Elle apparaît donc comme la plus appropriée pour l'élimination efficace et durable des polluants textiles par filtration.

III.B.3.1 Flux de perméat

La variation du flux de perméat en fonction du temps, à différentes pressions transmembranaires comprises entre 1 et 3 bar, pour la membrane sélectionnée M₇, est présentée dans la **Figure III.37**.

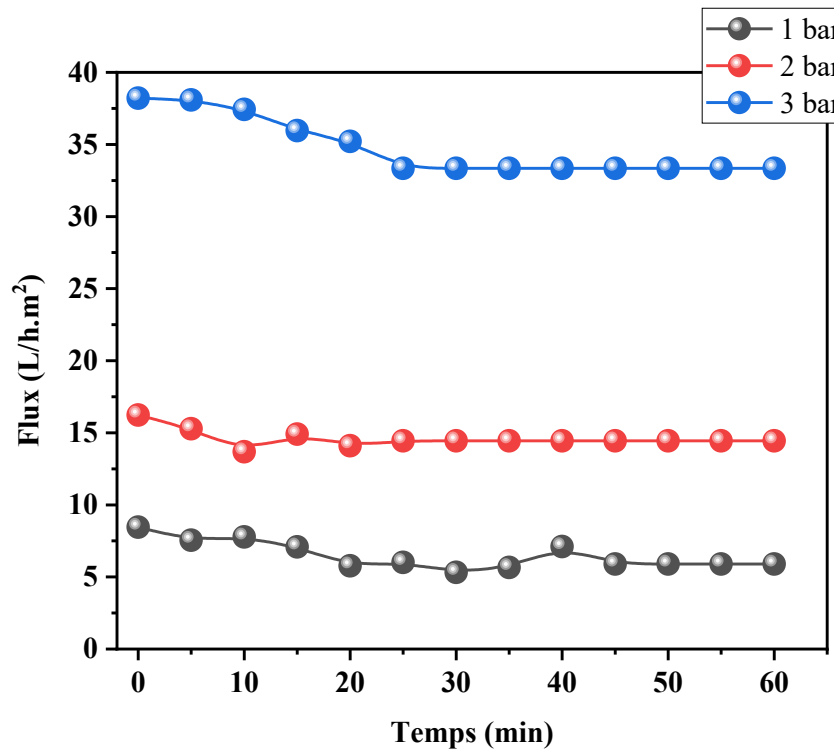


Figure III.37: Évolution du flux de perméat au cours du temps à différentes PTM pour la membrane M₇

Comme le montre la **Figure III.37**, l'évolution du flux au cours de la filtration présente deux régimes distincts: une phase initiale de décroissance rapide, suivie d'une phase de stabilisation progressive.

Pour des pressions transmembranaires de 1 et 2 bar, cette baisse initiale est plus rapide dès les premières minutes, et le flux atteint rapidement un plateau stable. À 3 bar, le flux diminue plus lentement, passant de 38,20 à 33,34 L.h⁻¹.m⁻² en 25 minutes, soit une diminution d'environ 13 %, avant de se stabiliser par la suite.

Cette baisse de flux est attribuée à la formation d'une fine couche de dépôts à la surface de la membrane, entraînant une légère augmentation de la résistance à l'écoulement. Une fois cette couche formée, le flux se stabilise à une valeur qui dépend de la pression appliquée.

Ce comportement est similaire à celui observé dans d'autres études, notamment dans le modèle développé par Schippers et al³⁹, où le flux diminue rapidement au début de la filtration en raison de la formation de la couche de dépôt avant d'atteindre un flux d'état quasi-stable (steady-state) sous pression constante

III.B.3.2 Taux de rétention

La **Figure III.38** montre une décoloration notable des perméats obtenus à différentes pressions transmembranaires (1-3 bar), en comparaison avec la solution initiale de colorant. Cette observation met en évidence la capacité de la membrane à retenir efficacement les particules colorées, quelle que soit la pression appliquée.

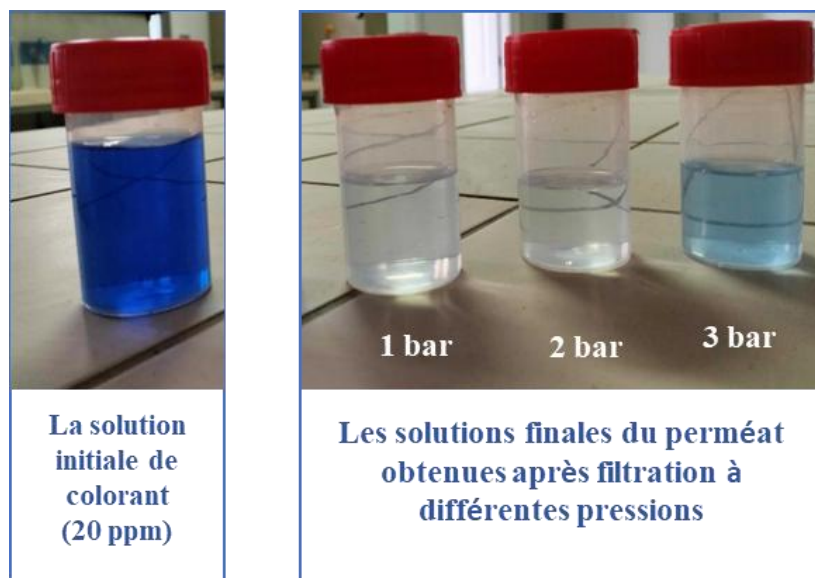


Figure III.38: Photo comparative de la solution colorée avant et après filtration selon la pression appliquée

Une rétention de 99 % a été obtenue aux pressions transmembranaires de 1 et 2 bar, ce qui indique une excellente efficacité de séparation. Cependant, une légère diminution de la rétention, à 93,24 %, a été observée à 3 bar, probablement en raison d'un passage plus important de particules colorées à travers la membrane sous l'effet de la pression élevée.

Ces résultats montrent que la membrane conserve néanmoins de bonnes performances même à pression élevée. Toutefois, une optimisation des conditions opératoires à l'aide d'un plan d'expérience pourrait permettre de maintenir une rétention maximale tout en améliorant le flux de perméat. De tels résultats ont également été rapportés dans la littérature pour des systèmes de filtration similaires ^{40,41}.

III.B.3.3 Phénomènes de colmatage

a. Modélisation du colmatage

La variation du flux de perméat au cours du temps constitue un indicateur pertinent de l'apparition et de l'évolution du phénomène de colmatage membranaire. La diminution observée du flux traduit principalement l'accumulation progressive des molécules de colorant à la surface de la membrane, ainsi que leur éventuelle pénétration dans les pores, ce qui entraîne une augmentation de la résistance hydraulique globale.

Afin d'identifier le mécanisme de colmatage prédominant, les données expérimentales ont été ajustées à quatre modèles classiques de la littérature ^{42,43}: le blocage complet des pores, le blocage standard, le blocage intermédiaire et la filtration sur gâteau. Les courbes d'ajustement correspondantes sont présentées sur la **Figure III.39**, et les paramètres caractéristiques de chaque modèle sont rassemblés dans le **Tableau III.11**.

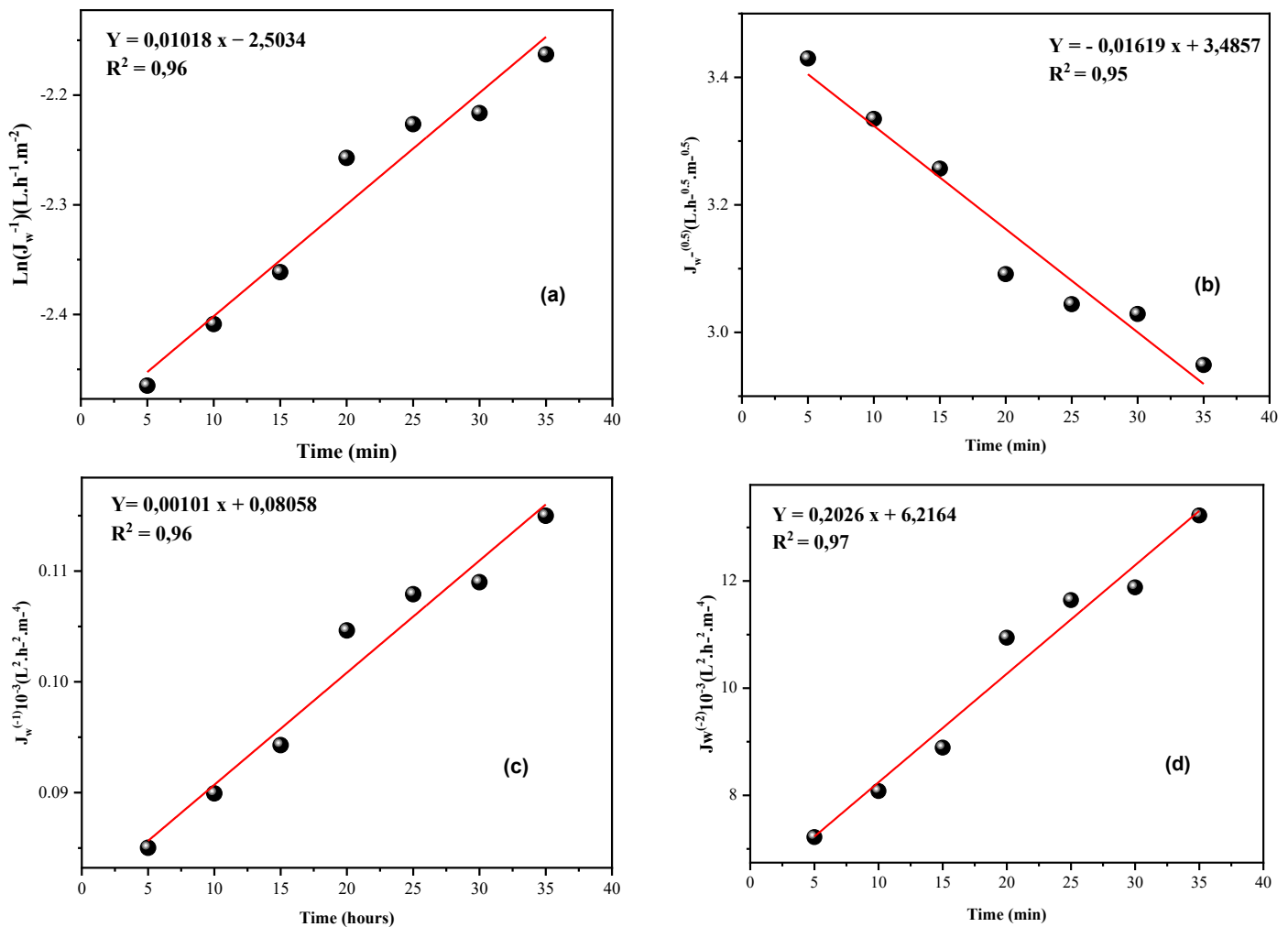


Figure III.39: Modélisation du mécanisme de colmatage selon les modèles classiques
(a) blocage complet des pores, (b) blocage standard, (c) blocage intermédiaire
et (d) filtration sur gâteau

L'ensemble des modèles présente des coefficients de corrélation élevés, avec des valeurs de R^2 comprises entre 0,95 et 0,97, ce qui confirme la pertinence de ces modèles pour décrire le colmatage dans le système étudié. Cependant, le modèle de filtration sur gâteau présente l'ajustement le plus satisfaisant ($R^2 = 0,97$), indiquant que le mécanisme dominant est principalement lié à l'accumulation des molécules de colorant BB41 à la surface externe de la membrane M_7 .

Tableau III.11: paramètres associés à différents types de blocage des pores de la membrane M_7

<i>Modèles de blocage</i>	K	J_0	R^2
Blocage complète des pores	$1,01 \cdot 10^{-2}$	-2,50	0,96
Blocage des pores standard	$-1,61 \cdot 10^{-2}$	3,48	0,95
Blocage intermédiaire des pores	$0,10 \cdot 10^{-2}$	0,08	0,96
Filtration sur gâteau	$20,26 \cdot 10^{-2}$	6,21	0,97

Les autres modèles de blocage complet ($R^2 = 0,96$), blocage intermédiaire ($R^2 = 0,96$) et blocage standard ($R^2 = 0,95$) présentent également des ajustements acceptables. Leurs valeurs de R^2 relativement proches suggèrent que le colmatage global résulte d'une combinaison de mécanismes.

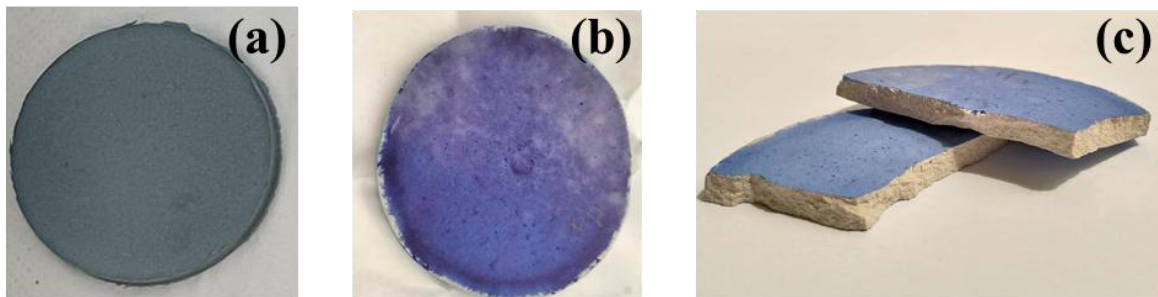


Figure III.40: Images de la surface de la membrane M_7 (a) avant et (b) après la filtration du colorant BB41, ainsi que (c) de la section transversale

Par ailleurs, la dominance du modèle de gâteau montre que la formation d'une couche superficielle constitue le principal facteur limitant le transfert de matière dans les conditions étudiées. L'observation visuelle de la membrane après filtration (**Figure III.40**) met en évidence la présence d'un dépôt épais et continu à sa surface, ainsi que l'absence de coloration au niveau de la section transversale, qui reste intacte, ce qui confirme les résultats de la modélisation.

b. Réversibilité du colmatage : paramètres FRR et FDR

L'évaluation de la réversibilité du colmatage a été réalisée à travers les paramètres de récupération du flux (FRR) et de déclin du flux (FDR). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau **III.12**.

Tableau III.12 : Évaluation du colmatage de la membrane M₇

	J_{w1} (L.m⁻².h⁻¹)	J_{wf} (L.m⁻².h⁻¹)	J_{w2} (L.m⁻².h⁻¹)	FRR (%)	FDR(%)
M₇	5,28	4,47	8,69	60,77	15,36

Un FRR de 60,8 % indique une récupération partielle du flux initial après nettoyage. Cette observation met en évidence la présence d'une fraction significative de colmatage réversible, essentiellement attribuable à l'élimination de la couche de gâteau formée en surface. Toutefois, la récupération incomplète du flux traduit également l'existence d'un colmatage irréversible, probablement dû à l'adsorption des molécules de colorant à l'intérieur des pores ou sur les parois internes de la membrane.

Par ailleurs, la valeur relativement faible du FDR (15,4 %) confirme que la perte de performance pendant la filtration reste modérée et que la membrane conserve une efficacité globale acceptable après utilisation.

L'ensemble des résultats montre ainsi que le colmatage de la membrane M₇ est majoritairement gouverné par un mécanisme de dépôt en surface (colmatage réversible), tandis que les phénomènes de blocage interne des pores (colmatage irréversible) ne jouent qu'un rôle secondaire.

c. Rôle du charbon actif sur le comportement au colmatage

L'introduction de 7 % de charbon actif dans la matrice de kaolin DD3 confère à la membrane M₇ une porosité accrue ainsi qu'une structure plus ouverte et mieux connectée. Cette modification structurale influence significativement le comportement au colmatage.

En effet, la présence du charbon actif contribue à :

- Réduire l'intensité globale du colmatage.
- Limiter les phénomènes de blocage interne des pores (grâce à une distribution poreuse plus large et plus accessible).
- Améliorer la réversibilité du colmatage en favorisant la formation d'un dépôt superficiel, facilitant ainsi le nettoyage et la régénération de la membrane.

Par conséquent, l'ajout de charbon actif apparaît comme une approche pertinente et efficace pour améliorer simultanément les performances de filtration et la résistance au colmatage, tout en facilitant les procédures de régénération de la membrane.

III.B.4 Conclusion

Les résultats des applications des matériaux développés démontrent une haute efficacité pour l'élimination des polluants industriels et peuvent être résumés comme suit :

- Le film PD2 présente une adsorption optimale de l'Orange Telon en milieu acide, suivant une cinétique de pseudo-second ordre ; l'ANOVA confirme la robustesse du modèle et l'influence prédominante de la dose d'adsorbant et de la concentration initiale.
- La réticulation (PD2-G) améliore significativement les performances, permettant d'atteindre jusqu'à 98 % d'élimination pour le colorant OT et le diclofénac.
- Les membranes céramiques, notamment M₇, se distinguent par une excellente stabilité et une rétention élevée (jusqu'à 99 %) à faibles pressions.
- Le colmatage, majoritairement réversible, est dominé par la formation d'un gâteau filtrant.

Dans l'ensemble, ces résultats mettent en évidence un fort potentiel pour des applications durables dans le traitement avancé des effluents textiles et pharmaceutiques.

Références

1. Kandil, H., Abdelhamid, A. E., Moghazy, R. M. & Amin, A. Functionalized PVA film with good adsorption capacity for anionic dye. *Polym. Eng. Sci.* **62**, 145–159 (2022).
2. Raji, M. kaolinite on the mechanical and thermal properties. 4916–4926 (2020).
3. Klopogge, J. Interactions of the kaolin minerals with complex organic molecules. *Spectroscopic Methods in the Study of Kaolin Minerals and Their Modifications*. 321–415 (2018).
4. Russell, J. D. & Fraser, A. R. Infrared methods. *Clay Mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods*. 11–67 (1994).
5. Teli, S. B., Calle, M. & Li, N. Poly (vinyl alcohol)-H-ZSM-5 zeolite mixed matrix membranes for pervaporation separation of methanol-benzene mixture. *J. Memb. Sci.* **371**, 171–178 (2011).
6. Allel, A. *et al.* Pervaporative separation of water-ethanol mixtures using an Algerian Na⁺montmorillonite nanoclay-incorporated poly (vinyl alcohol) nanocomposite membrane. *RSC Adv.* **10**, 39531–39541 (2020).
7. Allel, A., Naceur, M. W., Benguergoura, H. & Aouak, T. Preparation and Characterization of Crosslinked Poly (vinyl alcohol)/Montmorillonite Nanocomposites. *Adv. Sci. Eng. Med.* **11**, 444–447 (2019).
8. Zen, S. & El Berrichi, F. Z. Adsorption of tannery anionic dyes by modified kaolin from aqueous solution. *Desalination Water Treat.* **57**, 6024–6032 (2016).
9. Zen, S. *et al.* Activated Kaolin's potential adsorbents for the removal of Derma blue R67 acid dye: Kinetic and thermodynamic studies. *Desalination Water Treat.* **112**, 196–206 (2018).
10. Slamani, I. *et al.* Cross-linked chitosan/H-ZSM-5 zeolite composite film for chromium removal from aqueous solutions: optimization using response surface methodology and adsorption mechanism assessment. *Environmental Science and Pollution Research*. 1-23 (2025).
11. Wang, X., Huang, Z., Niu, Z., Chen, F. & Liu, C. Glutaraldehyde Crosslinked High Content of Amylose / Polyvinyl Alcohol Blend Films with Potent Tensile Strength and Young's Modulus. *Polymers*. **14**, 5550 (2022).
12. Frost, R. L. & Vassallo, A. M. The dehydroxylation of the kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy. *Clays Clay Miner.* **44**, 635–651 (1996).
13. Gualtieri, A., Bellotto, M., Artioli, G. & Clark, S. M. Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part II: Mullite formation. *Phys. Chem. Miner.* **22**, 215–222 (1995).
14. Guo, Z. *et al.* Effects of iron oxide nanoparticles on polyvinyl alcohol: Interfacial layer and bulk nanocomposites thin film. *Journal of Nanoparticle Research*. **12**, 2415–2426 (2010).
15. Suleiman, G. S. A., Zeng, X., Chakma, R., Wakai, I. Y. & Feng, Y. Recent advances and challenges in thermal stability of PVA-based film: A review. *Polymers for advanced technologies*. **35**, (2024).
16. Sapalidis, A. A., Katsaros, F. K., & Kanellopoulos, N. K. PVA/montmorillonite nanocomposites: development and properties. *Nanocomposites and polymers with analytical methods*. 29-50 (2011).
17. Sonker, A. K., Rathore, K., Nagarale, R. K. & Verma, V. Crosslinking of Polyvinyl Alcohol (PVA) and Effect of Crosslinker Shape (Aliphatic and Aromatic) Thereof. *J. Polym. Environ.* **26**, 1782–1794 (2018).
18. Nambiar, A. P., Pillai, R., Vadikkeettil, Y., Sanyal, M. & Shrivastav, P. S. Glutaraldehyde-crosslinked poly(vinyl alcohol)/halloysite composite films as adsorbent for methylene blue in water. *Mater. Chem. Phys.* **291**, 126752 (2022).
19. Jafari, B. *et al.* Development of a new composite ceramic membrane from mullite, silicon carbide and activated carbon for treating greywater. *Ceram. Int.* **47**, 34667–34675 (2021).
20. Sisnayati *et al.* Effect of activated carbon made from oil palm empty-fruit bunch and iron oxide powder on the performance of ceramic membrane. *Open Ceramics*. **13**, 100335 (2023).

21. Ardiyanto, M. M. F. & Rahmayanti, M. Performance of Ceramic Membrane Modified with Corncob Activated Carbon for Efficient Remazol Red Removal in Batik Wastewater. *Berkala Sainstek*. **10**, 202 (2022).
22. Du, J. *et al.* Rational design and porosity of porous alumina ceramic membrane for air bearing. *Membranes*. **11**, 872 (2021).
23. Samhari, O. *et al.* Fabrication of flat ceramic microfiltration membrane from natural kaolinite for seawater pretreatment for desalination and wastewater clarification. *Desalination Water Treat.* **194**, 59–68 (2020).
24. Sinha, P., Banerjee, S. & Kar, K. K. Characteristics of activated carbon. *Handbook of nanocomposite supercapacitor materials I: characteristics*. 125–154 (2020).
25. Hubadillah, S. K. *et al.* Fabrications and applications of low cost ceramic membrane from kaolin: A comprehensive review. *Ceram. Int.* **44**, 4538–4560 (2018).
26. Bahrouni, J., Aouay, F., Larchet, C., Dammak, L. & Ben Amar, R. Eco-Friendly Ceramic Membranes from Natural Clay and Almond Shell Waste for the Removal of Dyes and Drugs from Wastewater. *Membranes*. **16**, 52 (2026).
27. Radoor, S. *et al.* Efficient Removal of Organic Dye from Aqueous Solution Using Hierarchical Zeolite-Based Biomembrane: Isotherm, Kinetics, Thermodynamics and Recycling Studies. *Catalysts*. **12**, 1–26 (2022).
28. Radoor, S., Karayil, J., Parameswaranpillai, J. & Siengchin, S. Adsorption Study of Anionic Dye, Eriochrome Black T from Aqueous Medium Using Polyvinyl Alcohol/Starch/ZSM-5 Zeolite Membrane. *J. Polym. Environ.* **28**, 2631–2643 (2020).
29. Lagergren, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*. **24**, 1-39 (1898).
30. Ho, Y.-S. & McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*. **34**, 451–465 (1999).
31. Kaykhahi, M., Sasani, M. & Marghzari, S. Removal of dyes from the environment by adsorption process. *Chem. Mater. Eng.* **6**, 31–35 (2018).
32. Radoor, S., Karayil, J., Parameswaranpillai, J. & Siengchin, S. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by a novel PVA/CMC/halloysite nanoclay bio composite: Characterization, kinetics, isotherm and antibacterial properties. *J. Environ. Health Sci. Eng.* **18**, 1311–1327 (2020).
33. Hussain, S. *et al.* Adsorption, kinetics and thermodynamics studies of methyl orange dye sequestration through chitosan composites films. *Int. J. Biol. Macromol.* **168**, 383–394 (2021).
34. Venkataraghavan, R., Thiruchelvi, R. & Sharmila, D. Statistical optimization of textile dye effluent adsorption by *Gracilaria edulis* using Plackett-Burman design and response surface methodology. *Heliyon*. **6**, (2020).
35. Abbas, R. A., Farhan, A. A. R., Abdalraheem Al Ani, H. N. & Nechifor, A. C. Determination of the optimal condition of direct blue dye removal from aqueous solution using eggshell. *Revista de Chimie*. **70**, 1108–1113 (2019).
36. Chaker, H., Ameer, N., Saidi-Bendahou, K., Djennas, M. & Fourmentin, S. Modeling and Box-Behnken design optimization of photocatalytic parameters for efficient removal of dye by lanthanum-doped mesoporous TiO₂. *J. Environ. Chem. Eng.* **9**, 104584 (2021).
37. Le Man, H., Behera, S. K. & Park, H. S. Optimization of operational parameters for ethanol production from korean food waste leachate. *International Journal of Environmental Science and Technology*. **7**, 157–164 (2010).
38. Saafie, N., Samsudin, M. R. & Sufian, S. Optimization of methylene blue adsorption via functionalized activated carbon using response surface methodology with central composite design. *Key Eng. Mater.* **841**, 220–224 (2020).
39. Lin, C. J., Rao, P. & Shirazi, S. Effect of operating parameters on permeate flux decline caused by cake formation - A model study. *Desalination*. **171**, 95–105 (2005).

40. Zuriaga-Agustí, E. *et al.* Performance of ceramic ultrafiltration membranes and fouling behavior of a dye-polysaccharide binary system. *Water Res.* **54**, 199–210 (2014).
41. Bousbih, S. *et al.* Treatment of textile wastewater using monolayered ultrafiltration ceramic membrane fabricated from natural kaolin clay. *Environmental Technology*.**42**, 3348–3359 (2021).
42. Vela, M. C. V., Blanco, S. Á., García, J. L. & Rodríguez, E. B. Analysis of membrane pore blocking models applied to the ultrafiltration of PEG. *Sep. Purif. Technol.* **62**, 489–498 (2008).
43. Broeckmann, A., Busch, J., Wintgens, T. & Marquardt, W. Modeling of pore blocking and cake layer formation in membrane filtration for wastewater treatment. *Desalination*. **189**, 97–109 (2006).

Conclusion Générale

Cette thèse a été consacrée au développement de matériaux durables, économiques et écologiques pour le traitement des eaux contaminées par des polluants textiles et pharmaceutiques, à travers la valorisation d'un matériau naturel local, le kaolin DD3. Deux types de matériaux ont été élaborés : des films composites destinés à l'adsorption et des membranes céramiques dédiées à la filtration.

Pour le premier matériau, des films composites à base d'alcool polyvinylique (PVA) et de kaolin DD3 ont été synthétisés avec succès par la méthode « casting ». Une série de films PVA/DD3 a été élaborée par dispersion du kaolin DD3 dans la matrice polymère, avec différentes teneurs massiques (0, 1, 2 et 3 %). Afin d'améliorer les propriétés finales des films, une étape de réticulation a été réalisée à l'aide du glutaraldéhyde.

Les films composites ont été caractérisés par FTIR, DRX, ATG et MEB pour étudier leurs propriétés. Les résultats FTIR montrent que le kaolin DD3 est bien incorporé dans le PVA grâce à des liaisons hydrogène. L'analyse DRX confirme une bonne dispersion du DD3 et une bonne compatibilité avec la matrice polymère. Elle indique également que la réticulation augmente le caractère amorphe du film composite.

L'ajout de kaolin DD3 améliore la stabilité thermique des composites, grâce à l'effet barrière des feuillets d'argile qui ralentissent la dégradation. De plus, la réticulation avec glutaraldéhyde augmente la température de dégradation (de 271 à 354 °C), ce qui renforce le matériau.

Les images MEB montrent une morphologie homogène et une bonne dispersion du DD3 dans le polymère. À faible teneur, les particules sont bien réparties, alors qu'à 3 % des agrégats apparaissent. Le film réticulé présente également des pores, favorables à l'adsorption des polluants.

Le film PD2 (2 % DD3) a été retenu pour l'étude de l'adsorption du colorant Orange Telon. L'influence des principaux paramètres opératoires (pH, temps de contact, concentration initiale et dose d'adsorbant) a été étudiée, montrant que l'adsorption est favorisée en milieu acide et suit une cinétique de pseudo-second ordre. Les données expérimentales s'ajustent aux modèles de Langmuir et de Freundlich, avec un meilleur ajustement pour le modèle de Langmuir. Bien que le film présente un pourcentage d'adsorption modérée (~45 %), l'optimisation par la méthodologie des plans d'expériences a permis d'améliorer significativement les performances.

Les conditions optimales (pH=2, $C_0 = 20$ mg/L, $t = 126$ min, $m = 0,03$ g) ont conduit à un pourcentage d'élimination de 93,45 %. Enfin, le film a montré une excellente stabilité en

recyclage, conservant une efficacité élevée après cinq cycles (de 93,45 % à 90,13 %), confirmant ainsi sa bonne réutilisabilité et son potentiel pour l'élimination des colorants textiles en traitement des eaux.

Pour le film PD2-G (réticulé), une optimisation de l'adsorption du colorant OT a été réalisée à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences basée sur le Box–Behnken Design, afin d'optimiser les paramètres opératoires influençant significativement le pourcentage d'adsorption. Parmi les 100 solutions générées par le modèle, la solution optimale n° 2 présente une désirabilité égale à 1, traduisant une adéquation parfaite avec les objectifs fixés. Les conditions optimales prédites sont : $\text{pH} = 7$, $m = 0,045 \text{ g}$, $t = 28 \text{ h } 50 \text{ min}$ et $C_0 = 23,31 \text{ mg/L}$. Dans ces conditions, le film donne une efficacité d'élimination de 96,5 %, confirmant les performances élevées du film réticulé par rapport au film non réticulé.

Par ailleurs, le film PD2-G a également été évalué pour l'élimination du diclofénac. Les conditions optimales obtenues sont : $\text{pH} = 2$, dose d'adsorbant = 0,028 g, temps de contact de 28 h 37 min et concentration initiale de 24 mg/L. Dans ces conditions, le modèle prédit une efficacité d'élimination maximale de 95 %, avec une désirabilité égale à 1, confirmant une excellente adéquation entre les objectifs fixés et les résultats obtenus.

Concernant le second matériau, des membranes céramiques à base de kaolin DD3 ont été élaborées avec succès par pressage uniaxial suivi d'un frittage à 950 °C, en utilisant du charbon actif issu du marc de café comme agent porogène (0–7 % en masse). Les caractérisations (MEB, résistance mécanique, perméabilité à l'eau, angle de contact et stabilité chimique) montrent que l'incorporation du charbon actif modifie significativement la microstructure des membranes, entraînant une transition d'une structure dense vers une structure poreuse et interconnectée. Cette évolution améliore la perméabilité à l'eau et l'hydrophilie de surface, avec une diminution significative de l'angle de contact, passant de 49° à 28,1° pour la membrane M7 (7 % CA). En revanche, cette amélioration s'accompagne d'une diminution de la résistance mécanique, passant de 21,77 à 15,10 MPa. Malgré ce compromis, toutes les membranes présentent une excellente stabilité chimique en milieux acide et basique.

La membrane M₇ se distingue par ses performances globales, offrant un équilibre optimal entre porosité, perméabilité, hydrophilie et stabilité. Les essais de filtration ont révélé une efficacité élevée de rétention du colorant, atteignant 99 % à faibles pressions transmembranaires (1–2 bar), avec une légère diminution à pression plus élevée (93,24 % à 3 bar). L'analyse du colmatage indique que le mécanisme dominant est la filtration sur gâteau ($R^2 \approx 0,97$),

principalement associée à un colmatage réversible, comme le confirment les valeurs du facteur de récupération du flux ($FRR = 60,8 \%$) et du déclin du flux ($FDR = 15,4 \%$).

Dans l'ensemble, la membrane M_7 présente des performances de séparation élevées, une bonne stabilité structurale et une capacité de régénération partielle, ce qui souligne son fort potentiel pour des applications durables de traitement des eaux, notamment pour l'élimination des polluants textiles.

En conclusion, les matériaux développés dans ce travail, qu'il s'agisse des films composites ou des membranes céramiques, présentent des performances prometteuses pour le traitement des eaux polluées. Cette étude met en évidence le potentiel de valorisation des ressources naturelles locales dans une approche durable et ouvre des perspectives intéressantes pour des applications à plus grande échelle, notamment dans le domaine du traitement des effluents industriels.

Perspectives:

Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail ouvrent la voie à plusieurs perspectives de recherche :

- ✓ Appliquer la méthodologie des plans d'expériences à l'élaboration des films composites et des membranes céramiques, afin de déterminer les conditions opératoires optimales ainsi que la teneur adéquate en additifs dans les matrices polymériques et céramiques.
- ✓ Étudier l'efficacité des films et membranes élaborés pour le traitement d'effluents réels provenant des secteurs textile et pharmaceutique.
- ✓ Étudier les propriétés antimicrobiennes et antibactériennes des films composites, en vue d'envisager d'autres applications potentielles.
- ✓ Ajouter des agents de porosité dans les films composites afin de créer une structure poreuse et d'élargir leur utilisation dans la filtration des polluants textiles et pharmaceutiques.
- ✓ Tester l'efficacité des films et membranes pour l'élimination d'autres contaminants émergents (métaux lourds, pesticides, etc.).
- ✓ Combiner les procédés d'adsorption avec d'autres méthodes de traitement (photocatalyse, oxydation avancée, Filtration) pour accroître l'efficacité globale de dépollution.
- ✓ Concevoir et tester des prototypes de membranes planes dans des conditions de fonctionnement proches de l'industrie (effluents à grand volume, flux continu).
- ✓ Évaluer la viabilité économique et l'impact environnemental des matériaux à grande échelle.

Removal of Textile Dye Using a Low-Cost Composite Film Based on PVA-Clay: Preparation, Characterization and RSM Optimization

Imane Abbou, Esma Choukchou-Braham, Abdelmajid Belkhodja, Amal Benkhaled, Souheyla Guendouz & Fatima Zohra El berrichi

To cite this article: Imane Abbou, Esma Choukchou-Braham, Abdelmajid Belkhodja, Amal Benkhaled, Souheyla Guendouz & Fatima Zohra El berrichi (2026) Removal of Textile Dye Using a Low-Cost Composite Film Based on PVA-Clay: Preparation, Characterization and RSM Optimization, Journal of Macromolecular Science, Part B, 65:2, 189-209, DOI: [10.1080/00222348.2024.2413740](https://doi.org/10.1080/00222348.2024.2413740)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/00222348.2024.2413740>



Published online: 17 Oct 2024.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 144



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



Removal of Textile Dye Using a Low-Cost Composite Film Based on PVA-Clay: Preparation, Characterization and RSM Optimization

Imane Abbou^a, Esma Choukchou-Braham^a, Abdelmajid Belkhodja^a, Amal Benkhaled^a, Souheyla Guendouz^a, and Fatima Zohra El berrichi^b

^aLaboratory of Toxicomed, University Abou Beker Belkaid Tlemcen, Tlemcen, Algeria; ^bLaboratory of Civil Engineering and Hydraulics (LCGH), 8 Mai 1945 Guelma University, Guelma, Algeria

ABSTRACT

The use of adsorbent materials in powder form presents significant challenges for industrial wastewater treatment due to their poor regeneration after use. Our research described here aimed to prepare a low-cost and eco-friendly film with excellent regeneration capabilities for the efficient removal of Telon Orange dye (TO) from water. The film was fabricated by incorporating a natural clay, DD3, into a poly (vinyl alcohol) (PVA) matrix using the solvent casting method. The prepared film was characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and thermal gravimetric analysis (TGA) techniques. The characterization results confirmed that the DD3 interacts and disperses within the PVA matrix. The influence of film dose and composition, pH, contact time, and initial concentration were studied in batch adsorption. Response surface methodology (RSM) using the Box-Behnken design matrix was then used to find the best conditions for dye adsorption. An ANOVA analysis approved the proposed quadratic model with a high correlation coefficients ($R^2 = 0.98$). The F-value of the model was 46.39, indicating that the model was significant. The PVA/DD3 composite film achieved a 93.45% efficiency in removing TO dye under optimal conditions. The recyclability studies showed a removal efficiency of 90.13% after five uses of the film, making it suitable for large-scale applications and adaptable for use in water purification systems.

ARTICLE HISTORY

Received 23 September 2024
Accepted 2 October 2024

KEYWORDS

Polymer; clay DD3; composite film; anionic dye; adsorption; Box–Behnken design

1. Introduction

The textile industry significantly contributes to environmental degradation by releasing harmful textile effluents containing non-biodegradable, highly toxic, and potentially carcinogenic dyes and chemicals.^[1] Telon Orange (TO) dye, commonly used in the textile sector, is characterized by an azo chromophore group ($-N=N-$) and a sulfonate group ($-SO_3$), making it resistant to degradation through conventional processing methods.^[2,3] Its industrial applications make this synthetic dye a leading cause of water pollution and a serious environmental hazard.^[4] Therefore, it is essential to eliminate these textile dye substances from wastewater before they are discharged into the aquatic ecosystem.

CONTACT Esma Choukchou-Braham ✉ esma_sid@yahoo.fr 📧 Laboratory of Toxicomed, University Abou Beker Belkaid Tlemcen, BP119, 13000 Tlemcen, Algeria.

© 2024 Taylor & Francis Group, LLC

The scientific community has investigated various techniques to eliminate dyes from contaminated wastewater.^[5,6] The adsorption process is the cheapest and easiest technique, with a low investment cost and minimal energy consumption. It also involves nontoxic chemicals and is easy to implement on an industrial scale.^[7-9] Different types of adsorbents have been reported in the literature for the removal of textile dyes.^[10-12] Adsorbent selection is generally influenced by practical and economic factors.^[13] Clay, a cost-effective and readily available adsorbent, has become a popular material for adsorption and has garnered the attention of numerous researchers.^[14-16]

The natural clay, DD3, from the Djebel Debagh mountains in the region of Guelma, located in the east of Algeria, presents a high adsorption capacity, high plasticity, excellent thermal properties, and is a very low-cost material.^[17,18] It contains halloysite and kaolinite in a ratio of 1.23.^[18-20] Zen et al.,^[13, 18] for instance, employed the Algerian clay, DD3, to remove various textile dyes from an aqueous solution, and they found that DD3 could act as an effective and excellent adsorbent for anionic dyes.

However, using clays in powder form can present many challenges for the removal of textile dyes on an industrial scale, such as their difficulty separating from aqueous solution after the adsorption process due to their transformation into sludge. Hence, the adsorption efficiency decreases with repeated use. To address these issues, the inclusion of clay in a polymer matrix is suggested, leading to the formation of a composite material capable of being formed into membranes and films.^[21]

Previous studies have shown that a composite film based on clay is a promising candidate for dye removal and offers numerous benefits, including high regeneration capacity and high adsorption efficiency.^[21-24] Radoor et al.,^[25] for instance, used commercial halloysite clay to prepare a poly (vinyl alcohol) (PVA)/Carboxy methylcellulose (CMC)/halloysite (HS) membrane for methylene blue (MB) dye adsorption. They found that the membrane exhibited an excellent removal efficiency in optimal conditions. In another study, Nambiar and co-workers,^[26] also used commercial HS clay to fabricate PVA/HS composite films, and they found a high adsorption capacity for the removal of MB dye.

Our research reported here aimed to use a simple, economical, and environmentally friendly method to prepare a composite film for adsorption purposes. The film was based on PVA, which is a commonly used polymer for adsorption and has good film-forming properties,^[27] and a natural clay, DD3. Batch adsorption experiments were performed to assess the effectiveness of the developed film in removing TO dye from an aqueous solution. The study examined various factors, including pH, initial dye concentrations, adsorbent dose and contact time. The interactions among several factors were assessed using the Box-Benken design in response surface methodology (RSM). This method offers the advantage of evaluating several parameters simultaneously, reducing the number of experiments required and saving time compared with the traditional method, which examines one factor at a time.

2. Experimental section

2.1. Chemicals

The textile dye, Telon Orange (TO), was provided by SOITEX, a textile production and commercialization company based in Tlemcen, Algeria. Table 1 illustrates the

Table 1. Characteristics of Telon Orange dye.

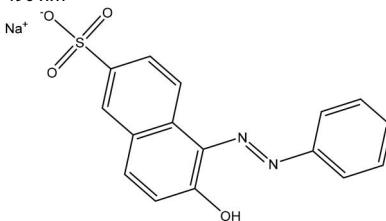
Generic name	Acid orange 12
Commercial name	Telon Orange (TO)
Nature	Anionic
Molecular formula	$C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$
Molar mass	350.32 g/mol
λ_{max}	490 nm
Molecular structure	

Table 2. Chemical composition of Natural Clay DD3.

Species	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	LOI
wt. %	41.74	0.017	31.21	0.03	0.313	0.085	0.420	0.017	25.04

characteristics of the TO dye. Natural clay, DD3, was acquired from the mountains of Djebel Debagh in the Guelma region, situated in eastern Algeria (Table 2). It is composed of a 1.23 ratio of halloysite to kaolinite. Polyvinyl alcohol (PVA, 89 000–98 000 g/mol, 99% hydrolyzed) was procured from Sigma-Aldrich, Co., USA.

2.2. Preparation of PVA/DD3 composite film

The composite films were prepared using a simple and eco-friendly solvent-casting method, following a protocol described previously^[28] with some modifications. As schematically shown in Figure 1, 1 g of PVA was dissolved in 10 mL of distilled water at 80 °C under vigorous stirring. Then, the 2% w/v aqueous suspension (0.2 g of DD3 in 10 mL of distilled water) was added to the PVA solution. The mixture was stirred for 3 h at the same temperature. Subsequently, the resulting mixture was poured into a Petri dish and left to dry in open air for 72 h. The PVA film was prepared with the same procedure without adding of DD3 clay.

2.3. Characterization

A Cary 600 Series Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer from Agilent Technologies (Corp, USA) was used to analyze the functional groups of the formed composite films in the range of 4000–700 cm⁻¹. Additionally, the crystallinity of the PVA/DD3 film was analyzed using an X-ray diffractometer (MiniFlex 600, Rigaku Co., Japan). The diffractometer operated with Cu K_α radiation ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) at 40 kV and 15 mA, and the experiments were carried out at room temperature. The scan speed was 4°/min with a step size of 0.02°, and the 2 θ range scanned was between 2 and 70°. The thermal stability of the films was examined by an SDT-Q600 thermogravimeter (TA

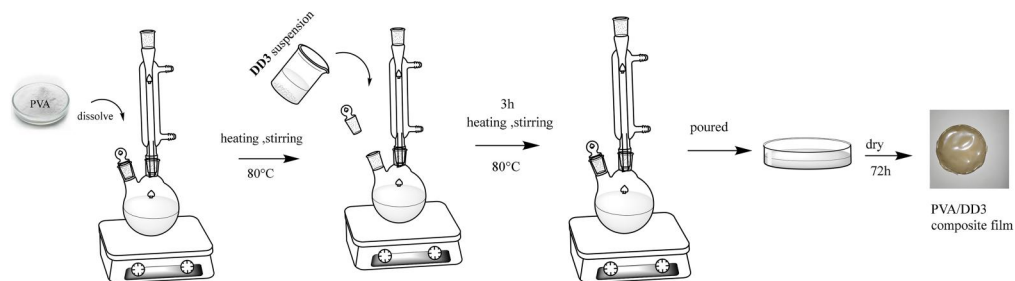


Figure 1. Schematic representation showing the preparation of PVA/DD3 composite film.

Instrument, Corp., USA), with a heating rate of 10 °C/min and temperature from 50 °C to 800 °C.

The point of zero charge of the PVA/DD3 composite film was established through a batch equilibrium method, utilizing the procedures described by Pashai Gatabi et al.^[29] For this, 30 mg of PVA/DD3 composite film was added to 10 mL of 0.1 M NaCl solution. The pH range was adjusted from 2 to 11 using 0.1 M HCl/NaOH. The solutions containing the composite films were stirred for 24 h, and their initial and final pH values were recorded.

2.4. Dye adsorption

The batch equilibrium procedure was used to assess the adsorption of the TO dye by the prepared composite film. Initially, 0.02 g of the PVA/DD3 film was immersed in 10 mL of a dye solution with a known concentration ($C_0 = 50$ mg/L) and agitated at 250 rpm. The pH of the solution was adjusted from 2 to 11 using 0.1 M HCl/NaOH. After 2 h of adsorption, the PVA/DD3 film was removed, and both the remaining dye concentration and the initial dye concentration were assessed *via* a UV-Visible spectrophotometer (Optizen 2120 UV, Mecasys Co. Ltd., Korea) at $\lambda_{\max} = 490$ nm. According to equations 1 and 2, the adsorption capacity (mg/g) and removal (%) were calculated:

$$q_t (\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad (1)$$

$$\text{Removal (\%)} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Here, m represents the mass of the adsorbent (g), V is the volume of the dye aqueous solution (L), and C_0 and C_t (mg/L) represent the initial dye concentration and the dye concentration in the solution at time t , respectively.

2.5. Optimization of dye removal

Response Surface Methodology (RSM) is a statistical modeling technique that employs experimental data to determine the regression model equation and optimal conditions.^[30] To optimize the dye adsorption capacity of PVA/DD3 film, a three-level Box-Behnken design was used using Design-Expert[®] software v.13 trial version (Stat-Ease

Table 3. Experimental levels of independent factors in the Box-Behnken Design.

Factors		Levels		
		Low (−1)	Middle (0)	High (+1)
X_1	Adsorbent dose (g)	0.005	0.02	0.035
X_2	Concentration (mg/L)	20	50	80
X_3	Contact time (min)	90	120	150

Inc., Minneapolis, MN, USA). Table 3 shows the factors used and their levels consisting of adsorbent dose (X_1), concentration (X_2) and contact time (X_3). The correlation between the response and selected factors was defined by developing a quadratic equation through the utilization of a second-degree polynomial equation (Equation 3), and this was represented as:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (3)$$

The predicted response is denoted as Y . The coded values of the independent factors are represented as X_i and X_j , while β_0 is the constant coefficient, β_i is the linear coefficient, β_{ii} is the quadratic coefficient, and β_{ij} is the interaction coefficient. Additionally, the random error is represented as ε .^[31]

2.6. Reusability

The PVA/DD3 composite film was regenerated using the solvent desorption technique. After the adsorption process, the film was separated from the dye solution and immersed in 50 mL of NaOH solution (0.1 mol/L). The desorption process was conducted at room temperature for 60 min with constant stirring. After being washed with distilled water, the regenerated composite film was evaluated for 5 consecutive cycles.

3. Results and discussion

3.1. Characterization

3.1.1. FTIR analysis

The DD3 powder, PVA and PVA/DD3 films were characterized by FTIR analysis (Figure 2). The pure PVA film displays a broad absorption band between 3500 and 3300 cm^{-1} , corresponding to the O-H stretching vibration band; the vibration bands of the C-H aliphatic groups at 2924 cm^{-1} and 2854 cm^{-1} , and the peaks at 1415 cm^{-1} and 1087 cm^{-1} assigned to the C-O groups.^[32] The natural clay DD3 showed two intense bands at 3692 and 3621 cm^{-1} attributed to the stretching vibration bands of the OH groups of the coordination and hydration water.^[13] Other bands between 1120 and 906 cm^{-1} , result from the stretching vibrations of Si-O, Si-O-Si, Al-OH, and the silica quartz impurities.^[13] For the PVA/DD3 composite film, no new absorbance peaks were observed compared to their initial components, indicating that DD3 was physically mixed in the PVA matrix. The main change was observed in the intensities of the absorption bands related to the OH functional groups, Si-O, Al-OH, and Si-O-Al, which

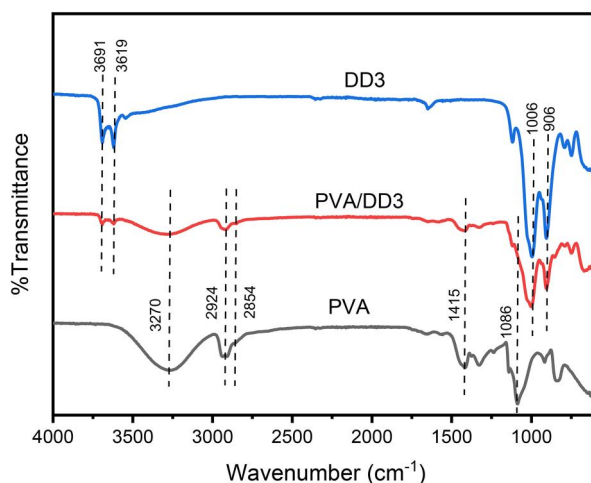


Figure 2. FTIR spectra of DD3, PVA, and PVA/DD3 samples.

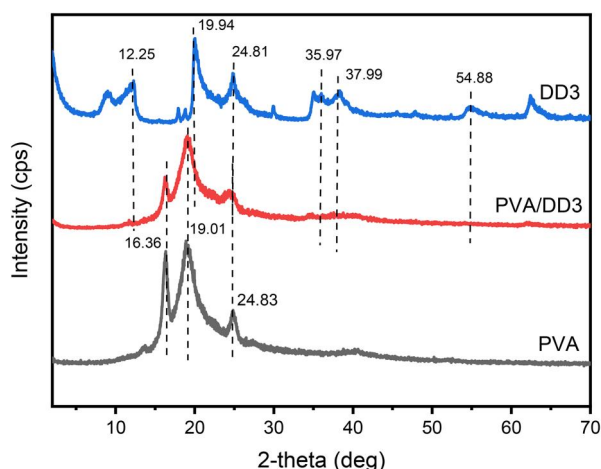


Figure 3. X-ray diffraction patterns of DD3, PVA, and PVA/DD3 samples.

were reduced. This reduction can be attributed to the presence of hydrogen bonding between the polymer chains and the clay particles. This result confirms the successful incorporation of DD3 particles into the PVA matrix.

3.1.2. XRD analysis

The X-ray diffractograms of DD3 powder, PVA and PVA/DD3 films are presented in **Figure 3**. The peaks at 16.36°, 19.01° and 24.83° on the XRD pattern of PVA confirm its semi-crystalline structure.^[33] The strong diffraction peak at 19.01° indicates the presence of strong inter- and intra-molecular hydrogen bonding in the PVA.^[34] The XRD pattern of natural clay DD3 shows characteristic peaks at 12.25°, 19.94°, 24.81°, 35.97°, 37.99° and 54.88°, indicating the crystalline nature of the clay.^[13,18] However, the characteristic peaks of DD3 disappeared in the diffractogram of the PVA/DD3 film. In

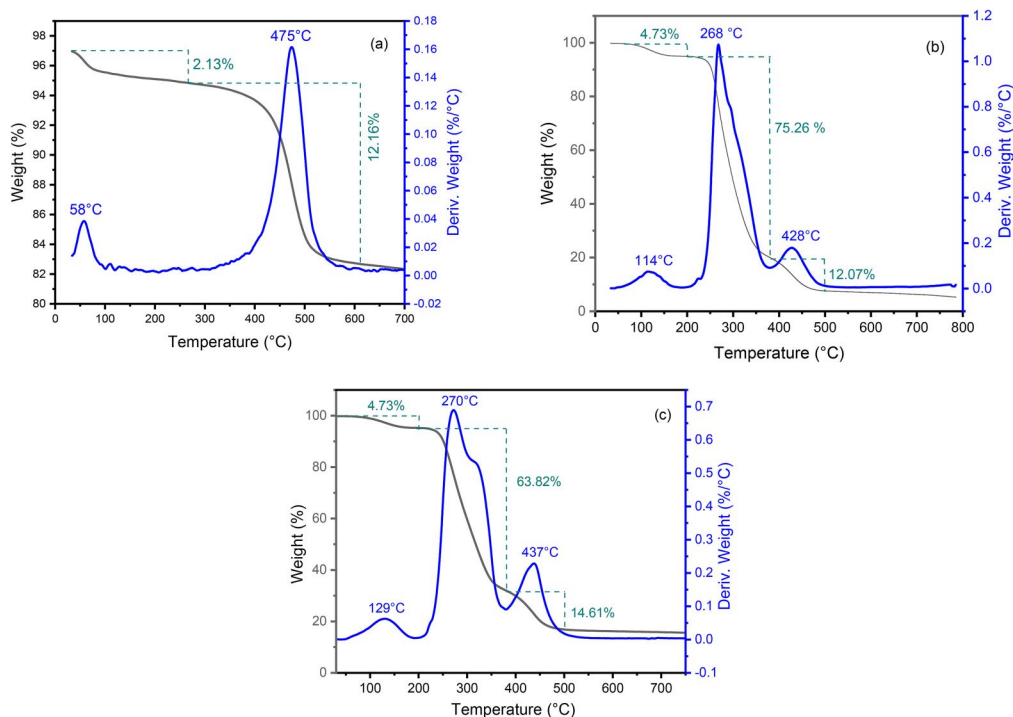


Figure 4. TGA and DTGA curves of (a) DD3, (b) PVA, and (c) PVA/DD3 samples.

addition, the inclusion of DD3 in the PVA matrix caused modification in the characteristic peaks of PVA, resulting in a decrease in their peaks intensity. This change confirms that DD3 adheres to the polymeric chains of PVA due to the presence of hydrogen bonding, as indicated by the FTIR analysis. The loss of the regular and periodic structure of DD3 in the composite film can also be explained by the exfoliation and dispersion of the DD3 particles in the PVA matrix.

3.1.3. TGA analysis

The results of thermogravimetric (TG) and derivatives TG (DTG) analyses of DD3 powder, PVA film, and PVA/DD3 composite film are illustrated in Figure 4. The TG/DTG analysis of the DD3 sample showed a mass loss of 2.13% between 50 °C and 100 °C corresponding to the loss of interlayer water. However, an important degradation was observed between 350 °C and 580 °C with 12.16% mass loss, which is attributed to the external halloysite hydroxylation.^[35] The thermogram TG/DTG of the PVA film indicates three steps of degradation. The first step between, 50 °C and 200 °C, is attributed to moisture loss (4.73%).^[36] The mass loss of 75.26% between 200 °C and 380 °C is followed by a further, smaller mass loss (12.07%) from about 380 to 500 °C, and both are attributed to the decomposition of the PVA polymer. The TG/DTG analyses of the PVA/DD3 composite exhibits a degradation profile similar to that of the PVA film. Three decomposition steps, at 50-200 °C, 200-380 °C and above 380 °C, were detected. The second and third steps were assigned to the competitive degradation of PVA and

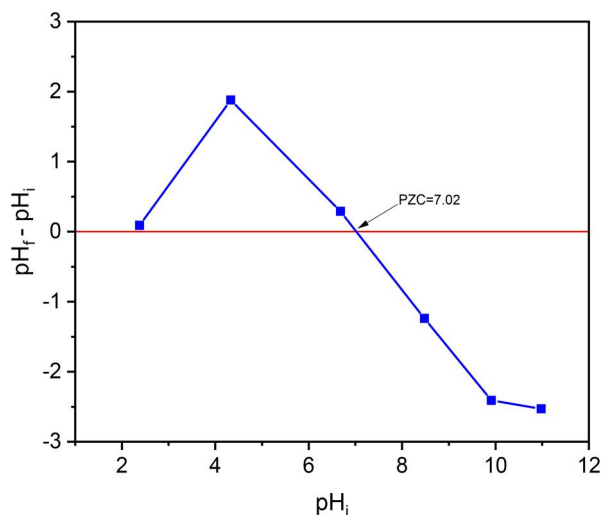


Figure 5. pH of point zero charge of the PVA/DD3 composite film.

the external halloysite. The addition of natural clay, DD3, to the polymer matrix increased the residual weight of the composite film, from 7.21% to 14.61%, compared to the residual weight of the PVA film alone. The thermal resistance of the composite film shows a slight improvement compared to the PVA film.

3.1.4. pH determination of point zero charge

The pH at which the net surface charge of the adsorbent becomes zero is the point of zero charge (PZC). It is an important factor for determining the adsorption capacity of the surface and the type of surface-active centers. Figure 5 shows the relationship between the initial pH (pH_i) and the final pH (pH_f), specifically the difference between them ($pH_f - pH_i$). As can be seen in this figure, the point where the resulting curve intersects with the line ($pH_f - pH_i$) = 0 corresponds to the PZC of the PVA/DD3 composite film, which was 7.02. In the pH range of 2 to 7.02, the composite film surface became positively charged, favoring the adsorption of anions, such as the TO dye molecules. In the pH range of 7.02 to 11, the composite film surface became negatively charged, favoring the adsorption of cationic dyes.

3.2. Dye adsorption study

3.2.1. The influence of pH

The pH of the dye solution significantly affects the surface charge of the adsorbent and its ability to adsorb. Figure 6a presents the effect of the variation of the pH medium on the adsorption of the TO dye on the PVA/DD3 composite film in the range of 2-11. As shown in Figure 6a, the adsorption capacity of the PVA/DD3 composite film for the anionic TO dye increased significantly with decreasing pH, reaching a maximum adsorption capacity at a pH of 2. This behavior is justified by the electrostatic attraction between the negative charges of the dye molecules and the positively charged surface of

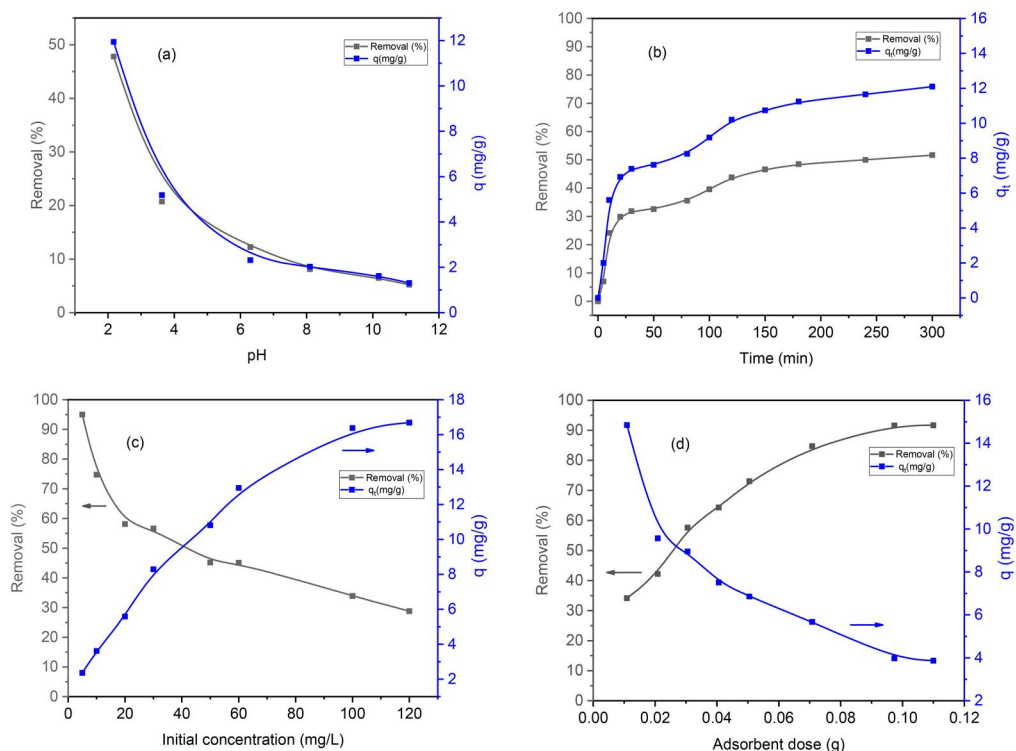


Figure 6. pH (a), Contact time (b), Initial concentration (c), and Adsorbent dosage (d) effects on the adsorption of TO dye onto the PVA/DD3 composite film.

the adsorbent in an acidic medium. In addition, the decrease in adsorption capacity at basic pH results from the competition between OH^- ions and the TO anionic molecules on the PVA/DD3 surface sites.^[37] This result is consistent with the PZC (Figure 5). Consequently, the pH was maintained at 2 throughout all other experiments.

3.2.2. The influence of contact time

The equilibrium time is a critical parameter for understanding the removal of pollutants from water and provides important information about the adsorption process. The influence of contact time on the adsorption of TO dye onto the PVA/DD3 film is presented in Figure 6b. In the beginning, the adsorption rate of TO dye was fast; however, once the vacant adsorption sites became occupied, the adsorption rate decreased until it reached equilibrium. From Figure 6b, we can estimate the equilibrium time for TO dye; it is about 150 min, as no significant increase in the adsorption capacity was observed after this point.

3.2.3. The influence of to dye concentration

The effect of initial dye concentration was studied within the 5 to 120 mg/L concentration range. Figure 6c indicates how raising the initial dye concentration caused an increase in the amount of TO absorbed into the PVA/DD3 composite film.

We observed that the removal (%) exceeded 90% in the low concentration range. Conversely, for higher concentrations, the dye removal (%) decreased when the initial concentrations increased, suggesting the consumption of most vacant sites of the PVA/DD3 composite film.

3.2.4. The influence of composite film dosage

The effect of the adsorbent dose on the adsorption capacity of TO dye was examined by introducing different amounts of PVA/DD3 composite film in the dye solution. The results are shown in Figure 6d. The removal (%) of TO dye increased rapidly when the adsorbent dose increased from 1 to 8 g/L; after that, there was no significant change. This behavior occurred because the increases in the initial amount of adsorbent increased dye removal due to the availability of more vacant sites for a fixed dye concentration.

3.2.5. Adsorption kinetics

The kinetics study of TO dye adsorption on the composite film were studied using the pseudo-first-order,^[38] and pseudo-second-order^[39] models to predict the adsorption mechanism and the rate of transfer of dye from the solution to the surface of the adsorbent. Equations (4) and (5) represent these models, respectively:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

where q_e represents the adsorption capacity at equilibrium (mg/g), q_t (mg/g) is the amount of dye adsorbed at time t , k_1 (min^{-1}) and k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) are the pseudo-first and pseudo-second order rate constants, respectively.

The adsorption kinetic plots are shown in Figure 7. The kinetic parameters and correlation coefficient (R^2) of the two models are given in Table 4. As can be seen, the experimental data followed the linear form of the pseudo-second-order model slightly better. According to the correlation coefficient value, the pseudo-second-order kinetic

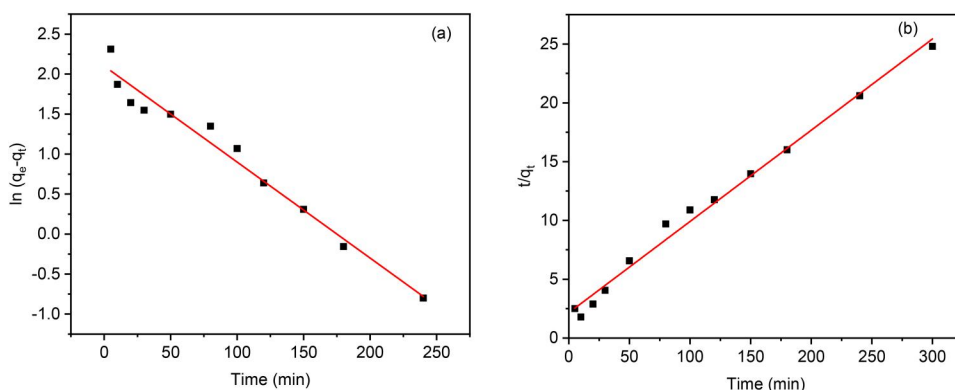


Figure 7. Kinetic models for the adsorption of TO dye onto PVA/DD3 composite film: Pseudo-first-order (a) and pseudo-second-order (b).

Table 4. Kinetic parameters for the adsorption of TO dye onto PVA/DD3 composite film.

Kinetic model	Parameter	Value
Pseudo-first-order	q_e (exp) (mg/g)	12.10
	q_e (cal)(mg/g)	8.17
	K_1 (min^{-1})	0.012
	R^2	0.97
Pseudo-second-order	q_e (cal)(mg/g)	12.89
	K_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	0.0028
	R^2	0.99

model described better the adsorption process of TO dye compared to the pseudo-first-order model. Moreover, the calculated equilibrium capacity q_e (cal) was much closer to the experimental value (Table 4). As a result, the adsorption process was carried out in more than one stage, and the number of vacant sites in the composite film affected the adsorption rate.

3.2.6. Adsorption Isotherm

Sometimes the process of adsorption is reversible due to the presence of weak Van Der Waals bonds between adsorbent and adsorbate.^[40] The adsorption isotherm describes the interaction between adsorbate and adsorbent and can also determine the adsorption capacity.^[41] The Langmuir model is used to explain a homogeneous adsorption system, which is described as Equation (6):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} \quad (6)$$

where C_e is the equilibrium concentration of dye in the solvent (mg/L), q_e is the amount of dye adsorbed on composite film (mg/g), K_L is the Langmuir adsorption constant (L/mg) and $q_{\max}$ is the maximum monolayer adsorption capacity of the adsorbent (mg/g).

The model useful for explaining heterogeneous adsorption systems is the Freundlich isotherm, as described in Equation (7):

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

where K_F is the Freundlich adsorption constant, which is related to the adsorption capacity, and n is the heterogeneity factor. Figure 8 presents the Langmuir and Freundlich models for the adsorption of TO dye onto a composite film, and Table 5 summarizes the isotherms parameters obtained from these models. Both the Langmuir and Freundlich isotherm models showed a good correlation with the experimental data ($R^2 > 0.90$). This suggests that the adsorption data obtained in the study were consistent with both isotherm models. However, the Langmuir isotherm had the highest correlation coefficient ($R^2 = 0.98$), as compared to the Freundlich isotherm ($R^2 = 0.97$) and could be considered the best model. Consequently, the adsorption of TO dye on the PVA/DD3 composite film was a monolayer process, with the possibility of using the Freundlich model to account for it. In addition, the value of n was greater than 1,

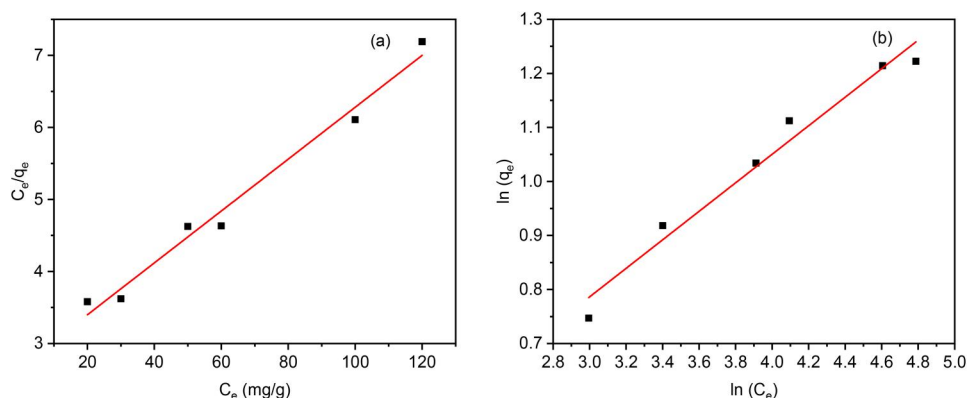


Figure 8. Isotherm plots for the adsorption of TO dye onto PVA/DD3 composite film: Langmuir (a) and Freundlich (b).

Table 5. Isotherm parameters for the adsorption of TO dye onto PVA/DD3 composite film.

Isotherm model	Parameter	Value
Langmuir	q_m (mg/g)	27.78
	K_L (L/mg)	0.0134
	R^2	0.98
Freundlich	N	3.84
	K_F (L/g)	0.99
	R^2	0.97

indicating that the adsorption process was physical in nature, and the value of $K_L < 1$ indicates that the process was favorable. Nambiar et al.^[26] observed similar results using PVA/halloysite composite films.

3.3. Box-Behnken analysis and optimization

Table 6 displays the results obtained under the designed conditions using a full factorial experimental design. The last column shows the difference, which is the variance between the experimental responses and those predicted by the model. The experimental data were fitted to a quadratic polynomial model equation, and their statistical significance was evaluated through an ANOVA analysis (Table 7). The F-value represents the ratio between the mean square and the residual error of the model, as has been shown in various studies.^[42] From Table 5, the model F-value was 46.39, which implies the model was significant with the lack of fit value equal to 110.75. Moreover, P values below 0.05 indicate that the model terms are significant, while values above 0.1 indicate that they are not significant.^[43] In this case X_1 , X_2 , X_3 , $X_1 X_2$ and X_2^2 were significant model terms. As a result, polynomial Equation 3 can be expressed as follows (Equation 8):

$$\begin{aligned} \text{Removal (\%)} = & 43.66 + 21.96X_1 - 18.04X_2 + 4.96X_3 - 8.30X_1X_2 + 0.6661X_1X_3 \\ & + 0.0070X_2X_3 - 4.38X_1^2 + 10.28X_2^2 + 3.14X_3^2 \end{aligned} \quad (8)$$

**Table 6.** Box Behnken design matrix of the coded factors, real factors, and their actual and predicted removal (%) of PVA/DD3 composite film.

Run	Coded factors			Real factors			Removal (%)		
	X ₁	X ₂	X ₃	Adsorbent dose (g)	Concentration (mg/L)	Time (min)	Exp	Predicted	Difference
1	−1	−1	0	0.005	20	120	32.83	37.34	−4.51
2	1	−1	0	0.035	20	120	98.97	97.86	1.11
3	−1	1	0	0.005	80	120	16.77	17.87	−1.11
4	1	1	0	0.035	80	120	49.69	45.18	4.51
5	−1	0	−1	0.005	50	90	19.53	16.18	3.35
6	1	0	−1	0.035	50	90	56.49	58.76	−2.27
7	−1	0	1	0.005	50	150	27.03	24.76	2.27
8	1	0	1	0.035	50	150	66.66	70.01	−3.35
9	0	−1	−1	0.02	20	90	71.33	70.17	1.16
10	0	1	−1	0.02	80	90	31.84	34.08	−2.24
11	0	−1	1	0.02	20	150	82.31	80.07	2.24
12	0	1	1	0.02	80	150	42.85	44.01	−1.16
13	0	0	0	0.02	50	120	43.09	43.66	−0.5680
14	0	0	0	0.02	50	120	43.78	43.66	0.1262
15	0	0	0	0.02	50	120	44.10	43.66	0.4419

Table 7. ANOVA analysis for the removal of TO dye.

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	7450.95	9	827.88	46.39	0.0003	significant
X ₁	3856.97	1	3856.97	216.14	<0.0001	
X ₂	2602.41	1	2602.41	145.83	<0.0001	
X ₃	196.64	1	196.64	11.02	0.0210	
X ₁ X ₂	275.82	1	275.82	15.46	0.0111	
X ₁ X ₃	1.77	1	1.77	0.0995	0.7652	
X ₂ X ₃	0.0002	1	0.0002	0.0000	0.9975	
X ₁ ²	70.75	1	70.75	3.96	0.1031	
X ₂ ²	390.45	1	390.45	21.88	0.0054	
X ₃ ²	36.48	1	36.48	2.04	0.2122	
Residual	89.22	5	17.84	—	—	
Lack of Fit	88.69	3	29.56	110.75	0.0090	significant
Pure Error	0.5339	2	0.2669	—	—	
Cor Total	7540.17	14	—	—	—	
R ²	0.9882					
Adjusted R ²	0.9669					
Predicted R ²	0.8116					

From Equation 8, there was a positive sign of a synergistic effect of the factors (X₁, X₃, X₁X₃, X₂X₃, X₂², and X₃²), and a negative sign denotes an antagonistic effect with elements of X₂, X₁X₂, and X₁².

As indicated in Table 6, the R², adjusted R², and predicted R² coefficients for TO dye removal were obtained as 0.9882, 0.9669, and 0.8116, respectively. The predicted R² of 0.8116 is in reasonable agreement with the adjusted R² of 0.9669; i.e. the difference is less than 0.2. The value of R² should not be less than 0.74 for the model to be appropriate, as indicated by previous studies.^[42, 44] Hence, the good agreement between the experimental and fitted R² values indicates that the model is suitable. Figure 9 supports the good correlation between the predicted and experimental values for the removal (%) of TO dye.

The graphs in Figure 10 which demonstrate the relationship between the various factors affecting the percentage of removal, such as adsorbent dose-concentration,

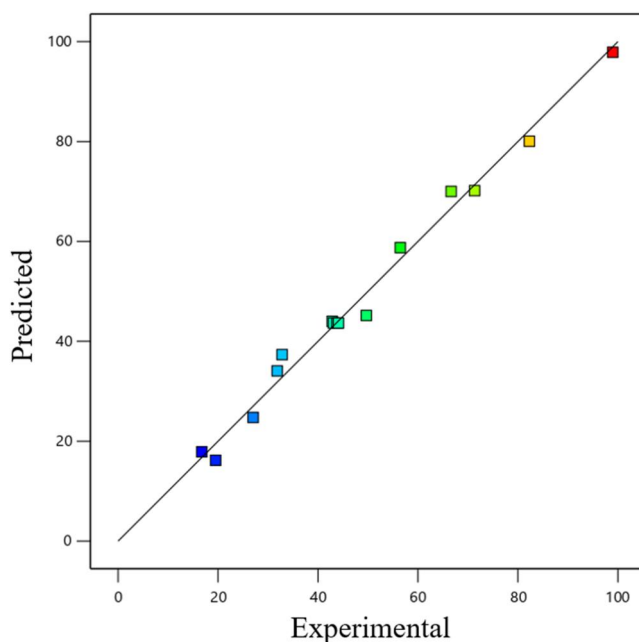


Figure 9. The experimental and predicted plots for TO dye removal (%) of PVA/DD3 film.

adsorbent dose-contact time, and concentration-contact time. It is evident from the graphs that the adsorbent dose had a significant impact on the removal of the TO dye. With an increased adsorbent dose, the percentage of removal (Figure 10a and b) also increased due to the rise in the number of vacant adsorption sites. Furthermore, the initial dye concentration also plays a role in the removal percentage. A decrease in the initial TO dye concentration led to higher TO dye removal (Figure 10a and c). This suggests that the surface adsorption sites of the composite film reached saturation at a certain concentration. However, the impact of contact time on the removal percentage, along with its interaction with different factors, demonstrates that extending the contact time did not affect TO dye removal (Figure 10b and c). Moreover, the analysis of the contributions of each factor on the removal of TO dye by the PVA/DD3 composite film, as shown in Figure 11, indicates that adsorbent dose and initial concentration were the most influential factors on the removal percentage, followed by contact time.

In our study the optimum conditions were evaluated using Derringer's desirability function method.^[44] The desirability function method, as shown in Figure 12, helped to determine the following optimized conditions: a concentration of 20 mg/L, a contact time of 126 min, and an adsorbent dose of 0.03 g. These conditions resulted in a removal efficiency of 97% with a desirability function value of 1. Three confirmation tests were conducted under the same experimental conditions to further validate the model. The calculated and experimental TO removal were 97 and 93.45%, respectively. The error difference between the calculated and experimental values was 3.55%, which is within the acceptable range of deviation of 5%.^[45]

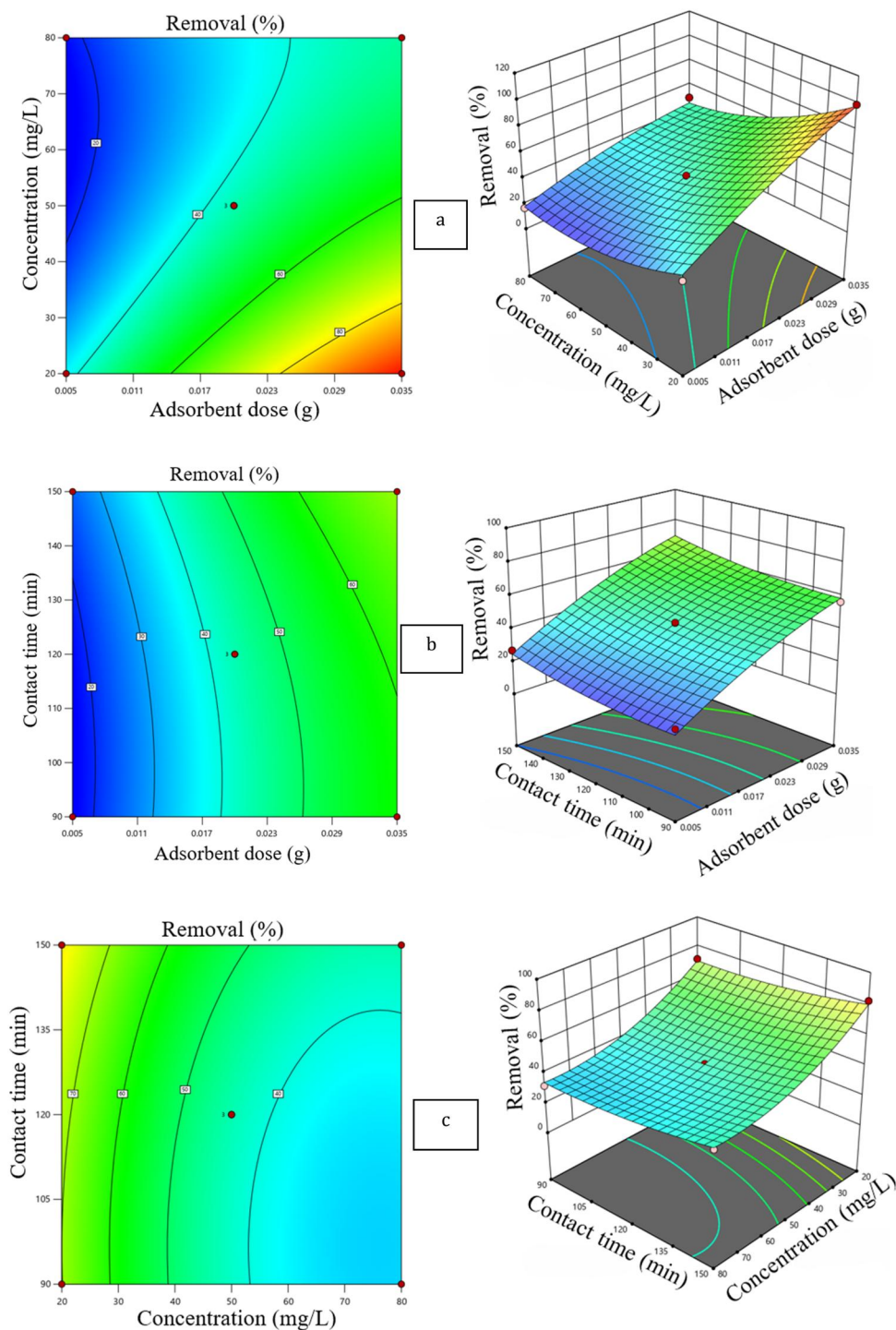


Figure 10. 2D Contour and 3D Response Surface plots of: concentration–adsorbent dose (a), contact time–adsorbent dose (b), and contact time–concentration (c) on the removal (%) of PVA/DD3 film.

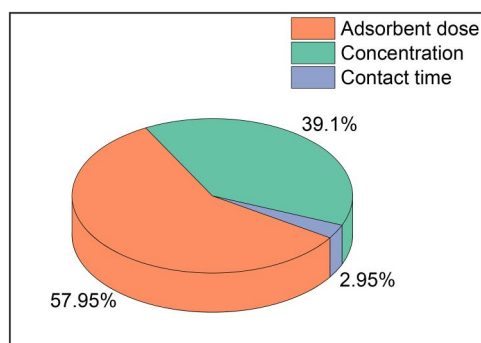


Figure 11. Contribution of different parameters to the TO dye removal by PVA/DD3 film.

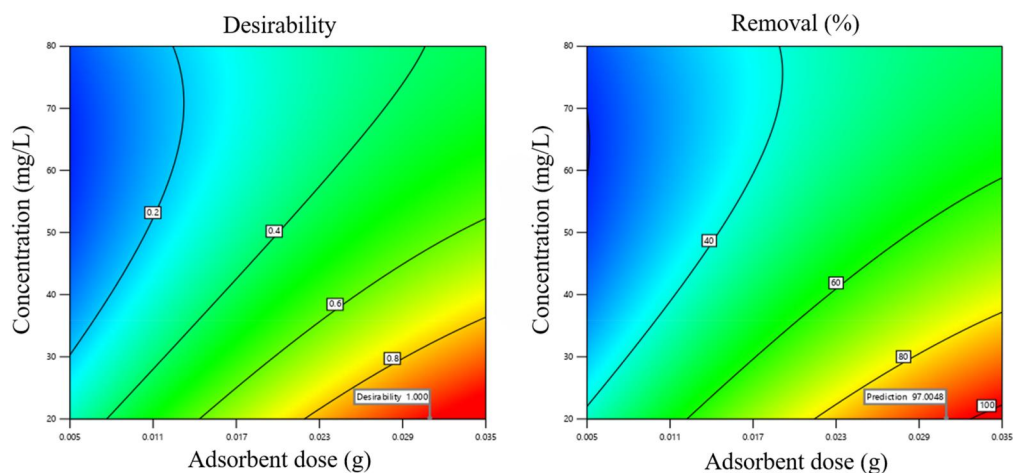


Figure 12. Contour plot for optimization of TO dye removal by PVA/DD3 film.

3.4. Comparison of the removal efficiency of various adsorbents

The comparison adsorption of TO dye onto DD3 powder, PVA film, and PVA/DD3 composite film was investigated in the optimized adsorption conditions (Figure 13). The PVA polymer removed 58% of the TO dye, while the PVA/DD3 composite removed around 94%, indicating that the natural clay DD3 played a leading role in adsorption. This was also confirmed by the adsorption efficiency of the pure powder DD3 sample, which reached 96.34%. However, after adsorption, the DD3 powder was hard to separate from the aqueous solution due to its transformation into sludge. On the other hand, the PVA/DD3 composite film could easily be isolated from the dye solution. Moreover, the removal percentage of the PVA/DD3 composite film was very similar to that of the DD3 clay, indicating that the composite film was suitable for use.

3.5. Reusability of the composite film

For industrial applications, using an adsorbent with good reusability can significantly reduce the total cost of the process, which is considered a great benefit. In this study

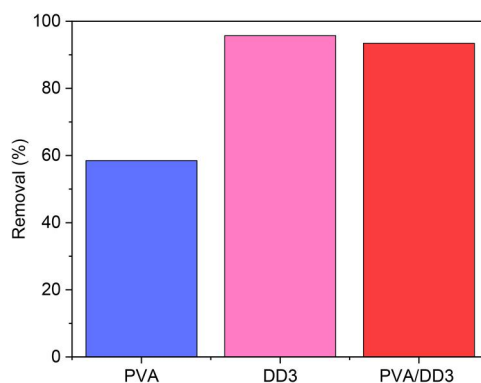


Figure 13. Comparison of TO dye removal by DD3 powder, PVA film, and PVA/DD3 composite film. ($t = 126$ min, $C = 20$ mg/L, $m = 30$ mg, $\text{pH} = 2$).

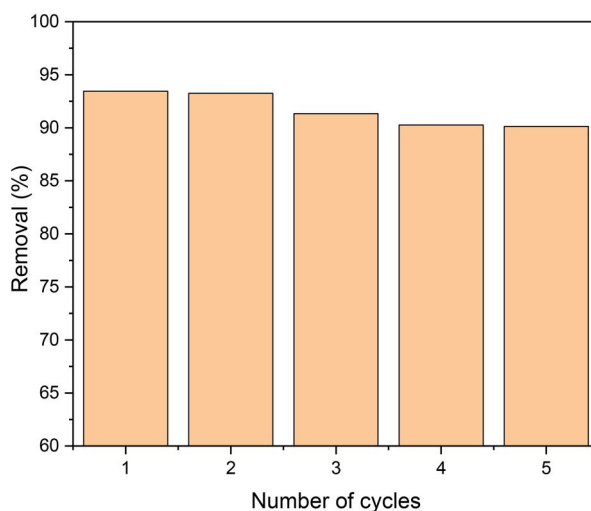


Figure 14. Reusability test of the PVA/DD3 composite film.

the testing of the PVA/DD3 composite film was conducted under the optimized adsorption conditions. The massive form of the composite film facilitated separation after each adsorption-desorption cycle. As shown in Figure 14, the composite film maintained a high removal efficiency even after five cycles of the desorption-adsorption process, with a slight decrease from 93.45% to 90.13% compared to the first cycle, demonstrating its excellent reusability for TO adsorption.

4. Conclusion

A low-cost PVA/DD3 composite film was successfully prepared using the solvent casting method. The film was applied to remove TO dye from its aqueous solution, providing easy operation and separation. The composite was analyzed using FTIR, XRD, and TGA techniques. The results confirmed that the clay particles were intercalated into the

polymer matrix. In addition, the incorporation of DD3 significantly enhanced the thermal stability of the composite film compared with pure PVA film. The effects of various parameters, such as pH, contact time, initial concentration and adsorbent dose, were studied in batch adsorption tests. Based on the adsorption isotherms and kinetic models, the Langmuir and pseudo-second-order models were found to be best suited to the current adsorption system. Response surface methodology, based on the Box-Behnken design, was used to optimize the experimental parameters for maximum dye removal. According to the ANOVA analysis, a proposed quadratic model was approved with high correlation coefficients ($R^2 = 0.98$), where the P-values of the model were less than 0.05, indicating significant model terms. Furthermore, the use of the Desired Function method helped to achieve the following optimized conditions: a contact time of 126 min, an adsorbent dose of 0.03 g, and a concentration of 20 mg/L. These conditions resulted in a removal efficiency of 93.45% with a desirability function of 1. To validate the practical applicability of the prepared film as an adsorbent for textile dyes, it was applied in a recycling process. Even after five cycles, dye removal efficiency reached almost 90%. The PVA/DD3 composite film shows promise as a stable, low-cost, and effective adsorbent for TO dye removal. Based on the obtained results, it can be concluded that the PVA/DD3 composite film has great potential for management of the wastewater of the dye industry.

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the author(s).

Funding

The authors express their gratitude to the Higher Education and Scientific Research Ministry and the General Directorate of Scientific Research and Technological Development (DGRSDT) in Algeria.

References

- [1] Islam, T.; Repon, M. R.; Islam, T.; Sarwar, Z.; Rahman, M. M. Impact of Textile Dyes on Health and Ecosystem: A Review of Structure, Causes, and Potential Solutions. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2023**, *30*, 9207–9242. DOI: [10.1007/s11356-022-24398-3](https://doi.org/10.1007/s11356-022-24398-3).
- [2] Berradi, M.; Hsissou, R.; Khudhair, M.; Assouag, M.; Cherkaoui, O.; El Bachiri, A.; El Harfi, A. Textile Finishing Dyes and Their Impact on Aquatic Environs. *Heliyon*. **2019**, *5*, e02711. DOI: [10.1016/j.heliyon.2019.e02711](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02711).
- [3] Esma, C. B.; Ismet, B. K.; Amel, B.; Rim, S. A.; Djawhar, H.; Zoulikha, D. N-Octyl Quaternized P4VP Interaction with Orange Telon. *J. Macromol. Sci. Part A Pure. Appl. Chem.* **2015**, *52*, 273–279. DOI: [10.1080/10601325.2015.1007272](https://doi.org/10.1080/10601325.2015.1007272).
- [4] Gita, S.; Shukla, S. P.; Saharan, N.; Prakash, C.; Deshmukhe, G. Toxic Effects of Selected Textile Dyes on Elemental Composition, Photosynthetic Pigments, Protein Content and Growth of a Freshwater Chlorophycean Alga *Chlorella Vulgaris*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2019**, *102*, 795–801. DOI: [10.1007/s00128-019-02599-w](https://doi.org/10.1007/s00128-019-02599-w).
- [5] Donkadokula, N. Y.; Kola, A. K.; Naz, I.; Saroj, D. A Review on Advanced Physico-Chemical and Biological Textile Dye Wastewater Treatment Techniques. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **2020**, *19*, 543–560. DOI: [10.1007/s11157-020-09543-z](https://doi.org/10.1007/s11157-020-09543-z).

- [6] Djamaà, Z.; Benabadji, K. I.; Choukchou-Braham, E.; Mansri, A. Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions Using N-Octyl Quaternized Poly (4-Vinylpyridine): Kinetic and Equilibrium Studies. *J. Macromol. Sci. Part A Pure. Appl. Chem.* **2013**, *50*, 679–684. DOI: [10.1080/10601325.2013.792194](https://doi.org/10.1080/10601325.2013.792194).
- [7] Yagub, M. T.; Sen, T. K.; Afroze, S.; Ang, H. M. Dye and Its Removal from Aqueous Solution by Adsorption: A Review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, *209*, 172–184. DOI: [10.1016/j.cis.2014.04.002](https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002).
- [8] Heddi, D.; Benkhaled, A.; Boussaid, A.; Choukchou-Braham, E. Adsorption of Anionic Dyes on Poly (N-Vinylpyrrolidone) Modified Bentonite. *Phys. Chem. Res.* **2019**, *7*, 731–749. DOI: [10.22036/pcr.2019.179510.1625](https://doi.org/10.22036/pcr.2019.179510.1625).
- [9] Gadi, A.; Benkhaled, A.; Choukchou-Braham, E. Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies of Copper Adsorption onto Poly (n-Vinylpyrrolidone) Modified Clay. *J. Macromol. Sci. Part A Pure. Appl. Chem.* **2018**, *55*, 393–400. DOI: [10.1080/10601325.2018.1453258](https://doi.org/10.1080/10601325.2018.1453258).
- [10] Arroussi, A.; Laksaci, H.; Mokri, H.; Boukli-Hacene, L. Synthesis and Characterization of Ni Based Metal Organic Framework for Enhancing the Removal of Typical Organic Dyes. *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* **2024**, 1–16. DOI: [10.1080/00222348.2024.2365529](https://doi.org/10.1080/00222348.2024.2365529).
- [11] De Gisi, S.; Lofrano, G.; Grassi, M.; Notarnicola, M. Characteristics and Adsorption Capacities of Low-Cost Sorbents for Wastewater Treatment: A Review. *Sustain. Mater. Technol.* **2016**, *9*, 10–40. DOI: [10.1016/j.susmat.2016.06.002](https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002).
- [12] Çiftçi, H.; Atli, İ.S.; Aysal, F. E.; Çelik, İ.; Gürsoy, M. Artificial Neural Network Modeling for Basic Dye Adsorption onto Montmorillonite. *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* **2023**, *62*, 350–365. DOI: [10.1080/00222348.2023.2213912](https://doi.org/10.1080/00222348.2023.2213912).
- [13] Zen, S.; El Berrichi, F. Z. Adsorption of Tannery Anionic Dyes by Modified Kaolin from Aqueous Solution. *Desalin. Water Treat* **2016**, *57*, 6024–6032. DOI: [10.1080/19443994.2014.981218](https://doi.org/10.1080/19443994.2014.981218).
- [14] Benkhaled, A.; Attar, T.; Choukchou Braham, E.; Choukchou Braham, N. Removal of Bezathren Green Dye from Aqueous Solution: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Study. *Euro-Mediterr. J Environ. Integr.* **2023**, *8*, 191–202. DOI: [10.1007/s41207-023-00344-8](https://doi.org/10.1007/s41207-023-00344-8).
- [15] Adeyemo, A. A.; Adeoye, I. O.; Bello, O. S. Adsorption of Dyes Using Different Types of Clay: A Review. *Appl. Water Sci.* **2017**, *7*, 543–568. DOI: [10.1007/s13201-015-0322-y](https://doi.org/10.1007/s13201-015-0322-y).
- [16] Kausar, A.; Iqbal, M.; Javed, A.; Aftab, K.; Nazli, Z-i-H.; Bhatti, H. N.; Nouren, S. Dyes Adsorption Using Clay and Modified Clay: A Review. *J. Mol. Liq.* **2018**, *256*, 395–407. DOI: [10.1016/j.molliq.2018.02.034](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.034).
- [17] Amrane, B.; Ouedraogo, E.; Mamen, B.; Djaknoun, S.; Mesrati, N. Experimental Study of the Thermo-Mechanical Behaviour of Alumina-Silicate Refractory Materials Based on a Mixture of Algerian Kaolinitic Clays. *Ceram. Int.* **2011**, *37*, 3217–3227. DOI: [10.1016/j.ceramint.2011.05.095](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.095).
- [18] Zen, S.; El Berrichi, F. Z.; Abidi, N.; Duplay, J.; Jada, A.; Gasmi, B. Activated Kaolin's Potential Adsorbents for the Removal of Derma Blue R67 Acid Dye: Kinetic and Thermodynamic Studies. *Desalin. Water Treat* **2018**, *112*, 196–206. DOI: [10.5004/dwt.2018.21996](https://doi.org/10.5004/dwt.2018.21996).
- [19] Fardjaoui, N.-E.-H.; El Berrichi, F. Z.; Ayari, F. Kaolin-Issued Zeolite A as Efficient Adsorbent for Bezanyl Yellow and Nylomine Green Anionic Dyes. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *243*, 91–101. DOI: [10.1016/j.micromeso.2017.01.008](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.01.008).
- [20] Mellouk, S.; Cherifi, S.; Sassi, M.; Marouf-Khelifa, K.; Bengueddach, A.; Schott, J.; Khelifa, A. Intercalation of Halloysite from Djebel Debagh (Algeria) and Adsorption of Copper Ions. *Appl. Clay Sci.* **2009**, *44*, 230–236. DOI: [10.1016/j.clay.2009.02.008](https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.02.008).
- [21] Zhou, C. H.; Zhang, D.; Tong, D. S.; Wu, L. M.; Yu, W. H.; Ismadji, S. Like Composites of Cellulose Acetate–Organo-Montmorillonite for Removal of Hazardous Anionic Dye in Water. *Chem. Eng. J.* **2012**, *209*, 223–234. DOI: [10.1016/j.cej.2012.07.107](https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.107).
- [22] Tahari, N.; de Hoyos-Martinez, P. L.; Izaguirre, N.; Houwaida, N.; Abderrabba, M.; Ayadi, S.; Labidi, J. Preparation of Chitosan/Tannin and Montmorillonite Films as Adsorbents

- for Methyl Orange Dye Removal. *Int J. Biol. Macromol.* **2022**, *210*, 94–106. DOI: [10.1016/j.ijbiomac.2022.04.231](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.04.231).
- [23] Radoor, S.; Karayil, J.; Parameswaranpillai, J.; Siengchin, S. Adsorption Study of Anionic Dye, Eriochrome Black T from Aqueous Medium Using Polyvinyl Alcohol/Starch/ZSM-5 Zeolite Membrane. *J. Polym. Environ.* **2020**, *28*, 2631–2643. DOI: [10.1007/s10924-020-01812-w](https://doi.org/10.1007/s10924-020-01812-w).
- [24] Mokhtar, A.; Abdelkrim, S.; Zaoui, F.; Sassi, M.; Boukoussa, B. Improved Stability of Starch@ Layered-Materials Composite Films for Methylene Blue Dye Adsorption in Aqueous Solution. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2020**, *30*, 3826–3831. DOI: [10.1007/s10904-020-01536-3](https://doi.org/10.1007/s10904-020-01536-3).
- [25] Radoor, S.; Karayil, J.; Parameswaranpillai, J.; Siengchin, S. Adsorption of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution by a Novel PVA/CMC/Halloysite Nanoclay Bio Composite: Characterization, Kinetics, Isotherm and Antibacterial Properties. *J. Environ. Health Sci. Engineer.* **2020**, *18*, 1311–1327. DOI: [10.1007/s40201-020-00549-x](https://doi.org/10.1007/s40201-020-00549-x).
- [26] Nambiar, A. P.; Pillai, R.; Vadikkeetil, Y.; Sanyal, M.; Shrivastav, P. S. Glutaraldehyde-Crosslinked Poly (Vinyl Alcohol)/Halloysite Composite Films as Adsorbent for Methylene Blue in Water. *Mater. Chem. Phys.* **2022**, *291*, 126752. DOI: [10.1016/j.matchemphys.2022.126752](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126752).
- [27] Mok, C. F.; Ching, Y. C.; Muhamad, F.; Abu Osman, N. A.; Hai, N. D.; Che Hassan, C. R. Adsorption of Dyes Using Poly (Vinyl Alcohol)(PVA) and PVA-Based Polymer Composite Adsorbents: A Review. *J. Polym. Environ.* **2020**, *28*, 775–793. DOI: [10.1007/s10924-020-01656-4](https://doi.org/10.1007/s10924-020-01656-4).
- [28] Allel, A.; Naceur, M. W.; Benguergoura, H.; Ledoux, A.; Saeed, W. S.; Al-Odayni, A. B.; Aouak, T. Pervaporative Separation of Water–Ethanol Mixtures Using an Algerian Na + Montmorillonite Nanoclay-Incorporated Poly (Vinyl Alcohol) Nanocomposite Membrane. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 39531–39541. DOI: [10.1039/d0ra07265f](https://doi.org/10.1039/d0ra07265f).
- [29] Gatabi, M. P.; Moghaddam, H. M.; Ghorbani, M. Point of Zero Charge of Maghemite Decorated Multiwalled Carbon Nanotubes Fabricated by Chemical Precipitation Method. *J. Mol. Liq.* **2016**, *216*, 117–125. DOI: [10.1016/j.molliq.2015.12.087](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.087).
- [30] Belkhdja, A.; Benkhaled, A.; Attar, T.; Bousalem, S.; Choukchou, B. E. Use of Experimental Design to Evaluate the Adsorption of Chromium (VI) by Alginate/ Polyaniline Beads. *J. Serb. Chem. Soc.* **2022**, *87*, 589–601. DOI: [10.2298/JSC210724104A](https://doi.org/10.2298/JSC210724104A).
- [31] Uddin, M. K.; Baig, U. Synthesis of Co₃O₄ Nanoparticles and Their Performance towards Methyl Orange Dye Removal: Characterisation, Adsorption and Response Surface Methodology. *J. Clean. Prod.* **2019**, *211*, 1141–1153. DOI: [10.1016/j.jclepro.2018.11.232](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.232).
- [32] Teli, S. B.; Calle, M.; Li, N. Poly (Vinyl Alcohol)-H-ZSM-5 Zeolite Mixed Matrix Membranes for Pervaporation Separation of Methanol–Benzene Mixture. *J. Memb. Sci.* **2011**, *371*, 171–178. DOI: [10.1016/j.memsci.2011.01.033](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.01.033).
- [33] Ricciardi, R.; Auriemma, F.; De Rosa, C.; Lauprêtre, F. X-Ray Diffraction Analysis of Poly (Vinyl Alcohol) Hydrogels, Obtained by Freezing and Thawing Techniques. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1921–1927. DOI: [10.1021/ma035663q](https://doi.org/10.1021/ma035663q).
- [34] Park, J. H.; Karim, M. R.; Kim, I. K.; Cheong, I. W.; Kim, J. W.; Bae, D. G.; Cho, J. W.; Yeum, J. H. Electrospinning Fabrication and Characterization of Poly (Vinyl Alcohol)/ Montmorillonite/Silver Hybrid Nanofibers for Antibacterial Applications. *Colloid. Polym. Sci.* **2010**, *288*, 115–121. DOI: [10.1007/s00396-009-2147-4](https://doi.org/10.1007/s00396-009-2147-4).
- [35] Frost, R. L.; Vassallo, A. M. The Dehydroxylation of the Kaolinite Clay Minerals Using Infrared Emission Spectroscopy. *Clays and Clay Miner.* **1996**, *44*, 635–651. DOI: [10.1346/CCMN.1996.0440506](https://doi.org/10.1346/CCMN.1996.0440506).
- [36] Guo, Z.; Zhang, D.; Wei, S.; Wang, Z.; Karki, A. B.; Li, Y.; Bernazzani, P.; Young, D. P.; Gomes, J. A.; Cocke, D. L.; Ho, T. C. Effects of Iron Oxide Nanoparticles on Polyvinyl Alcohol: Interfacial Layer and Bulk Nanocomposites Thin Film. *J. Nanopart Res.* **2010**, *12*, 2415–2426. DOI: [10.1007/s11051-009-9802-z](https://doi.org/10.1007/s11051-009-9802-z).
- [37] Miyah, Y.; Benjelloun, M.; Lahrichi, A.; Mejbar, F.; Iaich, S.; El Mouhri, G.; Kachkoul, R.; Zerrouq, F. Highly-Efficient Treated Oil Shale Ash Adsorbent for Toxic Dyes

- Removal: Kinetics, Isotherms, Regeneration, Cost Analysis and Optimization by Experimental Design. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, 9, 106694. DOI: [10.1016/j.jece.2021.106694](https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106694).
- [38] Lagergren, S. About the Theory of so-Called Adsorption of Solution Substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar* **1898**, 24, 1–39.
- [39] Ho, Y. S.; McKay, G. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochem* **1999**, 34, 451–465. DOI: [10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
- [40] Allen, S. J.; Koumanova, B. Decolourisation of Water/Wastewater Using Adsorption. *J. Univ. Chem. Technol. Metall* **2005**, 40, 175–192.
- [41] Kaykhaii, M.; Sasani, M.; Marghzari, S. Removal of Dyes from the Environment by Adsorption Process. *Chem. Mater. Eng.* **2018**, 6, 31–35. DOI: [10.13189/cme.2018.060201](https://doi.org/10.13189/cme.2018.060201).
- [42] Venkataraghavan, R.; Thiruchelvi, R.; Sharmila, D. Statistical Optimization of Textile Dye Effluent Adsorption by *Gracilaria Edulis* Using Plackett-Burman Design and Response Surface Methodology. *Heliyon*. **2020**, 6, e05219. DOI: [10.1016/j.heliyon.2020.e05219](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05219).
- [43] Abbas, R. A.; Farhan, A. A. R.; Al Ani, H. N. A.; Nechifor, A. C. Determination of the Optimal Condition of Direct Blue Dye Removal from Aqueous Solution Using Eggshell. *Rev. Chim.* **2019**, 70, 1108–1113. DOI: [10.37358/RC.19.4.7074](https://doi.org/10.37358/RC.19.4.7074).
- [44] Le Man, H.; Behera, S. K.; Park, H. S. Optimization of Operational Parameters for Ethanol Production from Korean Food Waste Leachate. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2010**, 7, 157–164. DOI: [10.1007/BF03326127](https://doi.org/10.1007/BF03326127).
- [45] Saafie, N.; Samsudin, M. F. R.; Sufian, S. Optimization of Methylene Blue Adsorption via Functionalized Activated Carbon Using Response Surface Methodology with Central Composite Design. *KEM.* **2020**, 841, 220–224. DOI: [10.4028/www.scientific.net/KEM.841.220](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.841.220).

Résumé

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont pour objectif de valoriser le kaolin DD3, un matériau naturel et local, pour la préparation de deux types de matériaux composites, sous forme de films et de membranes, destinés à l'élimination de polluants de type textile, à savoir l'Orange Telon (OT) et le Bleu Basique (BB41), ainsi que de type pharmaceutique, le diclofénac (DCF). Le premier composite étudié est un film à base de polyalcool vinylique (PVA). Différents pourcentages de DD3 ont été incorporés dans la matrice de PVA, suivie d'une réticulation à l'aide de glutaraldéhyde. Ces films ont été caractérisés afin d'identifier la formulation présentant les meilleures propriétés structurales, thermiques et morphologiques, ainsi que la plus grande efficacité d'adsorption pour l'élimination des polluants. Il est apparu qu'un dosage de 2 % en poids de DD3 conférerait une performance optimale, avec une efficacité d'adsorption de 98,08 % pour l'OT et de 98,1 % pour le DCF. Le second composite concerne la préparation de membranes céramiques à base de DD3, destinées à la filtration d'effluents textiles contenant le colorant BB41. Le charbon actif, préparé à partir de la valorisation de déchets organiques, a été incorporé comme agent porogène afin de créer une structure poreuse, améliorant la perméabilité et limitant le colmatage des membranes. Les membranes ont montré une performance élevée, avec une rétention de 99 % à 1 et 2 bar, confirmant leur efficacité pour la séparation et le traitement des eaux contaminées. Cette thèse met en évidence le potentiel du kaolin DD3 dans la conception de matériaux composites écologiques et efficaces pour l'élimination de polluants textiles et pharmaceutiques.

Mots clés : Kaolin DD3, Alcool Polyvinylique, Composite, Film, Membrane, Polluants.

Abstract

The work carried out in this thesis aims to valorize DD3 kaolin, a natural and locally available material, for the preparation of two types of composites films and membranes intended for the removal of textile pollutants, namely Telon Orange (OT) and Basic Blue 41 (BB41), as well as the pharmaceutical pollutant diclofenac (DCF). The first composite studied is a poly (vinyl alcohol) (PVA)-based film. Various percentages of DD3 were incorporated into the PVA matrix, followed by crosslinking using glutaraldehyde. These films were characterized to identify the formulation exhibiting the best structural, thermal, and morphological properties, as well as the highest adsorption efficiency for pollutant removal. It was found that a DD3 content of 2 wt% provided enhanced performance, with adsorption efficiencies of 98.08% for OT and 98.1% for DCF under optimal conditions. The second composite concerns the preparation of DD3-based ceramic membranes designed for the filtration of textile effluents containing the BB41 dye. Activated carbon derived from the valorization of organic waste was incorporated as a porogenic agent to create a porous structure, thereby improving permeability and reducing membrane fouling. The membranes exhibited high performance, achieving 99% retention at transmembrane pressures of 1 and 2 bar, confirming their effectiveness in pollutant separation and contaminated water treatment. Overall, this thesis highlights the potential of DD3 kaolin in the development of eco-friendly and efficient composite materials for the removal of textile and pharmaceutical pollutants.

Key words: Kaolin DD3, Poly (vinyl alcohol), Composite, Film, Membrane, Pollutants.

ملخص

تهدف هذه الأطروحة إلى استخدام الكاولين DD3 ، وهو مادة طبيعية ومحلية، لتحضير نوعين من المواد المركبة (أغشية رقيقة وأغشية سيراميكية) بهدف إزالة الملوثات النسيجية مثل البرتقالي تيلون (OT) والأزرق الأساسي 41 (BB41) ، وكذلك الملوث الدوائي ديكلوفيناك (DCF). المركب الأول هو غشاء رقيق مصنوع من بولي فينيل الكحول (PVA) ، حيث تمت إضافة نسب مختلفة من DD3 مع إجراء عملية تشابك باستخدام الغلوتارالدهيد. تم تحليل هذه الأغشية لمعرفة التركيبة التي تمتلك أفضل الخواص الهيكلية والحرارية والشكلية، إضافة إلى أفضل قدرة على امتصاص الملوثات. وقد وجد أن إضافة 2% من DD3 تحقق أعلى كفاءة امتصاص، حيث بلغت 98.08% للـ OT و 98.1% للـ DCF. أما المركب الثاني فيتمثل في أغشية سيراميكية مصنوعة من DD3 ومخصصة لترشيح مياه الصرف النسيجية المحتوية على الصبغة BB41. تمت إضافة الفحم المنشط، المستخرج من النفايات العضوية، لتكوين مسامية داخل الغشاء مما يحسن النفاذية ويقلل من الانسداد. وقد حققت هذه الأغشية أداءً عاليًا بنسبة احتجاز وصلت إلى 99% عند ضغطي تشغيل 1 و 2 بار. تُظهر هذه الدراسة قدرة الكاولين DD3 على إنتاج مواد مركبة فعالة وصديقة للبيئة لإزالة الملوثات النسيجية والدوائية.

الكلمات الرئيسية: كاولين DD3 ، بولي فينيل الكحول ، مركب، غشاء رقيق، غشاء سيراميكي، ملوثات.