



UNIVERSITE
Abdelhamid Ibn Badis
MOSTAGANEM

République Algérienne démocratique et populaire

Ministère De L'enseignement Supérieur et de la recherche scientifique

Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem

Faculté : Sciences Exactes et de l'Informatique

Département : chimie

Spécialité : Matériaux et environnement

Thèse

En vue de l'obtention du

Diplôme de doctorat LMD 3^{ème} Cycle

Présenté par **BOUABBACI Siham**

Etude et estimation de la rétention des polluants par procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption

Soutenue le **10/09/2024** devant le jury :

Membre de jury	Grade	Qualité	Domiciliation
Mr A. BELHAKEM	Professeur	Président	Université de Mostaganem
Mr M. BELALIA	MCA	Examineur	Université de Mostaganem
Mr M A. CHEMRAK	MCA	Examineur	Université de Tissemsilt
Mr A. CHOUGUI	Professeur	Directeur de thèse	Université de Tiaret
Mr A. BELOUATAK	Professeur	Co- Directeur de thèse	Université de Mostaganem

Année universitaire 2023-2024

Liste des publications et communications liées à la thèse

Cette thèse de doctorat a été réalisée au sein du laboratoire de Structure, Élaboration et Application des matériaux moléculaire SEA2M de l'université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, sous la direction de monsieur le professeur CHOUGUI Abdelkader et monsieur le professeur Belouatek Aissa.

Les résultats de ces travaux ont abouti à la publication et à la communication mentionnée ci-dessous.

Publications

- ✓ **Bouabbaci . S.**, Chougui, A., Asli, B., Mokhtar, A., Belouatek, A., Boukoussa, B., & Abboud, M. (2024). Preparation and characterization of activated carbon from pine bark biomass for malachite green removal. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1-24.
- ✓ Chougui, A., Vieillard, J., **Bouabbaci. S.**, Asli, B., Zaiter, K., & Belouatek, A. (2024). Treatment of landfill leachate using kaolin-alumina membranes: a focus on performance evaluation. Emergent Materials, 1-9.

Communications

✓ **Participation à** 1st International Conference on Engineering and Applied Natural Sciences on 10-13 May in 2022 at Konya / Turkey .

Intitulée : Manufacture of paint from a natural polymer.

✓ **Participation à** the International Conference on Smart Materials and Spectroscopy (SMS'2023) July 05-07, 2023 Tunisia

Intitulée : Removal of deys from waste water by membrane filtration

✓ **Participation à** Premier Séminaire National sur les Matériaux pour l'Environnement et Développement Durable MEDD'23, tenu le 09 et 10 Mai 2023 à l'université de Relizane

Intitulée : Elimination d'un colorant anionique par filtration membranaire

✓ **Participation à** 1st International Conference on Physico - chemistry Materials Sciences & Applied Mathematics,(ICPMSAM'23) November 27-28 , 2023

Intitulée : Theoretical study of the relationship between electronegativity and optical properties of organic molecule

DEDICACE

A mes parents, mes frères et mes sœurs

Cette thèse est le fruit de votre amour, de votre soutien indéfectible et de votre sacrifice. Vous avez été mes piliers tout au long de ce parcours académique, m'inspirant chaque jour par votre dévouement et votre générosité, Vos encouragements constants ont illuminé les moments sombres et ont renforcé mes succès.

Merci pour vos sacrifices silencieux, pour vos mots de réconfort et pour votre présence inébranlable. Votre soutien inconditionnel a été ma plus grande force et ma source d'inspiration, Cette thèse est dédiée à vous, en reconnaissance de tout ce que vous avez fait et de tout ce que vous êtes.

BOUABBACI Siham

REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M), Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem

Avant tout Je voudrais remercier ALLAH qui m'a donné le courage et la patience pour faire ce modes te travail.

J'exprime mes vifs remerciements, ma profonde gratitude et ma reconnaissance à mon encadreur Monsieur **CHOUGUI Abdelkader**, Professeur à Université ibn khaldoun Tiaret Et mon Co-encadreur Monsieur **BELOUATEK Aissa**, Professeur à l'université de Mostaganem pour le temps qu'ils m'ont consacré et la patience avec laquelle ils ont accompagné mon travail tout au long de cette thèse. Les conseils qu'ils m'ont prodigués pendant la recherche bibliographique, les manipulations, l'exploitation des résultats, la rédaction et aussi lors du travail sur les présentations orales ont toujours été clairs et appropriés, me facilitant ainsi la tâche et me permettant d'aboutir à la production de ce manuscrit de thèse.

Je voudrais remercier les membres du jury qui ont bien voulu juger ce travail. Je remercie Monsieur **BELHAKEM Ahmed**, Professeur à l'Université de Mostaganem pour avoir accepté de présider ce jury.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **BELALIA Mahmoud MCA** à l'Université de Mostaganem et à Monsieur **CHEMRAK Mohammed Amin**, MCA à l'Université de Tissemsilt pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de rapporter ce travail. J'adresse pareillement mes remerciements à Amina Latifa et Siham pour leur sympathie et leur bonne humeur mais aussi pour leurs aides et encouragements

Mes remerciements vont enfin à toute l'équipe du laboratoire de SEA2M Mille excuse à celles et à ceux qui j'aurais oublié.

Résumé

Le but de ce travail est de développer et de préparer des matériaux pour la filtration et l'adsorption. Des membranes céramiques fabriquées à partir de kaolin ont été utilisées, ainsi que du charbon préparé à partir d'écorce de pin. Deux types de membranes céramiques (CM) ont été préparés en tant que méthodes innovantes pour traiter les polluants liquides. La première membrane céramique (CM1) est composée de kaolin et d'alumine, tandis que la deuxième membrane (CM2) contient du kaolin, de l'alumine, et une couche préparée par la technique sol-gel.

L'étude a montré l'efficacité des membranes tubulaires dans la filtration des polluants liquides, avec une perméabilité élevée. Les membranes ont été développées et testées, donnant des résultats prometteurs aussi bien dans le rejet laitier que le rejet de l'industrie BCR, confirmant ainsi l'efficacité de la membrane, notamment en termes de DCO pour le rejet laitier.

Le pH et la conductivité sont remarquablement modifiés après passage sur une surface modifiée,

En outre, l'écorce de pin avec de l'acide phosphorique (H_3PO_4) a été utilisée pour préparer du carbone activé (ACPB1 et ACPB2) dans le but d'éliminer le vert de malachite par adsorption. Les échantillons ont été caractérisés à l'aide de plusieurs techniques telles que la diffraction des rayons X (XRD), la microscopie électronique à balayage (SEM-EDS), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), et la mesure du potentiel zêta. L'adsorption du vert de malachite a été étudiée dans diverses conditions telles que le pH, la dose d'adsorbant, le temps de contact et la température du milieu. Les résultats ont montré que l'adsorbant ACPB1 possède une capacité efficace à éliminer le colorant cationique VM, renforçant ainsi son efficacité en tant que solution pour le traitement des polluants.

Mots clés : filtration, membrane, rétention, écorce de pin, charbon, adsorption

الملخص

الهدف من هذا العمل هو تطوير وتحضير مواد للترشيح والامتصاص. تم استخدام الأغشية الخزفية المصنوعة من الكاولين، وكذلك الكربون المحضر من لحاء الصنوبر. تم إعداد نوعين من الأغشية الخزفية (CM) كطرق مبتكرة لمعالجة الملوثات السائلة. ويتكون الغشاء الخزفي الأول (CM1) من الكاولين والألومينا، بينما يحتوي الغشاء الثاني (CM2) على الكاولين والألومينا وطبقة محضرة بتقنية سول-جل.

وقد أظهرت الدراسة فعالية الأغشية الأنبوبية في ترشيح الملوثات السائلة بنفاذية عالية، حيث تم تطوير الأغشية واختبارها، وأعطت نتائج واعدة في كل من نفايات الألبان والصناعة، مما يؤكد فعالية الغشاء، خاصةً فيما يتعلق بال COD لنفايات الألبان، تم تعديل درجة الحموضة والتوصيل بشكل ملحوظ بعد المرور فوق سطح معدل .

وبالإضافة إلى ذلك، تم استخدام لحاء الصنوبر مع حمض الفوسفوريك (H_3PO_4) لتحضير الكربون المنشط (ACP1) و (ACP2) بهدف إزالة الملوكيت الأخضر عن طريق الامتزاز الكيميائي والحراري. وقد تم توصيف العينات باستخدام تقنيات مثل حيود الأشعة السينية (XRD)، والفحص المجهر الإلكتروني بالمسح الضوئي (SEM-EDS)، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء المحولة فورييه (FTIR)، وقياس جهد زيتا. تمت دراسة امتصاص المالاكيت الأخضر في ظل ظروف مختلفة، بما في ذلك الأس الهيدروجيني وجرعة المادة الماصة ووقت التلامس ودرجة حرارة الوسط. أظهرت النتائج أن المادة الماصة ACP1 لديها قدرة فعالة على إزالة الصبغة الموجبة VM، مما يعزز فعاليتها كمحلول لمعالجة الملوثات.

الكلمات المفتاحية: الترشيح، الغشاء، الاحتفاظ، لحاء الصنوبر، الكربون، الامتزاز

ABSTRACT

The aim of this work is to develop and prepare materials for filtration and adsorption. Ceramic membranes made from kaolin were used, as well as carbon prepared from pine bark. Two types of ceramic membrane (CM) were prepared as innovative methods for treating liquid pollutants. The first ceramic membrane (CM1) is composed of kaolin and alumina, while the second membrane (CM2) contains kaolin, alumina and a layer prepared by the sol-gel technique.

The study showed the effectiveness of the tubular membranes in filtering liquid pollutants, with a high permeability. The membranes were developed and tested, giving promising results both in dairy waste and in industry, confirming the effectiveness of the membrane, particularly in terms of COD for dairy waste. The pH and conductivity are remarkably modified after passing over a modified surface.

In addition, pine bark with phosphoric acid (H_3PO_4) was used to prepare activated carbon (ACPB1 and ACPB2) with the aim of removing malachite green by chemical and thermal adsorption. The samples were characterised using techniques such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM-EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and zeta potential measurement. The adsorption of malachite green was studied under various conditions, including pH, adsorbent dose, contact time and medium temperature. The results showed that the adsorbent ACPB1 has an effective capacity to remove the cationic dye VM, reinforcing its effectiveness as a solution for treating pollutants.

Key words: filtration, membrane, retention, pine bark, carbon, adsorption

Table des matières

Liste des abréviations.....	IV
Liste des Tableaux.....	V
Liste des Figure	VI
Introduction générale.....	1

Partie I Etude bibliographique

Chapitre I Pollution d'eau et les polluants

Introduction.....	3
A. Pollution de l'eau.....	3
A.1. Type de pollutions de l'eau	4
A.1.1. Pollution physique	4
A.1.2. Pollution chimique	4
A.1.3. Pollution biologiques	4
B. Les polluants.....	4
B.1. Les colorants.....	4
B.1.1. Classification des colorants	4
B.1.1.1. Classification chimique	5
B.1.1.2. Classification tinctoriale.....	9
B.2.Les métaux lourds.....	10
B.2.1.La toxicité des métaux lourds.....	11
B.2.2. Source de métaux lourds	11
C. Les eaux usées	12
C.1. Les eaux usées domestiques	12
C.2. Les eaux usées industrielles	12
C.3. Les eaux pluviales et de ruissellement	13

Chapitre II Traitement des eaux et techniques de caractérisation

1.1 Perspective historique de filtration membranaire.....	16
1.2. Filtration membranaire	16
1.3. Type de filtration membranaire.....	17
1.3.1. Filtration frontale.....	17
1.3.2. Filtration Tangentielle.....	17
1.4. Pilote de filtration Tangentielle.....	18
1.5. Procèdes membranaire.....	18
1.5.1. Osmose inverse.....	19
1.5.2. Nanofiltration	19
1.6. Membranes.....	21
1.6.1. Classification des membranes	21
1.6.1.1. Classification d'après la nature chimique	21
1.6.1.2. Classification d'après type des membranes	23
1.6.1.3. Classification d'après la géométrie de préparation des membranes.....	25
1.7. Membrane céramique	27
1.7.1. Argiles.....	27
1.7.1.1. Kaolin.....	28
1.7.2. Préparation des membranes céramiques	30
2.1. Perspective historique de l'adsorption.....	31
2.2. Types d'adsorption	31
2.2.1. Adsorption physique	32
2.2.2. Adsorption chimique.....	32
2.3. Mécanisme d'adsorption	33
2.4. Isothermes d'adsorption.....	33
2.4.1. Isotherme de Langmuir	33
2.4.2. Isotherme de Freundlich	34

2.5. Classification des isothermes d'adsorption.....	34
2.5.1. Classe L.....	34
2.5.2. Classe S.....	35
2.5.3. Classe H.....	35
2.5.4. Classe C.....	35
3. Adsorbants.....	36
3.1. Définition d'adsorbants.....	36
3.2 Types d'adsorbants.....	36
3.2.1. Adsorbant à faible Capacité.....	36
3.2.2. Adsorbants à haute Capacités.....	36
3.3. Charbons actifs.....	37
3.3.1. Source des carbones actifs.....	37
3.3.2. Activation d'un charbon.....	37
3.3.3. Formes du charbon actif.....	38
3.3.4. Propriétés de charbon actif.....	39
3.3.3.4.1. Structure poreuse.....	39
3.3.3.4.2. Surface spécifique.....	39
3.3.5. Utilisations du charbon actif.....	40
I. Introduction.....	43
I.1. Caractérisation structurales.....	43
I.1.1. Analyse thermique (ATG-DSC).....	43
I.1.2. Analyse par spectroscopie infrarouge FT-IR.....	43
I.1.3. Analyse DRX.....	44
I.1.4. Analyse EDS.....	44
I.1.5. Analyse Zêta mètre.....	44
I.1.6. Spectrophotométrie UV-Visible.....	45

Partie II Etude Expérimentale

Chapitre III Matériels et Méthodes

II.1. Introduction	47
II.2. Elaboration des membranes céramique.....	47
II.2.1. Matières premières argileuse	47
II.2.2. Préparation des membranes céramiques	48
II.2.3.Moulage des membranes céramiques par Coulage	48
II.2.4.Séchage.....	49
II.2.5.Cuisson	49
II.3. Synthèse de la couche active d'oxyde d'aluminium.....	50
II.4. Polluants liquides utilisés	51
II.4.1. Les Colorants.....	51
II.4.2. Rejets liquides industriels.....	52
II.4.2.1 Demande Chimique en Oxygène (DCO).....	53
II.4.2.2. Évaluation de la Conductivité des polluants liquides	54
III.1.Introduction	58
III.2.Source de charbon	58
III.3.Préparation Les charbon activé	59
III.4.Transformation d'un matériau végétal en charbon activé.....	Error! Bookmark not defined.
III.4.1.Procédé physique	59
III.4.2.Procédé chimique	59
III.5.Transformation chimiques et physicochimiques pendant la pyrolyse.....	59
III.6. l'écorce de pin.....	60
III.7. Les matérielles et méthodes	61
III.7.1.Le matériel regroupe les verreries de laboratoire, les produits chimiques, les appareils et les colorants.....	61
III.7.2.Méthodes de préparation le charbon active.....	61
III.7.3.Méthodes d'adsorption	62
III.7.5.Influence de la masse de l'adsorbant	63
III.7.6.Influence de PH	63

III.7.7.Influence de température.....	63
---------------------------------------	----

Chapitre IV Caractérisations des membranes céramique

IV.1.Introduction.....	65
IV.2.Caractérisations de membrane	65
IV.2.1. L'analyse DRX de CM	65
IV.2.3. Analyse ATG-DSC de CM	67
IV.3. Étude des substances polluantes liquides par filtration membranaire. IV.3.1.Perméabilité de MC.....	69
IV.4. Les polluants liquide utilise	71
IV.4.1. Les colorants	71
IV.4.1.3. L'évolution du Conductivité des colorants par filtration membranaire	75
IV.4.2. Les effluents industrielles	76
IV.4.2.3. La variation de conductivité les effluents industrielles:	78

Chapitre V Caractérisations des charbons actif

V.1.Introduction	82
V.2.Caractéristiques du charbon activé préparé.....	82
V.2.1.Analyse MEB-EDS.....	82
V.2.2.ATG-DSC	83
V.2.3.Analyse par spectroscopie FTIR	84
V.2.4.Mesure de la charge de surface	85
V.3.Détermination de l'indice d'iode et l'indice bleu de méthylène	86
V.4.1.Etude cinétique	88
V.4.2.Effet de la dose d'adsorbant.....	90
V.4.3.Effet de PH.....	91
V.5.L'isotherme d'adsorption VM par ACPB1 et ACPB2	94
V.6.La théorie de la densité fonctionnelle (DFT)	97
V.7.Mécanisme d'adsorption	102
Conclusion générale	105

Liste des abréviations

ATG : Analyse thermogravimétrique

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage

MEB : Microscopie électronique à balayage

DRX : Diffraction des rayons X

DCO : Demande chimique en Oxygène

RN : Rouge neutre

OI : Osmose inverse

NF : Nano filtration

MF : microfiltration

UF : ultrafiltration

CM1 : membrane céramique.

CM2 : membrane céramique la couche active.

RL : Rejet laitier.

BCR : Rejet d'origine de la production de la boulonnerie.

DCO : Demande chimique en oxygène.

OT : l'écorce de pin en poudre.

ACPB1 : Charbon actif à 25°C.

ACPB2 : Charbon actif à 80°C.

VM : verte de malachite.

RG : Rouge neutre.

VME : vert de méthyle.

Qe : Quantité d'adsorbant a l'équilibre.

Qmax : Quantité d'adsorption maximale

Ce : concentration à l'équilibre.

KF : Constante de Freundlich.

KL : Constante de Langmuir.

KS : Constante de Sips.

KR-P : Constante de Redlich Peterson.

DFT : Density Functional Theory.

E_{HOMO} : Énergie de l'orbital moléculaire le plus élevé occupé.

E_{LUMO} : Énergie de l'orbital moléculaire le plus bas non occupé.

Liste des Tableaux

Tableau 1. principaux groupe chromophores et auxochromes dans la structure des colorants.8	
Tableau 2. Classification des principaux types des minéraux argileux.....	27
Tableau 3. les propriétés de l'adsorption physique et l'adsorption chimique	32
Tableau 4. Formes du charbon actif.	39
Tableau 5. Composition minéralogique du kaolin.	54
Tableau 6. Composition chimique du kaolin	54
Tableau 7. Valeurs des longueurs d'ondes (λ max), structure et caractère des colorants étudiés.	58
Tableau 8. Les valeurs de flux en fonction de pression.	75
Tableau 9. Les valeurs de flux en fonction de temps.	76
Tableau 10. Les données initiales de vert de malachite.	77
Tableau 11. Les données initiales de Vert de méthyle.	78
Tableau 12. Les données initiales.de Rouge neutre.	78
Tableau 13. valeurs de pH des solutions après traitement.	80
Tableau 14. valeurs de Conductivité des solutions après traitement.....	80
Tableau 15. les valeurs initiale de effluent industrielles.	81
Tableau 16. Evolution des minéraux du rejet laitier (RL) en fonction du temps de filtration.	84
Tableau 17. Paramètres cinétiques d'adsorption du colorant VM sur ACPB1, ACPB2	109
Tableau 18. Valeurs thermodynamiques pour l'adsorption du colorant VM sur ACPB1 et ACPB2	113
Tableau 19. paramètre des modèles des isothermes du colorants VM sur ACPB1 ; ACPB2.	116

Tableau 20. Paramètres chimiques quantiques de VM et ACPB1, à 6-31G+(d, p).	118
Tableau 21. Affectation des bandes caractéristiques d'ACPB1 et MG.	119

Liste des Figure

Figure 1. Classification des colorants	7
Figure 2. Les groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques (Jaune mordant 10) [23].	9
Figure 3. les groupes chromophores et auxochromes des colorants de types anthraquinoniques (Bleue de réactif) [23].	10
Figure 4. Les types des eaux usées.	14
Figure 5. Le principe de filtration membranaire [42].	17
Figure 6. Filtration Frontale.	17
Figure 7. Filtration Tangentielle.	18
Figure 8. Filtration Tangentielle.	18
Figure 9. Les procédés de séparation membranaire. [43].....	19
Figure 10. Membrane céramique [57].	23
Figure 11. Principes type des membranes [48].	23
Figure 12 Membranes poreuses [64].	24
Figure 13. Membranes planes [89]	25
Figure 14. Membranes Tubulaire [117].....	26
Figure 15. Membranes creuses [117].	26
Figure 16. Argiles.	28
Figure 17. L'argile type Kaolinite.	28
Figure 18. Structure géométrique de kaolin.	29
Figure 19. Paramètres cristallographiques de kaolin.	29
Figure 20. Principe de l'adsorption.	31
Figure 21. Types d'adsorption.	31
Figure 22. Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain	33
Figure 23. Schéma de la classification des isothermes d'adsorption	34
Figure 24. Les matériaux adsorbant.	36
Figure 25. Source de charbon Actifs	37
Figure 26. Schéma de la forme de charbon	38
Figure 27. Structure poreuse de charbon actif	39
Figure 28. Surface spécifique.	40
Figure 29. La préparation de la membrane céramique nécessite un moulage.	55

Figure 30. Evaluation thermique de la membrane céramique en fonction du temps et de variation de température.	56
Figure 31. schéma de préparation la membrane céramique.	57
Figure 32. la membrane céramique (CM2) utilise dans cette étude.	57
Figure 33. courbs d'étalonnage les trois colorants utilises.	62
Figure 34. photographe d'arbre de pin au Viaux Saida.	66
Figure 35. L'écorce de pin marceaux et poudre.	67
Figure 36. Schéma prépare le charbon active.	68
Figure 37. Le spectre DRX de membrane céramique CM2.	72
Figure 38. Photographe de MEB de la membrane céramique CM2.	73
Figure 39. Spectre ATG-DSC de la membrane céramique CM2.	74
Figure 40. Le flux en fonction de pression.	76
Figure 41. Le flux en fonction de Temps.	77
Figure 42. Le Taux de rétention des colorants en fonction de temps.	79
Figure 43. Variation de pH des colorants en fonction de temps.	80
Figure 44. Variation de conductivité des colorants en fonction de temps.	81
Figure 45. Le flux de perméat des effluents industriels en fonction de Temps	82
Figure 46. La variation de pH des effluents industriels en fonction de temps.	82
Figure 47. La variation de conductivité des effluents industriels en fonction de temps.	83
Figure 48. La variation de DCO des effluents industriels en fonction de temps.	83
Figure 49. La quantité des éléments en fonction de temps.....	84
Figure 50. Analyse MEB-EDS des échantillons ACPB1 et ACPB2.	100
Figure 51. ATG- DSC de l'écorce et les deux charbons.	102
Figure 52. Spectres FTIR des échantillons ACPB1, ACPB2 et OT.	102
Figure 53. Mesure du potentiel Zeta et graphique pHpcz entre le pH initial et le pH final des Échantillons ACPB1 et ACPB2.	104
Figure 54. L'indice d'iode ACPB1et ACPB2.	105
Figure 55. L'indice bleu de méthylène ACPB1 et ACPB2.	106
Figure 56. L'effet du temps d'adsorption sur ACPB1 et ACPB2.	108
Figure 57. Effet du dosage de l'adsorbant sur l'adsorption (mg/g) des ACPB1 et ACPB2. ...	110
Figure 58. Capacités d'adsorption et Élimination des VM sur ACPB1 et ACPB2 à différentes valeurs de pH	110
Figure 59. Capacité d'adsorption de MG sur ACPB1 et ACPB2 en fonction de la température. Pour l'élimination de VM par ACPB1 et ACPB2.	112

Figure 60. tracé thermodynamique de Ln (Kd) en fonction de (1/T) a été créé pour montrer l'élimination de VM par ACPB1 et ACPB2.	113
Figure 61. Les isothermes d'adsorption ont été obtenues pour les ajustements non linéaires des modèles de Langmuir, Freundlich, Sips et R-P.	115
Figure 62. HOMO, LUMO, MEP et courbe de niveau des systèmes moléculaires.	117
Figure 63. Spectres IR simulés de la structure obtenus à partir du logiciel Gaussien 09W avec le niveau B3LYP et le jeu de base 6-31G+ (d, p) pour VM et ACPB1.	119
Figure 64. Les orbitales d'ACPB1 et de VM contribuent aux interactions.	120
Figure 65. Mécanisme plausible d'adsorption du colorant VM par l'ACPB1	121

Introduction Générale

Introduction générale

L'eau revêt une importance fondamentale dans la vie humaine, représentant approximativement 60 % de la composition totale de notre corps. Un éventail de processus métaboliques vitaux, incluant la circulation des nutriments, des hormones et de l'oxygène dans le sang, l'élimination des déchets métaboliques par l'urine, ainsi que la régulation de la température corporelle et la participation aux réactions chimiques, dépendent de cette ressource précieuse. De plus, l'eau joue un rôle essentiel dans le maintien de la température corporelle, l'élimination des déchets et toxines, ainsi que la fourniture des éléments nutritifs nécessaires au bon fonctionnement de l'organisme. Son rôle est également crucial pour la survie de la vie sur Terre, étant indispensable à tout être vivant, qu'il soit végétal ou animal [1].

Cependant, cette importance vitale est menacée par la présence croissante de polluants, issus de diverses sources telles que les rejets d'eaux usées, les activités industrielles, agricoles et maritimes. Les principaux contaminants de l'eau incluent les nitrates, les phosphates, les pesticides, les métaux lourds, les déchets chimiques et de combustion, les matières plastiques, les produits pharmaceutiques, les produits de nettoyage, et bien d'autres. Ces polluants, émanant des eaux usées domestiques, des eaux de ruissellement et des activités humaines, peuvent dépasser la capacité naturelle de détoxification de l'environnement local [1].

La pollution de l'eau peut engendrer divers effets néfastes sur la santé humaine et l'écosystème, notamment la contamination microbiologique, l'eutrophisation des milieux aquatiques, ainsi que la toxicité pour les êtres humains et les autres organismes vivants [2]. Par conséquent, les scientifiques et chercheurs se sont attelés depuis des années à étudier les méthodes traditionnelles et modernes de traitement de l'eau, cherchant des solutions efficaces et abordables pour éliminer ces polluants [3].

Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre de la protection de l'environnement et du développement durable. L'objectif principal de cette thèse est de démontrer l'efficacité des matériaux dans l'élimination des polluants liquides, en élaborant et valorisant une membrane tubulaire à base d'argile locale pour le traitement des polluants liquides. Notre étude se concentre spécifiquement sur la filtration de trois colorants cationiques (vert de méthyle, vert malachite et rouge neutre) ainsi que sur deux rejets liquides. Nous utilisons également du charbon actif à base d'écorce de pin pour éliminer un colorant cationique est le verte

Malachite, et modélisons la réaction à la surface de l'adsorbant et de l'adsorbat à l'aide de la méthode DFT [6].

Cette thèse est organisée en deux parties . La première partie consiste en une étude bibliographique, comprenant deux chapitres abordant respectivement les généralités sur la pollution de l'eau et les polluants, le traitement des eaux par filtration et adsorption, ainsi qu'une revue bibliographique des techniques de caractérisation.

La deuxième partie comporte trois chapitres, le premier chapitre présente une description des méthodes expérimentales utilisées pour la préparation de membranes céramiques et de la couche active, incluant les modes opératoires, les réactifs, ainsi que les appareils de mesure et d'analyse chimique. La méthode de préparation du charbon actif à partir de l'écorce de pin par activation chimique ainsi présentée dans ce chapitre. Les différentes étapes du processus d'activation, les réactifs chimiques employés, les conditions de réaction et les paramètres de contrôle seront décrits en détail.

Les techniques de caractérisation structurales et électriques sont présentées dans le deuxième chapitre. Tel que les propriétés physico-chimiques, la structure, la morphologie et la porosité des membranes céramiques ainsi que des couches actives. De plus, l'application pratique de la membrane céramique dans l'élimination des polluants liquides par filtration membranaire sera également discutée, y compris les performances de séparation et les mécanismes impliqués.

Le troisième chapitre de notre étude concerne l'interprétation des résultats obtenus. Nous y avons traité : l'étude de l'adsorption des colorants par le charbon actif, la modélisation de ce processus à l'aide de la méthode DFT (Density Functional Theory).

Enfin, Nous terminons le manuscrit par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

Partie I Etude bibliographique

Chapitre I

Pollution d'eau et les polluants

I.1.Introduction

Cette Partie bibliographique a pour objectif d'apporter les prérequis scientifiques permettant d'aborder les différents domaines inhérents à la problématique posée par le sujet de thèse. Cette étude bibliographique est divisée en trois chapitres : Le premier chapitre présente quelque type des polluants et leur effet sur la santé humaine et de l'environnement. Le deuxième chapitre donne les différents mécanismes de traitement d'eau par filtration et l'adsorption.

A. Pollution de l'eau

À l'état naturel, l'eau existe sur Terre sous trois états : solide (glace) liquide (eau liquide) et gazeux. L'eau est une matière incolore, inodore et transparente (vapeur) Les deux principales sources d'eau potable sont les eaux de surface et les eaux souterraines. Les eaux de surface comprennent l'eau douce des cours d'eau et des lacs l'eau saumâtre et l'eau de mer de l'océan. L'eau souterraine est un type d'eau douce qui se trouve sous la surface du sol et qui peut être récupérée en creusant un puits ; Bien qu'environ 70 % de la surface de la Terre soit recouverte d'eau, seuls 2,5 % environ de cette surface sont des eaux douces potables le reste étant de l'eau de mer. La Terre contient environ 1,4 quintillion ($1,4 \times 10^{18}$) m³ d'eau, dont 97,5 % sont constitués d'eau marine, environ 1,7 % sont gelés dans les glaciers les calottes glaciaires et les zones intérieures, et le 0,8 % restant est de l'eau liquide que l'on trouve dans les lacs, les rivières, les marais, la vapeur d'eau atmosphérique et la surface de la terre [4,5].

L'eau utilisée pour l'alimentation est l'eau de surface [6], une eau souterraine est l'eau provenant de puits, une eau de mer, une eau salée ou une eau utilisée par la municipalité [7] ; Selon leur provenance, les principales substances trouvées dans les eaux naturelles et/ou les eaux distribuées peuvent être les impuretés biologiques impuretés minérales les impuretés organiques ; les impuretés organiques et les impuretés radioactives de la nature. La pollution désigne toute modification défavorable du milieu naturel qui partait comme un sous-produit de l'action humaine, aux travers des effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux d'énergie des niveaux de radiation de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Elle peut être définie aussi comme la sur exploitation des capacités d'auto-épuration du milieu naturel [8].

A.1. Type de pollutions de l'eau

A.1.1. Pollution physique

Cette pollution est liée aux facteurs influents sur l'état physique de l'eau tels que la température, La présence des particules ou mousses et le changement de l'effet réfractaire de l'eau.

Le rejet d'eau chaude des centrales nucléaires dans les cours d'eau constitue la préoccupation de nombreux pays [9].

A.1.2. Pollution chimique

Ce type de pollution des eaux de surface résulte le plus souvent de l'introduction dans le milieu de substances à effet toxique, de critères multiples et d'origines diverses (pesticides, détergents métaux lourds, etc.) [5].

A.1.3. Pollution biologiques

Les humains sont les plus importants pollueurs biologiques de la planète les contaminants fécaux sont parmi les polluants biologiques des sources d'eau potable par conséquent l'homme et les animaux domestiques sont souvent contaminés par des microbes pathogènes [10].

B. Les polluants

B.1. Les colorants

Un grand nombre d'activités industrielles rejettent des effluents contenant de forte Concentration en colorants. C'est le cas des industries textiles, des industries de papier, des matières plastiques, des tanneries de cuir et des industries agroalimentaires [11]. Dès les débuts de son aventure, l'homme a mis des couleurs dans sa vie. Il a d'abord utilisé des pigments des terres colorées puis ceux de fibres végétales et animales [12]. On distingue parmi la substance colorée les pigments et les teintures. Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques [13]. Les colorants sont classifiés par leur structure chimique et par leur domaine d'application [14].

B.1.1. Classification des colorants

L'indice de couleur, qui comprend la majorité des couleurs vendues aujourd'hui est la méthode la plus utilisée pour catégoriser les couleurs (**Figure1**). Certains auteurs [15] ; ont organisé les couleurs selon leur composition chimique en tenant compte de la composition des

chromophores qui les composent. Ces auteurs ont inclus les couleurs azoïques anthracènes, triarylméthane et phtalocyanines.

D'autres, comme [16], ont regroupé les couleurs en fonction de leur utilisation : comme cations (acides, à mordant-acide, directs, réactifs, de cuve, ou colorants du soufre) ou anioniques (acides, à mordant-acide, ou liquides colorés) (basiques).

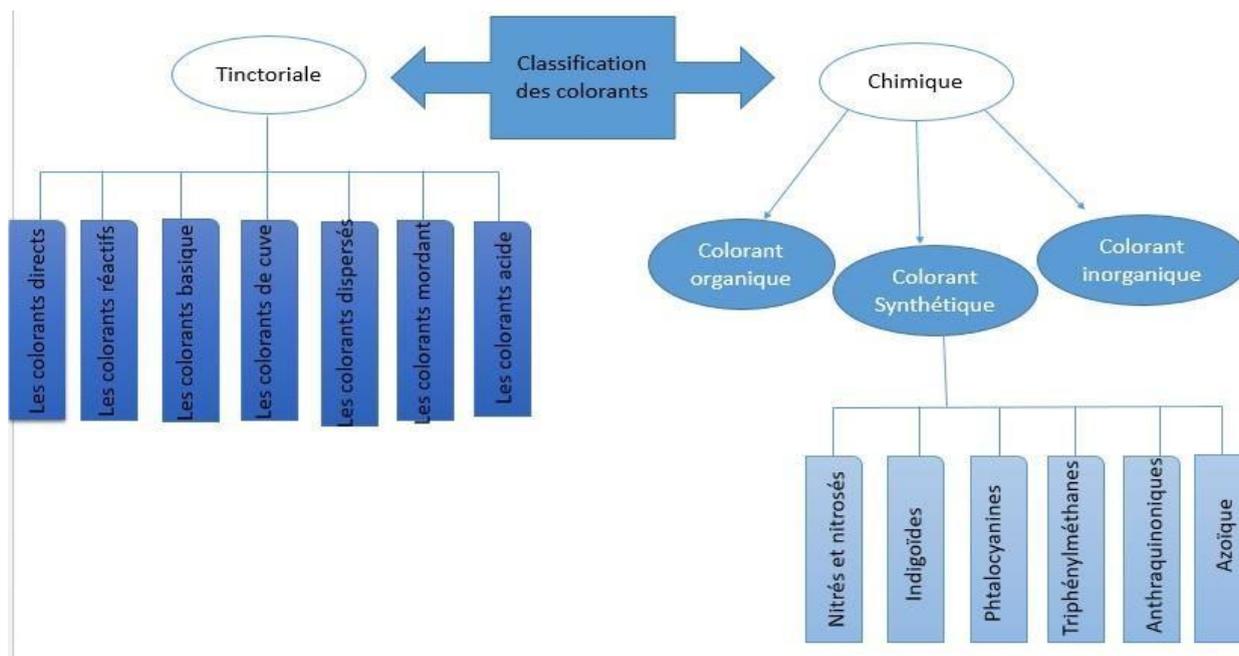


Figure 1. Classification des colorants

B.1.1.1. Classification chimique

Les colorants organiques, inorganiques et synthétiques sont les trois catégories générales utilisées pour classer les colorants.

B.1.1.1.1. Colorants organique

Les colorants organiques sont combustibles, surtout lorsqu'ils sont exposés à la lumière [15]. Est un groupe de composés comprenant du carbone de l'hydrogène, de l'oxygène de l'azote, du soufre et d'autres éléments. Ils comprennent des éléments comme l'indigo et sont dérivés d'origines végétales ou animales [17].

B.1.1.1.2. Colorants inorganique

Les colorants inorganiques, qui comprennent des pigments comme l'ocre jaune le cinabre et la terre verte, sont produits à partir de minéraux et de minerais. La plupart du temps les colorants inorganiques sont considérés comme stables et durables [17].

B.1.1.1.3. Colorants synthétiques

Les colorants organiques, inorganiques ou une combinaison des deux peuvent être utilisés Comme colorants synthétiques, qui sont "produits par des procédures de synthèse chimique à partir de composants ou de molécules chimiques" [17].

Les colorants consistent généralement en une combinaison d'auxochromes, de structures aromatiques conjuguées et de groupes chromophores (cycles benzéniques, anthracène, pérylène, etc.) (**Tableau 1**).

Le système conjugué s'étend et la conjugaison des doubles liaisons augmente à mesure qu'elle nombre de noyaux aromatiques augmente. Des longueurs d'onde plus grandes sont produites lorsque l'énergie des liaisons diminue et que l'activité des électrons ou n augmente. De la même manière qu'un donneur d'électrons à groupe auxochromes (tel qu'un groupe amino, hydroxy ou alcoxy) ajouté à un système conjugué aromatique relie la conjugaison du système, la molécule absorbe les grandes longueurs d'onde et la molécule produit une teinte plus foncée [18;19].

Tableau 1. principaux groupe chromophores et auxochromes dans la structure des colorants.

Groupes Chromophores	Groupes Auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitro (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyle (=C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyle (-CH=CH-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alcoxy
Sulfure (> C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

B.1.1.1.4. Les colorants azoïques

Vers 1860, des laboratoires de chimie en Allemagne et Angleterre ont commencé à synthétiser l'importante famille de couleurs connue sous le nom de composés azoïques.

En d'autres termes, les pigments synthétiques et non naturels utilisés dans les colorants azoïques. Les pigments des colorants azoïques assurent la couleur. Le groupe azoïque (-N=N-) relie deux cycles benzéniques pour former des colorants azoïques

(**Figure 2**), Qui peuvent sélectivement réfléchir, transmettre ou diffuser la lumière dans la région visible du spectre (400-750 nm), comprendre un ou plusieurs groupes chromophores, avoir un système d'électrons conjugués et présenter une stabilité due à la résonance électronique [20;21]. Outre ce système chromophore, les colorants azoïques peuvent également comporter des groupes fonctionnels appelés "auxochromes", tels que des groupes acides carboxyliques, acide sulfonique, amine et hydroxyle.

Bien que les auxochromes ne génèrent pas de couleur, ils peuvent modifier la longueur d'onde et l'intensité de la lumière absorbée ainsi que la solubilité des matériaux [22].

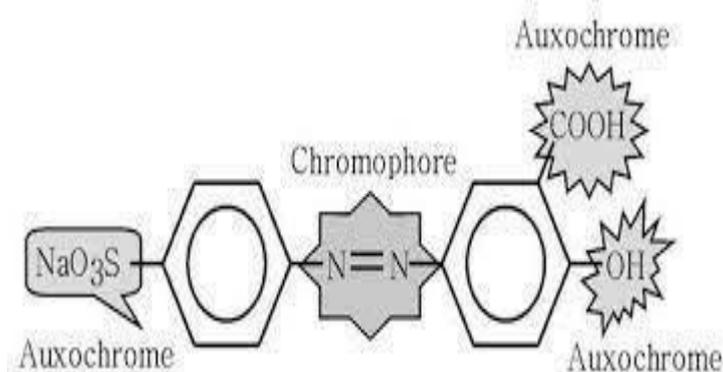


Figure 2. Les groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques (Jaune mordant 10) [23].

B.1.1.1.5. Les colorants anthraquinoniques

Après les colorants azoïques, les colorants anthraquinoniques constituent la deuxième classe de colorants la plus importante ; Ils font également partie des colorants les plus anciens, puisqu'ils ont été découverts dans les enveloppes de momies datant de plus de 4 000 ans.

Leurs formules communes, dérivées de l'anthracène, montrent que le chromophore est un cycle quinonique auquel peuvent être liés des groupes hydroxyle ou amino (**Figure 3**).

L'introduction des auxochromes radicaux OH, NH₂ et NR₂ par l'anthraquinone, un chromogène très important, donne naissance à des colorants.

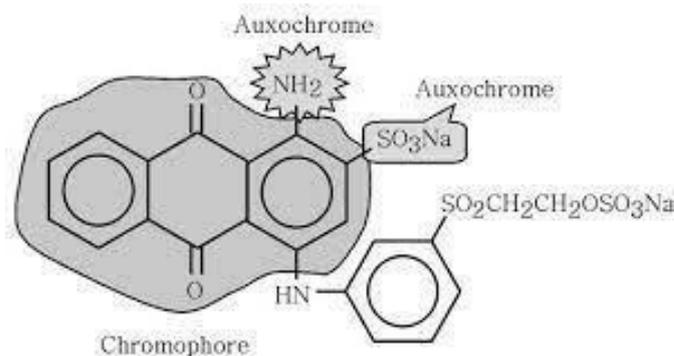


Figure 3. les groupes chromophores et auxochromes des colorants de types anthraquinoniques (Bleue de réactif) [23].

B.1.1.1.6. Les colorants indigoïdes

L'indigo, dont la formule chimique est $C_{16}H_{10}N_2O_2$, est la plus importante des couleurs dérivées de l'indigo et est principalement utilisée pour teindre les jeans. Le nom des pigments de couleur indigo provient de la substance dont ils sont dérivés. Par conséquent, les homologues du bleu indigo qui sont séléniés, soufrés et oxygénés ont des effets importants sur le spectre des couleurs, provoquant des teintes allant de l'orange au turquoise. En plus d'être utilisés comme colorants pour les textiles, les colorants indigo sont également ajoutés aux produits pharmaceutiques, aux confiseries et aux diagnostics médicaux [24].

B.1.1.1.7. Les colorants triphénylméthanés

La plus ancienne classe de colorants synthétiques est constituée par les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques. Même s'ils sont aujourd'hui beaucoup moins importants que les colorants azoïques et anthracéniques, ils ont néanmoins une certaine valeur économique car ils permettent de couvrir toute la gamme des tons.

Les triphénylméthanés sont souvent utilisés dans l'industrie du tapis et du textile pour teindre le nylon, la laine, le soja et le coton ; Leur application n'est pas limitée à l'industrie. On les trouve également dans le domaine médical comme marqueurs biologiques et agents antifongiques pour les poissons et les volailles [25].

B.1.1.1.8. Les colorants phtalocyanines

Les phtalocyanines sont une classe de composés macrocycliques possédant un système d'électrons π hautement conjugués, une absorption intense dans la région proche IR [26].

La phtalocyanines forme des complexes de coordination avec la plupart des éléments, notamment les métaux tels que Cu, Fe, Si, Ge et As. Ces complexes intensément colorés avec divers éléments sont utilisés dans les teintures et les pigments.

B.1.1.1.9. Les colorants nitrés et nitrosés

La classe des colorants nitrés et nitrosés est un groupe très restreint et historiquement ancien de colorants ; Ils sont encore utilisés aujourd'hui en raison de leur faible prix et de leur structure moléculaire simple, qui se caractérise par la présence d'un groupe nitro orthogonal (-NO₂) à côté d'un groupe électronégatif (groupes hydroxyle ou amine).

B.1.1.2. Classification tinctoriale

B.1.1.2.1. Les colorants acides ou anioniques

Ces colorants peuvent former un groupement carboxylate ou sulfonate dans l'eau car ils sont solubles dans l'eau. Ils sont utilisés pour teindre aussi bien les fibres animales que les fibres acryliques qui ont subi une modification chimique. Ils appartiennent aux familles de colorants azoïques et anthraquinones, qui sont les deux plus grands groupes de colorants [27].

B.1.1.2.2. Les colorants basique ou cationiques

Le terme "colorant basique" est utilisé pour désigner les colorants cationiques qui ont une grande solubilité dans l'eau et sont utilisés pour teindre des tissus comme le coton et le lin.

B.1.1.2.3. Les colorants réactifs

Les colorants réactifs sont des colorants solubles, utilisés en teinturerie pour teindre des fibres cellulosiques et dans une moindre mesure les fibres d'origine animale.

B.1.1.2.4. Les colorants directs

Les couleurs directs se dissolvent dans l'eau. Elles présentent des couleurs vives et sont généralement résistantes à la lumière.

B.1.1.2.5. Les colorants dispersés

Un type de colorant dont les molécules sont minuscules et dont la structure ne comporte aucun groupe hydrosoluble est connu sous le nom de colorant dispersé. Pour teindre le polyester et d'autres fibres colorantes, il faut les colorer à l'aide d'un disperser, qui contient également du colorant.

Les colorants dispersés sont principalement utilisés pour colorer la ouate synthétique (Polyester), l'acétate de cellulose (fibre à deux et trois vinaigres) et la fibre de polyamide (nylon). Un petit nombre d'applications en poly acrylonitrile (acrylique) existent également.

Les produits textiles en fibres chimiques sont teints à l'aide de colorants dispersés qui ont une couleur vive, des propriétés de lavage supérieures et une variété d'applications.

B.1.1.2.6. Les colorants à mordant au chrome

Un colorant mordant est un colorant qui a été ajouté à un mordant ; le mordant peut être un sel métallique qui a été pré teint sur la fibre.

Au cours de la procédure de teinture qui suit, le colorant se lie à ce sel et crée un complexe extrêmement puissant.

Un colorant donné produira une teinte différente selon le sel utilisé pour le traiter.

B.1.1.2.7. Les colorants de cuve

Les colorants cuivrés ne peuvent pas être dissous et doivent être convertis par réduction alcaline en leuco dérivés ; Le processus de teinture s'achève par le retour du colorant à son état original, insoluble, sur place. Les colorants cuve, qui sont connus pour leur excellente résistance aux produits chimiques détériorant, sont encore utilisés pour teindre les articles en jean ou en denim à la manière de l'indigo.

B.2. Les métaux lourds

Les éléments métalliques sont toujours présents dans l'environnement, sous différentes formes. La présence de métaux lourds dans l'environnement est le résultat de facteurs tant naturels que d'origine humaine.

Elle présente un problème unique puisque les métaux lourds s'accumulent et ne sont pas biodégradables dans l'environnement.

Les métaux lourds sont généralement définis comme des éléments métalliques naturels, des métaux ou, dans certains cas, des métalloïdes (un élément qui combine certaines caractéristiques d'un métal, comme l'arsenic), caractérisés par une densité élevée supérieure à 5 grammes par cm³.

Les métaux lourds associés aux concepts de pollution et de toxicité dans les sciences de l'environnement sont souvent l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu) le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn) et le zinc (Zn).

Enfin, tous les métaux dont la densité est supérieure à 5, dont le numéro atomique est élevé et qui présentent des risques potentiels pour la santé humaine et l'environnement sont généralement considérés dans l'industrie comme des métaux lourds [28].

B.2.1. La toxicité des métaux lourds

Le principal mécanisme par lequel les métaux lourds exercent leur nocivité est l'inhibition des systèmes enzymatiques. La réactivité d'un élément avec la matière vivante est directement corrélée à son potentiel de dangerosité ; Étant donné que de nombreuses substances toxiques sont réellement essentielles à la vie à de faibles concentrations, des échelles de toxicité doivent être utilisées pour réglementer le rejet de métaux lourds dans l'environnement. Ces dernières sont régies par des lois nationales et étrangères La principale caractéristique de la contamination par les métaux lourds est son irréversibilité, donc son résultat. Une fois que les métaux se sont dispersés dans l'environnement, il est difficile de les récupérer rapidement et de prévoir les effets à long terme de cette pollution sur la biosphère [29].

B.2.2. Source de métaux lourds

B.2.2.1. Origine naturelle

Les métaux lourds sont naturellement présents dans le sol, notamment le plomb le cadmium, le nickel, le zinc, le cuivre et l'uranium, Ils sont transportés dans la terre par les roches qui se détériorent lentement et qui les contiennent.

B.2.2.2. Origine humaine

La quantité de ces polluants dans l'environnement est considérablement accrue par certaines activités humaines, telles que la combustion de combustibles fossiles l'élimination des déchets et certains processus industriels. Ils sont fréquemment liés à de minuscules particules PM2.5, à l'exception du mercure, qui est essentiellement gazeux, Si une partie de certains métaux lourds se recombine à proximité de la source d'émission, ils ont le potentiel de se déplacer sur des distances considérables.

C. Les eaux usées

Les eaux usées sont des eaux qui ont été utilisées à des fins domestiques commerciales ou même agricoles, qui sont donc des effluents contaminés et qui sont rejetées dans un égout.

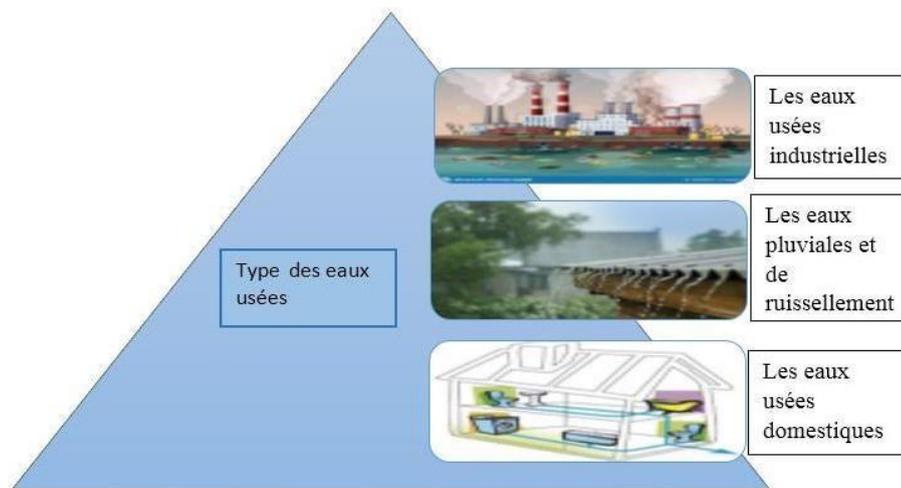


Figure 4. Les types des eaux usées.

C.1. Les eaux usées domestiques

Les eaux vannes (déchets urinaires et fécaux) et les eaux ménagères, appelées ensemble eaux usées domestiques, sont incluses dans le système dit "d'égout principal" [30]. Les eaux usées domestiques et les eaux de ruissellement sont également considérées comme des eaux usées urbaines (eaux de pluie, eaux d'arrosage des voies publiques, eaux de lavage des caniveaux des marchés et des cours).

Tous les types de déchets minéraux et organiques, y compris la terre, la boue, le limon le sable et les déchets végétaux, sont transportés par les eaux qui s'écoulent des toits des cours, des jardins, des parcs, des voies publiques et des marchés (herbe, paille, feuilles graines, etc.).

En outre, il existe de nombreux autres types de micropolluants (hydrocarbures, pesticides provenant des jardins, des détergents pour le lavage des jardins, des voitures, des voies publiques et des minuscules particules de caoutchouc provenant de l'usure des pneus)

Le plomb tétraéthyle dans l'essence, différents polluants atmosphériques, notamment ceux provenant des cheminées domestiques et industrielles, contiennent tous du plomb.

C.2. Les eaux usées industrielles

Ces déchets liquides sont le résultat de processus d'extraction ou de transformation de matières premières en vue de produire des biens industriels ou de consommation. Ces eaux

sont des eaux extrêmement hygiéniques. Selon le processus industriel utilisé, leurs quantités et leurs qualités varient. Elles présentent fréquemment un large éventail de polluants chimiques, Notamment des métaux, des matières organiques et inorganiques, des hydrocarbures, des solvants des polymères, des acides gras, des grains et des sables plus ou moins toxiques [31].

C.3. Les eaux pluviales et de ruissellement

Lorsque l'excès d'eau s'écoule à la surface du sol sans pouvoir s'évaporer ou pénétrer dans le sol, on parle de "ruissellement des eaux".

Ces eaux sont souvent constituées d'eaux pluviales, c'est-à-dire d'eaux de pluie et de fonte des neiges qui ruissellent à la surface du sol et se déversent dans les cours d'eau.

L'infiltration normale de l'eau dans le sol a lieu afin qu'elle puisse être absorbée par les plantes et les arbres environnants ou pour alimenter les nappes phréatiques.

Chapitre II

Traitement des eaux et techniques de caractérisation

1. Perspective historique de filtration membranaire

La membrane est définie comme une barrière séparant deux compartiments et permettant le passage préférentiel d'au moins une espèce parmi les autres sous l'action d'une force de transfert chimique (concentration ...) ou physique (pression). En général, les constituants qui sont plus petits que les pores de la membrane sont capables de passer à travers sous l'effet d'une pression appliquée tandis que les substances et les molécules de taille plus importante sont retenues [32].

La première application industrielle moderne des membranes céramiques a été la séparation des isotopes ^{238}U et ^{235}U pour la concentration de réacteurs nucléaires combustibles et armes entre 1940 et 1950 [33, 34] ; Les expériences utilisant ces mêmes membranes pour purification des liquides n'ont eu qu'un succès limité principalement en raison de la faible efficacité de séparation et du faible flux. Il apparaît également que les membranes céramiques peuvent être fabriquées en plusieurs couches ; dans ce nouvel anisotrope de membrane le couches de polymère contrôle la séparation tandis que la couche de support assure la résistance mécanique et un écoulement ininterrompu [35, 36].

L'utilisation répandue de ce terme aujourd'hui démontre la nécessité d'un tel descripteur dans le lexique des membranes [37], contrairement à la membrane OI qui ne présentent généralement pas de charges électriques à leur surface la membrane NF porte fréquemment des charges électriques positives ou négatives [38].

1.2. Filtration membranaire

La filtration membranaire (**Figure05**) est un procédé de séparation utilisé pour extraire , concentré, purifié ou séparer des composés contenus dans un mélange en phase liquide ou gazeuse, elle repose sur le passage plus ou moins aisé d'une espèce aqueuse à travers une membrane lorsqu'elle est soumise à une force mobile [39].

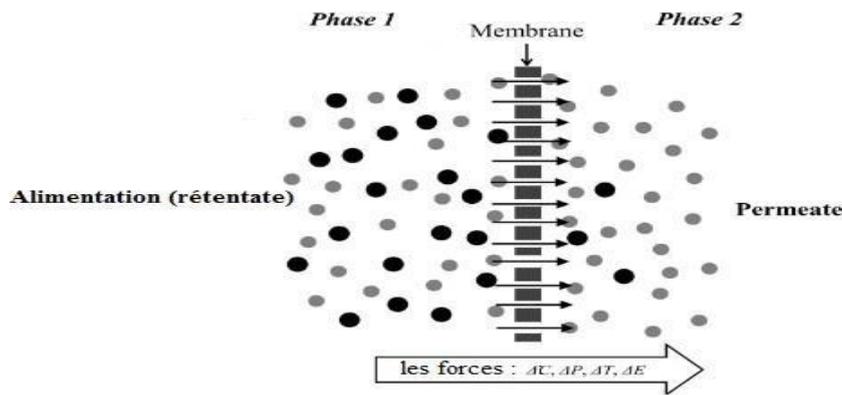


Figure 5. Le principe de filtration membranaire [42].

1.3. Type de filtration membranaire

Selon le sens d'écoulement du fluide par rapport à la membrane, les systèmes de filtration à membrane peuvent fonctionner de deux manières différentes (frontale ou tangentielle).

1.3.1. Filtration frontale

Dans le mode frontal (**Figure 6**), où la filtration se fait perpendiculairement à la surface de la membrane, tout ce qui entre dans le module de filtration et qui est retenu par la membrane s'accumule à sa surface.

En réalité, ce mode de fonctionnement nécessite une mise en œuvre séquentielle et implique un changement d'état constant (succession de filtrations - actions de nettoyage) [87].

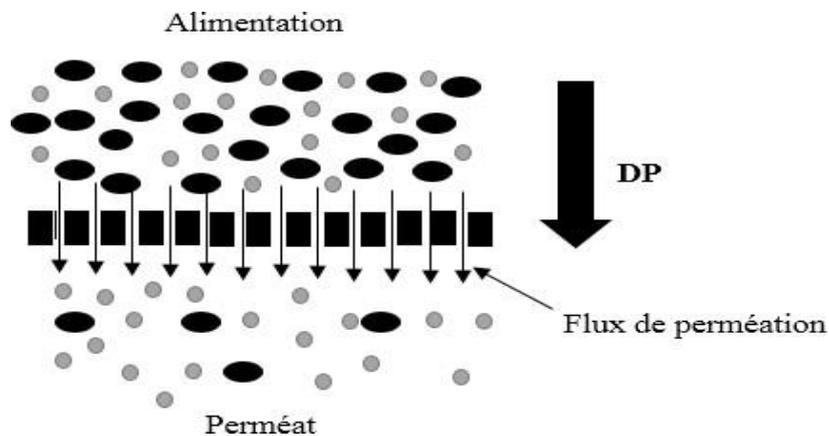


Figure 6. Filtration Frontale.

1.3.2. Filtration Tangentielle

Lors des filtrations tangentielles (**Figure 7**), le fluide s'écoule parallèlement à la membrane, provoquant un cisaillement qui limite l'accumulation de débris. Ce mode de fonctionnement peut permettre une production continue [87].

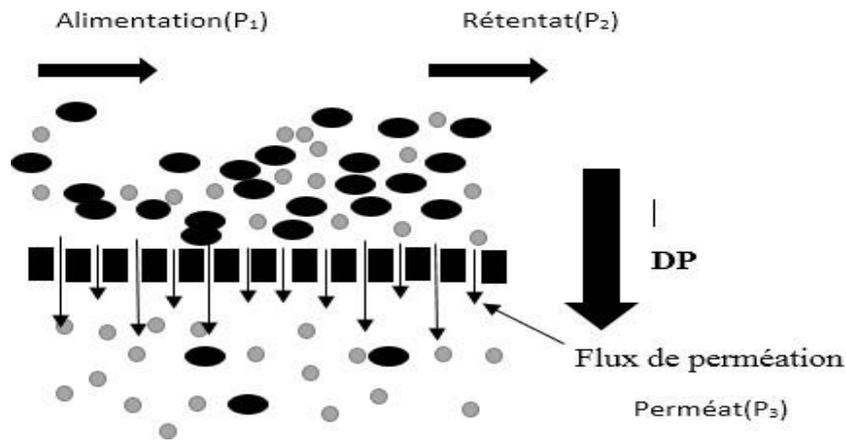


Figure 7. Filtration Tangentielle.

1.4. Pilote de filtration Tangentielle

Le module proposé comprend une membrane de microfiltration en céramique et le pilote est Conçu comme un dispositif mono-étagé qui fonctionne en boucle fermée (Figure 8).

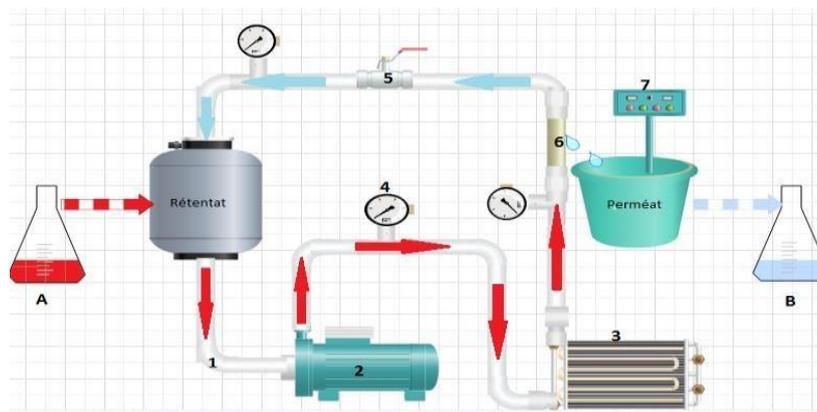


Figure 8. Pilote de filtration Tangentielle.

1-Tube en multicouche, 2- Une pompe centrifuge d'alimentation, 3-Radiateur a eau.

4-baromètre, 5-Vanne ,6-membrane céramique, 7-La chambre électrique.

A-enchantions retenta ; B-enchantions perméat.

1.5. Procèdes membranaire

La séparation par membranes est une méthode de séparation et de purification relativement nouvelle par rapport aux méthodes plus traditionnelles [40]. En raison de ces avantages tel que sa faible consommation d'énergie [41] ; Elles sont classés en fonction de la source de la force motrice applique, les forces motrice disponibles comprennent la pression la température, la concentration et la potentiel électrique [42] ; l'épaisseur d'une membrane peut aller de moins

de 100nm à plus d'un centimètre ;La taille de ces trous peut aller de moins de 0.1nm à plusieurs micromètres [35].Comme (**Figure 9**) montre Il existe quatre types différents de procédés membranaires en fonction de la variation de la pression appliquée à la membrane.

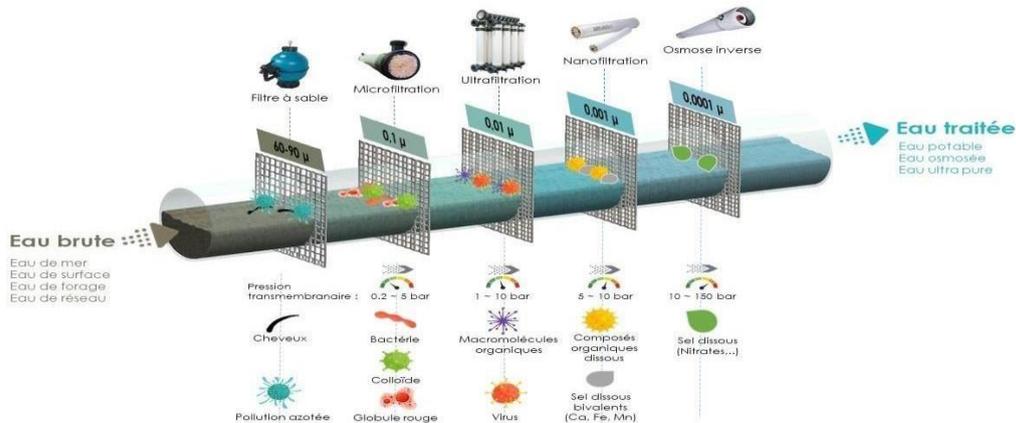


Figure 9. Les procédés de séparation membranaire. [43].

1.5.1. Osmose inverse

L'osmose est un processus naturel qui se produit lorsqu'une membrane semi-perméable laisse passer un solvant tendant à équilibrer la concentration de différentes solutions dans chaque solution. Une pression osmotique est produite par la différence de concentration. La solution passe alors sur la membrane afin de diluer la solution la plus concentrée et de rééquilibrer les concentrations. Les membranes OI sont constituées d'une couche mince qui est constituée de micropores et à une épaisseur comprise entre 0.1 et 0.5 mm [44]

1.5.2. Nanofiltration

C'est un procédé à membrane dans le seuil de coupure est aux environs de 200 daltons (200g/l) de nombreux composés organiques et minéraux vont donc être retenus par mécanisme de solubilisation/diffusion et partiellement capillaire, ainsi que la totalité des micro-organismes, bien que le rôle de la NF ne soit pas de désinfecter. Les membranes sont toujours organiques composites (à base principalement d'acétate de cellulose ou de polyamide) et généralement en module spiralés disposés dans des tubes de pression eux même placés différents étages de filtration en parallèle et en série les valeurs de pressions transmembranaires sont élevées et un système de pompe haut pression à débit constant [45].

La membrane NF et caractérise par une surface charge, cette charge donnée deux type de membranes :

1.5.2.1. Membrane NF anionique

Les charges positives repoussent les cations en particulier les cations divalents comme le Mg^{+2} tout en attirant les anions, en particulier le SO_4^{+2}

1.5.2.2. Membrane NF cationique

Les charges négatives repoussent les anions tels que le SO_4^{+2} tout en attirant les cations en particulier le Ca^{+2} [46,47].

1.5.2.3. Ultrafiltration

Les membranes ultrafiltration fabriquées par Loeb-Sourirajan sont typiquement des architectures anisotropes ; Elles sont supportées par un substrat microporeux considérablement plus poreux et sont recouvertes d'une fine peau poreuse [32].

Le procédé de séparation par membranes consiste à appliquer une pression tout en rejetant les particules et macromolécules déchargées dont la taille est comprise entre 0.1 et 2 nm afin d'assurer la perméation des fluides traités, il fonctionne en mode tangential et nécessite des pressions modérées.

1.5.2.4. Microfiltration

La microfiltration est une sorte de filtrage par membrane consiste à séparer les particules en suspension dans l'eau à l'aide de membrane poreuses dans les pores ont une taille comprise entre 0.1 et 10 micromètre [49].

Les membranes de microfiltration se situent donc entre un filtre ordinaire et l'ultrafiltration un mécanisme d'apprivoisement basé sur la taille des particules est utilisé pour réaliser le processus de séparation physique impliqué dans la microfiltration entre les particules en suspension et les particules perméable/filtrées selon l'application les molécules plus petites que la taille des pores de la membrane ne seront que partiellement éliminées du fait de la formation d'une couche de déchets à la surface de la membrane ,tandis que les molécules plus grandes seront retenus du cote de la rétention et empêchées de traverser la membrane.

La loi de darcy qui stipule que le flux à travers une membrane est directement proportionnel à la pression de la membrane (équation 01), peut être utilisée pour représenter le flux volumétrique à travers une membrane de microfiltration

$$J=A \cdot \Delta p \dots\dots\dots(1)$$

Ou J est le débit, A est la constante de perméabilité contenant des facteurs structuraux tels que la porosité et distribution de la taille des pores et la pression transmembranaire.

Le MF convient à la séparation des émulsions grasses dans l'eau, aussi bien de liquide à liquide que de solide à liquide [50].

1.6. Membranes

Membrane est une barrière de très faible épaisseur à travers laquelle on fait passer de manière sélective des fluides ou des solutions sous l'effet d'une force d'entraînement elle diffère selon le procédé de séparation [51].

1.6.1. Classification des membranes

1.6.1.1. Classification d'après la nature chimique

Selon les matériaux qui composent les membranes on peut également parler de :

1.6.1.1.1. Membrane organique

L'acétate de cellulose ; le polyamide ; le polysulfone et leurs dérivés sont les principaux matériaux utilisés ; la température maximale de fonctionnement est de 363K le pH pratique est comprise entre 2 et 11, ces nanofiltres sont plus sensibles aux oxydants aux solvants et aux tensioactifs de ce fait ; ils sont incapables d'atteindre des environnements chimiquement agressifs [52] ; les qualités de ces matériaux leur confèrent une grande variété de différentes applications ; Environ 90% des membranes d'ultrafiltration et de microfiltration sont constituées de membranes organiques.

1.6.1.1.2. Membranes composites

Une membrane synthétique, qui est une fine feuille de matériau, est utilisée comme agent de séparation dans les procédures de séparation par membrane, qui séparent les fluides. L'épaisseur d'une membrane peut aller de 100 nm à un peu plus de 1 cm. Entre les deux milieux qu'elle sépare, elle permet le blocage ou le passage sélectif de produits chimiques spécifiques, dissous ou non dans un mélange. Le rétentat (ou concentré) désigne la partie du mélange que la membrane retient tandis que le perméat désigne la partie qui la traverse ; Selon un mécanisme de séparation spécifié, la séparation s'effectue sous l'effet d'une force de transfert ;

La perméabilité et la sélectivité sont deux facteurs qui affectent le comportement des membranes.

1.6.1.1.3. Membrane échangeuses d'ions

Les membranes chargées sont constituées de gels fortement gonflés contenant des polymères à charge ionique fixe [53].

1.6.1.1.4. Membranes inorganiques

Les quatre groupes de membranes inorganiques comprennent les céramiques les métaux friables, le verre et les zéolithes. L'exceptionnelle stabilité thermique et chimique des membranes polymères en fait un choix privilégié dans de nombreuses applications. [54 ; 55 ; 56 ; 57] ; Ces quatre groupes sont présentés en deux types.

a. Membranes minérales

Les membranes minérales sont produites par le frittage de poudre métalliques ou filmant d'acier inoxydable dont le diamètre varie de 1.5 à 80micromètre [54,58] ; leur choix est limité par la gamme de tailles de pores qu'elles contiennent ce qui les rend potentiellement plus chères que les membranes céramiques.

b. Membranes céramiques

La séparation des suspensions ; des aérosols et des mélanges se fait à l'aide de membranes céramiques comme pour toutes les autres membranes [41]. La production de membranes céramiques(**Figure10**) utilise fréquemment des oxydes tels que l'aluminium (γ - Al_2O_3 , α Al_2O_3) ; le zircon (ZrO₂) ;le dioxyde de titane (TiO₂) le cérium (CeO₂) le verre(SiO₂) et le métal (fibres ou poudre d'aluminium appliquées en couche minces ou épaisses sur divers substrats) [49,60] ;Si la séparation est effectuée à des fins de purification, le flux de perméat est le produit final et le flux de rétentat est le sous-produit. Si la séparation est effectuée pour concentrer un composant du mélange, le courant de rétentat est le produit et le perméat est le sous-produit [61].

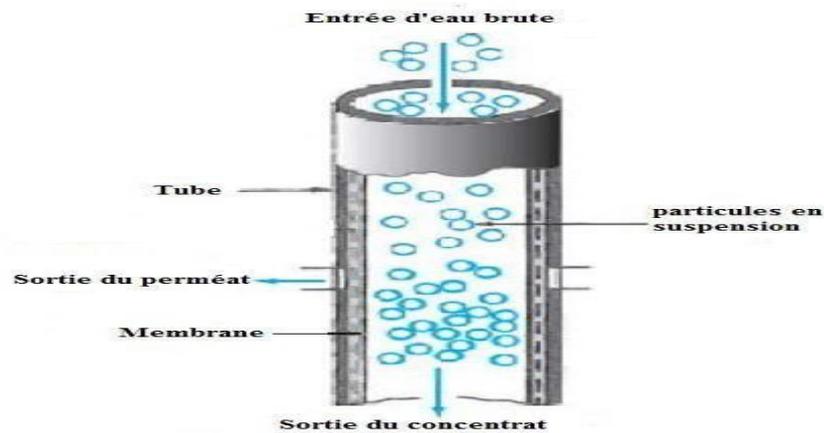


Figure 10. Membrane céramique [57].

1.6.1.2. Classification d'après type des membranes

Les membranes peuvent appartenir suivant leur structure à trois grandes familles Décrites par Boyé (Figure 11). Dans Chacun des cas, la texture propre de la couche active est un élément-clé, dense (Homogène) ou poreuse suivant le cas Ces structures ont un impact sur les capacités de séparation des membranes ainsi que sur les propriétés de transport [62]. Les membranes poreuses et denses peuvent être préparées à partir de polymères et de céramiques, de papier de verre et de métaux [63,64].

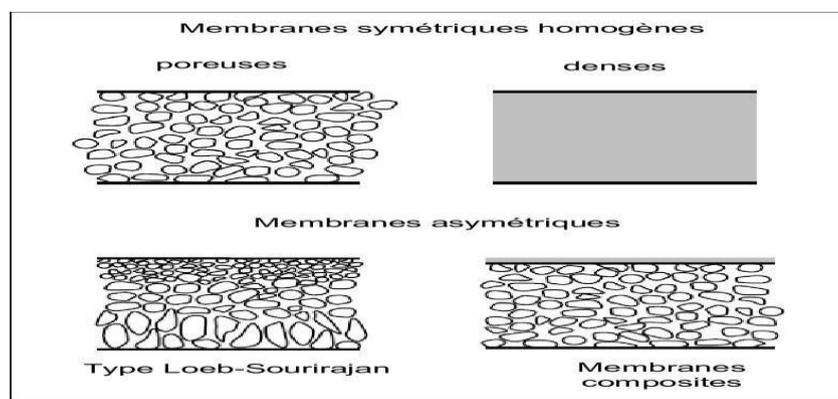


Figure 11. Principes type des membranes [48].

1.6.1.2.1 Membranes denses

Transportent les solutés par dissolution et diffusion à travers la membrane [65]. Elles constituée d'un film épais à travers lequel une substance peut être transportée par diffusion tout en étant soumise à des gradients de pression, de concentration où de potentiel électrique ; La solubilité et la diffusivité des composants du mélange à travers la membrane affectent directement la manière dont ils sont séparés [66,67].

Dans une membrane dense, lorsque les pores se réduisent aux espaces libres situés entre les chaînes de polymères, leur taille est voisine de celles des molécules organiques simples ou des ions hydratés [68].

La morphologie des membranes céramiques est étroitement liée aux pores des membranes. La taille des pores et leur distribution, la structure et la tortuosité, l'inter Connectivité et la densité sont les paramètres physiques qui affectent le flux et l'efficacité de la séparation. La taille des pores des membranes est subdivisée en macropores, mésopores, et micropores [41].

1.6.1.2.2. Membranes poreuses

Transportent les solutés dans une phase fluide continue à travers les vides de la structure des membranes ; La gamme de taille entre les pores les plus grands et les plus petits est partiellement retenue, tandis que les particules de plus petite taille passent complètement. Les particules plus grosses qui sont plus grandes que les pores sont toutes retenues [69 ; 70 ; 71 ; 59]. Une membrane à pores est souvent créée par Façon pour avoir une dispersion des tailles de pores centrée autour d'une seule valeur afin d'obtenir une meilleure sélectivité. Soit un diamètre inférieur ou égal à environ 2 nm dans le cas des micropores ; soit un diamètre compris entre 2 et 50 nm dans le cas des mésopores ; soit une taille supérieure ou égale à 50 nm dans le cas des macropores [72, 73]. (Figure 12)

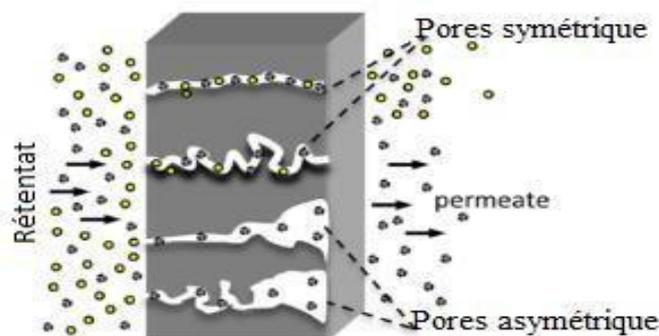


Figure 12 Membranes poreuses [64].

1.6.1.2.2.1. Structure symétriques

Les membranes symétriques sont constituées d'un seul matériau dont la composition est relativement constante sur toute leur épaisseur ; Elles peuvent être sans pores (pas de pores) ou poreuses (micro, méso et macro) [74].

1.6.1.2.2. Structure asymétrique

Une membrane asymétrique est constituée de deux ou plusieurs plans structurels de morphologies non identiques. Il y a un changement dans la densité du matériau de la membrane à travers la section transversale de la membrane ; La membrane asymétrique est une membrane composite lorsque la couche supérieure et les sous-couches d'une même membrane sont conçues à partir de matériaux différents, chaque couche pouvant être optimisée indépendamment ; La structure des sous-couches peut être de type éponge doigt, cellule, macrolides et cavités [42]

1.6.1.2.3. Les membranes composites

Les membranes composites sont essentiellement des membranes planes ou tubulaires de nano filtration ou d'osmose inverse ; Constituées d'un assemblage de deux ou plusieurs couches de matériaux de différentes porosités et de différentes compositions chimiques [74].

1.6.1.3. Classification d'après la géométrie de préparation des membranes

La classification des membranes est basée sur la forme de fabrication dans laquelle elles sont produites ; les membranes plan et cylindriques (Tubulaires ou Fibres creuses).

1.6.1.3.1. Membranes planes

Le module enroulé en spirale est essentiellement un système de plaque et de cadre enroulé autour d'un tuyau de collecte central (**Figure13**). Les membranes et l'espaceur côté perméat sont ensuite collés le long de trois bords pour construire une enveloppe de membrane. L'espaceur côté alimentation qui sépare la couche supérieure des deux membranes plates agit comme un promoteur de turbulence [42].

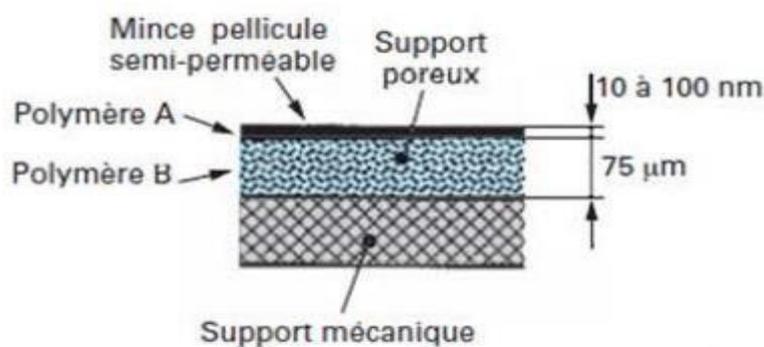


Figure 13. Membranes planes [89]

1.6.1.3.2. Membranes cylindriques

1.6.1.3.2.1. Membranes cylindriques Tubulaires

Elle est constituée d'un support poreux avec un ou plusieurs canaux qui captent la couche active de la membrane (Figure 14) ; Le fluide de traitement circule dans les canaux. Alors que le perméat (filtrat) traverse la membrane transversalement la rétention (concentrât) est rassemblée sur les bords des canaux.

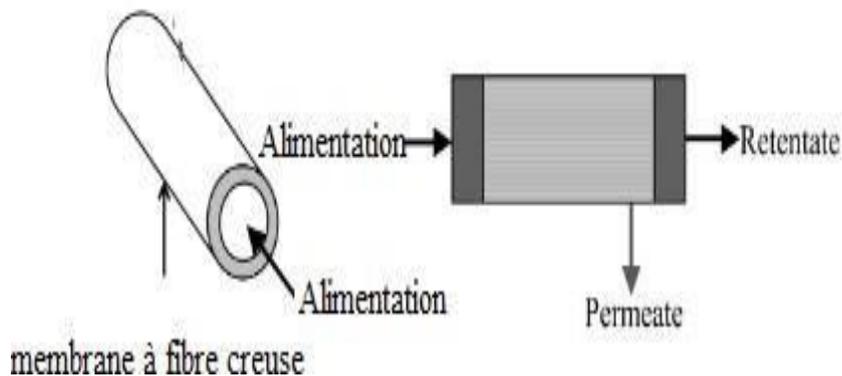


Figure 14. Membranes Tubulaire [117].

1.6.1.3.2.2. Membranes cylindriques Fibres creuses

La couche active de la membrane est constituée de tubes internes d'un diamètre interne d'un millimètre chacun appelés fibres ; Elles sont disposées parallèlement les unes aux autres dans un cartouche, soit une peau perméable, soit une peau retentie (**Figure 15**)

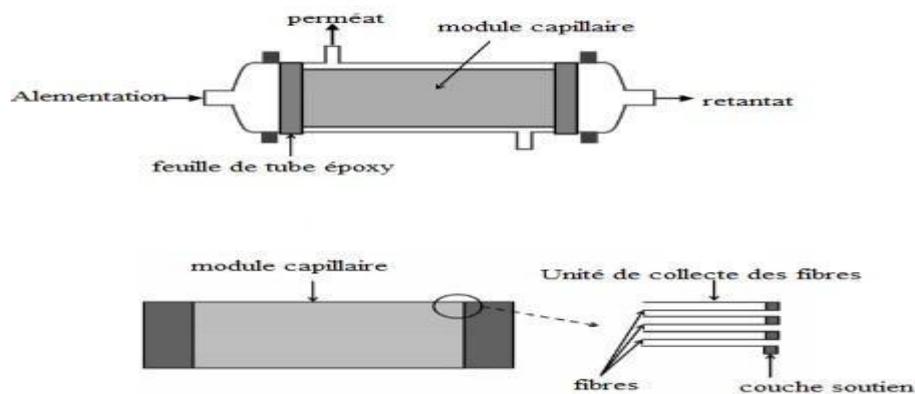


Figure 15. Membranes creuses [117].

1.7. Membrane céramique

1.7.1. Argiles

Les argiles minéralogiques proviennent de la décomposition lente des minéraux primitifs tels que Feldspaths, Micas, Amphiboles, Pyroxènes et constituent donc l'essentiel du «complexe d'altération» [44] ; font partie de la famille des phyllosilicates et possèdent par définition une taille de particules inférieure à 2µm. Leur structure lamellaire en feuillets induit des propriétés de surfaces permettant d'être en suspension colloïdale dans un fluide. Les argiles se présentent principalement sous forme de particules, elles-mêmes construites par empilements de feuillets. Les feuillets sont constitués d'une ou de deux couches de tétraèdres SiO₄ associés à une couche d'octaèdres AlO₆. On distingue les atomes d'oxygène basaux qui sont partagés par les tétraèdres voisins en formant un réseau hexagonal et ceux apicaux qui sont reliés à la couche AlO₆ [76]

La classification présentée dans (**Tableau 2**) prend en compte groupe, sous-groupe, espèces présente dans chaque sous-groupe et formules chimiques.

Tableau 2. Classification des principaux types des minéraux argileux [77].

Type	Groupe	Sous- groupe	Espèces	Formules
1 :1	Kaolinite	Kaolinite	Dickite, Nacrite, Kaolinite	Al ₂ SiO ₃ (OH) ₄
			Métahalloysite, halloysite	Al ₂ SiO ₃ (OH) ₄ 4H ₂ O
2 :1	Smectites	Smectites dioctaédrique	Montmorillonite	(Al, Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
		Smectites trioctaédrique	Saponite	Mg ₃ (Si _{3,67} Al _{0,33})O ₁₀ (OH) ₂
2 :1	Micas	Micas trioctaédrique	Muscovite	KAl ₂ (SiAl)O ₁₀ (OH) ₂
		Micas dioctaédrique	Phlogopite	KMg ₃ (SiAl)O ₁₀ (OH) ₂
2 :1 :1	Chlorite	Chlorite trioctaédrique	Sudoite	Al ₄ (SiAl) ₄ O ₁₀ (OH) ₈
		Chlorite trioctaédrique	Espèces différentes	(Mg,Fe...) ₆ (SiAl) ₄ O ₁₀ (OH) ₈



Figure 16.Argiles.

1.7.1.1. Kaolin

Le kaolin est une roche argileuse issue de l'altération d'un granite et se compose principalement de Kaolinite, minéral argileux majoritaire, de Muscovite et de Quartz [78]. A l'état pur, le kaolin est de couleur blanche (**Figure 17**). Selon le type d'impuretés qu'il contient, il prend de diverses couleurs : blanc brunâtre, blanc grisâtre, blanc jaunâtre ou vert grisâtre [79].



Figure 17.L'argile type Kaolinite.

Sa formule chimique est $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Ce qui correspond principalement 36,53% de Al_2O_3 ; 48,50% de SiO_2 et 13,95% de H_2O

Ces rapports changent selon le degré de pureté du kaolin. On considère le meilleur type de kaolin celui qui contient 45.5% en pourcentage massique d'alumine, et qui est rare dans la nature [80].

La kaolinite présente une structure de type 1:1, avec une équidistance d'environ 7Å Et elle est de type dioctaédrique (un site octaédrique sur trois restes vacants). Les trois sites de la couche octaédrique sont donc remplis par deux cations d'aluminium et le troisième site est deux cations d'aluminium et le troisième site est lacunaire (**Figure18**).

La formule structurale varie peu du fait de l'absence de substitutions tétraédriques et de rares substitutions octaédriques $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Les feuillets élémentaires de la kaolinite sont formés de l'empilement d'une couche de tétraèdres de silice et d'une couche d'octaèdres d'hydroxyde d'aluminium. Les faces basales sont donc de deux types, constituées, soit d'ions Oxygène organisés en réseau hexagonal, soit d'OH en assemblage compact ; la charge de surface nulle en raison de l'alternance de couches SiO_4 chargées négativement et de couches AlO_6 chargées positivement. L'espace inter foliaire de la Kaolinite se caractérise par de fortes liaisons hydrogène entre les OH d'une couche octaédrique d'un feuillet et les O de la couche tétraédrique défeuille et suivant.

Ces liaisons hydrogène empêchent l'insertion d'eau entre les feuillets [2–4] [81, 82,83].

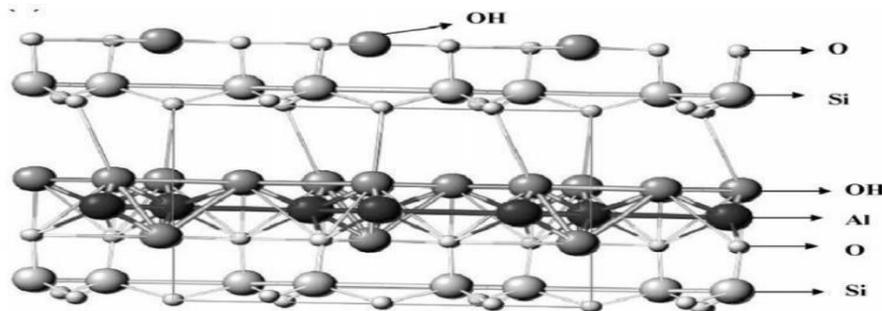


Figure 18. Structure géométrique de kaolin.

La kaolinite présente un système cristallographique triclinique C1.

Les paramètres cristallographiques de la maille (figure19) d'après l'affinement structural de Bish et Von Dreele sont les suivants [84] : $a \approx 5,16\text{\AA}$ $b \approx 8,95\text{\AA}$ $c \approx 7,41\text{\AA}$ $\alpha \approx 91,7^\circ$ $\beta \approx 104,9^\circ$ $\gamma \approx 89,9^\circ$

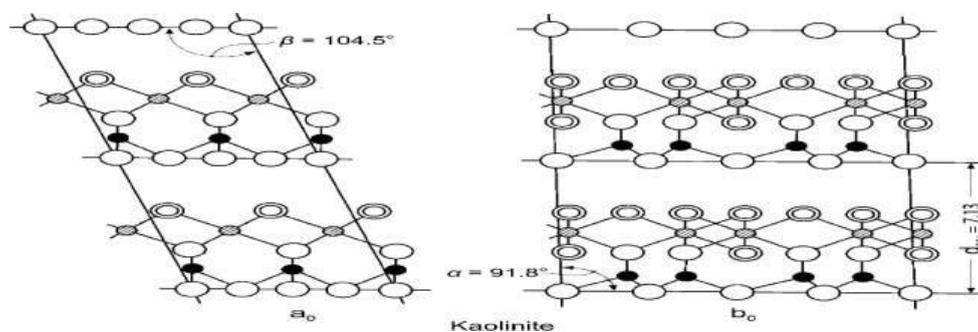


Figure 19. Paramètres cristallographiques de kaolin.

1.7.2. Préparation des membranes céramiques

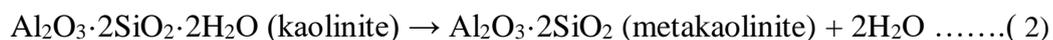
Les céramiques sont produites traditionnellement via des réactions à l'état solide qui nécessitent de hautes températures et des temps de réaction relativement longs. En effet, la technique utilisée est souvent la technique dite de frittage, qui consiste à réaliser un dépôt sous pression et à chauffer les échantillons dans des autoclaves (combinaison de pression et température). Les réactions de frittage permettent la transformation minéralogique des particules initiales, assurant leur « soudure » pour réaliser une membrane. Au niveau minéralogique, il s'agit souvent de transformer des oxyhydroxydes en oxydes [85].

La capacité de prendre n'importe quelle forme et d'être un produit durable est quelques-unes des qualités les plus intrigantes du kaolin.

Une analyse DTA-GTA est nécessaire pour étudier la structure cristalline du kaolin et sa transition de phase en métakaolin, spinelle et enfin mullite. En effet, au cours du processus de frittage, un certain nombre de plateaux de température doivent être observés pour éviter les erreurs de fabrication et garantir l'homogénéité de la pièce.

La littérature indique que le kaolin subit une désorption d'eau entre 100 et 110 degrés Celsius lors du traitement thermique. La membrane céramique doit être séchée à une température comprise entre 100 et 110 °C avant que la température ne soit augmentée, car cette désorption est nécessaire pour éviter le développement de fissures pendant le processus de frittage [86]. Ensuite, une perte de poids, une perte de poids et un pic endothermique sont observés entre 400 et 600 °C. Ceci est causé par la déshydroxylation du réseau de silicate dans le kaolin [90], qui transforme le kaolin cristallin en métakaolin amorphe (équation 02)

La cristallisation du spinelle est représentée par le pic exothermique qui est observé à des températures d'environ 1000°C ; La mullite se forme à des températures allant jusqu'à 1200 degrés C.



2.1. Perspective historique de l'adsorption

Kayser a proposé pour la première fois le mot "adsorption" en 1881 pour distinguer la "condensation de gaz au-dessus de la surface" un processus dans lequel les molécules de gaz finissent par se déposer dans la masse. Bath a proposé le terme "désorption" en 1909. Les phénomènes d'adsorption et de désorption sont tous deux bien décrits [91], On attribue à Irving Langmuir la première analyse théorique de l'adsorption. Publiée en 1914, elle décrit l'isotherme de Langmuir comme l'adsorption d'une monocouche d'adsorbant sur une surface homogène.

L'adsorption est l'accumulation (concentration) à la surface d'un solide ou d'un Liquide (**Figure20**) soumis à une atmosphère gazeuse, d'ions, molécules et particules colloïdales Provenant de la phase vapeur et qui modifient les propriétés physiques et chimiques L'espèce adsorbée est l'adsorbant et la surface adsorbant est l'adsorbant [92]. Il est Compréhensible que si une substance dissoute tend à diminuer la tension superficielle et donc l'énergie interne du système sa concentration dans la couche superficielle soit plus élevée que dans la solution elle-même.

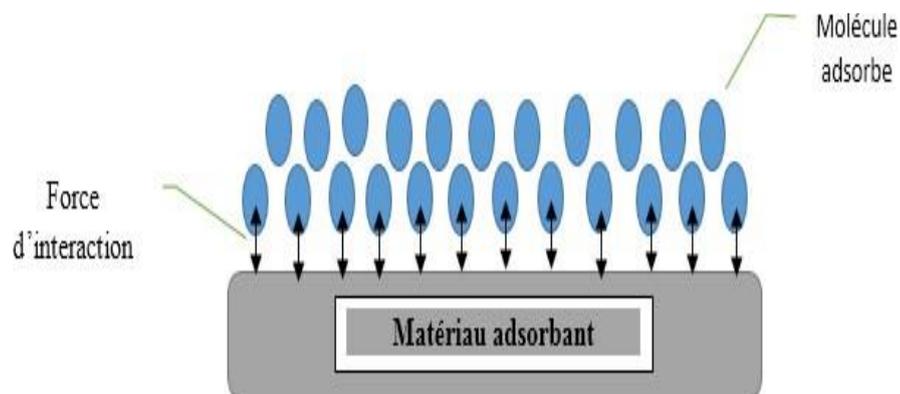


Figure 20. Principe de l'adsorption.

2.2. Types d'adsorption

Selon la quantité d'énergie mise dans le processus d'adsorption, il existe deux formes différentes d'adsorption l'adsorption physique, ou "physisorption", et l'adsorption chimique, ou "chimisorption" (**Figure 21**) ;(**Tableau03**)

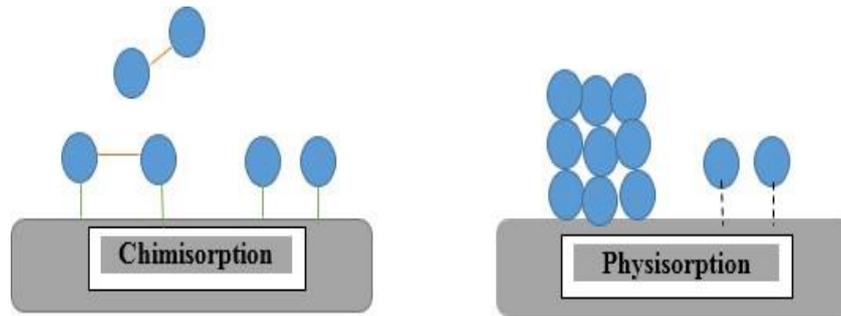


Figure 21. Types d'adsorption.

2.2.1. Adsorption physique

Physisorption C'est un phénomène spontané et réversible ; L'accessoire des molécules d'adsorbat à la surface adsorbant est sensiblement dû aux forces de van der Waals les forces polaires découlant d'un champ électrique à la surface des connexions adsorbants ou sur des Liaisons d'hydrogène dues à la présence de certains groupes de surface [93,94].

2.2.2. Adsorption chimique

La chimisorption est vraiment plus proche de la réaction chimique. Dans ce cas, le processus résulte de l'interaction chimique entre les molécules adsorbant qui forment la surface des solides et les molécules résolues avec la formation de composés chimiques entre les molécules adsorbées et la surface adsorbant [93], Ce type d'adsorption se développe à haute température et implique des énergies interactives élevées comprises entre 40 kJ/mole et 200 kJ/mole ; Ce phénomène peut Provenir de l'hétérogénéité de la surface et de l'existence de la répulsion entre Les molécules adsorbées [95].

Tableau 3.les propriétés de l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Températures du processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules et conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile

Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lent
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10Kj/mol	Supérieure à 10kJ/mol
Energies mises jeu	Faible	Elevées
Type de formation	Formation en multicouche et monocouche	Formation en monocouche

2.3. Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption comporte principalement trois étapes, chacune d'entre elles intervenant après l'expression de la vitesse totale du processus (**Figure 22**).

1-Dispersion du matériau extra-granulaire (transfert de l'adsorbat de la solution à la surface du grain).

2-Diffusion intra-granulaire du matériau (transfert du matériau dans la structure poreuse du grain à l'extérieur des sites actifs).

3-Réaction d'adsorption à l'interface des sites actifs ; une fois adsorbée, la molécule est considérée comme stationnaire [96].

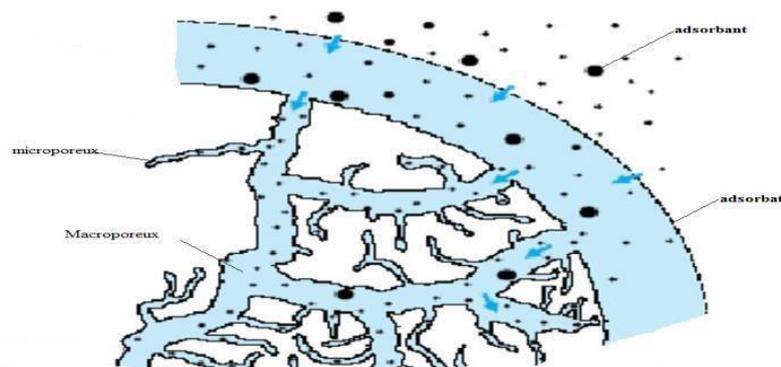


Figure 22. Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain

2.4. Isothermes d'adsorption

2.4.1. Isotherme de Langmuir

Pour l'adsorption mono moléculaire, Langmuir suggère de considérer les hypothèses suivantes, y compris; une surface de contact libre, des sites localisés exempts d'interactions mutuelles et des niveaux d'énergie équivalents [97].

2.4.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich qui l'a précédée est, en général, plus performante d'un point de vue empirique, mais comme elle ne peut être directement dérivée des principes de base, elle n'est utilisée qu'occasionnellement, voire jamais. En outre, étant donné qu'il est possible de désigner des régions spécifiques aux adsorbants solides, son absence de limite d'adsorption à une monocouche de molécules adsorbées la fait paraître encore plus artificielle [98].

2.5. Classification des isothermes d'adsorption

Il existe des différences entre le fonctionnement de chaque système adsorbant-adsorbant.

Quatre classes principales sont identifiées expérimentalement : S (Sigmode) L (Langmuir) H (haute affinité) et C. (partition constante). (**Figure 23**)

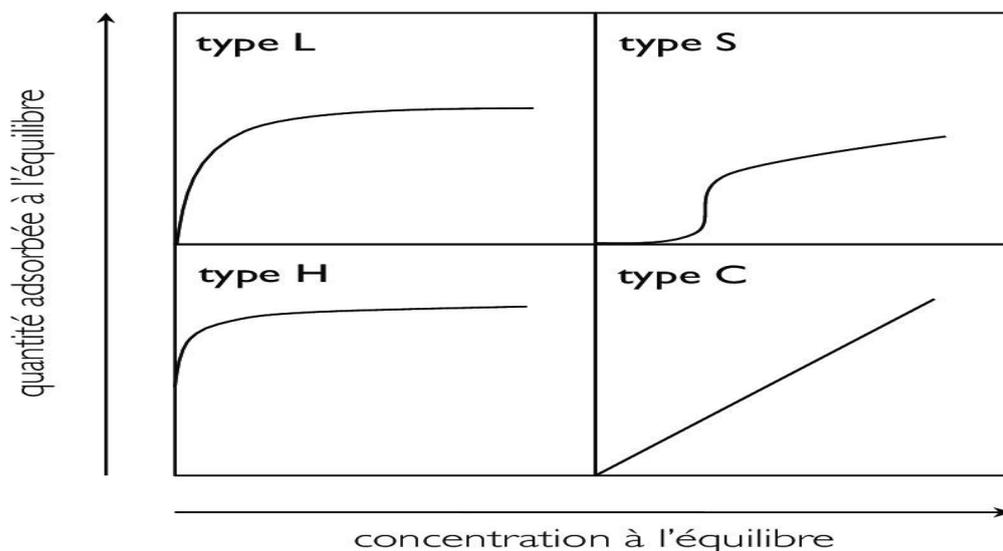


Figure 23. Schéma de la classification des isothermes d'adsorption.

2.5.1. Classe L

Lorsqu'elles sont présentes à de faibles concentrations de solution, les isothermes de classe L présentent une concavité orientée vers le bas, ce qui correspond à une réduction du nombre de sites libres au fur et à mesure de l'adsorption.

Ce phénomène se produit lorsqu'il existe de faibles forces d'attraction entre les molécules adsorbées.

2.5.2. Classe S

Les isothermes à faible concentration de cette classe présentent une concavité orientée vers le haut ; Les molécules qui ont été adsorbées facilitent l'adsorption coopérative ultérieure d'autres molécules. Ceci est dû aux molécules qui sont attirées par les forces de Van Der Waal et se rassemblent en piles où elles se combattent.

2.5.3. Classe H

L'isotherme de classe H peut également être observé lorsque des micelles ou des polymères formés à partir de molécules en solution s'adsorbent.

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, et la quantité adsorbable semble importante à une concentration presque nulle du solvant dans la solution.

Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface solide sont très fortes.

2.5.4. Classe C

La séparation constante de la solution du substrat jusqu'à un palier est une caractéristique déterminante de cette classe d'isothermes.

La linéarité montre clairement qu'il y a toujours des sites libres disponibles pour l'adsorption. En d'autres termes, les sites sont créés à la suite de l'adsorption [99].

3. Adsorbants

3.1. Définition d'adsorbants

Tous les matériaux utilisés comme adsorbants ont une structure microporeuse qui leur confère une activité de surface moyenne par masse très élevée.

Les adsorbants naturels (d'origine végétale ou animale) et synthétiques (d'origine minérale) sont tous deux utilisés dans la pratique. Les surfaces des adsorbants industriels dépassent généralement $100 \text{ m}^2/\text{g}$ et peuvent même atteindre des milliers de m^2/g . Ces matériaux doivent être soit microporeux avec des pores inférieurs à 2 nm, soit mésoporeux avec des pores dont la taille varie de 2 à 50 nm [69]. Les adsorbants suivants sont les plus couramment utilisés dans les applications de traitement de l'eau (**Figure 24**).



Figure 24. Les matériaux adsorbant.

3.2 Types d'adsorbants

3.2.1. Adsorbant à faible Capacité

Les scories, les cendres et les argiles en sont quelques exemples. Les solides en question ne peuvent pas être renouvelés [101]. L'argile est l'adsorbant le plus souvent utilisé dans cette classe [100]

3.2.2. Adsorbants à haute Capacités

On distingue différentes marques de solides tels que les résines synthétiques macroporeuses, les gels de silice, le charbon actif et autre solide de cette classe. Tous ces adsorbants peuvent être renouvelés [102].

3.3. Charbons actifs

3.3.1. Source des carbones actifs

Trouver et choisir la bonne matière première est une étape nécessaire dans la production de charbon actif ; De nombreuses matières différentes d'origine végétale, animale ou minérale peuvent être utilisées comme matériaux de base [103]. (Figure 25)

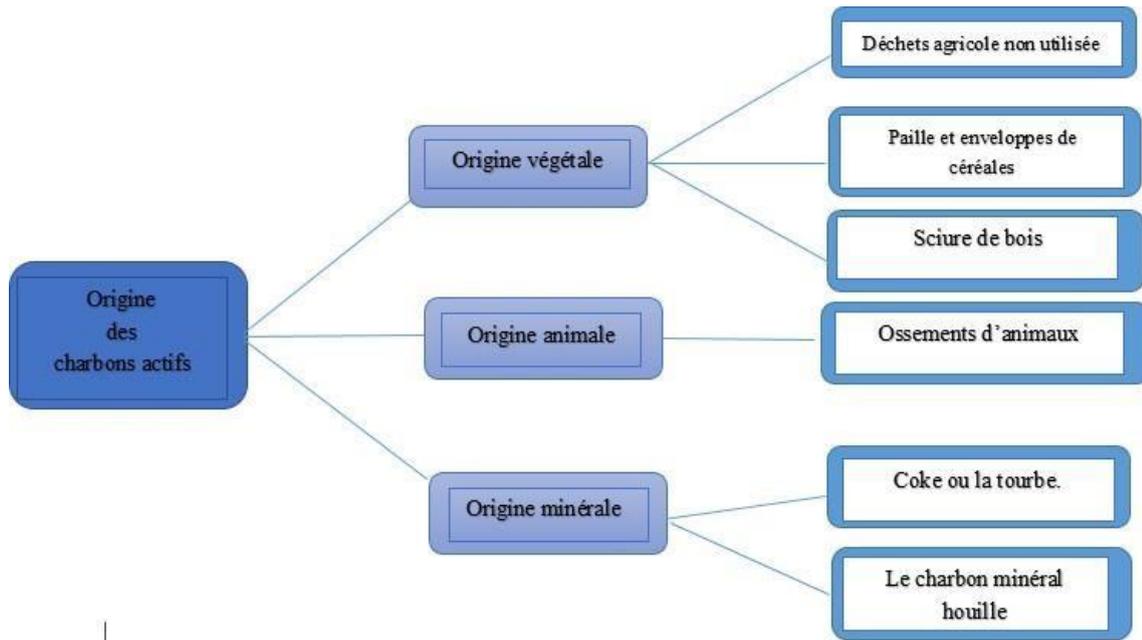


Figure 25. Source de charbon Actifs

3.3.2. Activation d'un charbon

Le procédé chimique et le procédé physique sont les deux modes fondamentaux d'élaboration des charbons ; Même si certaines variantes ont fait l'objet de recherches pour améliorer le processus de préparation et surtout les qualités des produits, ces techniques sont classiques, Leur objectif est de créer des charbons actifs ayant une grande surface et un volume de pores élevé [104].

3.3.2.1. Procédé physique

La pyrolyse, ou carbonisation du précurseur, puis la gazéification soigneusement régulée sont les deux étapes des procédés dits physiques utilisés pour créer des charbons actifs. La carbonisation a pour effet de libérer des espèces issues du processus de décomposition et de produire un résidu solide riche en carbone doté d'une structure poreuse grossière. Le taux de chauffage, la température finale et la durée de la carbonisation ont tous un impact sur

le résultat ; Il est nécessaire de faire passer le carboniser par une étape d'activation afin d'améliorer ses propriétés texturales Grâce à une gazéification soigneusement contrôlée à l'aide de vapeur de dioxyde de carbone ou d'un combinaison des deux, la porosité initiale est ouverte [105].

3.3.2.2. Procédé chimique

L'activation chimique du charbon est souvent réalisée commercialement dans un seul four par opposition à l'activation thermique, qui a lieu sur une plus grande surface. Le précurseur normalement du bois, est imprégné d'un activateur chimique, généralement de l'acide phosphorique, et le mélange est chauffé à une température de 450-700C° [106] ; Cette méthode alternative implique la déshydratation d'un agent chimique, tel que l'acide phosphorique, suivie d'une réorganisation structurale à des températures plus basses que le processus d'activation physique. Pour améliorer la formation d'une structure poreuse après un traitement thermique le précurseur est imprégné de $H_3 PO_4$ [107].

L'activation chimique présente l'avantage d'être plus abordable et de fonctionner à des températures de pyrolyse plus basses [108, 109, 110, 111, 112].

3.3.3. Formes du charbon actif

Le charbon actif est produit sous différentes formes et tailles en fonction de son et le charbon actif en poudre (CAP). (**Figure 26**) utilisation, notamment le charbon actif en grains (CAG) le charbon actif extrudé (CAE).

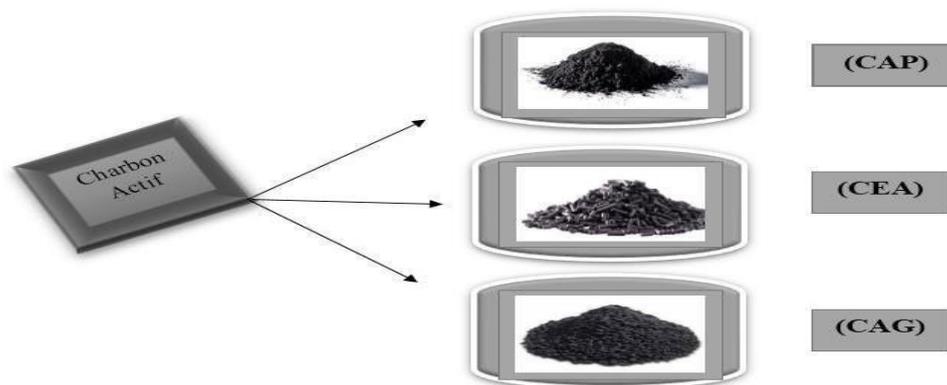


Figure 26.Schéma de la forme de charbon

Tableau 4.Formes du charbon actif.

Type de charbon	La taille de pores	Application
Charbon actif en poudre (CAP)	$\geq 0.18\text{mm}$	traitement Phase liquide et de flux gazeux
Charbon actif granulé (CAG)	0.2mm à 5mm	traitement Phase liquide et de flux gazeux
Charbon actif extrudé (CAE)	0.8mm à 5mm	Utilise pour des applications en phase gazeuse

3.3.4. Propriétés de charbon actif

3.3.3.4.1. Structure poreuse

Les trois catégories de pores identifiées par l'UICPA (Union internationale de chimie pure et appliquée) (**Figure 27**) sont les suivantes : les macropores, les mésopores et les micropores.

Les macropores sont définis comme des pores supérieurs à 50 nm les mésopores comme ceux compris entre 2 et 50 nm, et les micropores comme ceux inférieurs à 2 nm [113].

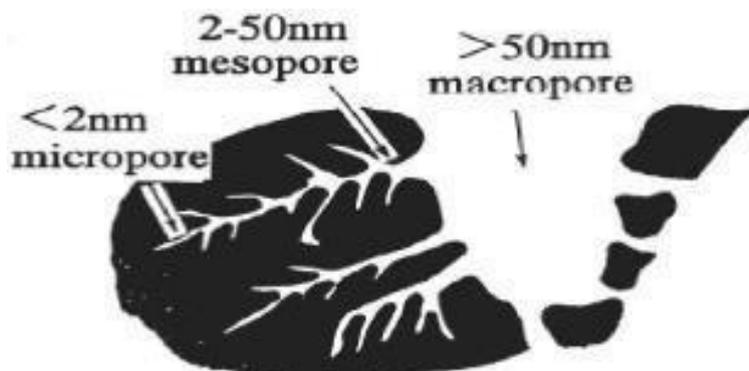


Figure 27.Structure poreuse de charbon actif

3.3.3.4.2. Surface spécifique

La totalité de la surface accessible aux molécules par unité de masse de l'adsorbant est appelée surface spécifique ou surface massique (en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$). Les parois des micropores représentent la surface interne microporeuse (**Figure 28**).

La surface non microporeuse, qui comprend également la surface non poreuse de l'échantillon et les parois des méso- et macropores, est la surface externe. La valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus importante sur les parois des micropores que sur la surface externe, ce qui représente la différence entre la surface interne et externe d'un point de vue physique.

Une double interaction entre deux parois opposées et proches l'une de l'autre et une molécule adsorbée dans un micropore explique ce phénomène [114].

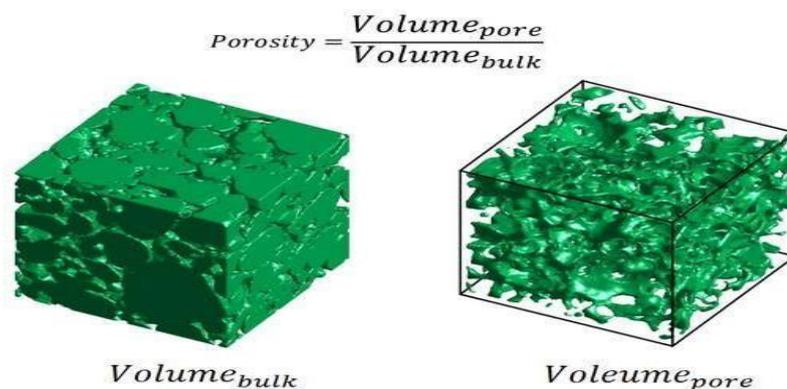


Figure 28. Surface spécifique.

3.3.5. Utilisations du charbon actif

L'utilisation du charbon actif est répartie en différents domaines comme :

Comme Traitement des eaux potables et résiduaires. ; Purification de produits industriels et dans domaine de biologie.

3.3.5.1. Applications biologique

Selon des études sur l'utilisation du charbon actif comme support des bactérien, les charbons actifs offrent une texture parfaite pour le développement bactéries. Comme on Observe différentes formes de bactéries, principalement des bactéries ciliées, le charbon actif n'a pas de rôle bactérien spécifique. Les bactéries étant plus grosses que le charbon macroporeux favorise bien plus la croissance bactérienne que le charbon microporeux.

3.3.5.2. Applications environnementales

Les adsorbants les plus produits, utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles, sont de loin les charbons actifs ; Notamment dans les domaines de la purification de l'air et de l'eau.

La porosité, la surface spécifique et les groupes fonctionnels de surface, comme le rapport, sont considérés comme les principaux facteurs contribuant à la capacité d'adsorption des charbons actifs [105].

3.3.5.2.1. Effet de surface spécifique

La surface spécifique est inversement corrélée à l'adsorption ; La surface totale disponible pour l'adsorption est généralement beaucoup plus grande que la surface spécifique extérieure [113] ; La masse solide peut voir sa surface totale augmenter en la broyant, ce qui augmente également la porosité totale [114].

3.3.5.2.2. Effet de la température

Selon le matériau adsorbant et la composition des molécules adsorbées, l'adsorption peut être un processus endothermique ou exothermique.

3.3.5.2.3. Effet de l'agitation

Les expériences montrent que le type d'agitateur utilisé et l'intensité de l'agitation ont une influence parfois non négligeable sur la quantité adsorbée [113].

3.3.5.2.4. Effet du pH

Toute étude d'adsorption doit tenir compte du pH car il peut avoir un impact sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que sur le mécanisme d'adsorption.

3.3.5.2.5. Effet de la concentration

La capacité d'adsorption d'une substance ou d'un ion augmente avec sa concentration dans la solution ; L'augmentation n'est cependant pas proportionnelle à la concentration.

Elle progresse plus lentement.

I. Introduction

Les techniques de caractérisation structurales et électriques de nos Matériaux. Il est divisé en deux parties : La première partie concernant la caractérisation structurale par différentes méthodes (ATG/DSC, DRX, MEB et FTIR). Les résultats des caractérisations menées sur les interfaces de membrane et les charbons sont présentés dans la deuxième partie.

I.1. Caractérisation structurales

I.1.1. Analyse thermique (ATG-DSC)

L'ATG est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation de masse peut être une perte de masse (émission de vapeurs) ou gain de masse (fixation de gaz).

La mesure DSC permet de déterminer le flux de chaleur associé aux transformations qui n'engendrent pas de variation de masse et qui ne pourront pas être détectée par ATG. L'analyse des matériaux accompagnées des changements de masse et de chaleur en fonction de la température, La première perte de poids souvent observée est due à la déshydratation. Elle correspond à la libération de l'eau adsorbée ou liée aux matériaux.

Certains matériaux peuvent contenir des composés organiques. Les pics de décomposition organique dans le spectre peuvent indiquer la présence de matière organique ou contenir divers minéraux. Les pics de décomposition ou de perte de masse associés à ces minéraux fournissent des informations sur leur composition.

Les pics de la courbe DSC (Calorimétrie Différentielle à Balayage) peuvent indiquer des réactions endothermiques (absorption de chaleur) ou exothermiques (libération de chaleur), fournissant des informations sur les transformations thermiques.

I.1.2. Analyse par spectroscopie infrarouge FT-IR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode simple et rapide pour connaître la structure moléculaire. Dans les domaines du proche infrarouge et de l'infrarouge moyen, l'absorption de la lumière est à l'origine de l'interaction entre le rayonnement de la source lumineuse et les liaisons chimiques. Les vibrations et les rotations des molécules sont provoquées par l'absorption du rayonnement dans cette zone. Ces vibrations sont principalement localisées dans les groupements fonctionnels, ce qui permet de les identifier par leur bande d'absorption [115].

Leur principe de base est que si un échantillon est exposé à un champ de rayonnement infrarouge alors qu'il est dispersé dans du KBr, ou si leurs compositions cristallines peuvent absorber le champ en fonction de la fréquence de vibration, ils peuvent obtenir les résultats souhaités. Le résultat est un spectre sous forme de bandes d'absorption qui montre le pourcentage de radiations infrarouges qui ont traversé l'échantillon en fonction du nombre ou de la longueur des ondes (4000-400 Cm^{-1}).

I.1.3. Analyse DRX

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique utilisée pour analyser la structure cristalline des matériaux. Elle consiste à observer la diffraction des rayons X par les plans cristallins du matériau lorsqu'un faisceau de rayons X est incident sur celui-ci. Cette technique permet de déterminer l'arrangement des atomes dans la structure cristalline du matériau, ainsi que les distances interatomiques. La diffraction des rayons X est une technique largement utilisée en science des matériaux, en chimie, en physique et dans d'autres domaines pour caractériser les propriétés des matériaux à l'échelle atomique [116 ; 117].

I.1.4. Analyse EDS

L'EDS est une technique analytique utilisée pour déterminer la composition élémentaire d'un échantillon. Elle consiste à mesurer l'énergie des rayons X émis lorsque l'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons à haute énergie dans un microscope électronique à balayage (MEB) [121].

Le faisceau d'électrons provenant de la source d'émission du MEB interagit avec l'échantillon et provoque l'émission de rayons X caractéristiques. Chaque élément possède des niveaux d'énergie de liaison spécifiques associés à ses électrons de valence. Lorsque des électrons sont émis de la couche interne d'un atome, des électrons de niveau supérieur remplissent le vide, libérant de l'énergie sous forme de rayons X. Un détecteur EDS détecte ensuite les rayons X émis par l'échantillon. Un détecteur EDS détecte ensuite les rayons X émis par l'échantillon.

La distribution de l'énergie des rayons X détectés est utilisée pour identifier les éléments présents dans l'échantillon et déterminer leur concentration relative [122].

I.1.5. Analyse Zêta mètre

L'analyse zêta-métrique est une technique qui mesure la mobilité électrophorétique des particules en suspension dans un liquide. Lorsque des particules chargées électriquement sont placées dans un champ électrique, elles se déplacent à une vitesse spécifique en fonction de leur

charge électrique, de leur taille et de leur forme. Pour mesurer la mobilité électrophorétique des particules, un champ électrique est appliqué à l'échantillon à l'aide d'électrodes. Les particules en suspension migrent vers l'électrode opposée en fonction de leur charge électrique et de l'intensité du champ électrique.

Un système de détection mesure le déplacement des particules dans le liquide en réponse au champ électrique appliqué. Ce déplacement est utilisé pour calculer la mobilité électrophorétique des particules. Le potentiel Zeta des particules en suspension peut être déterminé à l'aide d'équations et de modèles théoriques appropriés, sur la base de la mobilité électrophorétique mesurée. Le potentiel Zeta indique la stabilité électrostatique des suspensions colloïdales et peut prédire leur comportement en termes d'agrégation, de floculation ou de dispersion [123,124].

I.1.6.Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est utilisée pour doser les molécules présentes en solution lorsque celles-ci sont capables d'absorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde 200nm - 800nm. Cette technique sera utilisée pour déterminer les concentrations des trois colorants employés comme modèles de polluant organique. Le spectrophotomètre utilisé au cours de ce travail est l'Optizen 2120UV. Ce sont des spectrophotomètres à double faisceaux

Une source de lumière blanche émet un rayon lumineux ; celui-ci passe dans un monochromateur permettant de sélectionner une longueur d'onde, puis est séparé en deux faisceaux. L'un est dirigé vers la cuve de référence contenant seulement du solvant, l'autre traverse l'échantillon à analyser. Deux photorécepteurs permettent de mesurer l'intensité lumineuse de chaque faisceau. L'absorbance A de la solution est ensuite calculée à partir de (l'équation 05)

$$-\ln_{10}(A) = -\frac{I}{I_0} \dots\dots\dots(5)$$

Avec :

I_0 : est l'intensité du faisceau de référence ;

I : l'intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon. La concentration en colorant est déduite de l'absorbance à l'aide de la loi de Beer- Lambert (L'équation 06).

$$A = \epsilon . l . C \dots\dots\dots(6)$$

Avec :

ϵ : le coefficient d'extinction molaire, propre à chaque élément en ($L.mol^{-1} .cm^{-1}$) ;

l : (cm) la longueur de flamme traversée en (cm)

La quantité $\varepsilon.l$ est déterminée par un étalonnage aux longueurs d'onde λ sélectionnées avant chaque série de mesure. Les détecteurs de spectrophotomètre utilisé sont saturés pour une absorbance supérieure à certaines valeurs : il est donc nécessaire de diluer les échantillons les plus concentrés avant leur dosage

Partie II
Etude Expérimentale

Chapitre III

Matériels et méthodes

II.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les outils et les procédures utilisés au cours de l'étude. Les méthodes d'élaboration d'un support membranaire, la surface filtrante, les différents fluides utilisés et les procédures d'étude seront abordés.

II.2. Elaboration des membranes céramique

Malgré la disponibilité de plusieurs ressources naturelles, telles que l'argile, qui peuvent être utilisées pour fabriquer des supports membranaires. Il est donc possible de préparer des supports tubulaires en kaolin présentant des propriétés satisfaisants de porosité et de résistance mécanique.

II.2.1. Matières premières argileuse

Les matériaux inorganiques en poudre, les additifs organiques et les dissolvants sont les trois principaux composants utilisés pour fabriquer les supports céramiques.

La taille spécifique, la dispersion et la forme des particules sont des considérations cruciales lors de la sélection d'une poudre inorganique ;Elles ont un impact sur la répartition de la porosité, la taille des pores et la taille du produit fini [125].Au cours du processus de production, des additifs organiques comprenant des plastifiants, des lubrifiants, des défloculants et des agents de rétention d'eau sont ajoutés pour augmenter la porosité de la membrane et lui donner les qualités nécessaires. Il est essentiel de tenir compte à la fois du type et de la quantité d'additifs organiques. Ils ont un impact sur les caractéristiques des substrats, qui à leur tour affectent les caractéristiques du produit final et le processus de production [126 ,127]. Pour cette étude on utilise une argile type kaolin comme matière première pour la synthèse du support tubulaire amélioré par l'ajout Oxyde d'aluminium à 5% en poids

Le kaolin utilisé dans notre travail est fourni par l'industrie céramique de Ghazaouet (Tlemcen) sous la forme d'une poudre finement broyée. C'est une substance naturelle de couleur blanche avec une faible teneur en impuretés. Et facilement disponible. Les tableaux I.1 et I.2 fournissent des informations sur sa composition chimique et minéralogique.

Tableau 5.Composition minéralogique du kaolin.

Matériaux Minéral	Kaolinite	Muscovite	Quartz	Divers
Valeur %	83	8	5	4

Tableau 6.Composition chimique du kaolin

Composant	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO
Valeur %	49.4	35.5	0.9	<0.3	1.55	<0.1	<0.1	<0.4

II.2.2. Préparation des membranes céramiques

Le processus de création de membranes à partir de produits argileux comporte plusieurs étapes. Tout d'abord, une barbotine est préparée en mélangeant une poudre composée de kaolin et d'AlO₂ avec une quantité appropriée d'eau. Ensuite, de l'oxyde d'aluminium est ajoutée pour améliorer la qualité du produit final ; Pour favoriser la dispersion des particules d'argile dans la phase liquide et réduire la viscosité de la barbotine à une valeur appropriée pour la coulée, un agent défloculants (Na₂ SiO₃) est ajouté. En effet, une viscosité élevée limite la fluidité de la barbotine.

II.2.3.Moulage des membranes céramiques par Coulage

La première étape de ce processus consiste à obtenir une suspension stable dans l'eau, également connue sous le nom de barbotine. Une dispersion est toujours utilisée car la plupart des céramiques ne se dissolvent pas bien dans l'eau [128].

La viscosité et la concentration de la barbotine doivent être optimisées afin de permettre un remplissage parfait du moule, et un retrait minimal après élimination de l'eau dans le plâtre (**Figure 29**). Le support est ensuite démoulé, séché puis traité thermiquement avec une vitesse de montée en température de 5°C/min jusqu'à 1150°C.

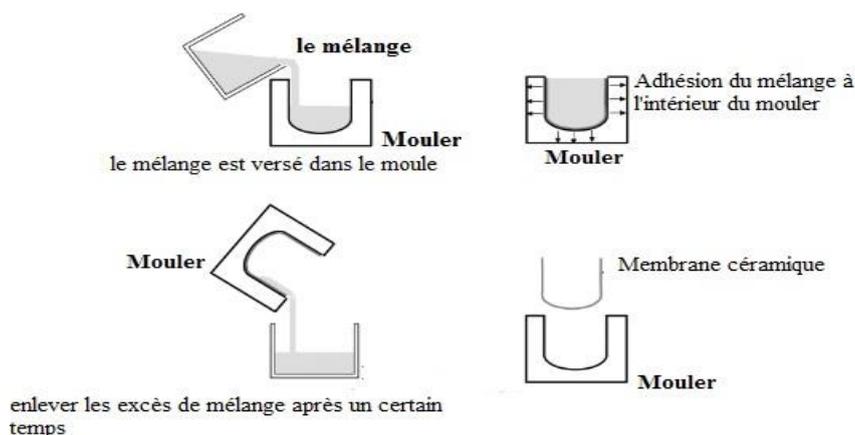


Figure 29.La préparation de la membrane céramique nécessite un moulage.

II.2.4.Séchage

Le séchage, qui a lieu à température ambiante, a pour seul but d'éliminer l'eau qui contribue à la solidification de la pâte verte. En effet, tous les additifs organiques de la pâte céramique ont des températures d'évaporation ou de carbonisation supérieures à 100°C.

II.2.5.Cuisson

La taille et la forme du produit céramique, ainsi que ses caractéristiques mécaniques et de résistance, sont déterminées par le processus de traitement thermique. Le traitement thermique de routine a été établi pour les échantillons, en tenant compte de la température de déplacement des additifs temporaires et de la consolidation des substrats. (Figure 30) montre une augmentation constante de la température jusqu'à 200 °C, suivie d'une pause de deux heures, qui correspond à l'élimination complète de la matière organique et de l'eau résiduelle après le séchage. La transformation du quartz α en quartz β nécessite une étape à 573 °C, indiquant les ajustements dus aux changements de poids et de volume. Lorsque la minérale metakaolinite se forme à des températures comprises entre 400 et 700 °C, l'eau structurale est libérée [129].

La metakaolinite se décompose entre 900 et 950 °C et la mullite commence à se former à 970 °C. Le dernier palier de température est maintenu à 1150°C, 1100°C et 1050°C pendant sept heures, suivi d'un refroidissement lent pour éviter les fissures dans le substrat. Ce processus transforme la variété monoclinique de l'aluminium en variété quadratique, ce qui permet d'obtenir un produit final composé Uniquement de mullite, de cristobalite et de phases vitreuses avec une bonne consolidation du substrat. Ces résultats ont été confirmés par l'analyse thermique (ATG/DSC), la diffraction des rayons X et les photographies MEB.

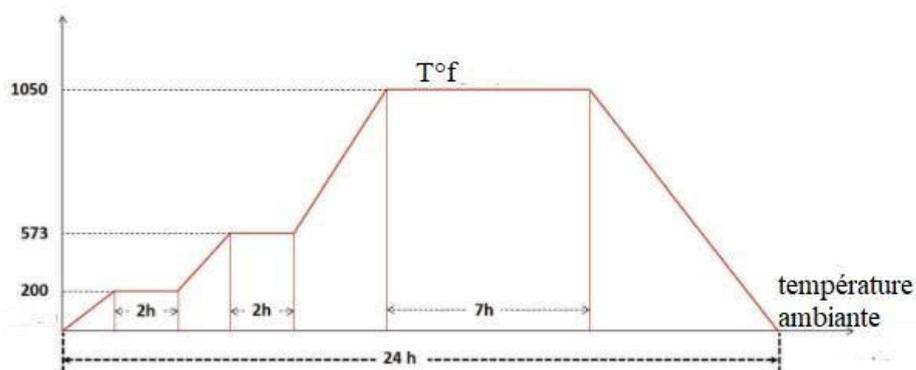


Figure 30. Evaluation thermique de la membrane céramique en fonction du temps et de variation de température.

II.3. Synthèse de la couche active d'oxyde d'aluminium

La couche active d'alkoxyde (Al_2O_3) a été préparée à l'aide de la méthode sol-gel telle que décrite dans [136].

Une mole de triéthoxyde d'aluminium $C_6 H_{15} AlO_3$ (Sigma-Aldrich) a été hydrolysée avec de l'eau désionisée (acidifiée avec HNO_3 2 N). Le mélange a été chauffé à $90\text{ }^\circ C$ pendant 6 heures. Ensuite, 100 g de triéthanolamine (TEA) ont été ajoutés à la solution résultante.

La solution est ensuite été peptiser dans des conditions acides et coulée sur le support solide pendant 24 heures. La membrane céramique a été obtenue après calcination à $750\text{ }^\circ C$ dans l'air.

La régénération de la membrane peut être réalisée par un lavage doux ou un traitement chimique avec de l'acide chlorhydrique ($pH = 3$) ou une solution d'hydroxyde de sodium ($pH = 10$).

(**Figure31**) montre la membrane céramique utilisée dans cette étude. Le processus de préparation et la configuration de la membrane comprennent principalement les étapes suivantes :

Premièrement, du kaolin bien broyé et de l'alumine Al_2O_3 (5 % en poids) ont été mélangés à de l'eau distillée pour atteindre la valeur de viscosité optimale d'environ 1,60 cP.

Ensuite, quelques gouttes de silicates de sodium ont été utilisées comme défloculants pour améliorer l'homogénéisation de la suspension en formant une double couche électrique autour des particules ; lorsque la suspension était homogène, elle a été versée dans des moules en plâtre poreux. Les moules ont absorbé la majeure partie du liquide par capillarité, ce qui a entraîné la solidification de la pâte ; Cette opération a permis de préparer une membrane céramique, appelée CM1. Pour améliorer les performances d'une membrane céramique conventionnelle, une fine couche d'alumine alkoxide tretoxide a été ajoutée à la membrane CM1, ce qui a donné lieu à la création d'une autre membrane céramique, dénommée CM2. Les deux membranes céramiques avaient une forme tubulaire monocanal.

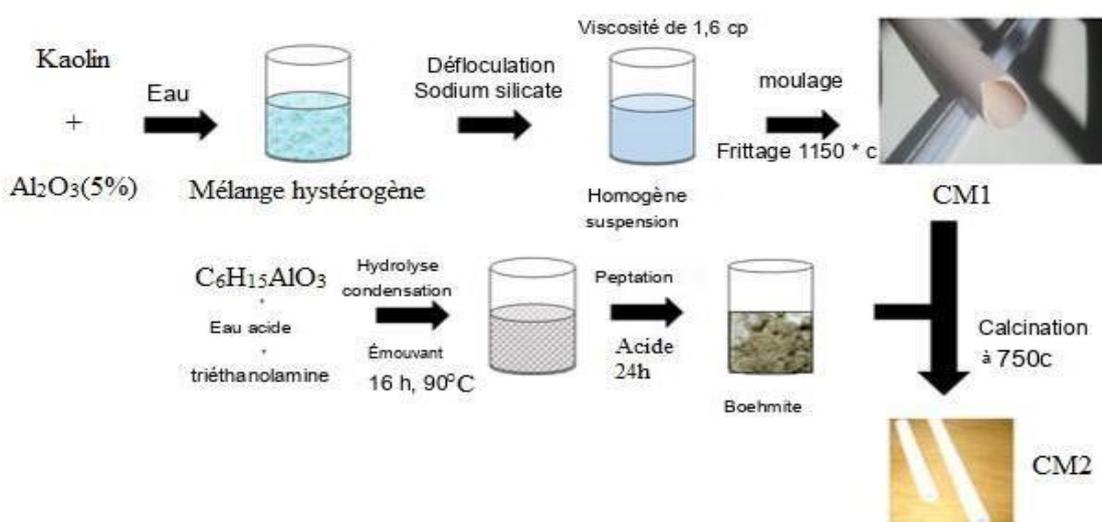


Figure 31. schéma de préparation de la membrane céramique.

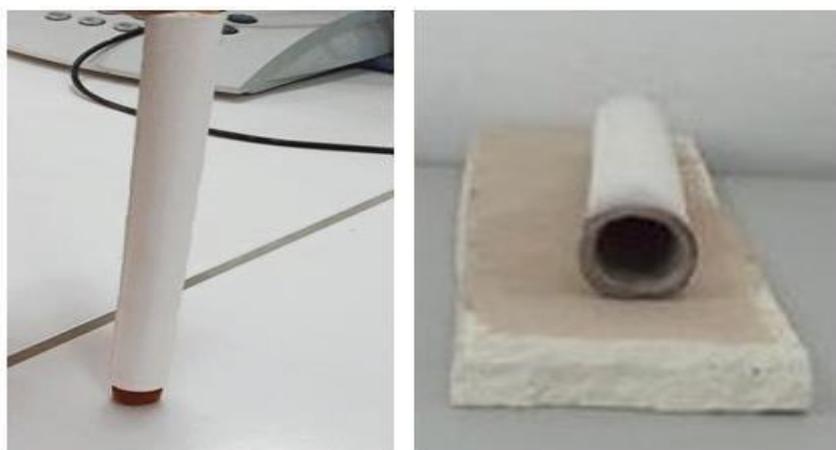


Figure 32. La membrane céramique (CM2) utilisée dans cette étude.

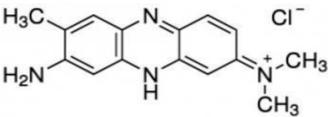
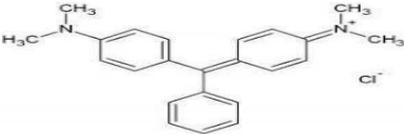
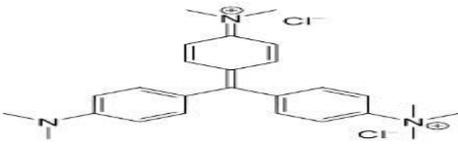
II.4. Polluants liquides utilisés

II.4.1. Les Colorants

Les colorants sont très présents dans les déchets de l'industrie textile. Ces derniers sont souvent utilisés de manière excessive pour rehausser la couleur, de sorte que la concentration de colorants dans les eaux usées est élevée. En raison de la faible biodégradabilité de ces colorants, les méthodes de traitement biologique sont difficiles à utiliser, ce qui contribue à la dégradation de l'environnement. Pour éliminer les colorants des effluents industriels, diverses procédures ont été utilisées [130].

Pour la réalisation de notre travail, nous nous sommes intéressés à traiter trois colorants par ultrafiltration. Les colorants étudiés sont le rouge neutre, le vert de méthyle, le vert de malachite. Leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau suivant. Pour cela, une étude systématique de l'influence de divers paramètres tels que le taux de rétention, le pH, le flux de filtration et la conductivité... Le taux d'élimination des colorants en utilisant les membranes céramiques est examiné en filtrant les solutions colorées à différentes concentrations (10^{-5} , 10^{-3} et 10^{-4} M) à un pH bien déterminé. La concentration des solutions perméables des colorants a été déterminée par une spectrophotométrie. La détermination des propriétés spectrophotométriques de ces colorants: λ max pour laquelle l'absorbance est maximale et le pH des solutions colorées sont rassemblées dans le tableau.

Tableau 7. Valeurs des longueurs d'ondes (λ max), structure et caractère des colorants étudiés.

Colorants	Caractère	Structure	λ max
Rouge Neutre	Cationique		435
Verte de malachite	Cationique		615
Verte de méthyle	Cationique		632

II.4.2. Rejets liquides industriels

La pollution de l'eau est souvent causée par des objets flottants, des matières grossières et des particules en suspension. Ces particules peuvent être classées comme des matières grossières ou des matières en suspension, qui sont fines et insolubles. Ce type de pollution peut être à l'origine d'une série de problèmes tels que le dépôt de matériaux, l'adsorption physico-chimique et la détérioration des équipements [131]. Les effluents à forte DCO ne peuvent pas, dans la plupart des cas, être rejetés dans le milieu naturel après un traitement physico-chimique ou biologique. Ils doivent respecter des normes de DCO de plus en plus strictes, qu'ils soient rejetés dans le milieu

naturel ou dans une station d'épuration municipale. La limite de rejet des effluents industriels est fixée à 120 mg/l [132]. on a effectué un traitement de quelques effluents des rejets liquides industriels, par une membrane synthétisée en mesurant la DCO, le flux, le pH. Les rejets traités sont : le rejet laitier (RL) et le rejet BCR dont les caractéristiques sont donnés par le tableau avec

RL : le rejet laitier

BCR : ce type de rejet est d'origine de la production des Boulonnerie.

II.4.2.1 Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) est une méthode primaire pour déterminer la pollution organique globale des eaux usées ou naturelles.

Le principe de la DCO est basé sur La méthode implique l'oxydation à chaud de la matière organique de l'échantillon Dans une solution sulfochromique concentrée, suivie de la détermination du chrome hexa valent résiduel.

La méthode de la DCO est avantageuse en raison de sa facilité de mise en œuvre et de sa normalisation.

L'échec relatif des autres méthodes instrumentales de remplacement, telles que la demande totale en oxygène et la DCO, n'a pas permis d'obtenir des résultats satisfaisants Comme la demande totale en oxygène et le Carbone organique total, c'est évident dans les résultats de l'AFNOR 190101[133].

La méthode utilise des tubes jetables avec des réactifs intégrés et repose sur le principe de l'oxydation de la matière organique par une solution standard de bichromate de potassium en présence d'acide sulfurique.

Le bichromate de potassium est préféré à d'autres oxydants en raison de son fort pouvoir oxydant, de sa polyvalence, de sa pureté et de sa grande stabilité. Pour accélérer l'oxydation de certains composés organiques, le sulfate d'argent est utilisé comme catalyseur.

Cependant, les halogénures (chlorure, bromure et iodure) forment un précipité avec le sel d'argent. Pour contrer cette interférence, on ajoute du sulfate de mercure (II), qui complexe les halogénures.

Les faibles concentrations peuvent être déterminées à l'aide de tubes conçus pour la plage comprise entre 3 et 150 mg/L d'O₂, Ces tubes ne contiennent pas suffisamment de réactif pour évaluer un résultat supérieur à 150 mg/l d'O₂, à moins que l'échantillon ne soit dilué de manière appropriée. Les tubes conçus pour la plage entre 20 et 1500 mg/l d'O₂ sont utilisés pour déterminer les concentrations élevées. Il est important de noter que ces tubes ne contiennent pas suffisamment de

réactif pour évaluer un résultat supérieur à 1500 mg/l d'O₂, à moins que l'échantillon ne soit dilué de manière appropriée [134].

II.4.2.2. Évaluation de la Conductivité des polluants liquides

La conductivité de l'eau est mesurée pour déterminer sa capacité à transporter le courant entre deux électrodes (équation 04). Cette mesure est également utilisée pour déterminer la quantité de solides en suspension dans l'eau, car la plupart des matières dissolubles dans l'eau existent sous forme d'ions chargés électriquement. Il est important de noter que la conductivité est également influencée par la température de l'eau, les températures élevées entraînant une plus grande conductivité [135]; Les appareils de mesure utilisés sur le terrain effectuent en général automatiquement cette conversion. Comme la température, des contrastes de conductivité permettent de mettre en évidence des pollutions, des zones de mélanges ou d'infiltration.

La conductivité est également l'un des moyens de valider les analyses physico-chimiques de l'eau [44]. La concentration en sel dans les solutions perméables a été mesurée par un conductimètre (model DDSJ-308A). La concentration dissoute en sels est directement liée à la conductivité par le rapport suivant :

$$K = \gamma \cdot \Lambda_c \cdot C \dots \dots \dots (4)$$

Avec :

K : est la conductivité ;

γ : un facteur de conversion ; Λ_c : la conductivité molaire ;

C : spécifiques la concentration molaire du sel. Par conséquent, la mesure de la conductivité permet la détermination de la concentration saline correspondante fournissant un procédé de normalisation à l'avance $K=f(c)$.

Le titrage spectrophotométrique est une méthode utilisée pour déterminer l'absorption maximale d'une espèce chimique en fonction de son rayonnement spectral. Pour tracer la courbe d'étalonnage $A = f(C)$ à l'aide des solutions connues, placer la cuve contenant la solution à titrer dans le spectrophotomètre et vérifier son absorbance. La concentration sur la courbe d'étalonnage peut alors être obtenue graphiquement ; Il est important d'établir des courbes d'étalonnage pour les polluants. Préparer des solutions filles avec des concentrations d'environ 10^{-3} M à partir des solutions de base. Une analyse spectrophotométrique a été effectuée sur toutes les solutions colorées à une longueur d'onde correspondant à chaque couleur dans le domaine visible. Les résultats de l'absorbance en fonction de la concentration sont présentés sous forme de graphiques dans (**Figure 33**).

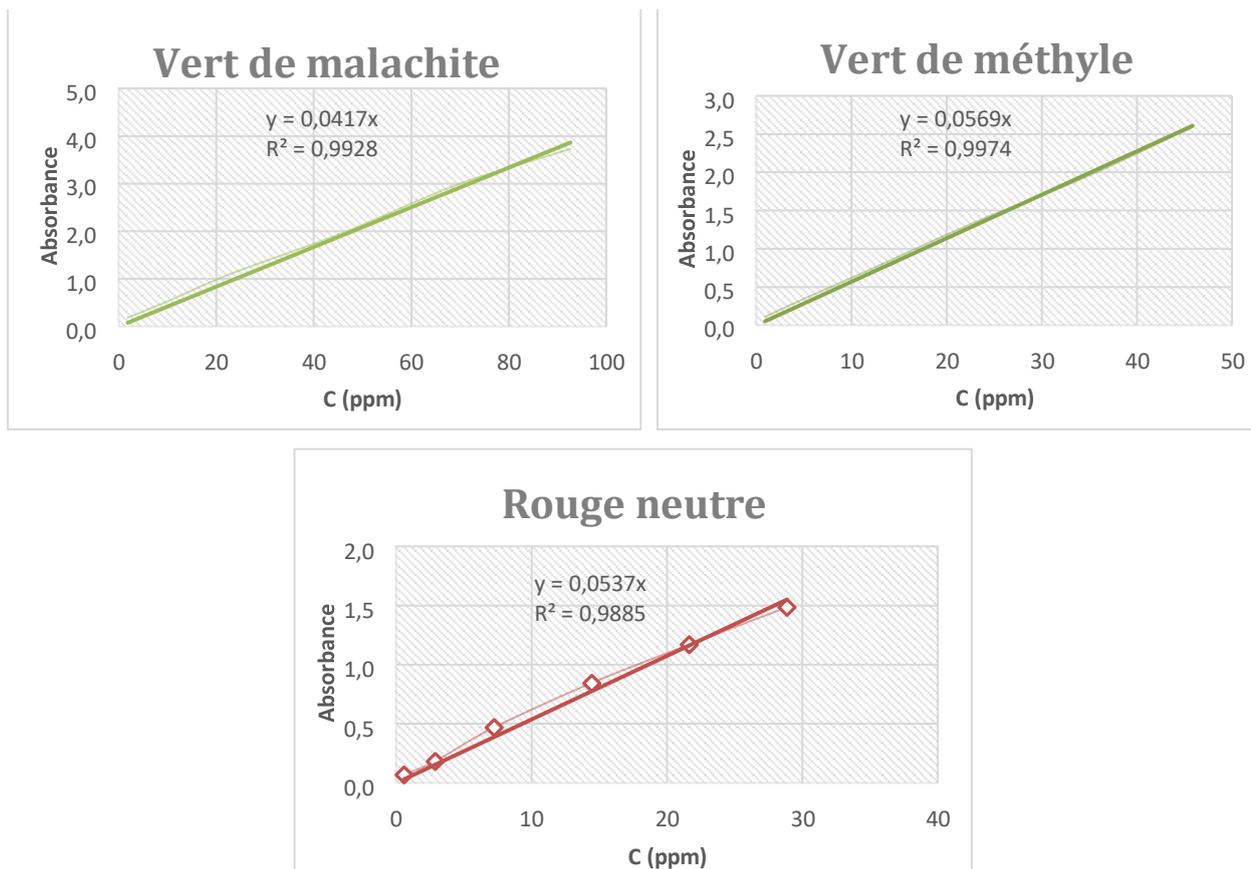


Figure 33. courbs d'étalonnage les trois colorants utilisés.

L'équation de la ligne droite montre la relation entre l'absorbance (A) et la concentration du colorant, avec un coefficient de régression R^2 . Ces équations peuvent être utilisées pour calculer la concentration d'une solution perméable inconnue [44].

III.1.Introduction

L'écorce de pin, un sous-produit de l'industrie forestière, est une matière première potentielle pour la production de charbon actif en raison de sa composition chimique et de sa structure poreuse. La transformation de cette ressource naturelle en adsorbant permet de valoriser les déchets forestiers et d'offrir une solution économique et écologique pour le traitement des eaux.

L'objectif de ce chapitre est d'activer chimiquement deux charbons à base d'écorce de pin. Les deux charbons ont fait l'objet d'une analyse ATG-ATD.

En outre, l'échantillon de charbon a été analysé par spectroscopie infrarouge, La valeur du pH à laquelle la charge globale de l'adsorbant est égale à zéro (pH pcz) a également été déterminée, Et la porosité et la distribution des pores des deux carbones ont été analysées à l'aide d'un microscope électronique à balayage.

III.2.Source de charbon

Les origines du "charbon actif " (également connu sous le nom de "charbon") remontent à l'Égypte ancienne, où ses propriétés adsorbants étaient utilisées à des fins médicinales et pour purifier les huiles. Mais en réalité, il s'agit de charbon de bois, car ce n'est qu'à la fin du XIXe siècle que le charbon actif est apparu au sens contemporain du terme. C'est à Raphael Ostrejko, un Russe qui a travaillé à l'amélioration des propriétés absorbantes des charbons lors du processus de teinture du sucre dans les années 1900, que l'on attribue la création du produit [137].

III.3. Préparation Les charbon activé

Le charbon actif est un charbon microporeux inerte qui a subi un traitement pour augmenter sa surface. En raison de sa grande capacité d'adsorption, il présente une surface spécifique très importante, comprise entre 100 et 2000 m²/g [138].

Pour produire du charbon actif, la matière organique est chauffée à des températures extrêmement élevées, allant de 400 à 1000 °C, afin d'éliminer tous les pores. Les charbons activés peuvent être produits par activation physique ou thermique ainsi que par activation chimique. Ces deux méthodes sont couramment utilisées dans la production de charbon actif [139]

III.3.1.Procédé physique

Pendant 6 à 8 heures, la matière première est carbonisée à une température d'environ 600°C. L'oxydation à haute température (700-1000°C) qui se déroule pendant 24-72 heures en présence d'un mélange de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau peu oxydant [140].

III.3.2. Procédé chimique

En présence d'acide phosphorique ou de chlorure de zinc, la carbonisation et l'activation sont réalisées successivement à 400 et 600°C. Ces substances agissent comme un catalyseur d'oxydation et permettent la croissance de la microporosité et de la mésoporosité par l'augmentation du diamètre des pores. Le processus de fabrication comprend les opérations de granulation, de tamisage et de conditionnement.

III.5.Transformation chimiques et physicochimiques pendant la pyrolyse

La pyrolyse est une réaction de décomposition thermique qui transforme la matière organique en charbon de bois. Le processus consiste à chauffer la matière organique à une température élevée en l'absence d'air, ce qui libère des gaz ou des substances volatiles [141].

Dans ce travail, la valorisation de l'écorce de pin (**Figure 34**) a été choisie car elle peut servir de bon précurseur pour la préparation de biosorbants à hautes capacités d'adsorption contre les polluants organiques Ecorce de pin ;La composition typique des écorces est une fine couche interne (phloème), une épaisse couche externe (rytidom) et une couche intermédiaire (péridème) entre les deux. L'épaisseur de l'écorce varie en fonction de l'âge et de la taille de l'arbre. Les principales sources d'amidon, d'acides gras et de tanin se trouvent dans les cellulosomes qui composent le phloème, dans de minuscules les résines se déplacent en fonction les unes des autres. Le péridème est constitué de

Trois couches, dont l'épaisseur varie selon les espèces. La liste des substances présentes dans l'environnement est très vaste, mais les principales familles de substances sont les hydrates de dioxyde de carbone (cellulose, hémicellulose), les pectines, les lignines, les terpènes (flavonoïdes, tanins, stibénoïdes, et autres), et les poly-flavonoïdes [142].



Figure 34.photographie d'arbre de pin au Vieux Saida.

III.6. l'écorce de pin

Les écorces sont, constituées d'une fine couche intérieure (phloème) et d'une couche externe (rytidom) séparées par une couche intermédiaire (periderme). L'épaisseur de l'écorce varie en fonction de l'arbre et de son âge. Les parois cellulaires qui constituent le phloème sont principalement riches en amidon, en acides gras et en tanin. Les résines circulent quant à elles, à l'intérieur de minuscules canaux Le periderme est composé de trois couches dont l'épaisseur varie avec l'espèce. Bien qu'il existe de nombreux types de substances chimiques dans l'écorce, les principales catégories sont les terpènes (flavonoïdes, tanins, stibènes et autres composés), les pectines, les lignines et les poly-flavonoïdes, La durée de vie de l'écorce est estimée entre 6 et 7 ans pour les grandes écorces et 5 ans pour les écorces de taille moyenne. L'épingle est un matériau organique assez lourd (par rapport à d'autres paillis organiques comme le chanvre, le lin, la paille, la tonte...) et se décompose lentement. La forme en fléau de l'écorce lui confère une importante capacité d'absorption de l'eau (80 % de son poids).

En réalité, son acidité ne diminue pas avec le temps, son pH varie de 4 à 8 selon le niveau de compostage. Enfin, une belle couleur brun-rouge a jailli de l'écorce océanique.

III.7. Les matérielles et méthodes

III.7.1. Le matériel regroupe les verreries de laboratoire, les produits chimiques, les appareils et les colorants

Les verreries est constituée essentiellement de :

Béchers, erlenmeyer, burette graduée, fiole jaugée, pissette, pipette, tamis, creuset.

Les réactifs utilisés sont : Acide ortho phosphorique (H_3PO_4) de pureté 85%, Soude (NaOH) de pureté 98% et de masse molaire 40g/mol, Iodure de potassium (KI) de pureté 99% et de masse molaire 166,01g/mol, Diode (I_2) de pureté 99,8%, densité 4.83 et de masse molaire 253,81g/mol, Thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) de pureté 99% et de masse molaire 248,18g/mol, Bleu de méthylène ($C_{16}H_{18}Cl N_3S$) de pureté 82% et masse molaire 318,85g/mol, Acide chloridrique (HCl) de pureté 37%, densité 1,19 et de masse molaire 36,5g/mol, Vert de malachite de pureté 100% et de masse molaire 269.31g/mol. La biomasse utilisée pour la préparation des charbons est essentiellement constituée écorces de pin (vieux Saida).

III.7.2. Méthodes de préparation le charbon active

L'écorce de pin de comme présente dans figure 01 lavée à l'eau distillée, sèche et tamis on obtienne une poudre marronne (OT) (Figure 35).



Figure 35. L'écorce de pin morceaux et poudre.

III.7.2.1.Préparation de (ACPB1)

Parmi les acides ; l'acide phosphorique a été très largement utilisé pour l'activation des charbons pour cela 10g de (OT) ont été mélangés avec 20g de la solution H_3PO_4 (50 en poids) et maintenus sous agitation pendant 03h ; le produit est ensuite lavé à l'eau distillée et séché à $100^\circ C$ pendant 24h.

III.7.2.2.Préparation de (ACPB2)

Le matériau brut ainsi préparés est imprégnée dans une solution d'acide phosphorique concentre 50 en poids ; chauffées à $80^\circ C$ avec un reflux total des vapeurs pendant 3h et sont par la suit séparés par filtration, après 24h de séchage a l'aire libre; le produit est ensuite lavé à l'eau distillée et séché à $110^\circ C$ pendant 24h. (Figure 36)

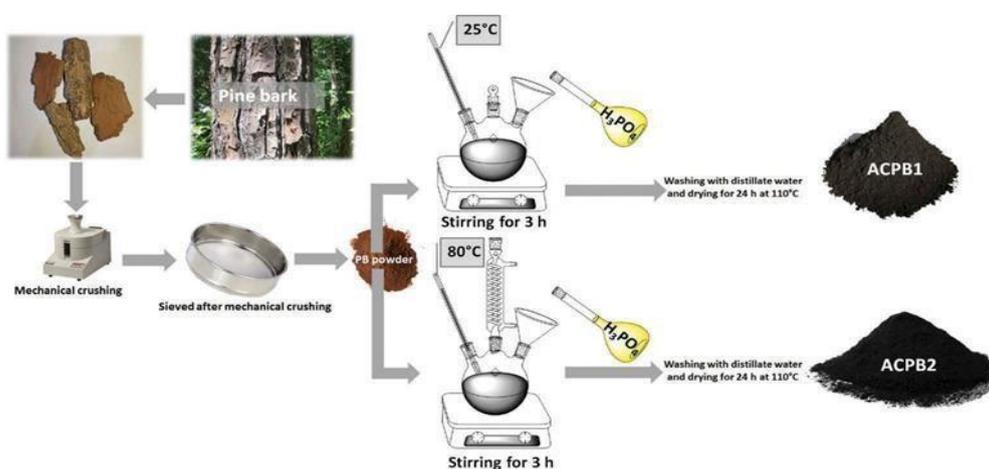


Figure 36. Schéma prépare le charbon active.

III.7.3.Méthodes d'adsorption

Les essais d'adsorption sur le CA ont été réalisés en ajoutant une masse de 0.05g d'adsorbant a 50ml de solution de concentration 150mg/l de VM Toutes les expériences ont été effectuées sous une agitation de 350tr/min. La température et le PH du milieu réactionnel ont été mesurés au début de chaque application sur CA ; à l'arrêt de chaque expérience, le mélange de la réaction subit une centrifugation pour isoler l'adsorbant de la solution .La détermination de la concentration du colorant restant après l'adsorption a été pratiquée par un spectrophotomètre UV-Visible à une longueur d'onde d'adsorption de 617nm. Le pourcentage éliminé R% et la quantité adsorbée Q_e (mg/g) du VM a l'équilibre ont été calculée par (les équations 07et 08) :

$$R\% = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) 100 \dots \dots \dots (7)$$

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \dots \dots \dots (8)$$

C_0 et C_e (mg/l) sont les concentrations initiales et à l'équilibre du colorant en solution ; m est la masse de l'adsorbant(g).

III.7.4. Influence du temps de contact

Les expériences de cinétique ont été effectuées en utilisant solution de concentration d'adsorbant VM de 150mg/l pour chaque application, une masse de 0.05g de CA z été ajoutée a un volume de 50ml de solution colorée .le mélange de la réaction est agité a350tr/min, à température ambiante a PH de solution 3,72.

III.7.5. Influence de la masse de l'adsorbant

L'étude de l'effet de la quantité du CA a été effectuée en dispersant a chaque expérience en ordre croissant des masses de matériau adsorbant sur chaque volume de 50ml de solution d'adsorbant a 150mg/l .les réaction d'adsorptions se déroulent sous agitation de 350tr/min durant 30min a température ambiante et a un PH de solution 3.72

III.7.6. Influence de PH

L'étude de variation de PH en dispersant à chaque expérience sur chaque volume de 50ml de solution d'adsorbant a 150mg/l avec une masse de 0.04g de CA les réaction d'adsorptions se déroulent sous agitation de 350tr/min durant 30min a température ambiante.

III.7.7. Influence de température

Les essais de l'effet de la température sur la réaction d'adsorption du matériau adsorbant (CA) avec le colorant(VM) ont été réalisés à différents températures de 298, 308,318 et 328K .Une masse de 0.05g a été additionnée a 50ml de solution colorée a 150mg/l .le mélange réactionnel subit une agitation de 350tr/min pendant 30min a la fin de la réaction les échantillons ont été analysés par spectrophotomètre UV-Visible pour déterminer la concentration résiduelle.

Chapitre IV

**Caractérisations des membranes
céramique**

IV.1.Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les Caractérisations de membrane céramique et les résultats des tests de filtration et leurs discussions.

L'évaluation de cette membrane dans la filtration des polluants liquides sont présentées dans la seconde partie. Il s'agit notamment de supputer ces membranes dans la filtration des colorants, Rejet d'origine de la production des Boulonnerie et rejets laite.

IV.2.Caractérisations de membrane

La composition chimique du kaolin a été déterminée quantitativement par des mesures de fluorescence X avec un spectromètre ARLTM OPTIM'X WDXRF. La caractérisation cristallographique de CM a été étudiée par diffraction des rayons X (XRD) à l'aide d'un diffractomètre automatisé pour poudres XPert MPD utilisant une source de rayonnement CuK α 1 ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). La morphologie et la microstructure des membranes céramiques ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (JEOL, JMC-6000). La taille des pores du support a été déterminée par prosimètre au mercure (MicroMETRICS, Autopore II 9215). L'analyse calorimétrique des membranes a été réalisée à l'aide d'un instrument TA DSC-TGA SDT 2960. L'analyse à couvert une plage de température de 0 à 1000 °C à une vitesse de 5 °C/min sous air.

IV.2.1. L'analyse DRX de CM

Les membranes céramiques, α -Al $_2$ O $_3$ et Al $_2$ O $_3$ -kaolinite, ont toutes deux été analysées par XRD (**Figure 37**) montre que le CM fabriqué contient des matériaux Al $_2$ O $_3$, et un pic large et faible (002) obtenu à partir du diagramme XRD de la membrane Al $_2$ O $_3$ a été attribué à la structure des couches céramiques [143]. (**Figure 37**) montre que le CM2 fabriqué contient des matériaux Al $_2$ O $_3$ et qu'un pic large et faible (002) obtenu à partir du diagramme XRD de la membrane Al $_2$ O $_3$ a été attribué à la structure des couches céramiques [143]. En outre, les pics obtenus à partir des particules d'Al $_2$ O $_3$ -kaolinite ont illustré l'existence de la phase kaolinite, confirmant le mélange réussi de la kaolinite avec l'Al $_2$ O $_3$. Les diagrammes XRD ont montré des pics à $2\theta=16^\circ, 23^\circ, 28^\circ, 32^\circ$ et 47° , correspondant respectivement aux lignes (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (2 1 1) et (2 0 4), qui sont associées à l'Al $_2$ O $_3$. Ces pics n'étaient pas présents dans les diagrammes DXR de la membrane Al $_2$ O $_3$ -kaolites, ce qui indique l'homogénéité solide des matériaux obtenus. La distribution des éléments chimiques à la surface des membranes céramiques fabriquées a été étudiée à l'aide d'une analyse FXR ; En outre, la distribution des éléments Al $_2$ O $_3$ et SiO $_2$ de la

Membrane céramique était relativement uniforme, ce qui indique que l'enrobage d' Al_2O_3 sur la membrane de kaolinite a réussi.

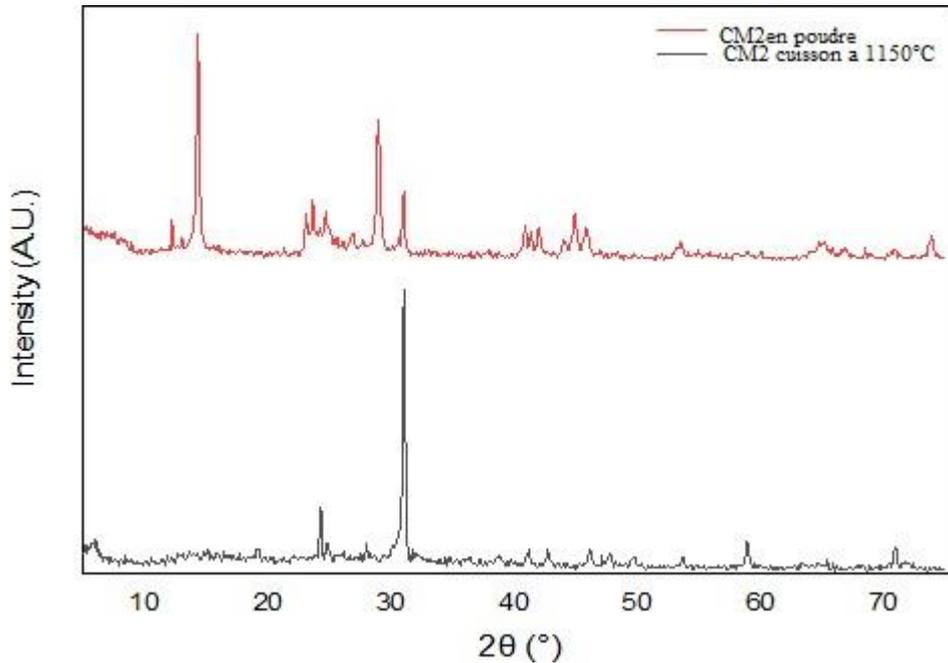


Figure 37. Le spectre DRX de membrane céramique CM2.

IV.2.2. Morphologie de surface de CM

La morphologie de la surface des membranes céramiques a été examinée par microscopie électronique à balayage (MEB). Le CM2 avait une structure visiblement compacte avec des pores plus larges, tandis que les deux CM avaient une surface poreuse. Il convient de noter que le CM2 présente une surface très poreuse par rapport au CM1. Les membranes fabriquées étaient exemptes de défauts et avaient une taille de pore moyenne de dix μm , ce qui les rend adaptées aux applications de microfiltration.

La température de calcination a affecté la taille des pores des membranes. Plus précisément, les membranes calcinées à 750°C avaient moins de pores que celles calcinées à 1150°C , qui présentaient des pores plus larges. La variation de la croissance des particules à des températures plus élevées peut être attribuée au rôle crucial de la température. La température doit augmenter régulièrement jusqu'à 573°C pour la transformation du quartz α en quartz β , ce qui induit des transformations liées aux changements de volume et de poids. La metakaolinite se forme à une température de 700°C [146] et se décompose entre 900 et 950°C , après quoi la mullite commence à se former à 970°C . Ces résultats ont été confirmés par la prosimètre au

mercure, qui a mesuré le diamètre des pores et illustré la distribution de la taille des pores, comme le montre la (**Figure 38**).

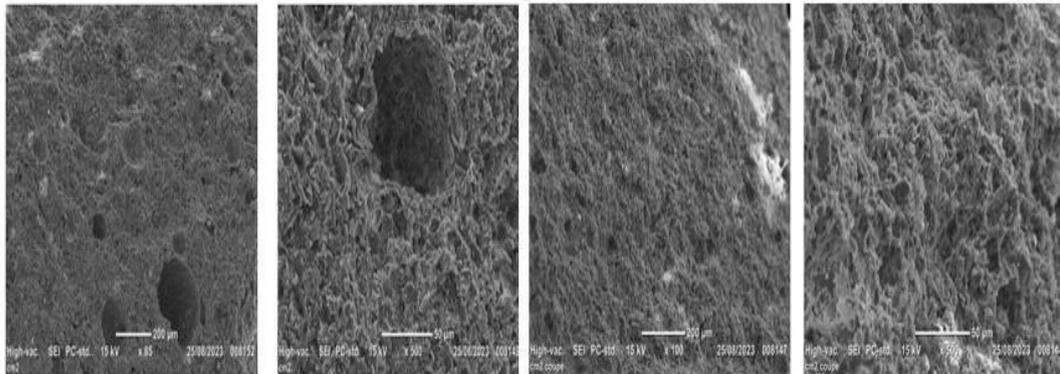


Figure 38. Photographie de MEB de la membrane céramique CM2.

IV.2.3. Analyse ATG-DSC de CM

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est un outil crucial dans notre étude, car elle fournit des indications sur le comportement thermique, la composition et la stabilité thermique de la membrane céramique. Les résultats, présentés dans (**Figure 39**), indiquent que le mélange de membranes a subi une perte de poids dans deux régions distinctes.

Une perte de poids d'environ 0,7 % a été observée dans la plage de température de 80 à 131,4 °C en raison de l'élimination des molécules d'eau faiblement liées dans le mélange d'échantillons. Dans la plage de température de 131,4 à 404 °C, l'échantillon subit une perte de poids d'environ 0,29 %. Cette perte de poids peut être attribuée au processus de pré-déshydratation du kaolin. Le processus de pré-déshydratation du kaolin est causé par le réarrangement de la couche octaédrique, qui se produit d'abord à la surface OH [147].

La deuxième région, avec une perte de 0,8 % entre 460 et 520 °C, est associée à la décomposition d'Al₂O₃-kaolinite causée par la transition du quartz alpha au quartz bêta. Au-dessus de 820 °C, aucune modification de la perte de poids n'a été observée, ce qui indique que la température minimale de frittage pour la préparation des membranes céramiques est supérieure à 820 °C. Un pic endothermique à 420 °C a été observé, attribué à la déshydratation de l'hydroxyle d'Al₂O₃. La perte de poids après 600 °C est liée à la déshydroxylation de l'hydroxyde de calcium en oxyde d'alumine.

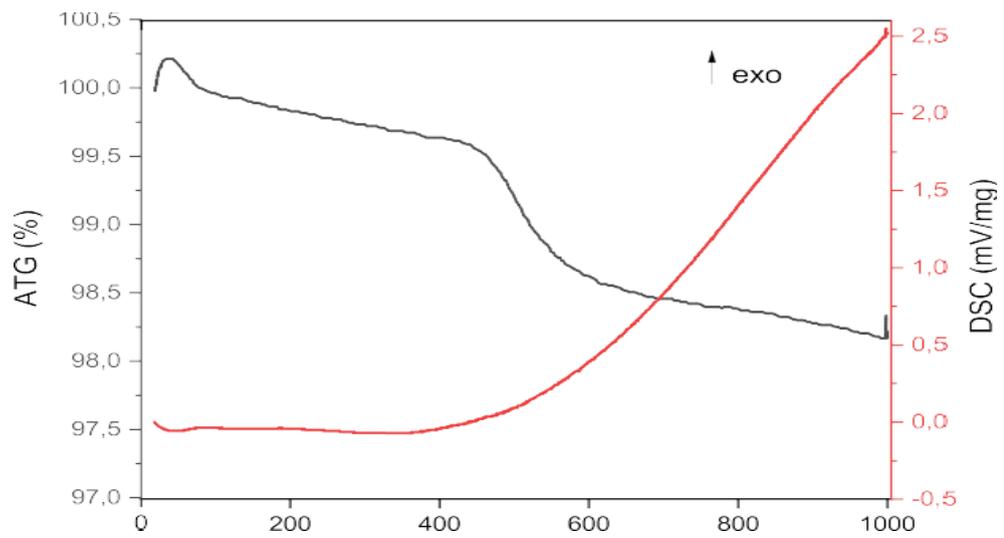


Figure 39. Spectre ATG-DSC de la membrane céramique CM2.

IV.3. Étude des substances polluantes liquides par filtration membranaire.

IV.3.1.Perméabilité de MC

Les tests de perméabilité sont réalisés sur la membrane et dont les caractéristiques sont déterminées :(longueur=23mm diamètre intérieur/extérieur=15/19 mm).

La filtration est de type tangentiel et la pression appliquée est variée de 0.5 jusqu'à 5 bars.

La solution d'alimentation est l'eau de robinet. Le volume d'eau récupéré est mesuré durant 1 heure, à des intervalles de temps de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50,55 et 60 minutes.

La perméabilité est la quantité d'eau qui traverse une membrane à une pression et à une température spécifiques par unité de surface. Il s'agit d'une propriété essentielle des membranes que nous avons synthétisées et améliorées, qui détermine leur utilisation potentielle dans le traitement des polluants liquides.

La perméabilité de la membrane est définie comme le rapport entre la pression transmembranaire (PTM) et le flux de perméat (J) (L'équation 09).

$$Jp = \frac{Qp(t)}{S(t)} \dots\dots\dots(9)$$

Avec :

J_p: le flux de perméat (L/hm²).

Q_p: le débit de perméat (L/h). S: la section (m²).

IV.3.2.Le flux dépend de la pression.

Les membranes sont soumises à différents tests de filtration afin d'évaluer leurs efficacités vis à vis des effluents liquides. Parmi ces tests, l'évolution de flux de l'eau de robinet en fonction de la pression à travers la membrane est représentée par (Figure 40).

Tableau 8.Les valeurs de flux en fonction de pression.

P (bar)	Flux (l /hm²)
0,5	38,236
1	50,537
1,5	61,573
2	69,2330
2,5	77.105

3	80,2
3,5	80,268
4	80,268
4,5	88,562
5	74.634

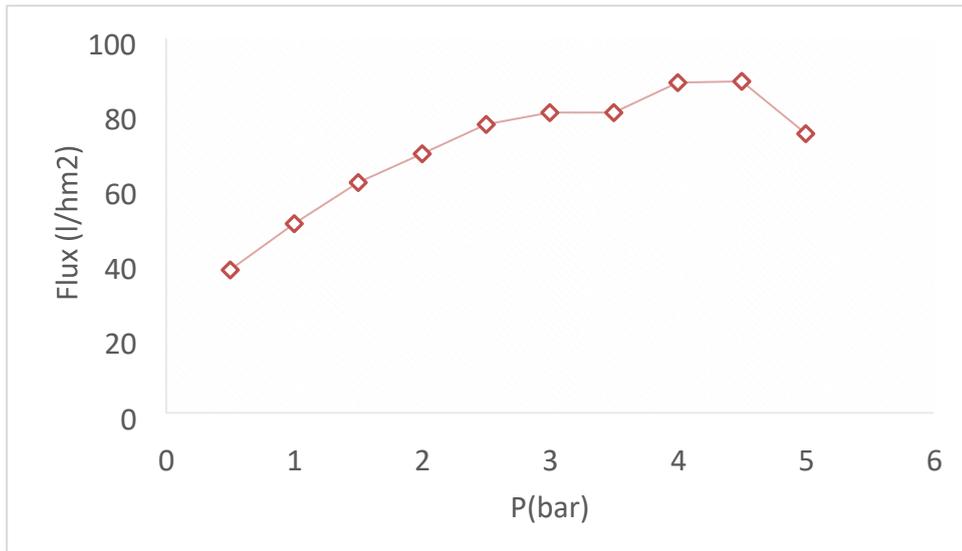


Figure 40. Le flux en fonction de pression.

Le débit du perméat augmente avec la pression à 0,5 bar, le débit d'eau à travers la membrane est d'environ 38 L/h.m. et passe à 88 L/h.m. à une pression de 4,5 bars.

IV.3.3. Variation du temps avec le flux

L'évolution de flux de l'eau de robinet en fonction du temps est représentée par **Figure 41**.

Tableau 9. Les valeurs de flux en fonction de temps.

T (min)	Flux (l /hm ²)
5	86,032
10	83,923
15	82,658
20	81,814
25	80,971
30	80,127
35	79,404

40	78,757
45	78,347
50	77,934
55	77,520
60	77,105

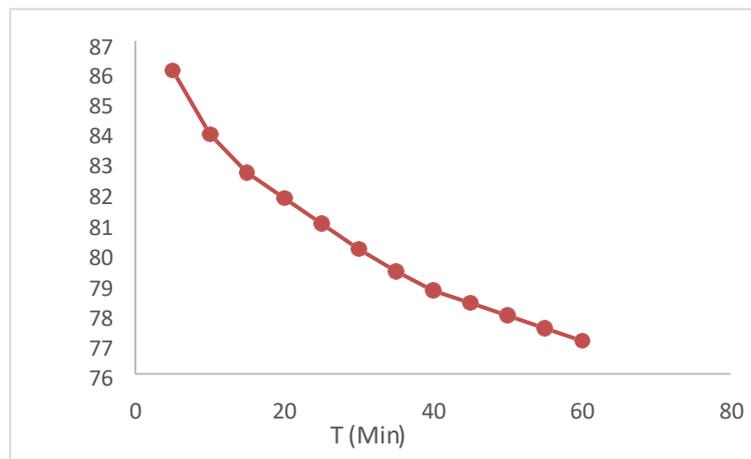


Figure 41.Le flux en fonction de Temps.

Lorsqu'on applique une pression transmembranaire de $P = 3$ bar, il y a une permutaion d'eau à travers cette membrane, le flux de l'eau de robinet diminue en fonction du temps.

Il atteint sa valeur maximale 86 L/hm^2 après 40min de filtration puis il diminue jusqu'à 78 L/hm^2 , puis, il demeure stable jusqu'à la fin de l'expérience

IV.4. Les polluants liquide utilise

IV.4.1. Les colorants

En utilisant le même pilote de filtration, les colorants sont filtrés à travers la membrane synthétisée. Les trois colorants cationiques. À 3bar de pression, le filtre est de type tangentiel, En utilisant la spectrophotométrie UV-visible, les quantités perméantes des colorants ont été mesurées. L'absorption de ces molécules par les membranes dépend des interactions de charge entre la membrane et le fluide en plus de la taille moléculaire [145], (**Tableau 10**) fournit les masses moléculaires le pH des solutions et la charge des colorants utilisés pour faciliter l'interprétation.

Tableau 10. Les données initiales de vert de malachite.

vert de malachite $pH=4$ $\lambda_{max}=640nm$ $A=2.653$ $C_0=0.0001mol/l$ Conductivité=70.6 $\mu s/m$						
Temps (min)	10	20	30	40	50	60
Volume (ml)	11,5	19	23	26	29	32
volume cumilé	11,5	30,5	53,5	79,5	108,5	140,5
pH	11,44	10,89	10,3	9,88	8,45	9,1
Conductivité	11670	2500	1195	756	487	401
A	0,088	0,045	0,051	0,047	0,096	0,143
Concentration (mol/l)	2,27714E-06	1,1644E-06	1,3197E0 6	1,2162E- 06	2,4842E- 06	3,7003E- 06
Taux de rétention %	97,72286195	98,8355544	98,68029 5	98,783801 3	97,515849 4	96,299650 7

Tableau 11. Les données initiales de Vert de méthyle.

Vert de méthyle : $pH=4.37$ $\lambda_{max}=640$ $A=2.698$ $C_0=0.00001mol/l$ Conductivité= 113.8 $\mu s/m$						
Temps (min)	10	20	30	40	50	60
Volume (ml)	58	35	39	43	46	50
Volume cumilé	58	93	132	175	221	271
Ph	6,82	6,8	6,54	6,25	5,9	5,73
Conductivité	204	166,5	145,4	134,2	132	140
A	0,213	0,12	0,367	0,488	0,773	0,759
Concentration (mol/l)	7,9838E- 06	4,4979E- 06	1,3756E- 05	1,8292E- 05	2,8974E- 05	2,8449E- 05
Taux de rétention %	92,016192	95,502080	86,243862	81,708459	71,025900	71,550657

Tableau 12. Les données initiales de Rouge neutre.

Rouge neutre : pH=4.4 λ max=525nm A=1.443 C=0.0001 mol/l Conductivité=532 μ s/m						
Temps (min)	10	20	30	40	50	60
Volume (ml)	7	8	8	8	9	9
Volume cumilé (ml)	7	15	23	31	40	49
pH	10,14	10,1	9,86	9,7	9,42	9,26
Conductivité	4770	2920	1688	1055	650	481
A	0,073	0,039	0,033	0,031	0,034	0,039
Concentration (mol/l)	4,70846E-06	2,5155E-06	2,1285E-06	1,9995E-06	2,193E-06	2,5155E-06
Taux de rétention %	95,29	97,48	97,87	98,00	97,81	97,48

IV.4.1.1. Taux de rétention de colorants

Les taux de rétention du vert de méthylène, du neutre rouge et du vert de malachite ont été mesurés pendant le processus de filtration (**Figure 42**). Le vert de méthylène avait un taux de rétention de 90 % dans les premières minutes, qui a diminué à 71% à la fin du processus. Le rouge neutre avait un taux de rétention de 97 % dans les dix premières minutes, qui s'est stabilisé à la fin du processus. Vert malachite à un taux de rétention de 98,83 % au cours des premières minutes qui est tombé à 96 % à la fin de l'expérience.

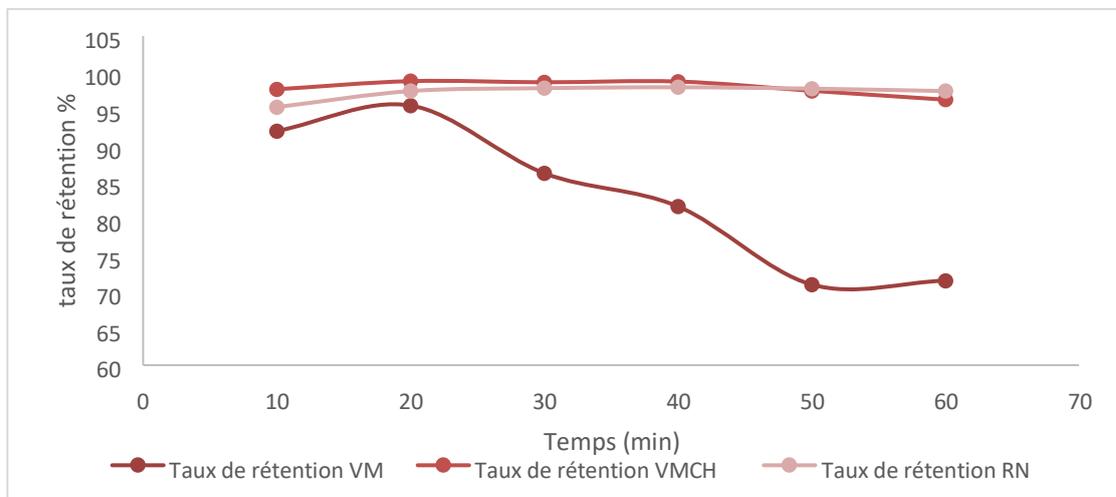


Figure 42. Le Taux de rétention des colorants en fonction de temps.

La membrane chargée négativement élimine plus vite les colorants positifs, tandis que le colorant rouge neutre reste stable

IV.4.1.2. L'évolution du pH des colorants par filtration membranaire

Les changements de pH peuvent affecter la perméabilité de la membrane et la rétention des solutés non ionisés, ce qui entraîne des altérations du flux et de la performance globale de filtration de la membrane [144] ; Les valeurs de pH des trois solutions données dans (Tableau13).

Tableau 13. Valeurs de pH des solutions après traitement.

Temps (min)	pH (RN)	pH (VMA)	pH (VM)
10	10,14	11,44	6,82
20	10,1	10,89	6,8
30	9,86	10,3	6,54
40	9,7	9,88	6,25
50	9,42	8,45	5,9
60	9,26	9,1	5,73

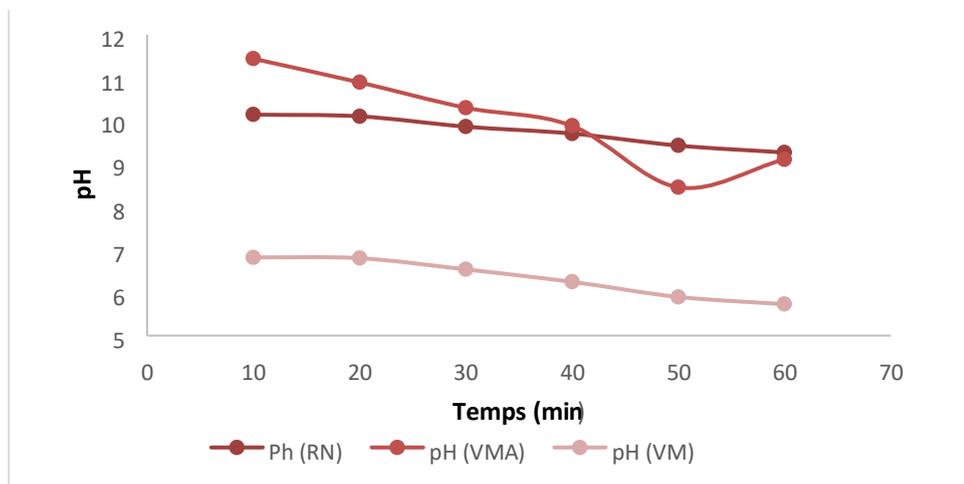


Figure 43. Variation de pH des colorants en fonction de temps.

L'évolution du pH des colorants en fonction du temps est représentée par (Figure 43) une diminution du pH de tous les colorants

IV.4.1.3. L'évolution du Conductivité des colorants par filtration membranaire

La variation de la conductivité est influencée par la présence de colorants ioniques et non ioniques dans la solution, ainsi que par l'efficacité de la membrane à les séparer.

Tableau 14. Valeurs de Conductivité des solutions après traitement.

Temps (min)	Conductivité (VMA)	Conductivité (RN)	Conductivité (VM)
10	11670	4770	204
20	2500	2920	166,5
30	1195	1688	145,4
40	756	1055	134,2
50	487	650	132
60	401	481	140

(Figure 44) montre l'évolution de la conductivité des colorants dans le temps. La conductivité des colorants Vert Malachite et Rouge Neutre a diminué, tandis que celle du Vert Méthyle est restée stable.

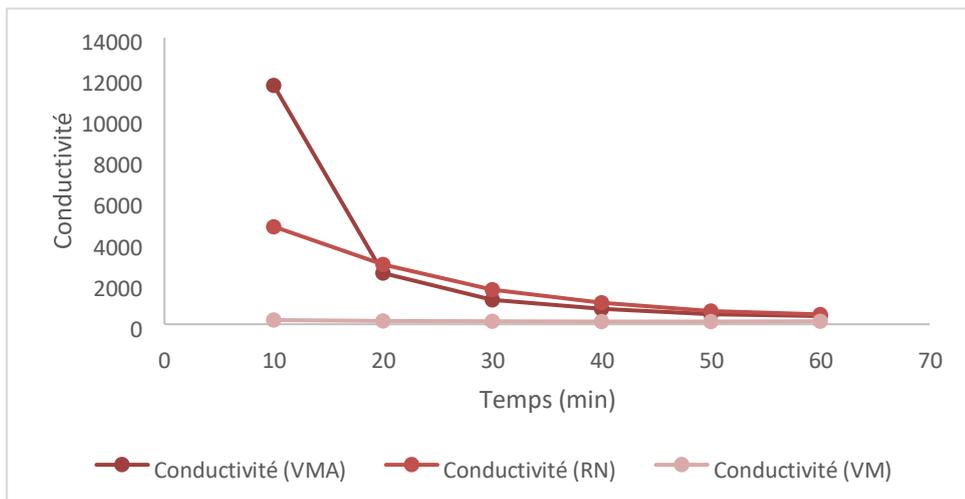


Figure 44. Variation de conductivité des colorants en fonction de temps.

L'augmentation initiale des conductivités du Vert de malachite et du Rouge neutre après 10 minutes de filtration peut être due à l'adsorption de ces colorants sur la membrane d'alumine, La diminution ultérieure des conductivités pour ces deux colorants pourrait causer la dilution de la solution filtrée au fil du temps.

Le vert de méthyle, quant à lui, présente une conductivité stable tout au long de l'étude, ce qui pourrait indiquer une stabilité de sa concentration ionique dans la solution filtrée.

IV.4.2. Les effluents industrielles

On a effectué un traitement de quelques effluents des rejets liquides industriels, par une membrane synthétisée CM2 En mesurant la DCO, le flux, le pH. Les rejets traités sont : le rejet laitier (RL) et le rejet (BCR) dont les caractéristiques sont données par (Tableau 15) avec :

RL : le rejet laitier

BCR : rejet d'origine de la production des Boulonnerie, Coutellerie Robinetterie a Oued Rhiou.

Tableau 15.les valeurs initiale d'effluent industrielles.

RL		BCR	
pH	6.82	pH	4.23
Conductivité (µs/cm)	450	Conductivité (µs/cm)	966
DCO (mg/l)	6912	DCO (mg/l)	997.6
Ca (ppm)	598.8	Cr (ppm)	5.228
Mg (ppm)	51.85	Ni (ppm)	2.49
K (ppm)	374.5	Cu (ppm)	9.537
Na (ppm)	315.2	Fe (ppm)	37.97
Fe (ppm)	7.04	-	-

IV.4.2.1. Le flux de perméat les effluents industrielles

L'étude des flux des effluents industriels a donné les résultats consignés dans (Figure45)

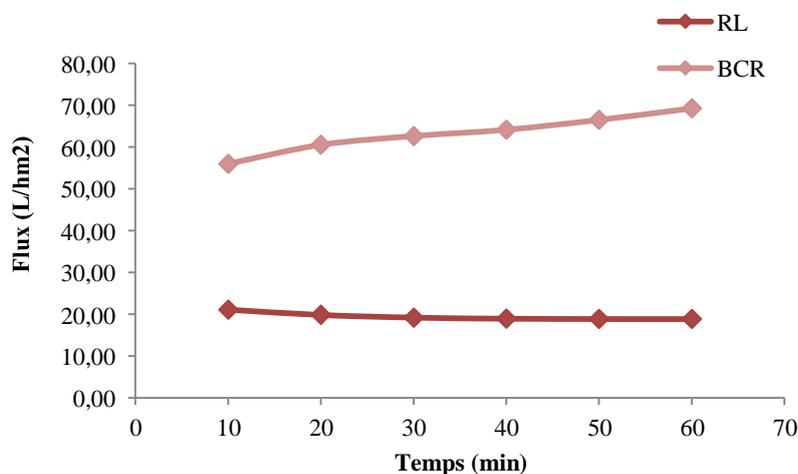


Figure 45. Le flux de perméat des effluents industriels en fonction de Temps

Au fil du temps, le flux de perméat diminue, ce qui entraîne des rejets (RL). La polarisation de concentration se trouve à proximité de la surface de la membrane qui présente une charge négative, créant ainsi une couche solide. L'inclusion d'éléments tels que le fer, le sodium, le potassium et le calcium, qui peuvent créer des couches supplémentaires sur la surface des pores de 10 micromètres, les rendant ainsi facilement bouchés par des dépôts malgré leur taille.

Le BCR présente un flux élevé en raison de la moins grande polarisation de concentration, car ces métaux empêchent l'accumulation importante de solutés sur la membrane, ce qui prévient une augmentation de la résistance au flux, La présence de métaux tels que le Cu, Ni, Fe et Cr ne bouche pas les pores de la membrane, contrairement à d'autres particules, ce qui permet le parcours du liquide.

IV.4.2.2. La variation de pH les effluents industrielles

L'étude des pH des effluents industriels a donné les résultats consignés dans (Figure 46)

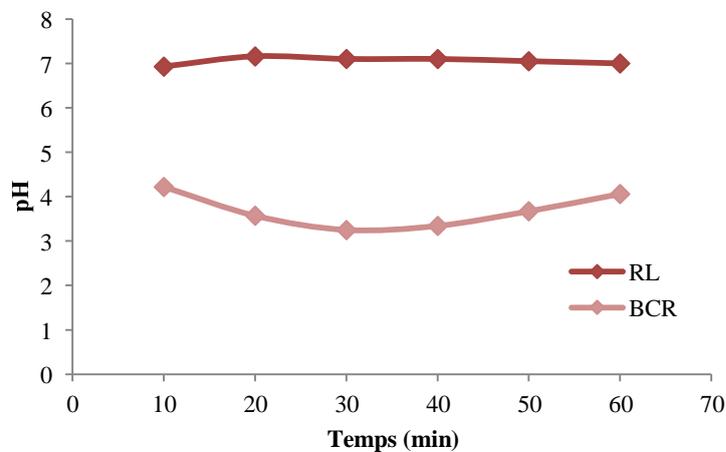


Figure 46. La variation de pH des effluents industriels en fonction de temps.

La diminution du pH de BCR 6,6 à 4 après 10 minutes de filtration par la membrane pourrait favoriser des échanges d'ions qui augmentent la concentration d'ions hydrogène (H+) dans la solution, abaissant le pH, La stabilité du pH du rejet laitier, passant de 6,9 à 7, indique que les interactions entre le lait et la membrane de filtration sont faibles et que les composants du lait restent relativement constants en termes de leur impact sur le pH.

IV.4.2.3. La variation de conductivité les effluents industrielles:

L'étude des conductivités des effluents industriels a donné les résultats consignés dans (Figure 47)

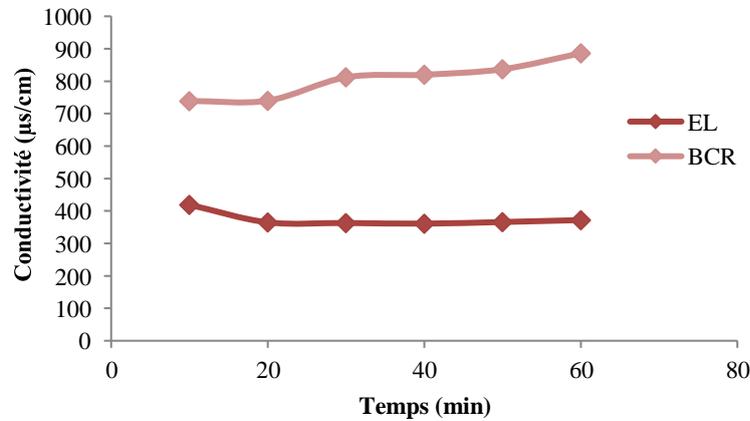


Figure 47.La variation de conductivité des effluents industriels en fonction de temps.

La réduction initiale de la conductivité de BCR à 700 µS/cm est causée par l'adsorption des ions sur la membrane et la formation d'une couche de cake, La conductivité qui augmente progressivement jusqu'à 880 µS/cm peut être due à des réactions chimiques qui libèrent des ions dans la solution, RL reste stable grâce à la stabilité de la concentration ionique et des composants du lait, ainsi qu'à l'absence de réactions ou de modifications significatives pendant la filtration.

IV.4.2.4. La variation DCO les effluents industriels

Les résultats de l'analyse d'absorption atomique des éléments (Ca. Mg. k. Na. Fe) du rejet laitier Effectuée sont regroupés dans (Tableau 16)

Tableau 16.Evolution des minéraux du rejet laitier (RL) en fonction du temps de filtration.

Temps	RL				
	les minéraux (ppm)				
	Ca	Mg	K	Na	Fe
10	123.5	33.87	246.5	247.4	6.98
20	110	23.47	254.1	208.6	5.15
30	103.6	23.4	251.4	234.5	4.99
40	97.17	21.35	278	276	4.78
50	97.2	21.69	319	272.7	5.37
60	96.57	21.55	301	292.3	5.11

La (Figure 48) montre l'évolution du taux d'abattement de la DCO des rejets en fonction du temps en utilisant la membrane MC2

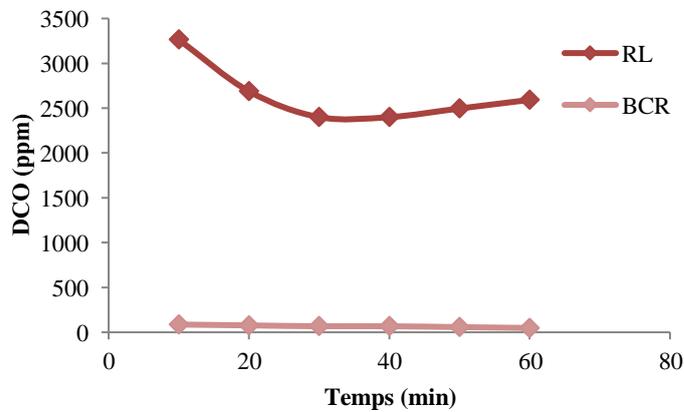


Figure 48. La variation de DCO des effluents industriels en fonction de temps.

Au début, la DCO de BCR est élevée (997,6 mg/L), réduisant rapidement à 86,4 mg/L en 10 minutes, Entre 20 et 40 minutes, elle se stabilise à 76 mg/L, puis diminue progressivement pour atteindre 48 mg/L en 60 minutes, montrant une réduction constante de la charge organique.

La filtration réduit rapidement la DCO pour le rejet RL de 6912 à 3264 en 0-10 min en éliminant les grosses particules organiques, Les pores se colmatent, réduisant l'efficacité, stabilisant la DCO à 2400 après 30 min.

IV.4.2.5. Évolution des minéraux du rejet (RL)

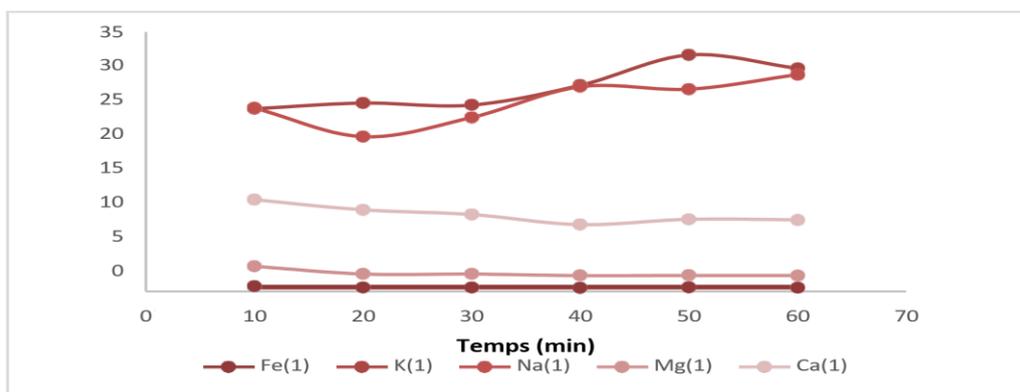
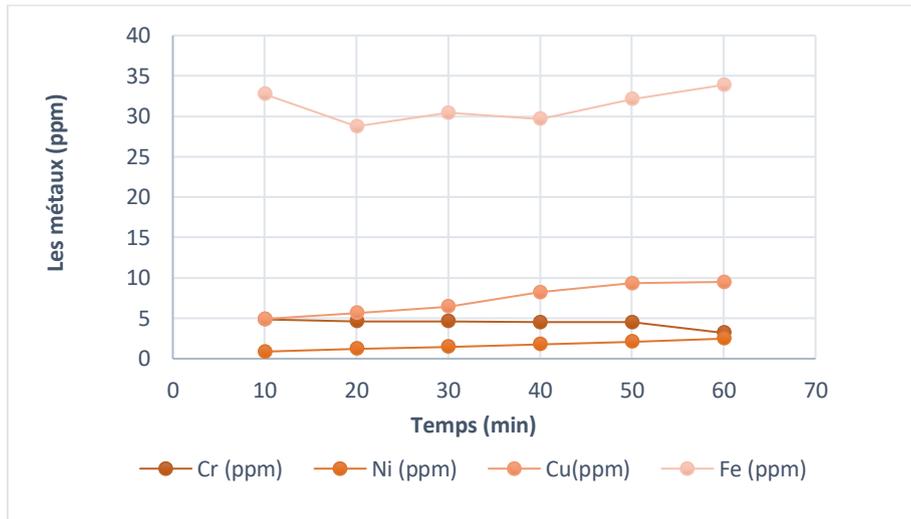


Figure 49. La quantité des éléments en fonction de temps.

La filtration efficacement le calcium, mais elle est moins performante pour le magnésium et le potassium. Cependant, elle laisse passer la majorité du sodium et presque tout le fer

Les pores de la membrane sont grands (10µm) mais les minéraux "coller" à la surface de la membrane par l'adsorption.

IV.4.2.5. Évolution des métaux du (BCR)



La filtration efficacement le Ni, mais elle est moins performante pour le Cu et le Fe ,Cependant, elle laisse passer la majorité du Cr , les métaux lourd "coller" à la surface de la membrane par formation de complexe.

Chapitre V

Caractérisations des charbons actif

V.1.Introduction

Ce chapitre étudie l'élimination du vert de malachite (VM), un colorant cationique d'une solution aqueuse au moyen d'adsorbants (ACBP1 et ACBP2) qui ont été activés chimiquement à partir d'écorces de pin (OT). Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage, spectrométrie dispersive en énergie des rayons X (MEB-EDS), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et mesure du potentiel zêta. L'étude sur l'adsorption de VM a fait varier des paramètres tels que le pH le dosage de l'adsorbant, le temps de contact et la température du milieu. En outre, une étude théorique a été menée en utilisant la méthode de calcul quantique de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour analyser les interactions entre les sites réactifs du meilleur adsorbant ACPB1 et le colorant cationique VM.

V.2.Caractéristiques du charbon activé préparé

V.2.1.Analyse MEB-EDS

Une analyse MEB-EDS a été réalisée pour étudier la morphologie de la surface et la composition élémentaire de l'adsorbant. La (Figure 50) montre des images MEB à différents grossissements de l'ACPB1 et de l'ACPB2.

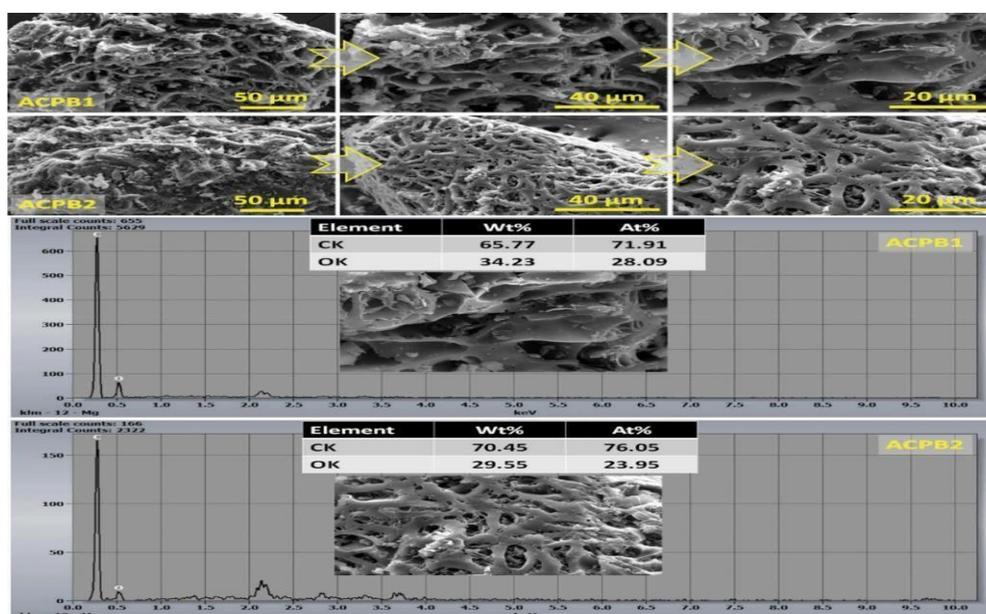


Figure 50. Analyse MEB-EDS des échantillons ACPB1 et ACPB2.

Les images MEB fournissent une vue tridimensionnelle à haute résolution de la surface des échantillons ACPB1 et ACPB2.

Surface des échantillons ACPB1 et ACPB2. Après traitement avec H_3PO_4 , la surface du charbon actif préparé apparaît rugueuse, irrégulière et poreuse par rapport à l'échantillon OT [148]. Les pores étaient de tailles et de formes différentes, des micropores, des changements dans la morphologie de la surface. Le charbon actif ACPB2 préparé à une température de 80 °C présente une surface plus lisse avec la présence de nouvelles caractéristiques de surface, indiquant. Des réactions chimiques ou des interactions entre H_3PO_4 et la matrice de carbone [149] Le MEB couplé La spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS) fournit des informations sur a composition élémentaire des adsorbants, ce qui est utile pour identifier tout changement dans la composition élémentaire résultant du traitement. La (Figure 50) montre les spectres EDS des échantillons ACPB1 et ACPB2. Comme on peut le voir, le carbone (C) et l'oxygène (O) ont été trouvés dans les échantillons, puisqu'ils sont les composants principaux. Le pourcentage atomique des éléments dans l'ACPB1 était C (71,91%) et O (28,09%), tandis que le pourcentage atomique des éléments dans l'ACPB2 était C (76,05%) et O (23,95%), comme le montrent les tableaux à l'intérieur. La teneur en oxygène est légèrement plus élevée dans l'échantillon ACPB1 que dans l'échantillon ACPB2.

V.2.2.ATG-DSC

Les courbes TGA et DTG des matières premières d'écorce de pin, ACPB1 et ACPB2, sont présentées dans (Figure 51) ; L'analyse thermique a montré que l'échantillon ACPB1 était plus stable thermiquement que les échantillons OT et ACPB2.

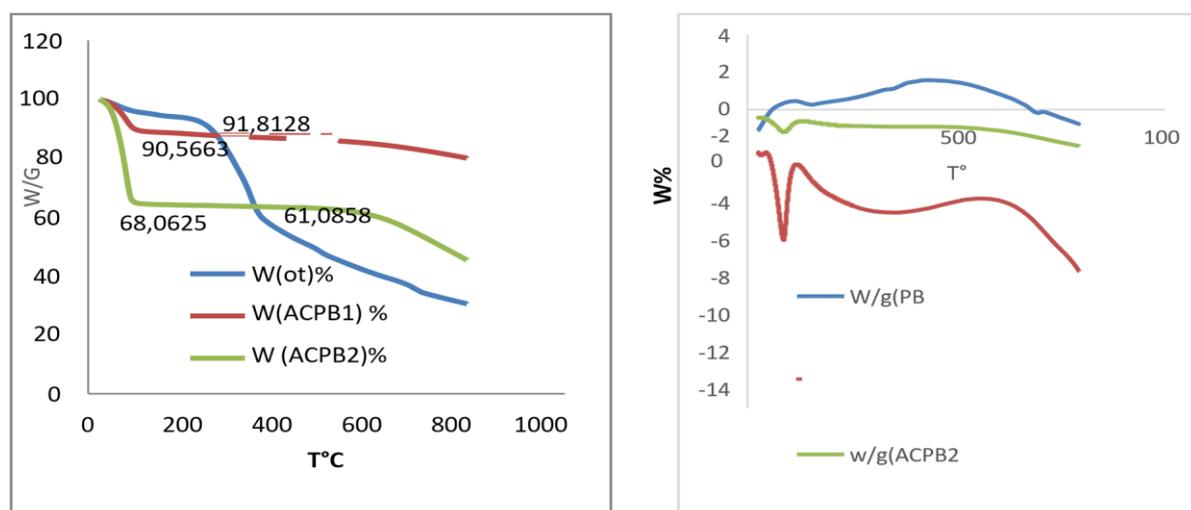


Figure 51.ATG- DSC de l'écorce et les deux charbons.

V.2.3. Analyse par spectroscopie FTIR

(Figure 52) présente les spectres FTIR des échantillons ACPB1 et ACPB2 ainsi que de la matière première à des fins de comparaison. Les spectres FTIR des échantillons ACPB1 et ACPB2 présentent des pics similaires dans la plage de 500-4000 cm^{-1} par rapport au spectre FTIR de la biomasse OT [151,152]. Comme on peut le constater, le spectre FTIR de la biomasse OT est similaire.

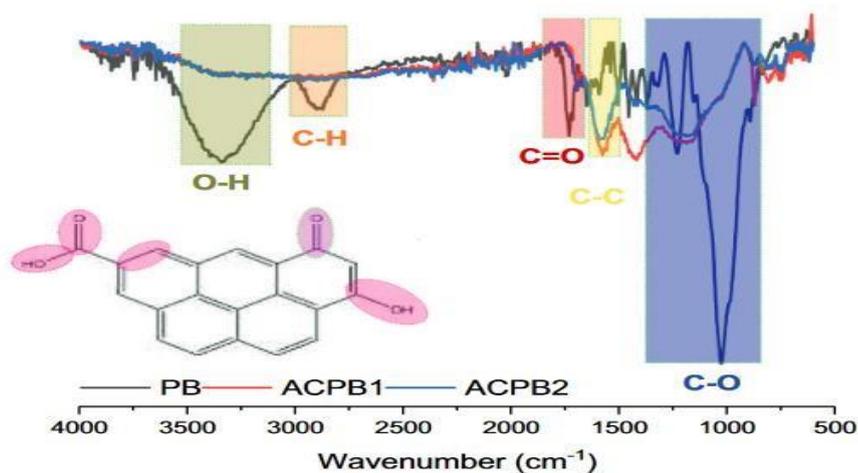


Figure 52. Spectres FTIR des échantillons ACPB1, ACPB2 et OT.

On observe une bande large et forte localisée à 3410 cm^{-1} représentant l'étirement de la liaison O-H dans les groupes fonctionnels phénoliques et carboxyliques et attribuée également à l'eau adsorbée.

La matière première OT a montré une bande plus large que le charbon actif ACPB1 et ACPB2. Les vibrations autour de 2905 cm^{-1} et 1455 cm^{-1} ont été caractérisées par charbon actif qui a diminué après le processus d'activation en raison de la plupart des matières organiques. OT ont été éliminées au cours du processus d'activation [153, 154]. Les bandes localisées autour de 1700 cm^{-1} des liaisons C=O disponibles dans la structure des cétones (RCOR') et des groupes carboxyles sont de faible intensité [155]. Les vibrations à 1600 cm^{-1} sont caractérisées par les vibrations C-C dans les anneaux aromatiques [156, 157]. Alors que pour la biomasse OT les vibrations en la plage de 1000-1300 cm^{-1} sont simplement liées à l'étirement C-O dans les acides et les alcools, phénols et/ou esters. Les pics localisés à 591 cm^{-1} ont été attribués à la déformation de l'anneau dans le plan. En conséquence, les spectres FTIR du charbon actif (ACPB1 et ACPB2) a montré que l'intensité de certaines bandes a diminué et que d'autres bandes sont apparues par rapport à la biomasse d'écorce de pin, ce qui indique que la modification de

la surface du charbon actif a développé des groupes fonctionnels d'oxygène en surface sur le charbon actif.

V.2.4. Mesure de la charge de surface

La mesure du potentiel zêta peut être utilisée pour quantifier le potentiel électrique de la surface des adsorbants. Le charbon actif est un matériau amphotère en raison de plusieurs groupes fonctionnels nommés sites actifs à leur surface et d'un système d'électrons π qui leur confère un caractère basique [158].

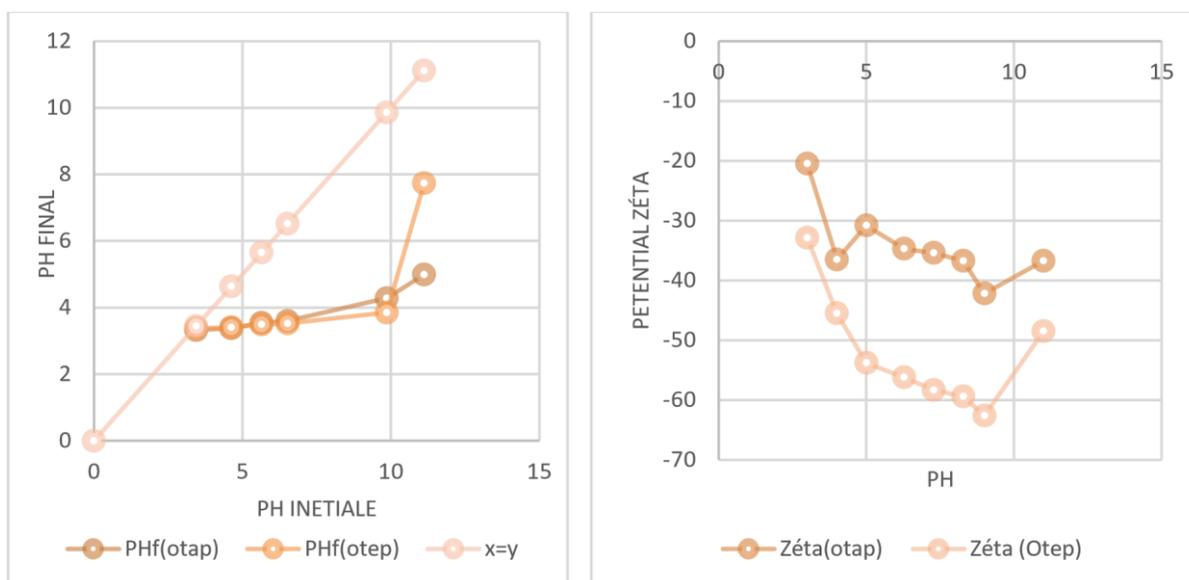


Figure 53. Mesure du potentiel Zeta et graphique pHpcz entre le pH initial et le pH final des échantillons ACPB1 et ACPB2.

Les mesures de la charge de surface des échantillons sont présentées dans (**Figure 53**). La figure montre que la charge de surface des deux échantillons était anionique et que les valeurs obtenues à partir de la mesure pHpcz étaient inférieures à -20 mV pour l'échantillon ACPB1 et inférieures à -30mV pour l'échantillon ACPB2. L'explication de ces valeurs peut être liée à la corrélation du rapport carbone/oxygène de l'échantillon, qui a augmenté de manière significative dans l'échantillon ACPB1 par rapport à l'échantillon ACPB2. Cette augmentation observée du rapport carbone/oxygène peut être attribuée à l'augmentation des éléments carbonés après le processus d'activation chimique. Cela est dû à la présence de structures aromatiques polycycliques, qui ont ensuite contribué à la présence de charges de surface anioniques dans les échantillons.

V.3.Détermination de l'indice d'iode et l'indice bleu de méthylène

Les indices d'iode de deux adsorbants ACPB1 et ACPB2 ont été réalisés pour déterminer la microporosité de la surface des adsorbants. La valeur de l'indice d'iode a été mesurée Selon la méthode rapportée [159]. La méthode est décrite comme suit : Une solution de HCl de 10 ml à 5% en poids a été ajoutée à une quantité de 0,2 g d'échantillon (ACPB1 ou ACPB2), puis 150 ml d'une solution d'I₂ (0,1 M) ont été ajoutés au mélange précédent. Le mélange obtenu a été agité vigoureusement. Le filtrat a ensuite été titré avec une solution de Na SO₃

L'indice d'iode des ACPB1 et ACPB2. Les valeurs d'iode étaient de 722,38 et 485,90 mg/g pour ACPB1 et ACPB2, respectivement. Ceci indique que l'adsorbant ACPB1 a une plus grande microporosité que l'adsorbant ACPB2, ce qui suggère que l'ACPB1 est avantageux pour l'élimination des polluants VM. (Figure 54).

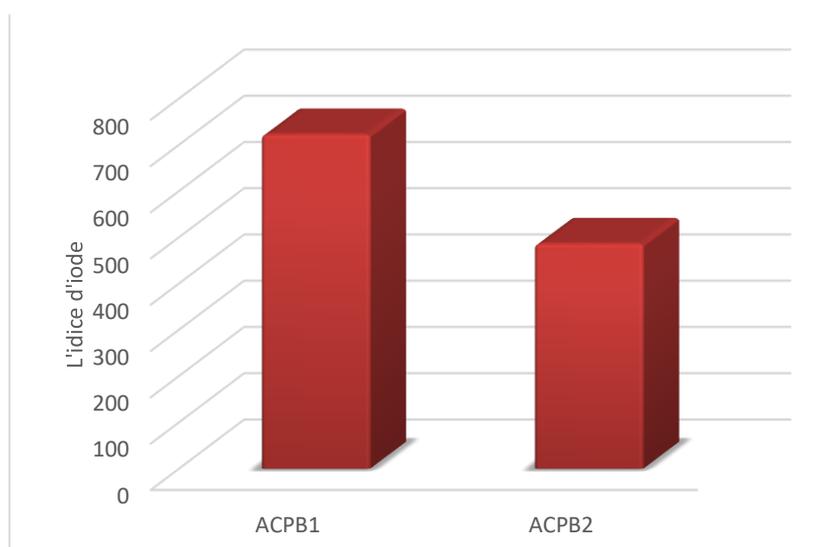


Figure 54.L'indice d'iode ACPB1et ACPB2.

La molécule de bleu de méthylène (MB) a été utilisée comme référence pour estimer la surface spécifique des adsorbants accessibles à l'adsorbant correspondant à la surface de larges micropores et de petits mésopores [160]. La surface spécifique SMB (m² /g) pour la molécule de bleu de méthylène a été calculée par (l'équation 10)

$$SBM = \frac{V.N.100}{m} \dots \dots \dots (10)$$

Où :

SBM est l'indice de bleu de méthylène en milligrammes par litre (mg/L). V est le volume de la solution testée en litres (L).

N est la normalité de la solution d'oxydant (généralement exprimée en équivalents d'oxygène par litre, ou eq /L). m est la masse de l'échantillon de bleu de méthylène utilisée en grammes (g).

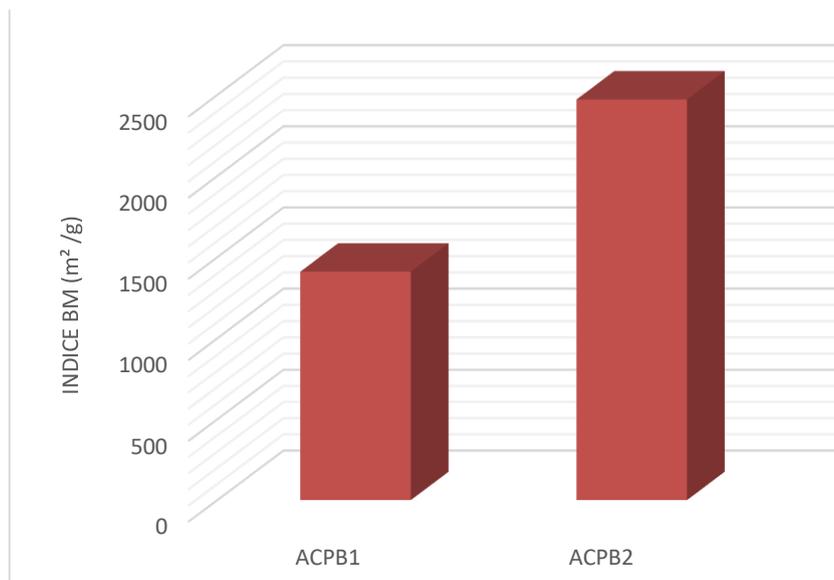


Figure 55.L'indice bleu de méthylène ACPB1 et ACPB2.

La surface SMB était de 1410,37 et 2471,45 m² /g pour ACPB1 et ACPB2, respectivement

Les valeurs des l'indices montre que ACPB1 est efficace pour adsorber de petites molécules en raison de sa microporosité, ACPB2 a une plus grande surface spécifique, idéale pour adsorber des molécules volumineuses et pour des applications nécessitant une capacité d'adsorption avancée.

V.4.Élimination un colorant basique (VM) par ACPB1 et ACPB2

V.4.1.Étude cinétique

La durée du contact entre les molécules de colorant VM et les adsorbants ACPB1 et ACPB2 est un facteur critique dans le processus d'adsorption. Le temps de contact correspond à la durée pendant laquelle le colorant VM et les adsorbants sont en contact l'un avec l'autre au cours du processus d'adsorption.

(Figure 56) montre l'effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant VM par les matériaux ACPB1 et ACPB2

Initialement, lorsque le colorant VM et les adsorbants entrent en contact, il y a une adsorption rapide des molécules de colorant VM sur la surface de l'adsorbant (ACPB1 et ACPB2). En effet, il existe un gradient de concentration entre la solution de colorant et le charbon actif, et les molécules de VM ont tendance à passer d'une zone de forte concentration (solution de colorant VM) à une zone de faible concentration (surface des ACPB1 et ACPB2). Lorsque le temps de contact augmente, davantage de molécules de VM entrent en contact avec l'adsorbant, ce qui accroît l'adsorption de VM. En fait, les adsorbants ACPB1 et ACPB2 ont encore des sites de surface pour l'adsorption [171].

Les molécules de VM diffusent de la solution vers la surface du charbon actif jusqu'à ce que la concentration de colorant atteigne l'équilibre dans les deux cas. L'adsorption du colorant VM par l'ACPB2 a atteint l'équilibre plus rapidement (en moins de 15 minutes) que celle de l'ACPB1, comme le montre (Figure 56). Les taux d'adsorption et de désorption étaient équilibrés à l'équilibre. La concentration de colorant sur la surface de l'adsorbant reste constante dans le temps, ce qui indique que les sites d'adsorption sont déjà occupés. L'augmentation du temps de contact au-delà du point d'équilibre (35 min) n'entraîne pas d'augmentation significative de l'adsorption de VM. Il est important de noter que le comportement d'adsorption spécifique peut varier en fonction du colorant utilisé et des propriétés du charbon actif. Sur la base des mesures SEM et du potentiel zêta, il a été constaté que l'ACPB1 avait une capacité d'adsorption plus élevée que l'ACPB2 en raison de sa surface et de sa structure poreuse. En outre, la différence de capacité d'adsorption entre les deux matériaux adsorbants (ACPB1 et ACPB2) peut être attribuée aux variations de leurs propriétés physicochimiques résultant de leur préparation. Il convient de noter que l'ACPB1 présente une capacité d'adsorption plus élevée que l'ACPB2, ce qui pourrait être dû à sa teneur plus élevée en oxygène.

Le mécanisme d'élimination et l'étape de contrôle du taux d'adsorption des VM par les adsorbants ACPB1 et ACPB2 ont été décrits par l'application de trois modèles cinétiques : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et Elovitch. Les données expérimentales et leurs formes non linéaires sont données respectivement par les équations suivantes [162, 163]:

$$Qt = (1 - e^{-K_1 t}) \dots\dots\dots (11)$$

$$Qt = \frac{Q_e K_2 t^2}{(1 + K_2 Q_e t)} \dots\dots\dots (12)$$

$$Qt = -\text{Ln} \alpha \beta^1 e^{\beta t} \dots\dots\dots (13)$$

Les traces non linéaires de la cinétique d'adsorption du colorant VM sur l'ACPB1 et l'ACPB2 à une concentration de colorant de 150 mg/L et à une dose d'adsorbant de sont présentés dans (Figure 56).

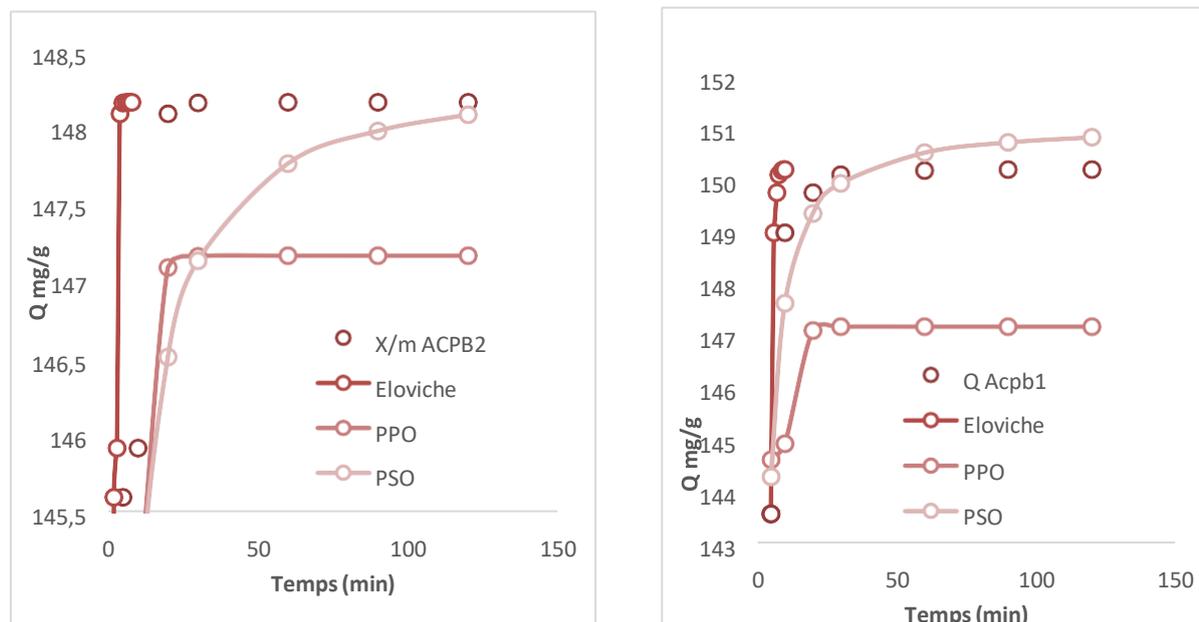


Figure 56. L'effet du temps d'adsorption sur ACPB1 et ACPB2.

Tableau 17. Paramètres cinétiques d'adsorption du colorant VM sur ACPB1, ACPB2

Adsorbant	PPO		PSO			Elovitch			
	K1	Qe	R2	K2	Q2	R2	A	B	R2
ACPB1	0.028	149.941	0.977	0.028	151.005	0.997	6.643	0.619	0.876
ACPB2	0.836	147.790	0.890	0.026	148.403	0.998	2.281	0.697	0.985

Le **tableau 17** montre que les facteurs de corrélation R2 les plus élevés ont été obtenus pour le modèle du pseudo-second ordre pour les deux adsorbants ACPB1 et ACPB2.

Le modèle PSO décrit mieux le mécanisme d'adsorption du colorant VM par les échantillons ACPB1 et ACPB2.

Le modèle PSO décrit une réaction réversible de second ordre avec un faible rapport entre l'adsorbant et le colorant. Ce processus d'adsorption a été réalisé par les forces d'attraction de Van Del Waals associées aux charges positives des surfaces ACPB1 et ACPB2.

D'après **Tableau 17**, le modèle non linéaire de PFO montre que les valeurs expérimentales de Qe sont bien corrélées avec les valeurs estimées de Qe à partir du modèle de PFO, tandis que les coefficients R² ont montré une corrélation non significative. Ceci démontre que la cinétique d'adsorption de VM sur les deux adsorbants ACPB1 et ACPB2 n'a pas été suivie par un modèle PFO.

Le modèle Elovich non linéaire présente quant à lui une corrélation plus faible (valeurs R² plus faibles). Par conséquent, il a été facile d'appliquer le modèle PSO à l'adsorption de VM sur les adsorbants ACPB1 et ACPB2.

D'après ces résultats, la chimisorption est un phénomène qui peut caractériser l'adsorption de VM sur les adsorbants ACPB1 et ACPB2.

V.4.2.Effet de la dose d'adsorbant

L'effet de la dose d'adsorbant ACPB1 et ACPB2 sur l'élimination du colorant VM se réfère à la manière dont la quantité de matériau adsorbant utilisée dans un processus d'élimination de colorant influence l'efficacité et l'efficacité du processus d'élimination et sert également à obtenir la quantité optimale d'adsorbant à différentes concentrations de colorant [164,165]. Les adsorbants sont des matériaux capables d'attirer et de fixer les molécules de colorant sur leur surface (sites d'adsorption) par le biais d'interactions physiques ou chimiques, ce qui permet

d'éliminer d'une solution. L'effet de la quantité d'adsorbant sur l'efficacité d'élimination du colorant VM pour les adsorbants ACPB1 et ACPB2 est présenté dans (Figure 57).

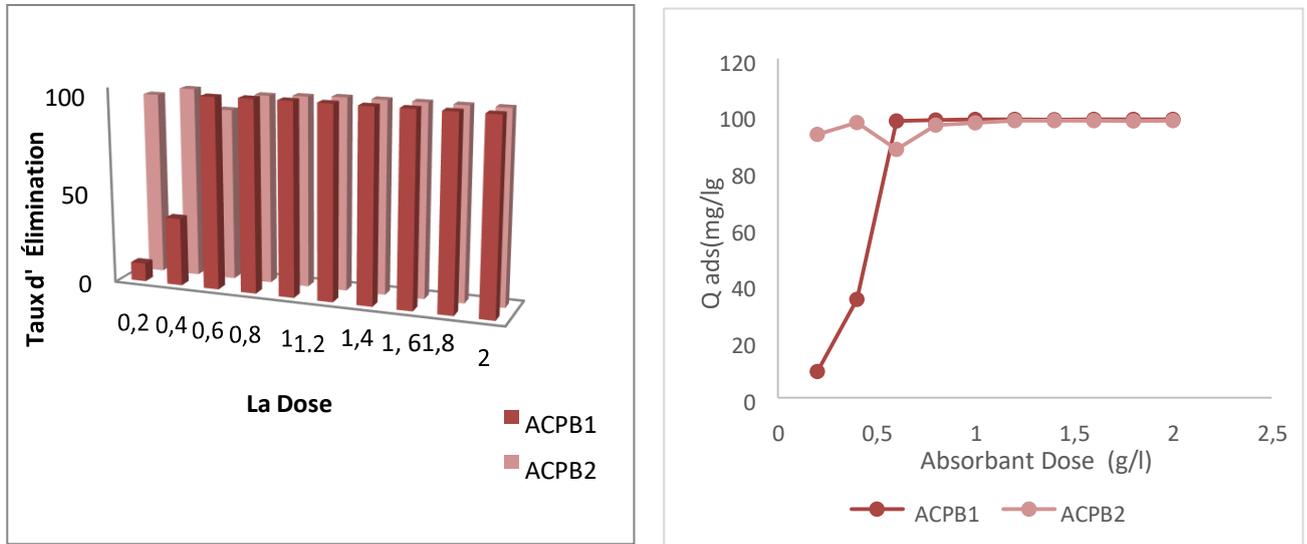


Figure 57. Effet du dosage de l'adsorbant sur l'adsorption (mg/g) des ACPB1 et ACPB2.

V.4.3. Effet de PH

Le pH joue un rôle essentiel dans l'étude de l'adsorption des colorants dans les eaux usées. L'effet du pH a été examiné dans cette étude en faisant varier le pH de la solution de 2,5 à 8. En utilisant 50 ml d'une solution de colorant de 150 mg/L et 0,04 g d'adsorbant ACPB1 et ACPB2, L'effet des études de pH a été réalisé. L'efficacité de l'élimination du colorant VM par les ACPB1 et ACPB2 à différents niveaux de pH est illustrée dans (Figure 58).

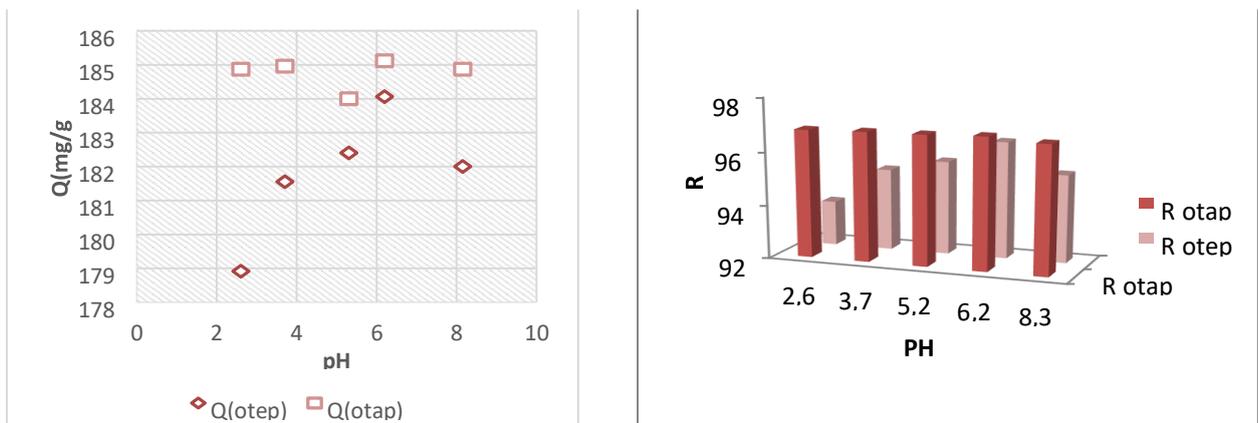


Figure 58. Capacités d'adsorption et Élimination des VM sur ACPB1 et ACPB2 à différentes valeurs de pH

Les résultats démontrent que le pH n'a pas d'effet plus significatif sur l'élimination du colorant VM par les deux adsorbants. L'efficacité d'élimination était supérieure à 94 % quel que soit le pH, et il n'y a pas eu de diminution notable de l'efficacité d'élimination. Cela peut être dû à la surface très poreuse qui surmonte les interactions de charge de surface avec les molécules polluantes à des valeurs de pH variables.

V.4.4. Etudes thermodynamiques

Le processus adsorption implique accumulation de molécules de polluants à la surface de l'adsorbant. Ce phénomène résulte de diverses forces intermoléculaires et d'interactions chimiques et physiques [166, 167]. La température de la solution est un facteur essentiel qui peut avoir un impact considérable sur le processus et fournir des informations sur ses paramètres thermodynamiques. Ces paramètres comprennent (ΔH , kJ/mol), (ΔS , kJ/mol. K) et (ΔG , kJ/mol) [166, 167]. Les valeurs thermodynamiques de l'adsorption ont été mesurées à l'aide des (équations 14 et 15), sur la base des données isothermes de l'adsorption à 25, 35, 45 et 55 °C:

$$\Delta G = -RT \ln K_d \dots \dots \dots (14)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \dots \dots \dots (15)$$

La température (T, en Kelvin) et la constante universelle des gaz (R, 8,314 J/mol K) sont Le coefficient de partage de l'adsorption, K_d (L/g), est déterminé par l'équation suivante:

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \dots \dots \dots (16)$$

La valeur de ΔG est calculée à partir de la pente de (l'équation 14), tandis que ΔS et ΔH sont estimés à partir de l'ordonnée et de la pente de la linéarisation de (l'équation 15). L'étude de la variation de la capacité d'adsorption du colorant VM sur les ACPB1 et ACPB2 en fonction de la température est présentée dans (**Figure 59**) et les résultats des paramètres thermodynamiques sont donnés dans (**Tableau 19**). Les résultats montrent que la capacité d'adsorption du colorant VM par les ACPB1 et ACPB2 augmente avec la température. Ceci est dû au fait que des températures plus élevées augmentent l'énergie cinétique des molécules de colorant VM, provoquant des collisions plus fréquentes et plus fortes avec les Surfaces des ACPB1 et ACPB2, L'énergie cinétique plus élevée facilite également la diffusion des molécules de

colorant VM vers la surface de l'adsorbant, augmentant ainsi la probabilité d'adsorption, En outre les températures élevées fournissent une énergie thermique qui réduit les forces intermoléculaires au sein des molécules de colorant VM, ce qui les rend plus susceptibles d'être adsorbées sur la surface de l'adsorbant.

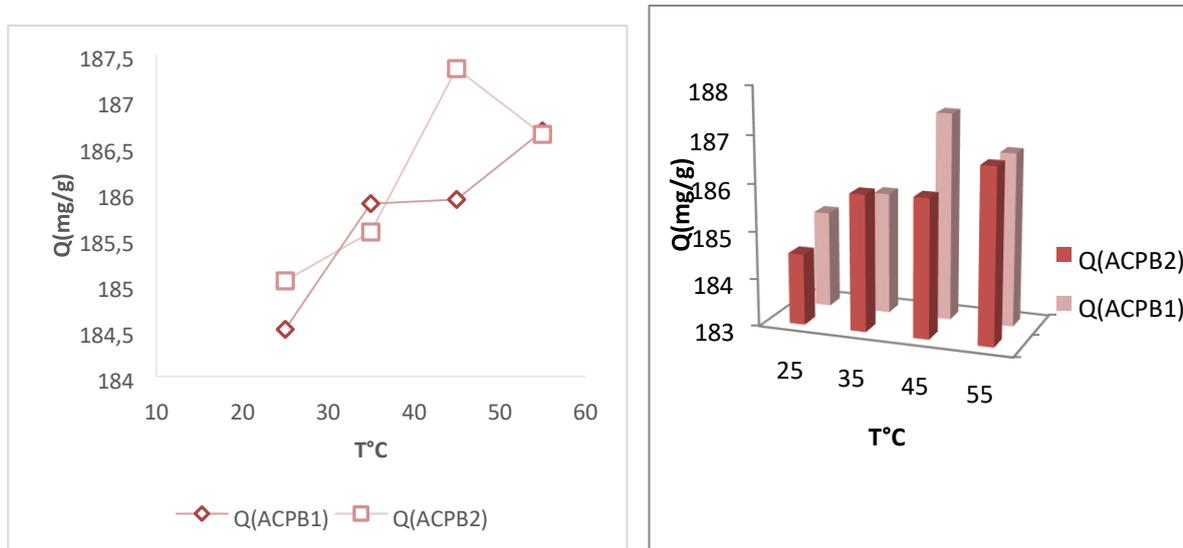


Figure 59. Capacité d'adsorption de MG sur ACPB1 et ACPB2 en fonction de la température. Pour l'élimination de VM par ACPB1 et ACPB2.

L'ordonnée à l'origine DS°/R et la pente $-DH^{\circ}/R$ peuvent être déterminées par extrapolation à partir du trace de la droite $\ln K_d = f(1/T)$ (**Figure 60**).

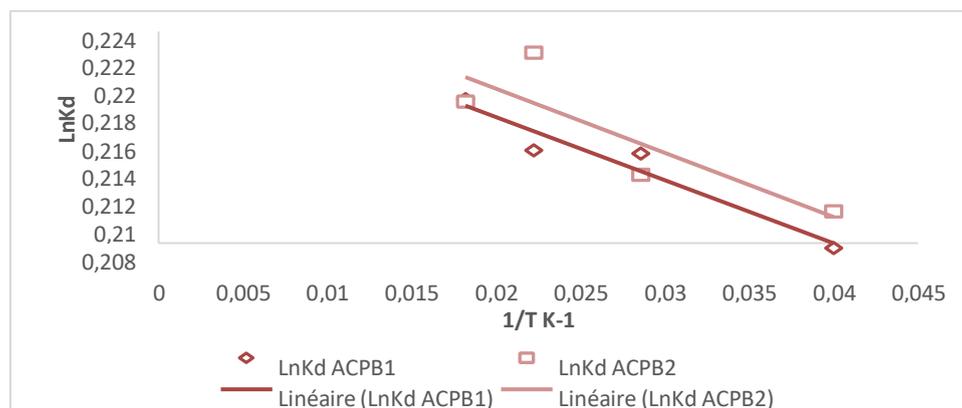


Figure 60. tracé thermodynamique de Ln (Kd) en fonction de (1/T) a été créé pour montrer L'élimination de VM par ACPB1 et ACPB2.

Les valeurs ΔG° calculées indiquent la faisabilité et la nature spontanée du processus d'adsorption du colorant MG par les adsorbants ACPB1 et ACPB2 à toutes les températures étudiées (298 à 328 K) [168]. Les valeurs positives des énergies ΔH° et ΔS° confirment le processus d'adsorption endothermique et une augmentation du caractère aléatoire à l'interface solide-solution [167,169].

Tableau 18. Valeurs thermodynamiques pour l'adsorption du colorant VM sur ACPB1 et ACPB2

ΔG° (kJ/mol)						
Adsorbant	ΔH° (kJ.mol)	ΔS° (J/mol.K)	298K	308K	318K	328K
ACPB1	22.314	10.080	-0.513	-0.549	-0.567	-0.596
ACPB2	17.943	8.472	-0.520	-0.545	-0.589	-0.596

V.5.L'isotherme d'adsorption VM par ACPB1 et ACPB2

Pour comprendre comment les adsorbants (ACPB1 et ACPB2) interagissent avec le colorant VM, nous avons utilisé la modélisation des isothermes d'adsorption. Nous avons analysé les données expérimentales en utilisant les équations non linéaires des isothermes de Langmuir, Freundlich Sips et Redlich Peterson (RP), qui sont données par les équations suivantes [162, 170]

V.5.1. Les modules de l'isotherme

Pour comprendre l'interaction entre les adsorbants (ACPB1 et ACPB2) et le colorant VM la modélisation des isothermes d'adsorption a été utilisée, Les équations non linéaires des isothermes de Langmuir, Freundlich, Sips et Redlich Peterson (RP) ont été utilisées pour analyser les données expérimentales et leur forme est respectivement donnée par les équations suivantes [162,170] :

V.5.2. Modèle de Langmuir

On applique la modélisation des isothermes d'adsorption de Langmuir selon la relation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_{\max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \dots \dots \dots (16)$$

V.5.3. Modèle de Freundlich

On applique la modélisation des isothermes d'adsorption de Freundlich selon la relation suivante :

$$Q_e = K_F \cdot C_e^n \dots\dots\dots 17$$

V.5.4. Modèle de Sips

On applique la modélisation des isothermes d'adsorption de Freundlich selon la relation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_{max}(K_s \cdot C_e \cdot B)^n}{1+(a_s \cdot C_e)^n} \dots\dots\dots 18$$

V.5.5. Modèle de Redlich Peterson (RP)

On applique la modélisation des isothermes d'adsorption de Freundlich selon la relation Suivante :

$$Q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1+a_{RP} \cdot C_e} \dots\dots\dots 19$$

Les isothermes d'adsorption obtenues pour les ajustements non linéaires des modèles de Langmuir, Freundlich, Sips et R-P sont présentées dans **Figure 61**, Le processus d'adsorption de VM par les ACPB1 et ACPB2 se produit par la formation d'une monocouche à la surface de l'adsorbant, l'isotherme de Redlich-Peterson a été appliquée pour décrire la relation entre la concentration de VM.

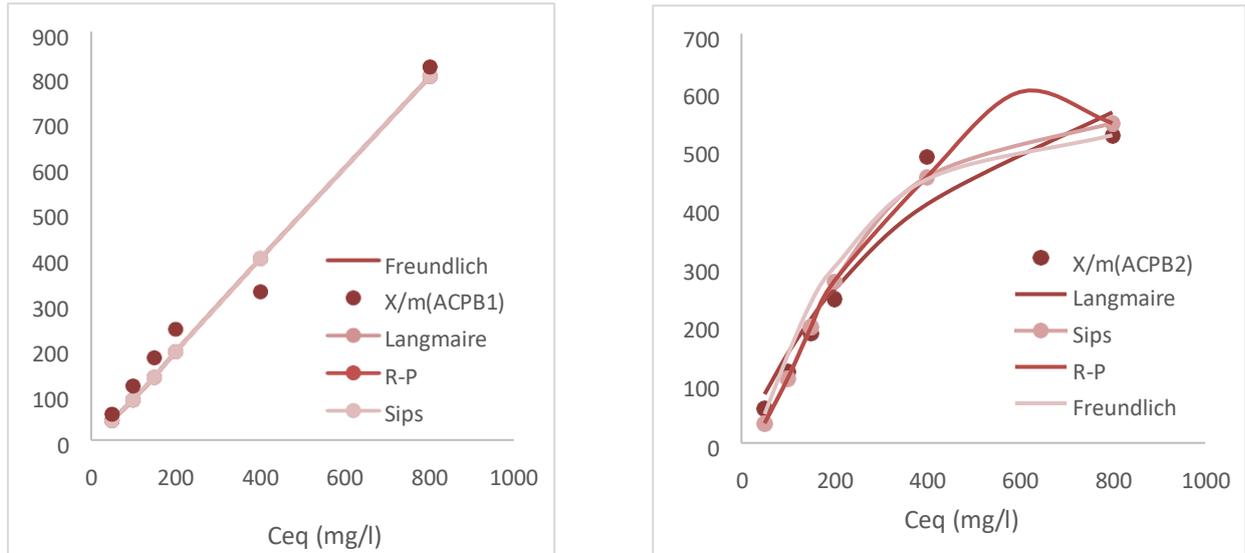


Figure 61. Les isothermes d'adsorption ont été obtenues pour les ajustements non linéaires des modèles de Langmuir, Freundlich, Sips et R-P.

Lorsque la concentration de colorant VM dans la solution augmente, la force motrice de l'adsorption devient plus forte, ce qui conduit à l'adsorption d'une plus grande quantité de VM sur la surface du charbon actif.

Le dénominateur $(1 + \alpha \cdot C\beta)$ explique le comportement non idéal du processus d'adsorption. Le Paramètre α reflète l'écart par rapport à l'idéalité, tandis que le paramètre β caractérise l'hétérogénéité des sites d'adsorption à la surface du charbon actif. Une valeur plus élevée de β indique une surface plus hétérogène de l'adsorbant, ce qui signifie que les différents sites sur le charbon actif ont des affinités différentes pour les molécules de colorant. Comme le montre l'ajustement des données, le modèle R-P est meilleur (comme le montrent les coefficients de corrélation R^2) que les modèles de Langmuir, Freundlich et Sips (**Tableau 19**).

Tableau 19. paramètre des modèles des isothermes du colorants VM sur ACPB1 ; ACPB2.

Adsorbants	Langmuir			Freundlich			
	Qmax	B	R2	Kf	n	R2	
ACPB1	7.001.10 ⁶	1.436	0.975	1.179	0.975	0.979	
ACPB2	918.679	0.002	0.939	9.058	0.621	0.897	
Adsorbants	Sips				R-P		
	Ks	As	Bs	KR-P	AR-P	B R-B	R2
ACPB1	1.178	3.129.10 ⁻¹⁹	0.975	1471.715	1246.271	0.025	0.976
ACPB2	0.018	3.057.10 ⁻⁵	1.939	1.245	3.273	5.317	0.999

V.6.La théorie de la densité fonctionnelle (DFT)

La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) est une méthode de calcul quantique utilisée pour examiner la structure électronique. Elle est basée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn qui démontrent que la densité électronique d'un système détermine entièrement son énergie dans son état fondamental. La densité électronique est considérée comme la quantité fondamentale pour décrire le système par la DFT, ce qui la rend plus facile à manipuler conceptuellement et mathématiquement que les méthodes traditionnelle.

Les paramètres de réactivité théoriques calculés à partir de l'étude conceptuelle utilisant la méthode de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) ont été largement utilisés pour comprendre et expliquer la réactivité du colorant et le mécanisme d'interaction avec la surface de l'adsorbant. [177]. Plusieurs paramètres sont calculés pour décrire les interactions chimiques. Ces paramètres ont été calculés sur la base des expressions suivantes:[175, 176,178]

$$I = -E_{\text{HOMO}} \dots \dots \dots (20)$$

$$A = -E_{\text{LUMO}} \dots \dots \dots (21)$$

$$n = \frac{1}{2(E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}})} \dots \dots \dots (22)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2n} \dots \dots \dots (23)$$

La distribution des molécules dans l'espace tridimensionnel a été visualisée à l'aide d'un potentiel électrostatique MEP. Le résultat montre que les régions négatives

L'impact des structures moléculaires sur l'élimination du colorant VM par la surface de l'adsorbant ACPB1 a été examiné à l'aide de calculs chimiques quantiques basés sur la théorie DFT, La **(Figure 62)** présente les structures moléculaires optimisées, HOMO (énergie de l'orbitale moléculaire la plus occupée), LUMO (énergie de l'orbitale moléculaire la moins occupée), LUMO (énergie de l'orbitale moléculaire la plus occupée) et LUMO (énergie de l'orbitale moléculaire la plus occupée) et le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de VM et de l'ACPB1. Les orbitales HOMO et LUMO sont largement répartir sur la molécule de VM ainsi que sur les atomes d'oxygène qui composent l'adsorbant ACPB1 ; Les orbitales HOMO et LUMO sont généralement répartir sur la partie de la particule de VM

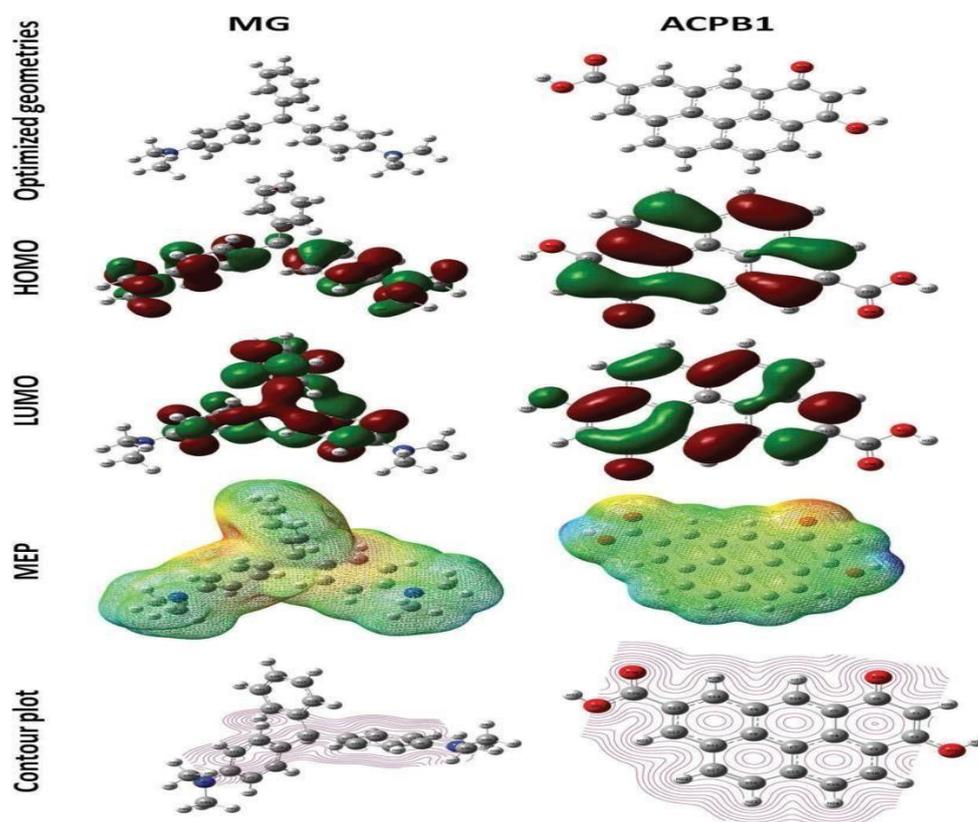


Figure 62. HOMO, LUMO, MEP et courbe de niveau des systèmes moléculaires.

Les résultats DFT indiquent la présence de sites d'adsorption actifs dans les composés ACPB1 étudiés. Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) a corroboré ce résultat. Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) et le tracé des contours du VM et du charbon actif ont été calculés à l'aide de la méthode DFT, et les résultats sont présentés. Dans **(Figure 62)**. Le MEP et le tracé des contours ont été calculés pour comprendre les couleurs rouge et jaune, qui se trouvent sur les atomes d'oxygène, sont les sites les plus appropriés pour l'électrophilie. Les paramètres calculés sont l'HOMO, le LUMO, L'énergie d'ionisation (I), l'affinité électronique (A), la dureté chimique (η), le potentiel chimique électronique (μ) et l'électrophilie (ω) sont présentés dans **(Tableau 20)**.

Tableau 20. Paramètres chimiques quantiques de VM et ACPB1, à 6-31G+(d, p).

Complexe	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	η (eV)	μ (eV)	ω (eV)	ΔN
VM	-8.129	-5.229	1.450	6.679	32.353	89.239
ACPB1	-8.946	-6.799	1.073	7.874	33.259	123.957

Les valeurs d' E_{HOMO} et E_{LUMO} pour les molécules de VM et de charbon actif sont obtenus pour mieux comprendre les effets de l'exposition à l'oxygène. L'impact de l'adsorption du colorant sur les caractéristiques structurales de l'ACPB1. La capacité à perdre des électrons est liée à un E_{HOMO} élevé, tandis que la capacité à fixer des électrons est généralement liée à un E_{LUMO} plus faible. Une valeur E_{HOMO} élevée indique l'affinité du transfert d'électrons pour une molécule accepter ce Appropriée et favorise l'adsorption des molécules de VM à la surface de l'ACPB1. La grande réactivité de la molécule se reflète dans sa faible valeur EGAP pour le VM et l'ACPB1 (2,900 et 2,156 eV respectivement), ce qui facilite l'adsorption du colorant VM sur la surface de l'adsorbant et indique que le processus d'adsorption est très durable [178]. La polarisation de la molécule provoque le moment dipolaire lié à la capacité d'adsorption de l'adsorbant ACPB1. Les mesures globales de dureté et de douceur ont été calculées pour déterminer la stabilité et la réactivité des molécules. Les valeurs déterminées de la dureté totale et de la souplesse globale des molécules en interaction peuvent faciliter l'adsorption de VM sur une surface ACPB1. Les spectres FTIR théoriques de la VM et de l'ACPB1 ont été calculés pour mieux comprendre les groupes fonctionnels ainsi que le type d'interaction qui peut être généré entre le colorant VM et l'adsorbant ACPB1. Les spectres IR simulés de la structure obtenus à l'aide du logiciel Gaussien 09W sont présentés dans (**Figure 63**).

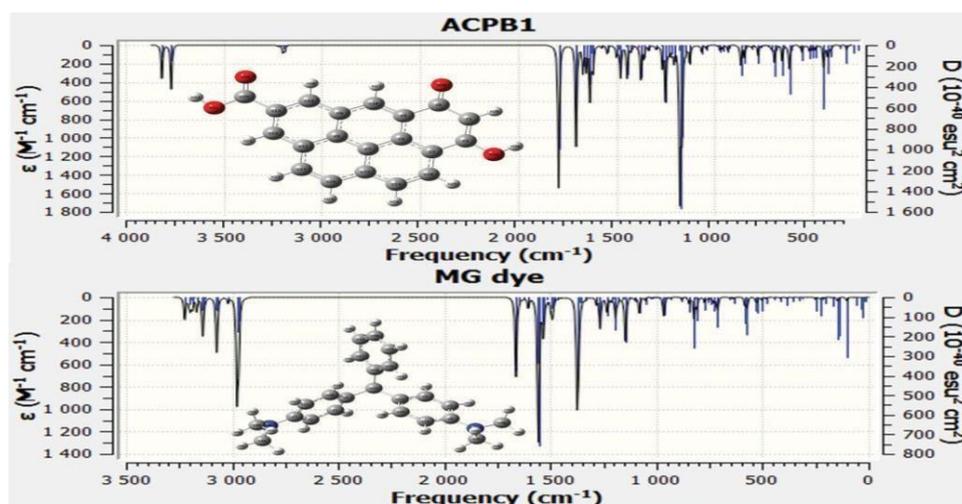


Figure 63. Spectres IR simulés de la structure obtenus à partir du logiciel Gaussien 09W avec le niveau B3LYP et le jeu de base 6-31G+ (d, p) pour VM et ACPB1.

Tableau 21. Affectation des bandes caractéristiques d'ACPBI et VM.

ACPBI		VM	
Nombre d'ondes (cm) ⁻¹	Affectations Nombre d'ondes (cm) ⁻¹	Nombre d'ondes (cm) ⁻¹	Affectations Nombre d'ondes (cm) ⁻¹
3776.47	Étirement O-H	3198,82	étirement O-H
3197.13	CH, CH ₂	3145,15	étirement N-H
1793.66	Étirement C=O	2975,18	Étirement C-H dans le groupe CH ₃
1641.17	Étirement C=C	1663,09	C=C alcényle C=C Etiré
1466.13	CH ₂	1552,76	Étirement C=C dans le cycle
1244.92	C-O-C	1370,86	Aromatique Amine tertiaire aromatique C-N
1174.70	Étirement C-O-C dans les alkyls	1081,60	Étirement C-O

Les principales bandes caractéristiques de l'ACPBI et de la VM sont résumées dans **Tableau 21**, Le spectre FTIR de la molécule de VM montre des bandes à 1450 cm⁻¹ pour les anneaux aromatiques et des bandes à 2925 cm⁻¹ ; 3025 cm⁻¹ pour l'aryle (C-H) et le pic net à 1360 cm⁻¹ attribué à la vibration d'étirement C-N du groupe amine tertiaire aromatique [172,173]. Les bandes d'absorption entre VM et ACPBI peuvent probablement se former en raison de la présence d'hydroxyle (-OH) et de carboxyle (-COOH) dans l'adsorbant ACPBI. Alors que la vibration d'étirement C-N correspond au groupe amine tertiaire aromatique dans la molécule de MG peut générer des interactions entre la VM et l'ACPBI.

En utilisant le logiciel IBOView, les orbitales de surface de l'ACPBI et de la VM qui attribuent les interactions adsorbant-adsorbat sont indiquées dans **Figure 64**, La molécule de polluant VM a un caractère basique. Les orbitales sont principalement situées sur les atomes d'azote de la molécule de VM. Par conséquent, les atomes d'azote peuvent être considérés comme les centres nucléophiles et agissent comme des donneurs de liaisons hydrogène ; Ces liaisons hydrogène se

forment entre les électrons non appariés de l'azote neutre et les groupes hydroxy, et les électrons non appariés de l'azote neutre et les groupes hydroxy.

Une forte interaction électrostatique peut également être attendue entre les personnes chargées positivement et de l'oxygène chargé négativement, Alors que les orbitales centrales de l'ACPb1 qui La structure graphitique avec des nuages d'électrons π dans la surface de l'ACPb1 favorisent les interactions π - π entre les anneaux aromatiques du colorant et la surface du carbone.

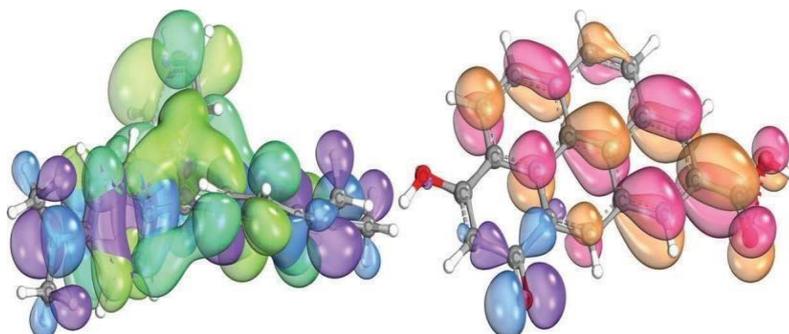


Figure 64. Les orbitales d'ACPb1 et de VM contribuent aux interactions.

V.7.Mécanisme d'adsorption

L'élimination du colorant VM par le matériau ACPb1 implique plusieurs mécanismes qui contribuent à l'adsorption des molécules de VM de la solution aqueuse, (**Figure 65**) propose un mécanisme plausible d'élimination du colorant MG par l'adsorbant ACPb1. L'ACPb1 offre de nombreux sites actifs pour l'adsorption du colorant VM cationique ; les principaux mécanismes impliqués sont les liaisons hydrogène, les interactions électrostatiques et les interactions π - π [174 ; 180], Le matériau ACPb1 peut présenter divers groupes fonctionnels à sa surface, tels que l'hydroxyle (-OH) et le carboxyle (-COOH). Ces groupes fonctionnels participent aux interactions de liaison hydrogène avec les molécules de VM, contribuant ainsi à leur adsorption, Des interactions électrostatiques peuvent se produire entre les groupes fonctionnels de charge opposée de la surface de l'ACPb1 et les groupes de charge positive de la colorante verte malachite, Ceci est important car les molécules de colorant VM possèdent une charge positive (vert malachite cationique) et le charbon actif ACPb1 contient des groupes fonctionnels de surface avec des charges opposées.

Pour les interactions π - π , le colorant VM contient des anneaux aromatiques et le charbon actif ACPB1 a également une structure graphitique avec des nuages d'électrons π ; Les interactions π - π se produisent entre les anneaux aromatiques du colorant et la surface du carbone, ce qui améliore l'adsorption.

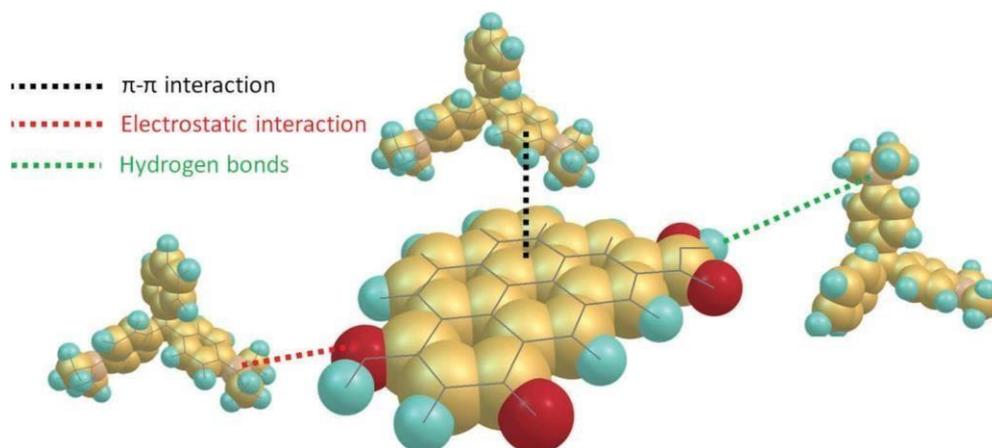


Figure 65. Mécanisme plausible d'adsorption du colorant VM par l'ACPB1

Conclusion général

Conclusion générale

Cette présente étude a pour objectif, la synthèse et l'utilisation des membranes céramiques et d'autre part la préparation d'un charbon actif à base végétale.

Cette étude vise à :

1. Synthétiser et utiliser des membranes céramiques dans le domaine de la filtration des rejets liquides. Nous examinerons la fabrication de ces membranes, leur performance et leurs applications spécifiques dans la purification de liquides.
2. Préparer un charbon actif à base de matériaux végétaux. Cette partie de l'étude se concentrera sur la production de charbon actif à partir de ressources végétales, en mettant en lumière les méthodes de carbonisation et d'activation, ainsi que les propriétés du charbon actif obtenu.

Nous avons divisé notre étude en deux parties:

Dans la première partie de notre recherche, nous avons développé et caractérisé des membranes tubulaires à travers différentes méthodes, avant de les soumettre à des tests de filtration de solutions colorées et de déchets liquides réels. Les membranes ont été développées et testées, donnant des résultats prometteurs aussi bien dans le rejet laitier que dans l'industrie. Le pH et la conductivité sont remarquablement modifiés après passage sur une surface modifiée, confirmant ainsi l'efficacité de la membrane, notamment en termes de DCO pour le rejet laitier.

La seconde partie de notre étude a porté sur l'utilisation de déchets agricoles pour préparer des matériaux de biomasse afin d'éliminer (VM), un colorant cationique, d'une solution aqueuse en utilisant les charbons (ACBP1 et ACBP2) activés chimiquement à partir d'écorce de pin (OT) et de l'acide phosphorique (H_3PO_4) en tant qu'agent activé. La caractérisation des échantillons a été effectuée par diffraction des rayons X (XRD), microscopie électronique à balayage - spectrométrie dispersive en énergie des rayons X (SEM-EDS), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et mesure du potentiel zêta. L'étude d'adsorption de VM a été réalisée en faisant varier plusieurs paramètres tels que le pH, la dose d'adsorbant, le temps de contact et la température du milieu. Les capacités expérimentales d'adsorption des ACPB1 et ACPB2 pour le colorant VM étaient de 150,18 et 148,16 mg/g, respectivement. Les données correspondent à l'équation non linéaire du modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour les deux adsorbants ACBP1 et ACBP2 avec des coefficients de corrélation de 0,998 et 0,997, respectivement, ce qui indique que la chimisorption contrôle l'adsorption. La température a eu un léger impact sur les performances

d'adsorption, l'ACPB1 présentant une capacité d'élimination de 184,510 mg/g à 25°C et de 186,670 mg/g à 55°C. En outre, une étude théorique a été réalisée à l'aide de la méthode de calcul quantique de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour examiner les interactions des sites réactifs du meilleur adsorbant ACPB1 et du colorant cationique VM. Les résultats théoriques ont révélé que les groupes - OH et - COOH de l'ACPB1 étaient impliqués dans l'adsorption. L'étude comparative entre les résultats expérimentaux et théoriques a conclu que l'adsorbant ACPB1 a un potentiel d'élimination du colorant cationique VM.

En somme, nos résultats soulignent l'efficacité de la filtration par membranes céramiques dans l'élimination des polluants liquides, ainsi que le potentiel des matériaux de biomasse pour l'adsorption des colorants. Cette conclusion est étayée par une comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques, mettant en lumière l'efficacité de l'adsorbant développé, ouvrant ainsi la voie à des applications potentielles dans le domaine du traitement des eaux usées et de la dépollution environnementale.

Références bibliographique

- [1] Eckenfelder Jr, W. W., & Updated by Staff. (2000). Wastewater treatment. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.
- [2] Fayoud, N., Younssi, S. A., Tahiri, S., & Albizane, A. (2015). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes). *J. Mater. Environ. Sci*, 6(11), 3295-3306.
- [3] Caussenard, C., Albasi, C., Roux, H de Balmann. (2007). Principe général de la filtration membranaire filtration membranaire (oi, nf, uf, mf) - applications en traitement des eaux
- [4] Caldecott, K. W. (2008). Single-strand break repair and genetic disease. *Nature Reviews Genetics*, 9(8), 619-631.
- [5] Sarbatly, R. (2020). Membrane Fabrications. *Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment in Rural Regions*; IGI Global: Hershey, PA, USA, 72-92
- [6] Singh, R. (2014). *Membrane technology and engineering for water purification: application, systems design and operation*. Butterworth-Heinemann.
- [7] Legube, B. (2015). *Production d'eau potable: Filières et procédés de traitement*. Dunod.
- [8] Melghit, M. (2012). *Qualité Physico-Chimique, Pollution Organique Et Métallique Des Compartiments Eau. Sédiments De L'oued Rhumel, Et Des Barrages Hammam Grouz Et Beni Haroun*. Université Mentouri De Constantine.
- [9] BEYADE, Sidi Salem, (2013) *Caractérisation de la composition chimique des eaux usées traitées de la STEP de Sebkhah*. Mémoire de master. Université Cadi Ayyad-Merrakah- : Eau et environnement, 65p.
- [10] Trevors, J. T., & Saier, M. H. (2010). Regulation of pollution. *Water, Air, and Soil Pollution*, 205(1), 19-20.
- [11] Bouziani, H .Haidra, C. (2008). *Dégradation des colorants organiques par photocatalyse Hétérogène à base de l'oxyde de titane*. Mémoire d'ingénieur d'état .Université d'USTO-MB, ORAN.
- [12] Seddiki, M. (2004) *Elimination d'un colorant industriel par des bentonites modifiées*. Mémoire d'ingénieur d'état, université d'USTO-MB, ORAN.
- [13] ZawlotzkiGuivarch E. (2004) *Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques*, thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée.

- [14] Kushwaha, A. K., Gupta, N., & Chattopadhyaya, M. C. (2014). Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18(3), 200-207.
- [15] Seyewetz, A., & Sisley, P. (1896). *Chimie des matières colorantes artificielles*. Masson.
- Mansour, H. B., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*, 24(3), 209-238.
- [16] Haude, M. E. (1997). Identification and classification of colorants used during Mexico's early colonial period.
- [17] Meguedad, K. (2009). Dégradation photocatalytique de colorants sur TiO₂ Degussa P25 et argile pontée au titane (Doctoral dissertation, Lyon 1).
- [18] Zhenwang, L., ZhenLu, C., & Jianyan, L. (2000, October). The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescence mechanism. In 15th World Conference on Non-Destructive Testing (pp. 15-21).
- [19] Abrahart, E. N. (1977). *Dyes and their intermediates*. Edward Arnold.
- [20] Øllgaard, H., Frost, L., Galster, J., & Hansen, O. C. (1998). Survey of azo-colorants in Denmark: Consumption, use, health and envi.
- [21] Abrahart, E. N. (1977). *Dyes and their intermediates*. Edward Arnold
- [22] Mansour, H., Boughzala, O., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 24(3), 209-238.
- [23] Barka, N. (2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc.
- [24] Errais, E. (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques (Doctoral dissertation, Strasbourg).
- [25] Durmuş, M., & Nyokong, T. (2008). Photophysical and fluorescence quenching studies of benzyloxyphenoxy-substituted zinc phthalocyanines. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 69(4), 1170-1177.
- [26] Crepy, M. N. (2004). Dermatoses professionnelles aux colorants. *Documents pour le médecin du travail*, (100), 565-576.

- [27] Di Benedetto, M. (1997). Les métaux lourds, methodesspectrometriques d'analyse. Génie des Procédés, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne
- [28] Gherbi, N., & Meniai, A. H. (2017). Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels.
- [29] Baumont, S., Camard, J. P., Lefranc, A., & Franconi, A. (2004). Réutilisation des eaux usées: risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France. Rapport ORS, 220p.
- [30] Jean cantet. (2007). Le cahier de de chronique scientifique n°10 .influent industriel Paris. p 03.
- [32] Baker, R. W. (2012). Membrane technology and applications. John Wiley & Sons
- [33] Gillot, J. (1991). The developing use of inorganic membranes: A historical perspective. In *Inorganic Membranes Synthesis, Characteristics and Applications* (pp. 1-9). Springer, Dordrecht.
- [34] Loeb, S., & Sourirajan, S. (1962). Seawater demineralization by means of an osmotic membrane.
- [35] Gitis, V., & Rothenberg, G. (2016). Ceramic membranes: new opportunities and practical applications. John Wiley & Sons.
- [36] Jye, L. W., & Ismail, A. F. (2016). Nanofiltration membranes: synthesis, characterization, and applications. Crc Press.
- [37] Nghiem, L. D., Schäfer, A. I., & Elimelech, M. (2005). Pharmaceutical retention mechanisms by nanofiltration membranes. *Environmental science & technology*, 39(19), 7698- 7705.
- [38] Strathmann, H., Giorno, L., & Drioli, E. (2011). Introduction to membrane science and technology (Vol. 544). Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
- [39] Mulder, M., & Mulder, J. (1996). Basic principles of membrane technology. Springer science & business media.
- [40] Hilal, N., Ismail, A. F., & Wright, C. (2015). Membrane Fabrication-Preface.
- [41] Cardew, P. T. (Ed.). (2007). Membrane processes: a technology guide. Royal society of chemistry.
- [42] Sarbatly, R. (2020). Membrane Fabrications. *Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment in Rural Regions*; IGI Global: Hershey, PA, USA, 72-92
- [43] Metaiche, M. (2014). Technologie Membranaire génie civil ssa metaiche mehdi. [44] Chougui, A. Application des membranes dans la filtration des polluants liquides (Doctoral dissertation, (Université Abdelhamid Ben Badis Mostaganem)
- [45] Legube, B. (2015). Production d'eau potable : Filières et procédés de traitement. Dunod.

- [46] Singh, R. (1994). Polyamide polymer solution behaviour under chlorination conditions. *Journal of membrane science*, 88(2-3), 285-287.
- [47] Fersi, C., & Dhahbi, M. (2008). Treatment of textile plant effluent by ultrafiltration and/or nanofiltration for water reuse. *Desalination*, 222(1-3), 263-271.
- [48] Barbar, R. (2006). Contribution à la mise au point de nouveaux matériaux membranaires pour la filtration de milieux complexes : étude physico-chimique de membranes d'acétate de cellulose et de méthyl cellulose partiellement alkylée obtenues par immersion-précipitation (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine).
- [49] AIMAR, P. (2006). Filtration membranaire (OI, NF, UF): Mise en œuvre et performances. *Techniques de l'ingénieur. Technologies de l'eau*, 2(W4110).
- [50] Crini, G., Montiel, A. J., & Badot, P. M. (2007). Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. Presses Univ. Franche-Comté.
- [51] Tendances, T. (1993). Technologies et applications des membranes de filtration. Paris: Innovation, 128, 441.
- [52] Julbe, A., Guizard, C., Larbot, A., Cot, L., & Giroir-Fendler, A. (1993). The sol-gel approach to prepare candidate microporous inorganic membranes for membrane reactors. *Journal of membrane science*, 77(2-3), 137-153.
- [53] Singh, R. (2014). Membrane technology and engineering for water purification: application, systems design and operation. Butterworth-Heinemann.
- [54] Porter, M. C. (1972). Concentration polarization with membrane ultrafiltration. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 11(3), 234-248.
- [55] Singh, R. (1996). Investigation of ultrafiltration rejection of surfactant micelles by dynamic light scattering. *Separation science and technology*, 31(9), 1351-1356
- [56] Siverns, S., Wilson, C., & Ailly, J. (2000). Process water treatment: Navigating the options. *Chemical engineering (New York, NY)*, 107(6), 64-71.
- [57] Granado, E., Huang, Q., Lynn, J. W., Gopalakrishnan, J., Greene, R. L., & Ramesha, K. (2002). Spin-orbital ordering and mesoscopic phase separation in the double perovskite $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$. *Physical Review B*, 66(6), 064409.
- [58] Singh, R. (1994). Characteristics of a chlorine-resistant reverse osmosis membrane. *Desalination*, 95(1), 27-37.
- [59] Audinos, R. (2000). Membranes semi-perméables. Membranes d'osmose inverse. *Techniques de l'ingénieur. Constantes physico-chimiques*, 2(K362), K362-1.

- [60] Gitis, V., & Rothenberg, G. (2016). Ceramic membranes: new opportunities and practical applications. John Wiley & Sons.
- [61] Boye, A. (1992). Synthèse et caractérisation d'une membrane de nanofiltration en polyphosphazène (Doctoral dissertation, Montpellier 2).
- [62] Freger, V., Gilron, J., & Belfer, S. (2002). TFC polyamidemembranes modified by grafting of hydrophilic polymers: an FT-IR/AFM/TEM study. *Journal of Membrane Science*, 209(1), 283-292.
- [63] Herzberg, M., Sweity, A., Brami, M., Kaufman, Y., Freger, V., Oron, G., & Kasher, R. (2011). Surface properties and reduced biofouling of graft-copolymers that possess oppositely charged groups. *Biomacromolecules*, 12(4), 1169-1177.
- [64] Burggraaf, A. J., & Cot, L. (Eds.). (1996). *Fundamentals of inorganic membrane science and technology*. Elsevier.
- [65] Daufin, G., & Aïmar, P. (2004). *Séparations par membrane dans l'industrie alimentaire*. Ed. Techniques Ingénieur.
- [66] Aïmar, P., & Daufin, G. (2004). *Séparations par membrane dans l'industrie alimentaire*. Techniques de l'ingénieur. Agroalimentaire, 2(F3250).
- [67] Arzate, A. (2008). *Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire*. Revue de littérature. Entre de recherche, de développement et de transfert technologique acéricole. Canada.
- [68] Cogo, E. (1995). *Optimisation du stade d'ozonation de la pâte à papier kraft en vue de son intégration dans une séquence de blanchiment sans chlore* (Doctoral dissertation, Toulouse).
- [69] Nielsen, C. E. (1996). Membrane filtration for strong effluents. *Water Management International*, 77-80.
- [70] Witek A, Koltuiewicz A. *Membrane New* 69(2005) 30.
- [71] Loeb, S. (1960). *Seawater demineralization by means of a semipermeable membrane*. UCLA Dept. of Engineering Report.
- [72] Singh, S., & Khulbe, K. C. (2000). matsuura T, ramamurthy P. *J Membrane sci*, 168, 101.
- [73] Remigy, J. C., & Desclaux, S. (2007). *Filtration membranaire (OI, NF, UF)-Présentation des membranes et modules*.
- [74] Erhart, H. (1967). *La Genese des sols en tant que phénomène géologique, esquisse d'une théorie géologique et géochimique, biostasie et rhexistasie*. [45] Emmanuel, E. (2019). *Activation alcaline des kaolins non calcinés* (Doctoral dissertation, Nantes).

- [75] Liu, X., Xiong, J., & Liang, L. (2015). Investigation of pore structure and fractal characteristics of organic-rich Yanchang formation shale in central China by nitrogen adsorption/desorption analysis. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 22, 62-72 [76] S. Caillière, S. Hénin, et M. Rautureau, structure et propriétés physico-chimiques, 2eme édition., vol. 1. Masson, 1982.
- [77] Bouzidi, N. (2012). Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson (Doctoral dissertation, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne [78] S. Cailler, S. Henin, M. Rautureau, (1982). "Minéralogie des Argiles", Ed. Masson, P.10- 20.)
- [79] Caillière, S., Rautureau, M., & Hénin, S. (1989). Les argiles. Editions Septima.
- [80] Tombácz, E., Libor, Z., Illes, E., Majzik, A., & Klumpp, E. (2004). The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles. *Organic Geochemistry*, 35(3), 257-267.
- [81] Bish, D. L., & Von Dreele, R. B. (1989). Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 37(4), 289-296.
- [82] Hajnos, M., Korsunskaja, L., & Pachepsky, Y. (2000). Soil pore surface properties in managed grasslands. *Soil and Tillage Research*, 55(1-2), 63-70.
- [83] Anselme, C., & Jacobs, E. P. (1996). Water treatment membrane processes.
- [84] Cohen, D., & Conrad, H. M. (1998). 65,000 GPD fluoride removal membrane system in Lakeland, California, USA. *Desalination*, 117(1-3), 19-35.
- [85] Bessiere, Y. (2005). Filtration frontale sur membrane : mise en évidence du volume filtré critique pour l'anticipation et le contrôle du colmatage (Doctoral dissertation, Université Paul Sabatier-Toulouse III).
- [86] Rose, J., Bottero, J. Y., Levard, C., Masion, A., Cortalezzi, M. M., Barron, A. R., & Wiesner, M. R. (2009). Les membranes céramiques formées à partir de nanoparticules. *L'actualité chimique*, (331), 36.
- [87] Saffaj, N., Persin, M., Younsi, S. A., Albizane, A., Cretin, M., & Larbot, A. (2006). Elaboration and characterization of microfiltration and ultrafiltration membranes deposited on raw support prepared from natural Moroccan clay: application to filtration of solution containing dyes and salts. *Applied Clay Science*, 31(1-2), 110-119.
- [88] Hubadillah, S. K., Othman, M. H. D., Harun, Z., Ismail, A. F., Iwamoto, Y., Honda, S., & Sokri, M. N. M. (2016). Effect of fabrication parameters on physical properties of metakaolin-based ceramic hollow fibre membrane (CHFM). *Ceramics International*, 42(14), 15547-15558.) [89] Brunauer, D., & LSD, W. (1940). Deming and Teller. *J. Am. Chem. Soc*, 62, 1723.

- [90] Lafleur, C., Fortier, J., Kharoune, L., & Kharoune, M. (2008). Évaluation d'un procédé de coagulation-floculation au chitosane pour l'enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles. Rapport commandité par la SODIM (Société de développement de l'industrie maricoleinc), 80-84.
- [91] Debray, B. (1997). Systèmes d'aide à la décision pour le traitement des déchets industriels spéciaux (Doctoral dissertation, INSA de Lyon).
- [92] Crini, G., Montiel, A. J., & Badot, P. M. (2007). Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. Presses Univ. Franche-Comté.
- [93] Abdel-Halim, S. H., Shehata, A. M. A., & El-Shahat, M. F. (2003). Removal of lead ions from industrial wastewater by different types of natural materials. *Water Research*, 37(7), 1678- 1683.
- [94] Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403.
- [95] Halsey, G. D. (1952). The role of surface heterogeneity in adsorption. In *Advances in catalysis* (Vol. 4, pp. 259-269). Academic Press.
- [96] Hazourli, S., & Papires, E. (1991). Adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains (Doctoral dissertation, Université de Bordeaux I).
- [97] Ouali, M. S. (2001). Cours de procédés unitaires biologiques et traitement des eaux.
- [98] Barrer, R. M. (1984). Sorption and molecular sieve properties of clays and their importance as catalysts. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 311(1517), 333-352.).
- [99] Chitour, S. E. (1981). *Chimie des Surfaces ; Introduction à la Catalyse*. Edition OPU Alger.
- [100] Calvet, R. (2003). *Le sol : propriétés et fonctions. Phénomènes physiques et chimiques, applications agronomiques et environnementales* (Vol. 2). France Agricole Editions.
- [101] Garrido, J., Linares-Solano, A., Martin-Martinez, J. M., Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinoso, F., & Torregrosa, R. (1987). Use of nitrogen vs. carbon dioxide in the characterization of activated carbons. *Langmuir*, 3(1), 76-81.
- [102] Jimmy, J., Humphry, L., & George, E. (2001). *Procédé de séparation. Technique sélection, Dimensionnement*, DUNOD.
- [103] Haynes, J. M., & Rossi-Doria, P. (1985). Principles and applications of pore structural characterization: proceedings of the RILEM/CNR international symposium, Milan, Italy, 26-29 April 1983.

- [104] Castro, J. B., Bonelli, P. R., Cerrella, E. G., & Cukierman, A. L. (2000). Phosphoric acid activation of agricultural residues and bagasse from sugar cane: influence of the experimental conditions on adsorption characteristics of activated carbons. *Industrial & engineering chemistry research*, 39(11), 4166-4172.
- [105] Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N., & Ismadji, S. J. C. E. J. (2008). Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *Chemical Engineering Journal*, 140(1-3), 32-42
- [106] Hu, Z., & Srinivasan, M. P. (1999). Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell. *Microporous and mesoporous materials*, 27(1), 11-18.
- [107] Diao, Y., Walawender, W. P., & Fan, L. T. (2002). Activated carbons prepared from phosphoric acid activation of grain sorghum. *Bioresource technology*, 81(1), 45-52.
- [108] Kalderis, D., Bethanis, S., Paraskeva, P., & Diamadopoulos, E. (2008). Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. *Bioresource technology*, 99(15), 6809-6816.
- [109] Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.
- [110] Sun, L. M., & Meunier, F. (2003). Adsorption-Aspects théoriques Les Techniques de l'Ingénieur. *Génie des procédés*, 2, J2730.
- [111] Masschelein, W. J. (1996). *Processus unitaires du traitement de l'eau potable* (No. BOOK).
- [112] Manceau, A., Marcus, M. A., & Tamura, N. (2002). Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 49(1), 341-428.
- [113] Le Page, J. F. (1978). *Catalyse de contact : conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels*. Editions Technip.
- [114] Slasli, M. A. (2002). *Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale* (Doctoral dissertation, Université de Neuchâtel)
- [115] Ouldoumna, A. (2013). *Etude de la Biosorption de certains colorants basiques* (Doctoral dissertation, Université de Mostagane)
- [116] Sands, D. E. (1993). *Introduction to crystallography*. Courier Corporation.
- [117] Moore, D. M., & Reynolds, R. J. (1989). *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals* (pp. 332-pp)

- [118] Seah, M. P., & Dench, W. A. (1979). Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and interface analysis*, 1(1), 2-11.
- [119] Wagner, C. D., Riggs, W. M., Davis, L. E., Moulder, J. F., & Muilenberg, G. E. (1979). *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Perkin-Elmer Corporation.
- [120] Castner, D. G., & Ratner, B. D. (2002). Biomedical surface science: Foundations to frontiers. *Surface Science*, 500(1-3), 28-60.
- [121] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer.
- [122] Williams, D. B., & Carter, C. B. (2009). *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science*. Springer Science & Business Media.
- [123] Hunter, R. J. (2013). *Zeta potential in colloid science: principles and applications (Vol. 2)*. Academic press.
- [124] Cosgrove, T. (Ed.). (2010). *Colloid science: principles, methods and applications*. John Wiley & Sons.
- [125] Benfer, S., Popp, U., Richter, H., Siewert, C., & Tomandl, G. (2001). Development and characterization of ceramic nanofiltration membranes. *Separation and purification technology*, 22, 231-237.
- [126] Broussous, L. (1999). *Elaboration de nouvelles géométries tubulaires de membranes céramiques: Application à la réduction du colmatage (Doctoral dissertation, Montpellier 2)*.
- [127] Larbot, A. (1996). Ceramic processing techniques of support systems for membranes synthesis. In *Membrane Science and Technology (Vol. 4, pp. 119-139)*. Elsevier.
- [128] Peeters, J. M. M., Boom, J. P., Mulder, M. H. V., & Strathmann, H. (1998). Retention measurements of nanofiltration membranes with electrolyte solutions. *Journal of membrane science*, 145(2), 199-209.
- [129] Duclert, F. (1989). *Étude de divers phénomènes de colmatage limitant l'écoulement de l'eau à travers une membrane minérale microporeuse (Doctoral dissertation, Thèse, Université Montpellier II)*.
- [130] Van der Bruggen, B., Schaep, J., Wilms, D., & Vandecasteele, C. (1999). Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 156(1), 29-41.

- [131] Giovando, S. (2013). Modification et stabilisation de la réactivité de tanins traités chimiquement: applications à la préparation de résines adhésives et de mousses écosoutenables (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).
- [132] Tombácz, E., Libor, Z., Illés, E., Majzik, A., & Klumpp, E. (2004). The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles. *Organic Geochemistry*, 35(3), 257-267.
- [133] Thomas, O., & Mazas, N. (1986). La mesure de la demande chimique en oxygène dans les milieux faiblement pollués. *Analisis*, 14(6), 300-02.
- [134] Lepot, M. (2012). Mesurage en continu des flux polluants en MES et DCO en réseau d'assainissement (Continuous monitoring of pollutant fluxes-TSS and COD—in sewers) (Doctoral dissertation, PhD thesis, INSA Lyon, 25).
- [135] Börgardts, P., Krischke, W., Trösch, W., & Brunner, H. (1998). Integrated bioprocess for the simultaneous production of lactic acid and dairy sewage treatment. *Bioprocess Engineering*, 19, 321-329.
- [136] Gu, Q., Ng, T. C. A., Bao, Y., Ng, H. Y., Tan, S. C., & Wang, J. (2022). Developing better ceramic membranes for water and wastewater Treatment: Where microstructure integrates with chemistry and functionalities. *Chemical Engineering Journal*, 428, 130456.
- [137] Ostrejko, R. British Patent 14,224 (1901); French Patent 304,867 (1901); German Patent 136,792 (1901); US Patent 7, 391, 041,920 (1903).
- [138] Edeline, F. (1998). L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eau. Ed. Cebedoc Sprl, Liège.
- [139] Al-Ashoor, A., Aleya, L., Badot, P. M., Bradu, C., Bugnet, J., Chanet, G., ... & Winterton, P. (2020). Eaux industrielles contaminées: Réglementation, paramètres chimiques et biologiques & procédés d'épuration innovants. Presses universitaires de Franche-Comté.
- [140] Jimmy, J., Humphry, L., & George, E. (2001). Procédé de séparation. Technique sélection, Dimensionnement, DUNOD.
- [141] Tang, M. M., & Bacon, R. (1964). Carbonization of cellulose fibers—I. Low temperature pyrolysis. *Carbon*, 2(3), 211-220.
- [142] Giovando, S. (2013). Modification et stabilisation de la réactivité de tanins traités chimiquement: applications à la préparation de résines adhésives et de mousses écosoutenables (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).

- [143] Li, F., Yang, Y., Fan, Y., Xing, W., & Wang, Y. (2012). Modification of ceramic membranes for pore structure tailoring: The atomic layer deposition route. *Journal of membrane science*, 397, 17-23.
- [144] Ahoulé, D. (2016). Performances comparatives des techniques de nanofiltration et d'osmose inverse pour le traitement d'eau de consommation contaminée à l'arsenic au Burkina Faso (Doctoral dissertation, Montpellier).
- [145] Jolivet, J. P. (1994). *De la Solution à l. Oxyde*, Savoirs Actuels. Interditions/CNRS Editions, Paris.
- [146] Belouatek, A., Benderdouche, N., Addou, A., Ouagued, A., & Bettahar, N. (2005). Preparation of inorganic supports for liquid waste treatment. *Microporous and mesoporous materials*, 85(1-2), 163-168.
- Nandi, B. K., Uppaluri, R., & Purkait, M. K. (2008). Preparation and
- [147] characterization of low cost ceramic membranes for micro-filtration applications. *Applied Clay Science*, 42(1-2), 102-110.
- [148] Jawad, A. H., Abd Malek, N. N., Khadiran, T., ALOthman, Z. A., & Yaseen, Z. M. (2022). Mesoporous high-surface-area activated carbon from biomass waste via microwave-assisted-H₃PO₄ activation for methylene blue dye adsorption: An optimized process. *Diamond and Related Materials*, 128, 109288.
- [149] K. Naganathan, A.N.M. Faizal, M.A.A. Zaini and A. Ali, *Mater. Today* 47, 1307 (2021).
- [150] Sonal, S., Prakash, P., Mishra, B. K., & Nayak, G. C. (2020). Synthesis, characterization and sorption studies of a zirconium (iv) impregnated highly functionalized mesoporous activated carbons. *RSC advances*, 10(23), 13783-13798.
- [151] Kasera, N., Hall, S., & Kolar, P. (2021). Effect of surface modification by nitrogen-containing chemicals on morphology and surface characteristics of N-doped pine bark biochars. *Journal of environmental chemical engineering*, 9(2), 105161.
- [152] Augoustides, V., Kasera, N., & Kolar, P. (2021). Chemical characterization data of raw Loblolly pine bark nuggets. *Chemical Data Collections*, 33, 100727.
- [153] Ismail, I. S., Rashidi, N. A., & Yusup, S. (2022). Production and characterization of bamboo-based activated carbon through single-step H₃PO₄ activation for CO₂ capture. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(9), 12434-12440.
- [154] Neme, I., Gonfa, G., & Masi, C. (2022). Preparation and characterization of activated carbon from castor seed hull by chemical activation with H₃PO₄. *Results in Materials*, 15, 100304.

- [155] Achour, Y., Bahsis, L., Ablouh, E. H., Yazid, H., Laamari, M. R., & El Haddad, M. (2021).
Insight into adsorption mechanism of Congo red dye onto Bombax Buonopozense bark
Activated-carbon using Central composite design and DFT studies. *Surfaces and interfaces*, 23,
100977.
- [156] Bouchelta, C., Medjram, M. S., Zoubida, M., Chekkat, F. A., Ramdane, N., & Bellat, J. P. (2012). Effects of pyrolysis conditions on the porous structure development of date pits activated carbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 94, 215-222.
- [157] Ouardi, Y. E., Aissouq, A. E., Chennah, A., Ouammou, A., & Laatikainen, K. (2022). Synthesis, characterization, and DFT investigation of rhodamine B dye removal by activated carbon produced from argan nutshell. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-12.
- [158] Canales-Flores, R. A., & Prieto-García, F. (2020). Taguchi optimization for production of activated carbon from phosphoric acid impregnated agricultural waste by microwave heating for the removal of methylene blue. *Diamond and Related Materials*, 109, 108027.
- [159] Yurtay, A., & Kılıç, M. (2023). Fast and effective production of industrial grade activated carbon. *Journal of Porous Materials*, 30(4), 1207-1220.
- [160] Stavropoulos, G. G., & Zabaniotou, A. A. (2005). Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. *Microporous and mesoporous materials*, 82(1- 2), 79-85.
- [161] Peng, H., Gudgeon, J., & Vaughan, J. (2019). Nucleation phenomena of supersaturated KCl solutions revealing by molecular dynamic simulation: Implication of dehydration shell process. *Journal of Molecular Liquids*, 283, 108-115.
- [162] de Jesús Ruíz-Baltazar, Á., Reyes-López, S. Y., Antuñano, M. A. Z., & Pérez, R. (2022). Application of modified silicates with gold nanoparticles on environmental remediation: Study of non-linear kinetic adsorption models focused on heavy metals. *Inorganic Chemistry Communications*, 144, 109899.
- [163] Goswami, R., & Dey, A. K. (2022). Cationic dye removal using surface treated activated carbon as an adsorbent. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 8(11), 25452566.
- [164] Goswami, R., & Dey, A. K. (2022). Synthesis and application of treated activated carbon for cationic dye removal from modelled aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry*, 15(11), 104290.

- [165] Bourechech, Z., Seghier, A., & Mokhtar, A. (2023). Assessment of physically treated banana leaves as a low-cost and eco-friendly adsorbent for removal of a textile azo dye. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13(15), 14241-14252.
- [166] Sardi, A., Bounaceur, B., Mokhtar, A., Boukoussa, B., Abbas, M. T., Chaibi, W., ... & Abboud, M. (2023). Kinetics and Thermodynamic Studies for Removal of Trypan Blue and Methylene Blue from Water Using Nano Clay Filled Composite of HTAB and PEG and its Antibacterial Activity. *Journal of Polymers and the Environment*, 31(12), 5065-5088. [167] Raji, Y., Nadi, A., Mechnou, I., Saadouni, M., Cherkaoui, O., & Zyade, S. (2023). adsorption capacities of crystal violet dye by low-cost activated carbon prepared from Moroccan *Moringa oleifera* wastes: Characterization, adsorption and mechanism study. *Diamond and Related Materials*, 135, 109834.
- [168] Kumar, R., Rashid, J., & Barakat, M. A. (2014). Synthesis and characterization of a starch–AlOOH–FeS₂ nanocomposite for the adsorption of congo red dye from aqueous solution. *RSC advances*, 4(72), 38334-38340.
- [169] Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, 156(1), 2-10.
- [170] Ecer, Ü., Yılmaz, Ş., & Şahan, T. (2022). Investigation of Mercury (II) and Arsenic (V) adsorption onto sulphur functionalised pumice: a response surface approach for optimisation and modelling. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(19), 77797799.
- [171] Djelad, A., Mokhtar, A., Khelifa, A., Bengueddach, A., & Sassi, M. (2019). Alginatowhey an effective and green adsorbent for crystal violet removal: Kinetic, thermodynamic and mechanism studies. *International journal of biological macromolecules*, 139, 944-954. [172] Mokhtar, A., Abdelkrim, S., Djelad, A., Sardi, A., Boukoussa, B., Sassi, M., & Bengueddach, A. (2020). Adsorption behavior of cationic and anionic dyes on magadiitechitosan composite beads. *Carbohydrate polymers*, 229, 115399.
- [173] Kannaujiya, M. C., Gupta, G. K., Mandal, T., & Mondal, M. K. (2022). Adsorption of Acid Yellow 2GL dye from simulated water using brinjal waste. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-14.
- [174] Suryawanshi, S. S., Kamble, P. P., Gurav, R., Yang, Y. H., & Jadhav, J. P. (2023). Statistical comparison of various agricultural and non-agricultural waste biomass-derived biochar for methylene blue dye sorption. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13(6), 53535366.

- [175] Ecer, Ü., Yılmaz, Ş., & Şahan, T. (2022). Investigation of Mercury (II) and Arsenic (V) adsorption onto sulphur functionalised pumice: a response surface approach for optimisation and modelling. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(19), 77797799.
- [176] Yılmaz, Ş., Zengin, A., & Şahan, T. (2020). A novel material poly (N-acryloyl-L-serine)brush grafted kaolin for efficient elimination of malachite green dye from aqueous environments. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 601, 125041.
- [177] Boukoussa, B., Mokhtar, A., El Guerdaoui, A., Hachemaoui, M., Ouachtak, H., Abdelkrim, S., ... & Hamacha, R. (2021). Adsorption behavior of cationic dye on mesoporous silica SBA-15 carried by calcium alginate beads: experimental and molecular dynamics study. *Journal of Molecular Liquids*, 333, 115976.
- [178] Kooh, M. R. R., Dahri, M. K., & Lim, L. B. (2016). The removal of rhodamine B dye from aqueous solution using *Casuarina equisetifolia* needles as adsorbent. *Cogent environmental science*, 2(1), 1140553.
- [179] Jéquier, E., & Constant, F. (2010). Water as an essential nutrient: the physiological basis of hydration. *European journal of clinical nutrition*, 64(2), 115-123.

Preparation and characterization of activated carbon from pine bark biomass for malachite green removal

Siham Bouabbaci, Abdelkader Chougui, Boubekour Asli, Adel Mokhtar, Aissa Belouatek, Bouhadjar Boukoussa & Mohamed Abboud

To cite this article: Siham Bouabbaci, Abdelkader Chougui, Boubekour Asli, Adel Mokhtar, Aissa Belouatek, Bouhadjar Boukoussa & Mohamed Abboud (07 Jan 2024): Preparation and characterization of activated carbon from pine bark biomass for malachite green removal, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, DOI: [10.1080/03067319.2023.2294820](https://doi.org/10.1080/03067319.2023.2294820)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/03067319.2023.2294820>

 View supplementary material 

 Published online: 07 Jan 2024.

 Submit your article to this journal 

 View related articles 

 View Crossmark data 



Preparation and characterization of activated carbon from pine bark biomass for malachite green removal

Siham Bouabbaci^a, Abdelkader Chougui^{a,b}, Boubekour Asli^c, Adel Mokhtar^{c,d}, Aissa Belouatek^a, Bouhadjar Boukoussa^{d,e} and Mohamed Abboud^f

^aLaboratoire SEA2M, Université Abdelhamid ibn Badis de Mostaganem, Mostaganem, Algérie; ^bUniversité Ibn Khaldoun de Tiaret, Tiaret, Algérie; ^cDépartement Génie des Procédés, Faculté des Sciences et Technologies, Université de Relizane, Relizane, Algeria; ^dLaboratoire de Chimie des Matériaux L.C.M, Université Oran1 Ahmed Ben Bella, Oran, Algeria; ^eDépartement de Génie des Matériaux, Faculté de Chimie, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf, Oran, Algeria; ^fCatalysis Research Group (CRG), Department of Chemistry, College of Science, King Khalid University, Abha, Saudi Arabia

ABSTRACT

Using agricultural waste to prepare biomass materials to remove pollutants has become a research hotspot with the rise of the circular economy. This paper focused on the removal of Malachite Green (MG) as a cationic dye from an aqueous solution using adsorbents (ACBP1 and ACPB2) chemically activated from pine bark (PB) and phosphoric acid (H_3PO_4) as activated agent. Samples Characterisation was carried out by X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectrometry (SEM-EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Zeta potential measurement. The MG adsorption study was carried out under the variation of several parameters such as pH, adsorbent dosage, contact time and medium temperature. The adsorption experimental capabilities of ACPB1 and ACPB2 for MG dye were 150.18 and 148.16 mg/g, respectively. The data fit the nonlinear equation of the Pseudo-first-order kinetic model for the two adsorbents ACPB1 and ACPB2 with correlation coefficients of 0.998 and 0.997, respectively, indicating that chemisorption controls adsorption. Temperature was found to have a slight impact on adsorption performance, with ACPB1 demonstrating a removal capacity of 184.510 mg/g at 25°C to 186.670 mg/g at 55°C. In addition, a theoretical study was performed using the Density Functional Theory (DFT) quantum calculation method to examine the interactions of reactive sites of the best adsorbent ACPB1 and the cationic dye MG. The theoretical results revealed that the –OH and –COOH groups of ACPB1 were involved in adsorption. The comparative investigation between the experimental and the theoretical results concluded that the ACPB1 adsorbent has a potential removal against the cationic MG dye.

ARTICLE HISTORY

Received 30 October 2023
Accepted 10 December 2023

KEYWORDS

Activated carbon; malachite green; dye; adsorption; density functional theory

1. Introduction

Human activities are factors that increase water contamination and aggravate the problem of water sources in today's world, as pure water is decreasing daily.

CONTACT Adel Mokhtar  adel.mokhtar@univ-relizane.dz; mokhtar.adel80@yahoo.com

 Supplemental data for this article can be accessed online at <https://doi.org/10.1080/03067319.2023.2294820>.

© 2024 Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group

Industrial discharges and agricultural pollutants lead to contamination of aquatic environments [1–4]. Water contamination from organic dyes is a significant concern because these substances are carcinogenic and mutagenic [5–8]. Because of heat stability and exposure to light and microbial attack, treating these substances before discharging them into aquatic environments is essential. Malachite green (MG) with the chemical formula of ($C_{23}H_{25}N_2Cl$) belonging to the commonly used industrial dyes [9], it is abundant in effluents from the textile and paper industries and has been terminated as highly carcinogenic and toxicant [10]. Malachite green is a cationic dye, appertaining to triphenyl methane [11]. Common diseases and other health issues associated with malachite green pollutants are mutagenesis, carcinogenesis, respiratory toxicity, chromosomal fractures, and teratogenicity [12–14]. The removal of MG from wastewater is difficult owing to its bulky structure and the fact that it is not easily decomposed. Thus, because of the complex nature of textile outflowing and the inherent properties of this type of pollutants, the classic treatment technologies hardly minimize dissolved organic matter and color in aquatic environments.

Differing physicochemical procedures have been employed to minimize and eliminate organic pollutants from the environment [15–18]. These techniques have been classified under the following three groups: chemical, physical, and biological. In recent years, the adsorption technique has attracted attention from scientific researchers [19–22]. Compared to other techniques, adsorption has advantages through its low cost, the versatility of the process, its insensitivity to pollutants and the absence of production of sludge and by-products [23–26]. The central weak point is the difficulty of removing contaminants from the adsorbent sample, especially if the adsorbent is unstable in the eluents employed in regeneration [27,28]. Using raw, economical, stable and inexpensive adsorbents with high removal capacity is crucial and beneficial in the adsorption technique, which can also decrease the cost of the treatment [29].

Forests currently cover one-third of the world's land area. Only a part of this area produces round wood suitable for industrial purposes. Round wood is used in housing, as raw material for producing panels and furniture, and several other applications. Refining the trees produces a significant amount of waste such as sawdust, offcuts, and bark, estimated at 50% of the original round wood and all are lignocellulose biomass [30]. It is required to valorize this abundant biomass, where it can be used directly as an adsorbent material or carbonized to attain activated carbon [28,31,32]. This biomass can have a low removal efficiency when used alone due to its low surface area and other inconveniences, such as inefficient regeneration and less active adsorption sites, hence the need for transformation into activated carbon.

The chemical preparation of activated carbon consists of impregnating the precursor with an activating agent before activation/carbonization. This chemical-activated agent is vital in the characteristics of the activated carbon obtained, whether in porosity or Brunauer-Emmett-Teller surface. Several chemical agents have shown drawbacks such as equipment corrosion, inefficient chemical recovery and the possibility of product contamination [33,34]. Preference has been given to the use of phosphoric acid due to the non-polluting nature of the resulting activated carbon, the development of both micropores and mesopores of the activated carbon, and the ease of chemical recovery [35,36]. Throughout the activation step, the phosphoric acid facilitates the removal of tarry substances and creates micropores dans la surface [37]. Studies have shown that

activated carbon derived from biochar obtained from the activation of H_3PO_4 has a well-developed porous surface.

Therefore, this study aims to determine the preparation temperature effect on the fabrication of a suitable material that can be used to create a promising adsorbent to remove the toxic and damaging cationic dye MG from the aquatic environment. Adsorbent dose, solution pH, contact time, MG dye concentration on MG adsorption, and temperature influence were among the crucial adsorption parameters that were tuned. In addition, the adsorption kinetics and the isotherm have been established. Thermodynamic parameters values such as enthalpy (ΔH), entropy (ΔS), free energy (ΔG) and DFT calculation method were also studied.

2. Experimental

2.1. Materials

Pine barks were collected from the Saida region, west of Algeria, and subjected to numerous laboratory procedures including washing, drying, grinding, and sieving to make it suitable for characterization and chemical activation. Phosphoric acid H_3PO_4 (1.71 g/L and 85% (w/v)) was used for the chemical activation to convert biomass into activated carbon. MG dye used in this study as a water pollutant (molecular formula: $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClN}_2$, molecular weight: 364.911 g/mole, purity $\geq 90\%$ assay and λ_{max} : 617 nm) was from Sigma Aldrich.

2.2. Characterizations

The morphology of obtained samples was observed by scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray Spectroscopy (SEM – EDS), using a TESCAN VEGA (LMU) SEM with INCAx-act (Oxford Instruments) EDS attachment operating in the range of 10 to 20 kV. An XRD diffraction pattern was realized using Bruker D8 A25 Powder diffractometer (Cu-K α radiation). Fourier Transform Infrared (FTIR) spectra were registered between 4000–450 cm^{-1} on a JASCO 4100 spectrometer. The zeta potential using Zeta-sizer (model Nano-ZS, Malvern Instruments) was realized to measure the surface charge of the adsorbents. To evaluate the thermal stability of the adsorbents, LABSYS Evo SETARAM thermogravimetric analysis under nitrogen atmosphere in the temperature range 25 to 800°C with a heating rate of 5°C/min was carried out. Ultraviolet-Visible absorbance (UV-Visible Abs) spectra were recorded on a Specord 210 Analytik Jena spectrometer with a holmium oxide filter.

2.3. The activation procedure

First, the pine bark biomass was washed several times with hot distilled water to remove dirt and other contaminants, after that it was put in the oven temperature of 100°C for 24 h to remove the water content. The dried PB biomass was then ground into powder into uniform particles sizes after that the resulting brown powder was sieved to eliminate not crushed particles. Two chemical activation procedures were carried out (with temperature and without temperature) to obtain two activated carbons. An amount of PB

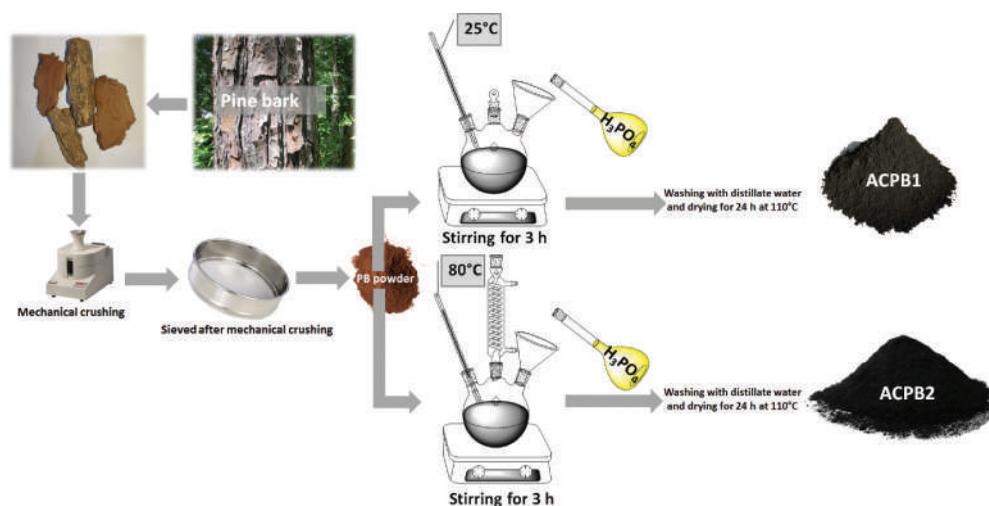


Figure 1. Adsorbents activation steps.

powder was mixed with concentrated H_3PO_4 as activated agent at the optimal combination ratio 20 g of PB powder for 40 mL of H_3PO_4 (pre-designated as optimal ratio) and kept stirring for 3 h at room temperature. After that, the obtained black powder was recovered, washed with distilled water and then dried at 110°C for 24 h, the first activated carbon powder was named ACPB1. The same process was followed with a change in activation temperature to 80°C , the second activated carbon powder was named ACPB2. [Figure 1](#) presents the steps of preparation of activated carbons.

2.4. Adsorption experiment

The color intensity of MG pollutant was measured at the maximum absorption wavelength of 560 nm using a UV-Vis spectrophotometer. Several parameters were evaluated such as the elimination contact time, adsorbent dosage and initial dye concentration. To avoid degradation of MG dye, beaker was covered with the aluminium foil during the adsorption experiments. The following equations were employed to calculate the q_e (mg/g) and R (%):

Adsorption experiments of MG dye from aqueous solution using ACPB1 and ACPB2 were realized as follow: 50 mL of MG solution at different concentrations, pH medium and amounts of adsorbent were added to a 100 mL beaker for each batch. A magnetic stirrer was used to further agitate the mixture at 120 rpm while at room temperature. At regular intervals, the adsorbents are separated by filtration using glass wool. At the wavelength 560 nm, the absorbance exhibited by the solution collected by filtration was calculated to determine the residual concentration of MG. The removal efficiency percentage could be obtained by:

$$\text{Adsorption capacity } (q_e) = \left(\frac{C_i - C_e}{m} \right) \times V \quad (1)$$

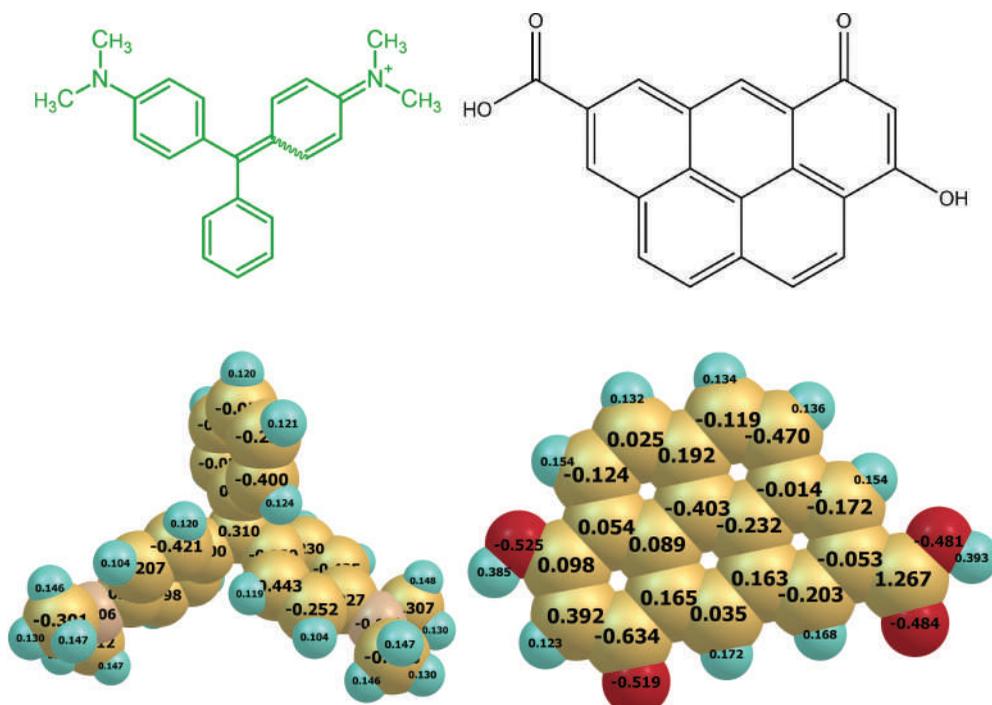


Figure 2. Chemical structures and atomic charges of the malachite green dye and ACPB1.

$$\text{Removal efficiency}(\%) = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

where C_i – initial concentration of dye (mg/L), C_e – equilibrium concentration of dye (mg/L), m – mass of the adsorbent (g), and V – volume of the solution (L).

2.5. DFT calculation

The electronic structure properties were determined using computational measurements based on the DFT method. This theoretical study aimed to correlate the experimentally discovered phenomenon of a dye molecule (malachite green) with the structural properties of the ACPB1 adsorbent. DFT calculations were performed using G09 software in the B3LYP and 6-31G+(d,p) basis set with water as the aqueous phase and solvent, and the molecular electrostatic potential contours of MG- and ACPB1- (MEP) and calculated the surface. [Figure 2](#) shows the chemical structures of MG and ACPB1.

3. Results and discussion

3.1. SEM-EDS analysis

SEM-EDS analysis was performed to study the surface morphology and elemental composition of the adsorbent. [Figure 3](#) shows SEM images at different magnifications of ACPB1 and

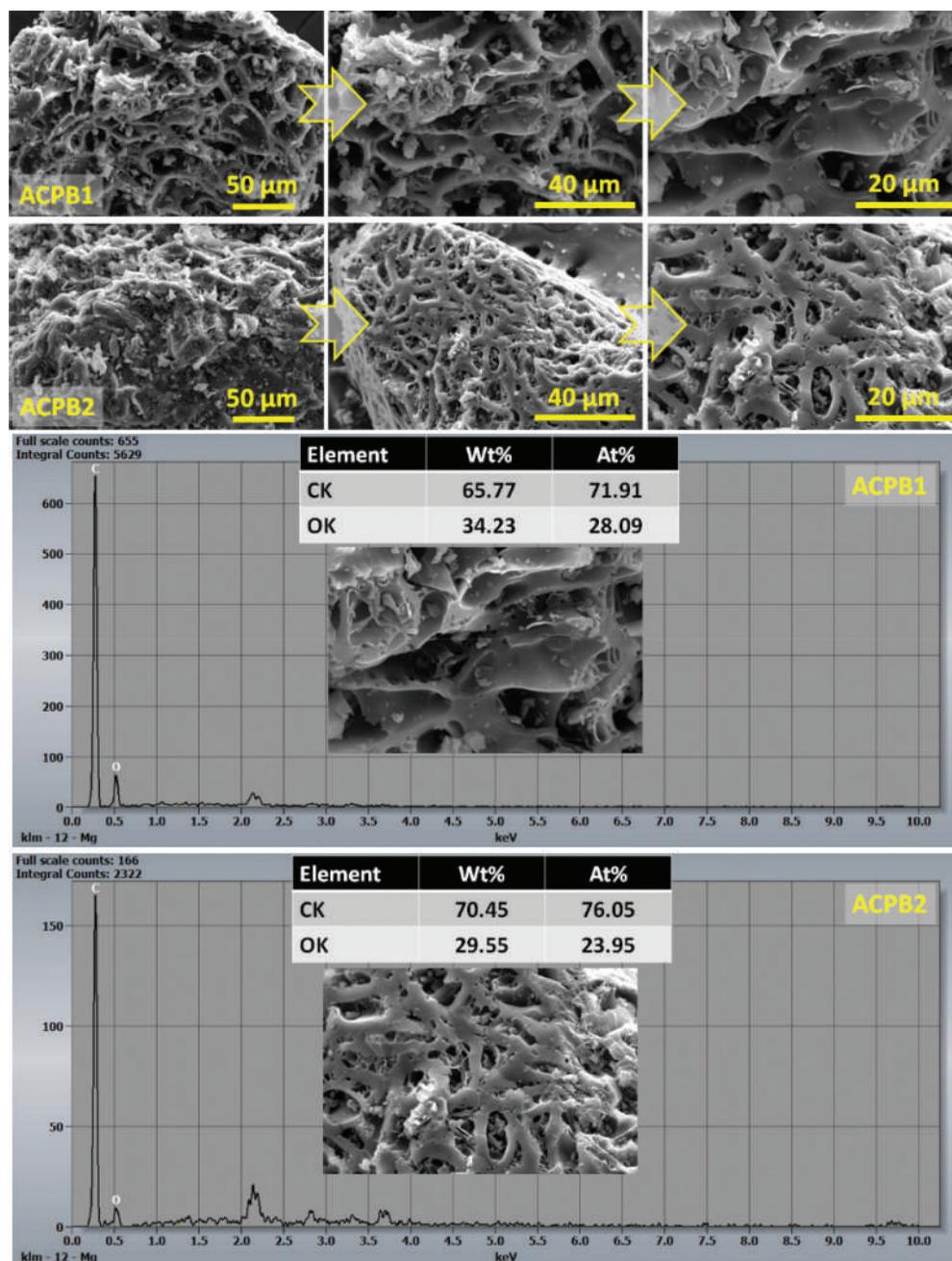


Figure 3. SEM-EDS analysis of ACPB1 and ACPB2 samples.

ACPB2 samples. The SEM images provide a high-resolution three-dimensional view of the surface of ACPB1 and ACPB2 samples. After treatment with H_3PO_4 , the surface of prepared activated carbon appears rough, irregular, and porous compared to the PB sample (Figure S1 see supplementary information) [38]. The pores were different sizes and shapes, micropores, mesopores and macropores. The SEM images of the ACPB2 sample give the resulting

changes in the surface morphology. The ACPB2 activated carbon prepared in a temperature of 80°C exhibit a smoother surface with the presence of new surface features, indicating chemical reactions or interactions between H_3PO_4 and the carbon matrix [39]. SEM coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) provide elemental composition information of adsorbents, this is helpful for identifying any changes in elemental composition resulting from the treatment. Figure 3 shows the EDS spectra of ACPB1 and ACPB2 samples. As can be seen, Carbon (C) and Oxygen (O) were found in samples since they are the major components. The atomic percentage of elements in in ACPB1 was C (71.91%) and O (28.09%), while atomic percentage of elements in in ACPB2 was C (76.05%) and O (23.95%) as shown in the tables inside. The oxygen content it a bit high in ACPB1 sample than ACPB2 sample. The XRD patterns of showed the amorphous nature of the material as a major portion of the material constitute of carbon substrate base (Figure S2 see supplementary data). The prepared AC has two prominent peaks at 2θ of around 25° and 44.5° corresponds to the plane (002) and (101) respectively, resembles the graphitic hexagonal structure of the carbon-based material [40]. The TGA and DTG curves of pine bark raw material, ACPB1 and ACPB2 are exhibited in (Figure S3 see supplementary information). The thermal analysis show that the ACPB1 sample was more thermally stable then PB and ACPB2 samples.

3.2. Surface charge measurement

The zeta potential measurement can be used to quantify the electrical potential of the surface of the adsorbents. Activated carbon is an amphoteric material owing to several functional groups named active sites on their surface and a π electron system providing basic character [41]. The surface charge measurements of the samples are presented in Figure 4. From Figure, it is shown that the surface charge of both samples was anionic, and the obtaining values from pHzpc measurement were below -20 mV for the ACPB1 sample and below -30 mV for ACPB2. The explanation for these values may be related to the correlation in the sample's carbon/oxygen ratio, which increased significantly in the ACPB1 sample compared to the ACPB2 sample. This observed increase in the carbon/

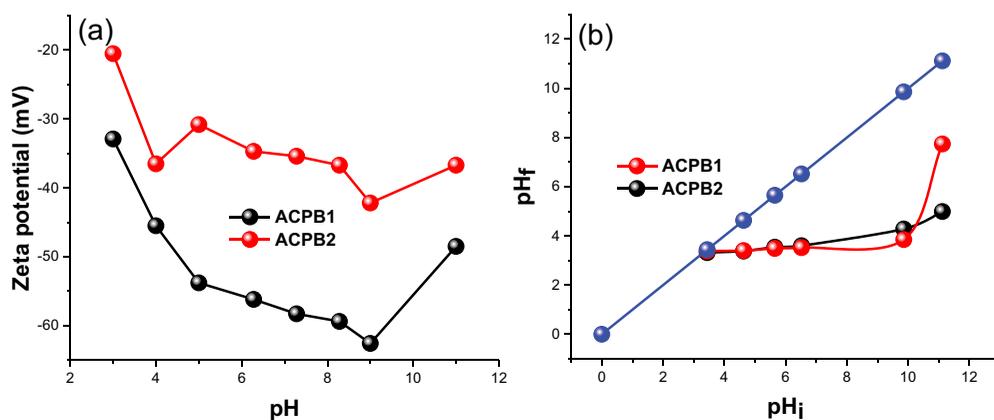


Figure 4. (a) Zeta potential measurement and (b) pH_{zpc} graph between initial and final pH of ACPB1 and ACPB2 samples.

oxygen ratio can be attributed to the increase in carbon elements after the chemical activation process. This was due to the presence of polycyclic aromatic structures, which subsequently contributed to the presence of anionic surface charges in the samples.

3.3. Determination of iodine number and the surface area accessible to Methylene Blue

The iodine numbers of two ACPB1 and ACPB2 adsorbents were realized to determine the microporosity of the surface of adsorbents, The iodine number value was measured according to the as reported method [42]. The method was described as follow: A solution of HCl 10 mL at 5% by weight was added to quantity of 0.2 g of sample (ACPB1 or ACPB2), and then 150 mL of an I₂ solution (0.1 M) was added to the previous mixture. The result mixture was stirred vigorously. Then the filtrate was titrated with a solution of Na₂S₂O₃ (0.02 M). Figure 5(a) shows the iodine values of ACPB1 and ACPB2. The iodine values were 722.38 and 485.90 mg/g for ACPB1 and ACPB2, respectively. This indicates that ACPB1 adsorbent was higher microporosity compared to ACPB2 adsorbent, suggesting that ACPB1 is advantageous for the removal of MG pollutants.

The Methylene Blue (MB) molecule was utilized as a reference to estimate the specific surface area of the adsorbents accessible to adsorbate corresponding to the surface area of wide micropores and small mesopores [43]. The specific surface area S_{MB} (m²/g) for Methylene Blue molecule was calculated by the (Equation S1, see supplementary information). The surface S_{MB} was 1410.37 and 2471.45 m²/g for ACPB1 and ACPB2, respectively.

3.4. FTIR spectroscopy analysis

Figure 6 exhibit the FTIR spectra of the ACPB1 and ACPB2 samples as well as the raw material for comparison. FTIR spectra of ACPB1 and ACPB2 are showed similar peaks in the range of 500–4000 cm⁻¹ compared to FTIR spectrum of PB biomass [44,45]. As can be seen, a broad strong band localized at 3410 cm⁻¹ represented the stretching O-H bond in phenolic and carboxylic functional groups and attributed also to the adsorbed water; the PB raw material showed a greater band than the ACPB1 and ACPB2 activated carbon. The

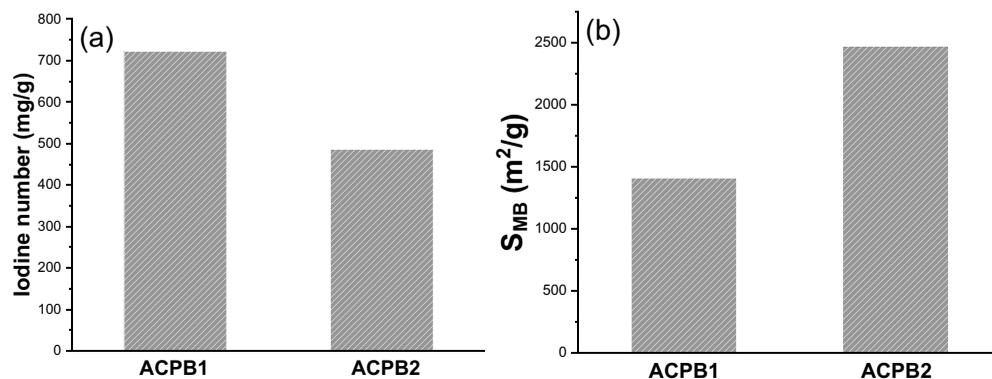


Figure 5. (a) Iodine numbers and (b) surface area accessible to Methylene Blue.

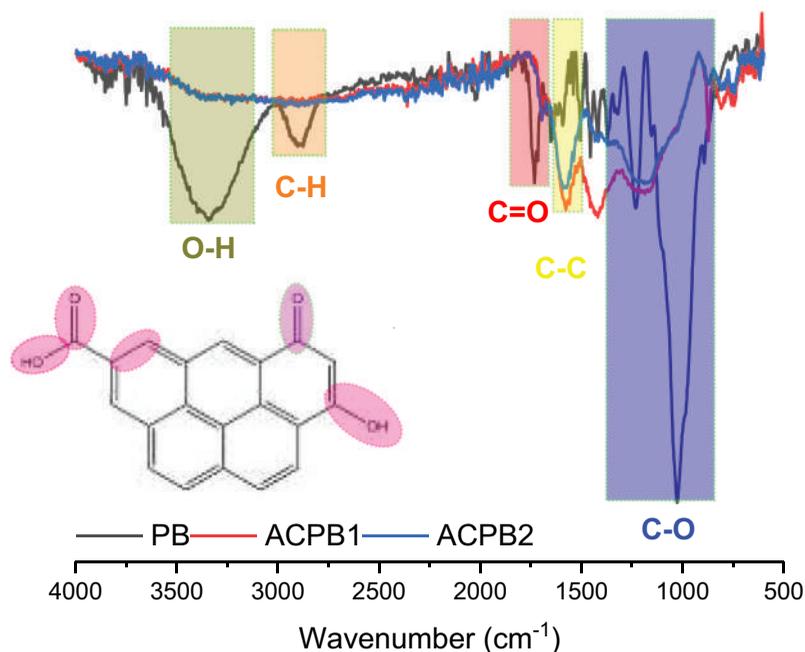


Figure 6. FTIR spectra of ACPB1, ACPB2 and PB samples.

vibrations around 2905 cm^{-1} and 1455 cm^{-1} were characterized to the C-H stretching bonds, which decreased after the activation process due to most of the organic matter from PB have been eliminated during the activation process [46,47]. The localized bands around 1700 cm^{-1} of C=O bonds available in the structure of ketones (RCOR') and carboxyl groups are of low intensity [48]. The vibrations at 1600 cm^{-1} are characterized to the C-C vibrations in the aromatic rings [49,50]. While for the PB biomass, vibrations in the range of $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ are simply related to C-O stretching in acids, alcohols, phenols, and/or esters groups. The peaks localized at 591 cm^{-1} were attributed to the in-plane ring deformation. As a result, the FTIR spectra of activated carbon (ACPB1 and ACPB2) showed that the intensity of some bands decreased and other bands appeared compared to pine bark biomass, indicates that surface modification of activated carbon have developed surface oxygen functional groups on the activated carbon.

3.5. Adsorption study

3.5.1. Effect of contact time

The contact time between the MG dye molecules and the ACPB1 and ACPB2 adsorbents plays a crucial role in the adsorption process. The contact time refers to the time during which the MG dye and the adsorbents are in contact with each other during the adsorption process. The effect of the contact time on the adsorption of MG dye by the ACPB1 and CPB2 materials is shown in Figure 7. Initially, when the MG dye and the adsorbents come into contact, there is a rapid adsorption of the MG dye molecules on the (ACPB1 and ACPB2) adsorbent surface. Indeed, there is a concentration gradient between the dye

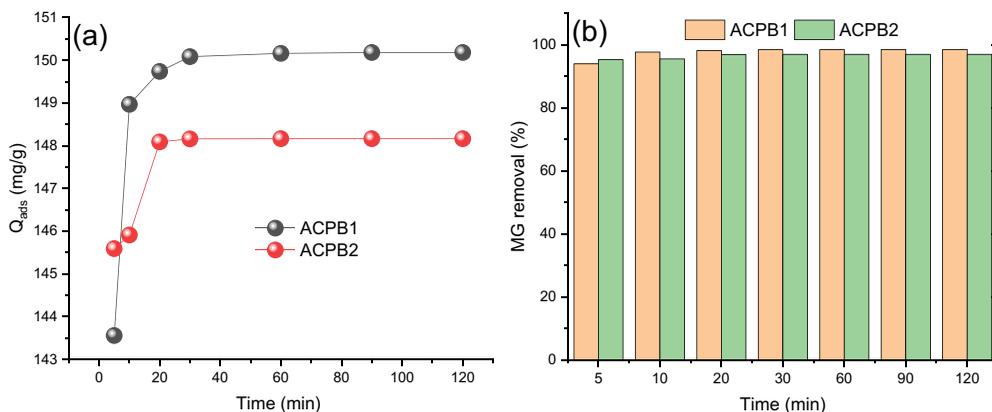


Figure 7. (a) The effect of the adsorption time on the adsorption capacities and (b) the MG removal (%) of ACPB1 and ACPB2 ([MG]: 150 mg/L, adsorbent dosage: 0.05 g, solution volume: 50 mL, pH of 3.72 and temperature: 25°C).

solution and the activated carbon, and the MG molecules tend to pass from a high concentration zone (MG dye solution) to a low concentration zone (surface of ACPB1 and ACPB2). As the contact time increases, more MG molecules come into contact with the adsorbent, increasing the adsorption of MG. In fact, adsorbents ACPB1 and ACPB2 still have surface sites for adsorption [51]. MG molecules continue to diffuse from the solution to the activated carbon surface until the dye concentration in the solution and on the activated carbon surface reaches equilibrium. The adsorption of MG dye by ACPB2 adsorbent reached equilibrium quicker (less 15 min) than the ACPB1 adsorbent, as shown in Figure 7(a). At equilibrium, the adsorption rate of the MG molecules on the sample surface were balanced to the desorption rate. This means that the concentration of dye on the adsorbent surface remains constant over time. The contact time was increased beyond the equilibrium point (35 min), so it was usually no significant increase in MG adsorption. Indeed, all the adsorption sites available on the surface of the sample are already occupied. It is important to note that the specific adsorption behavior may vary depending on the dye used and the properties of the activated carbon. According to the characterization results using SEM and zeta potential measurements, ACPB1 adsorbent showed significant adsorption capacity compared to ACPB2, which can be attributed to its surface and porous structure. Moreover, this difference in the adsorption capacity of the two adsorbent materials (ACPB1 and ACPB2) could result from the difference in the physicochemical properties resulting from their preparation, the high adsorption capacity of ACPB1 compared to ACPB2 may be due to the oxygen content (see the EDS analysis).

3.5.2. Effect of pH

pH plays an essential role in the studies of adsorption of dyes from wastewater. The effect of pH was examined in this study by varying the pH of the solution from 2.5 to 8. Using 50 mL of 150 mg/L dye solution and 0.04 g of ACPB1 and ACPB2 adsorbent, the effect of the pH studies was achieved. The efficiency of MG dye removal by ACPB1 and ACPB2 at different pH levels is illustrated in Figure 8, the results demonstrating that the pH has no more significant effect on the removal of the MG dye by the two adsorbents. The

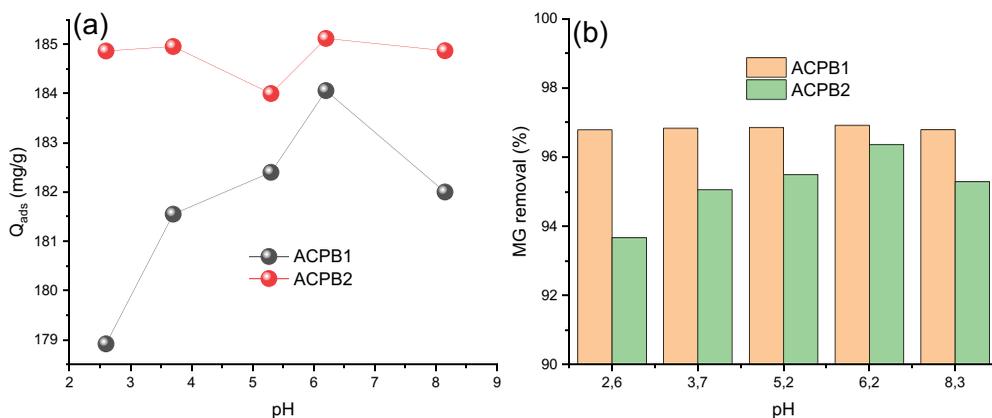


Figure 8. (a) Adsorption capacities and (b) MG removal on ACPB1 and ACPB2 at different pH values ([MG]: 150 mg/L, adsorbent dosage: 0.04 g, solution volume: 50 mL and temperature: 25°C).

elimination efficiency was more than 94% throughout the pH, and there was no noticeable decrease in the elimination efficiency. This may be due to the highly porous surface which overcoming the surface charge interactions with the pollutant molecules at varying pH values.

3.5.3. Adsorbent dose effect

The effect of ACPB1 and ACPB2 adsorbent dose on MG dye removal refers to how the amount or quantity of adsorbent material used in a dye removal process influences the efficiency and effectiveness of the removal process and also use to obtain the optimal amount of adsorbent at different dye concentrations [52,53]. Adsorbents are materials capable of attracting and binding dye molecules onto their surface (adsorption sites) through physical or chemical interactions, thereby removing them from a solution. The effect of adsorbent amount on MG dye removal efficiency for the adsorbents CPB1 and ACPB2 are presented in Figure 9. The elimination of the MG dye was studied in the ACPB1 and ACPB2 dosage range from 0.2 g/L to 2 g/L. By increasing the dose of ACPB1 and ACPB2 adsorbent the surface available for MG dye adsorption was increased. Activated carbon was a porous structure that provides many adsorption sites. When the dose was increased, more adsorption sites are available with which the MG dye molecules interact, resulting in a higher adsorption capacity. As a result, a larger amount of MG dye can be adsorbed by the adsorbent. Even with a very small dose of (ACPB1 and ACPB2), it was possible to eliminate more than 95% of the MG dye from solution. The percentage of elimination efficiency was 98.24% when the dose of AC PB1 was 0.8 g/L, while the percentage of elimination efficiency was 96.38% for the same dose of ACPB2 (Figure 9(b)). Although higher doses of activated carbon can improve the adsorption of MG dye, it is important to consider the financial implications. Activated carbon can be an expensive adsorbent, so it is crucial to find an optimal dose that balances adsorption efficiency with economic feasibility. The dose of 0.8 g/L was obtained as the optimal mass for the rest of the study.

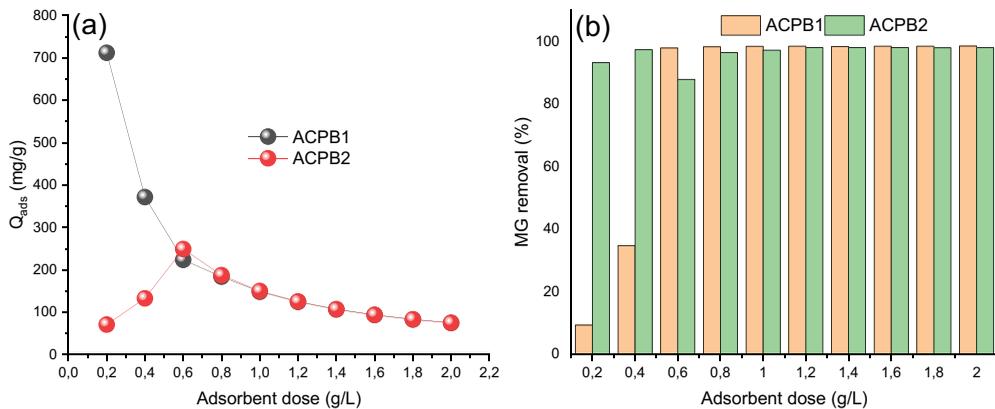


Figure 9. (a) Effect of adsorbent dosage on the adsorption (mg/g) and (b) MG removal (%) of ACPB1 and ACPB2 ([MG]: 150 mg/L, solution volume: 50 mL, pH of 3.72 and temperature: 25°C).

3.5.4. Adsorption kinetic models

The removal mechanism of and the step of controlling the rate of MG adsorption by ACPB1 and ACPB2 adsorbents were described by the application of three kinetic models: pseudo-first order (PFO), pseudo-second order (PSO) and Elovitch. The experimental data and their nonlinear forms are given respectively by the following Equations [54,55]:

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{(K_2q_e^2t)}{(1 + K_2q_e t)} \quad (4)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (5)$$

The non-linear plots of adsorption kinetic of MG dye on ACPB1 and ACPB2 at dye concentration of 150 mg/L and adsorbent dose of are shown in Figure 10. Table 1 show that the highest correlations factors R^2 was obtained for Pseudo-second order model for both adsorbents ACPB1 and ACPB2. The PSO model describes better the mechanism of MG dye adsorption by the ACPB1 and ACPB2 samples. The PSO model describes a reversible second-order reaction with a low ratio between adsorbent and dye, this adsorption process was performed by Van del Wal attraction forces associated with the positive charges of the ACPB1 and ACPB2 surface. According to Table 1, the nonlinear model of PFO shows that the experimental values of q_e are well correlated with the estimated values of q_e from the PFO model, while the R^2 coefficients showed a non-significant correlation. This demonstrates that the MG adsorption kinetics on the two adsorbents ACPB1 and ACPB2 was not followed a PFO model. While the nonlinear IPD model has weaker correlation (smaller R^2 values). As a result, it was straightforward to apply the PSO model to MG adsorption on both ACPB1 and ACPB2 adsorbents. According to these, the chemisorption is phenomena which can characterized to the adsorption of MG onto ACPB1 and ACPB2 adsorbents.

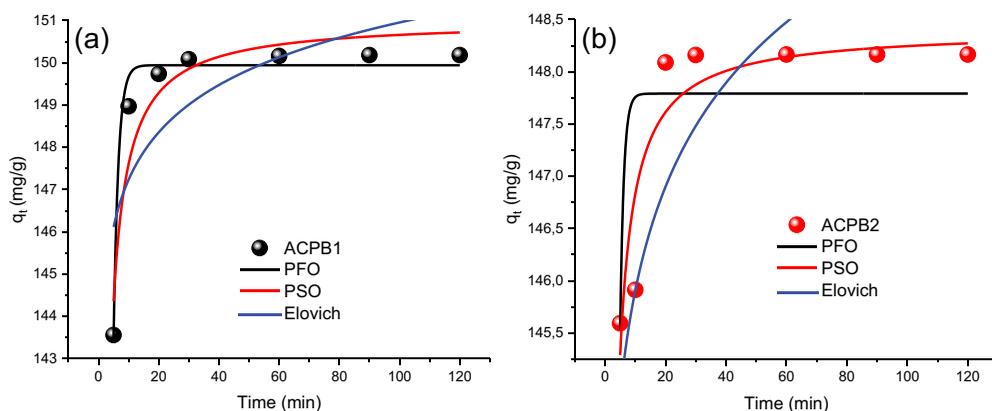


Figure 10. Adsorption kinetic curves obtained for the nonlinear fits of pseudo-first order, pseudo-second order and Elovich models ([MG]: 150 mg/L, solution volume: 50 mL, pH of 3.72 and temperature: 25°C).

Table 1. Kinetic parameters values for the adsorption of MG on ACPB1 and ACPB2.

Adsorbent	Kinetics models								
	PFO			PSO			Elovich		
	K_1	q_e	R^2	K_2	q_e	R^2	α	β	R^2
ACPB1	0.028	149.941	0.977	0.028	151.005	0.997	6.643	0.619	0.876
ACPB2	0.836	147.790	0.809	0.026	148.403	0.998	2.281	0.697	0.985

3.5.5. Adsorption equilibrium isotherms

To comprehend the interaction between the adsorbents (ACPB1 and CPB2) and MG dye, the modeling of the adsorption isotherms was used. The nonlinear equations of Langmuir (Equation 1), Freundlich (Equation 2), Sips (Equation 3) and Redlich Peterson (RP) (Equation 4) isotherms were used for the analyses the experimental data and their form are respectively given by the following Equations [54,56]:

$$q_e = \frac{Q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (6)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

$$q_e = \frac{K_s C_e^B}{1 + a_s C_e^B} \quad (8)$$

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^B} \quad (9)$$

Adsorption isotherms obtained for the nonlinear fits of Langmuir, Freundlich, Sips and R-P models are exhibited in Figure 11. The adsorption process of MG by ACPB1 and ACPB2 occurs by a monolayer formation on the adsorbent surface, the Redlich-Peterson isotherm was applied to describe the relationship between the concentration of the MG

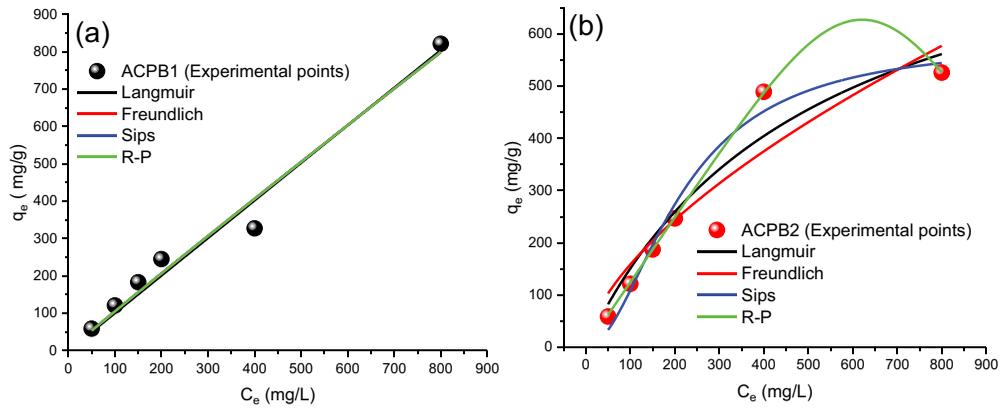


Figure 11. Adsorption isotherms obtained for the nonlinear fits of Langmuir, Freundlich, Sips and R-P models ([MG]: 150 mg/L, solution volume: 50 mL, pH of 3.72 and temperature: 25°C).

Table 2. Isotherm parameters for MG dye adsorption onto ACPB1 and ACPB2.

Adsorbents	Models of three parameters					
	Langmuir			Freundlich		
	Q_{max}	b	R^2	K_F	n	R^2
ACPB1	$7.001 \cdot 10^6$	1.436	0.975	1.179	0.975	0.979
ACPB2	918.679	0.002	0.939	9.058	0.621	0.897

Adsorbents	Models of three parameters							
	Sips				R-P			
	K_s	a_s	B_s	R^2	K_{RP}	a_{RP}	B_{RP}	R^2
ACPB1	1.178	$3.129 \cdot 10^{-19}$	0.975	0.975	1471.715	1246.271	0.025	0.976
ACPB2	0.018	$3.057 \cdot 10^{-5}$	1.939	0.982	1.245	3.273	5.317	0.999

dye in the solution and the amount of dye adsorbed on the activated carbon. From the results, the term $K \cdot C$ represents the driving force of the adsorption. As the concentration of MG dye in the solution increases, the adsorption driving force becomes stronger, which leads to the adsorption of a larger amount of MG on the activated carbon surface. The denominator $(1 + \alpha \cdot C^\beta)$ explains the non-ideal behavior of the adsorption process. The parameter α reflects the deviation from the ideality, while the parameter β characterizes the heterogeneity of the adsorption sites on the surface of the activated carbon. With a higher value of β , this indicates a more heterogeneous surface of adsorbent, which means that different sites on the activated carbon have different affinities for the dye molecules. As seen from the data fitting that the R-P model is better (as evident from correlation coefficients) than the Langmuir, Freundlich and Sips models (Table 2). This simulation suggests that some heterogeneity in the surface or pores of the activated carbon will play a role in MG dye adsorption [57].

3.5.6. Thermodynamic studies

The adsorption treatment involves the attraction and accumulation of pollutant molecules onto the surface of the adsorbent. This phenomenon occurs due to various

intermolecular forces and chemical and physical interactions [28,58]. The temperature of the solution is an essential parameter which can significantly affects the process, and also provides information on the thermodynamic parameters to further study the energy changes associated with the procedure, includes (ΔH , kJ/mol), (ΔS , kJ/mol. K) and (ΔG , kJ/mol) [20,58]. The isothermal data of adsorption get at 25, 35, 45 and 55°C were then utilized to measure the adsorption thermodynamic values by the following equations Equations (10) and (11):

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (10)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (11)$$

Where T (K) is the temperature and R (8.314 J/mol K) is the universal gas constant. K_d (L/g) is the adsorption partition coefficient, by the following equation:

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (12)$$

The value of ΔG is calculated from the slope of Eq. (10), and ΔS and ΔH are estimated from the intercept and slope of linearization of Equation (11).

The investigation of the variation in the adsorption capacity of MG dye on ACPB1 and ACPB2 as a function of temperature are presented in Figure 12(a,b) and the thermodynamic parameters results are given in Table 3. From the results, the variation of the temperature was a positive effect on the adsorption capacity of MG dye by ACPB1 and ACPB2. This is primarily due to several reasons. With increased kinetic energy and higher temperatures, the kinetic energy of the MG dye molecules increases. As a result, the molecules move more rapidly and collide with the ACPB1 and ACPB2 surface with greater force and frequency. The increased kinetic energy enables more effective diffusion of the MG dye molecules towards the adsorbent surface, enhancing the chances of adsorption. Additionally, the thermal energy provided by higher temperatures can weaken the intermolecular forces within the MG dye molecules themselves, making them more prone to adsorption onto the adsorbent surface.

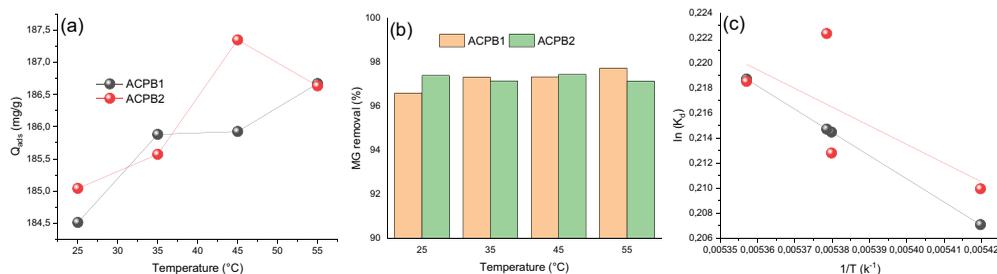


Figure 12. (a-b) The adsorption capacity of MG on ACPB1 and ACPB2 as a function of temperature. (c) Thermodynamic plot of $\ln(K_d)$ versus $(1/T)$ for removal of MG by ACPB1 and ACPB2 ([MG]: 150 mg/L, solution volume: 50 mL, adsorbent dosage: 0.05 g and pH of 3.72).

Table 3. Thermodynamics values for the adsorption of MG dye onto ACPB1 and ACPB2.

Adsorbent	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔG° (kJ/mol)			
			298 K	308 K	318 K	328 K
ACPB1	22.314	10.080	-0.513	-0.549	-0.567	-0.596
ACPB2	17.943	8.472	-0.520	-0.545	-0.589	-0.596

The negative values of calculated ΔG° were clearly indicate the feasibility and the spontaneous character of the adsorption process of MG dye by ACPB1 and ACPB2 adsorbents for all the studied temperatures (298 to 328 K) [59]. While the positive value of the ΔH° and ΔS° energies confirming the endothermic adsorption process as well as the increase in the randomness at the solid-solution interface [58,60].

3.5.7. Function theory (DFT) study

Theoretical reactivity parameters calculated from the conceptual study using density functional theory (DFT) method have been widely applied to understand and explain the reactivity of dye and for describing interactions mechanism with adsorbent-surface [61]. Several parameters are calculated to descript the chemical interactions. These parameters were calculated based on the following expressions [62–65]:

$$I = -E_{HOMO} \quad (13)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (14)$$

$$\eta = -\frac{1}{2(E_{HOMO} - E_{LUMO})} \quad (15)$$

$$\mu = \frac{1}{2(E_{HOMO} + E_{LUMO})} \quad (16)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (17)$$

The impact of molecular structures on the removal of MG dye by the ACPB1 adsorbent surface was examined using quantum chemical calculations based on the DFT theory. [Figure 13](#) display the optimized molecular structures, HOMO (Energy of the Highest Occupied Molecular Orbital), LUMO (Energy of the Lowest Unoccupied Molecular Orbital) and molecular electrostatic potential of MG and ACPB1. The HOMO and LUMO orbitals are extensively spread over the MG molecule as well as the oxygen atoms that make up ACPB1 adsorbent. Orbitals of HOMO and LUMO were generally spread on the part of the MG particle. DFT findings point to active adsorption sites being present in the compounds ACPB1 under investigation. The molecule electrostatic potential (MEP) corroborated this result. The molecular electrostatic potential (MEP) and the contour plot of MG and activated carbon was computed using the DFT method, and the results are presented in [Figure 13](#). The MEP and contour plot were calculated for understanding polarization locations and relative reactions. The distribution of molecules in three-dimensional space was visualized using an electrostatic potential MEP. The result how that negative regions

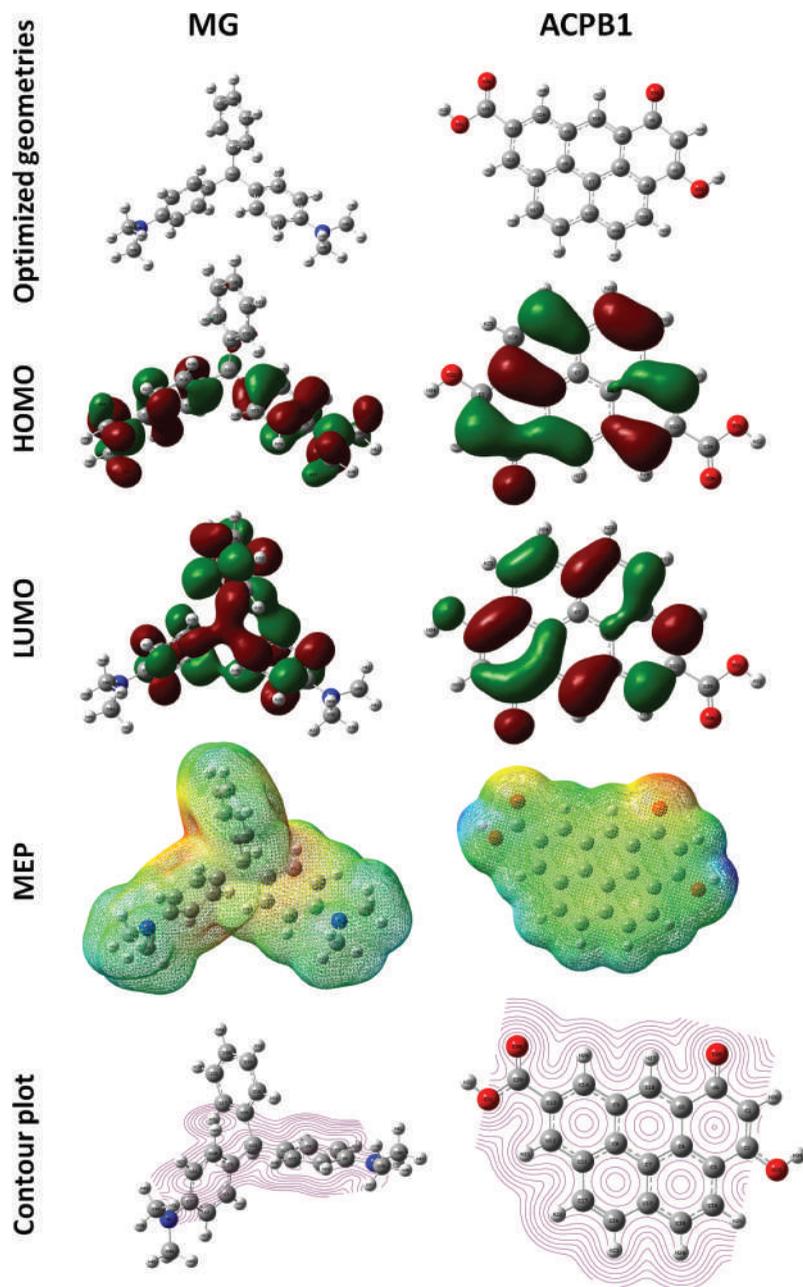


Figure 13. HOMO, LUMO, MEP and contour plot of molecular systems.

of MEP, the red and yellow colors, which are found on the oxygen atoms, are the most appropriate sites for electrophilic. The calculated parameters were HOMO, LUMO, the ionization energy (I), electron affinity (A), chemical hardness (η), the electronic chemical potential (μ) and electrophilicity (ω) which are presented in [Table 4](#). The values of E_{HOMO} and E_{LUMO} for MG and activated carbon molecules are obtained to better understand the

Table 4. Quantum chemical parameters of MG and ACPB1, at 6-31G+(d, p).

Complex	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	η (eV)	μ (eV)	ω (eV)	ΔN
MG	-8.129	-5.229	1.450	6,679	32.353	89.239
ACPB1	-8.946	-6.799	1.073	7.874	33.259	123.957

impact of dye adsorption on the structural characteristics of ACPB1. The ability to lose electrons was related to the higher E_{HOMO} , while the ability to attach electrons is usually related to the lower E_{LUMO} . A high E_{HOMO} value indicates the electron transfer affinity for a suitable acceptor molecule and then promotes the adsorption of MG molecules to the surface of ACPB1. The high reactivity of the molecule is reflected in its low E_{GAP} value for MG and ACPB1 2.900 and 2.156 eV, respectively, which facilitates adsorption of the MG dye onto the adsorbent surface, and indicating that the adsorption process is very durable [66]. The polarization of the molecule causes the dipole moment related to the adsorption capacity of ACPB1 adsorbent. The overall hardness and softness measurements were calculated to determine the stability and reactivity of the molecules. The determined values of the interacting molecules' total hardness and overall softness can aid the adsorption of MG on a ACPB1 surface. The theoretical FTIR spectra of MG and ACPB1 were calculated to better understand the functional groups as well as the type of interaction that can generated between MG dye and ACPB1 adsorbent. Simulated IR spectra of the structure obtained from Gaussian 09W Software were showed in Figure 15 and the main characteristics bands of ACPB1 and MG were summarized in Table 5. The FTIR spectrum of MG molecule shows bands at 1450 cm^{-1} for aromatic rings and bands at 2925 cm^{-1} , 3025 cm^{-1} for aryl (C-H) and The sharp peak at 1360 cm^{-1} attributed to the C-N stretching vibration of the aromatic tertiary amine group [67,68]. The absorption bands between MG and ACPB1 can probably formed owing the presence of hydroxyl (-OH) and carboxyl (-COOH) in ACPB1 adsorbent. While C-N stretching vibration corresponds to the aromatic tertiary amine group in MG molecule can generated interactions between MG and ACPB1.

By using Ibo-View software, the surface orbitals of ACPB1 and MG that attribute to adsorbent-adsorbate interactions are indicated in the Figure 14. The MG pollutant molecule has a basic character. Orbitals are mainly located on the nitrogen atoms of the MG molecule. Hence, the nitrogen atoms can be considered as nucleophilic centers and act as hydrogen bond donors. These hydrogen bonds form between unpaired electrons of neutral nitrogen with hydroxy groups, and a strong electrostatic interaction can also expect between positively charged

Table 5. The characteristic bands assignments of ACPB1 and MG.

ACPB1		MG	
Wavenumber (cm^{-1})	Assignments	Wavenumber (cm^{-1})	Assignments
3776.47	O-H stretch	3198.82	O-H stretch
3197.13	CH, CH_2	3145.15	N-H stretch
1793.66	C=O stretch	2975.17	C-H stretch in CH_3 group
1641.17	C=C stretch	1663.09	C=C alkenyl C=C stretch
1466.13	CH_2	1552.76	C=C stretch in aromatic ring
1244.92	C-O-C	1370.86	C-N aromatic tertiary amine
1174.70	C-O-C stretch in alkyl aromatic	1081.60	C-O stretch

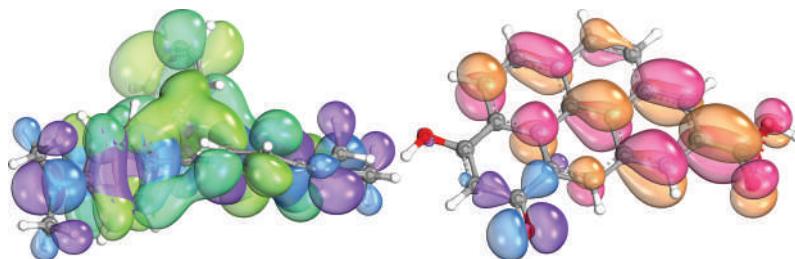


Figure 14. Orbitals of ACPB1 and MG contribute to interactions.

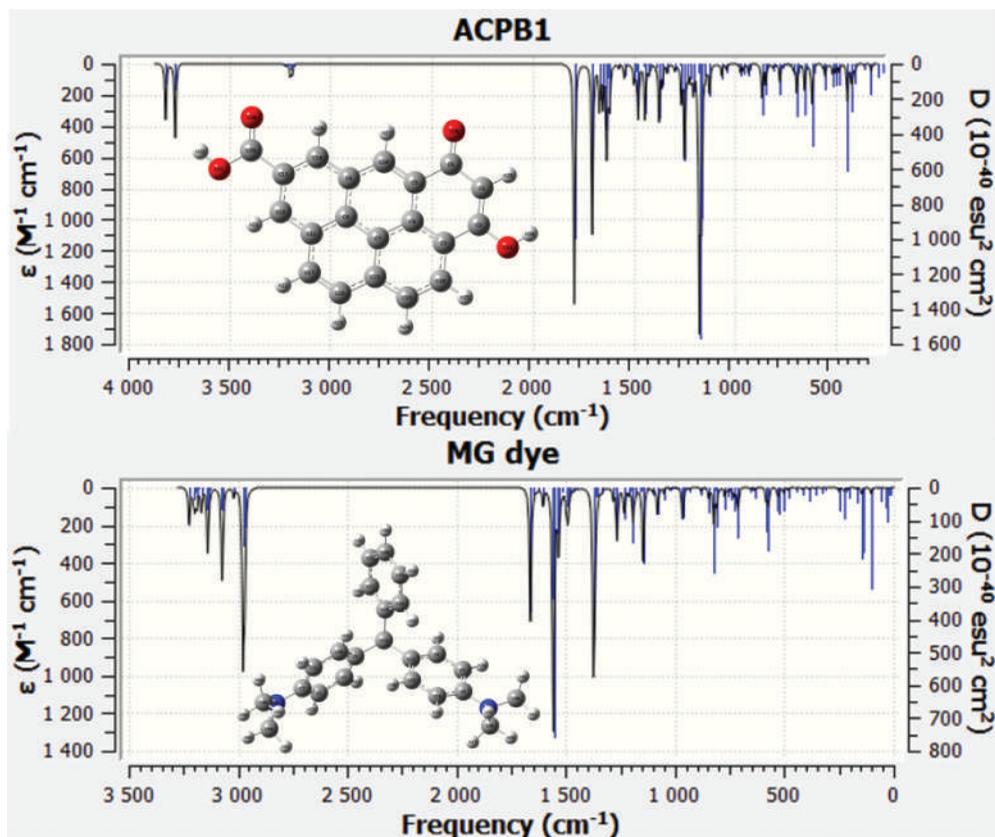


Figure 15. Simulated IR spectra of the structure obtained from Gaussian 09W software with B3LYP level and basis set 6-31G+(d, p) for MG and ACPB1.

nitrogen and negatively charged oxygen. While the central orbitals of ACPB1 that contributed to the interactions are mainly localized on the surface, the graphitic structure with π -electron clouds in ACPB1 surface favorite the π - π interactions between the aromatic rings of the dye and the carbon surface.

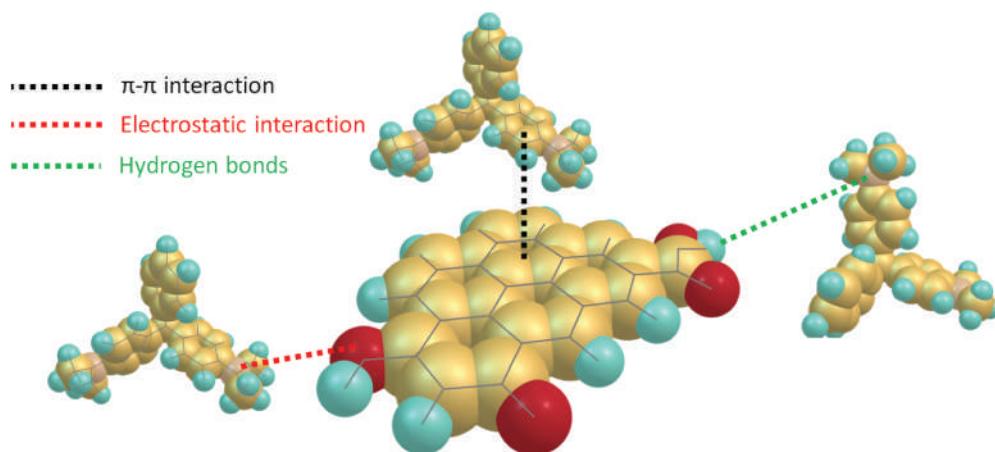


Figure 16. Plausible mechanism for MG dye adsorption by ACPB1.

3.5.8. Mechanism of adsorption

The removal of MG dye by ACPB1 material involves several mechanisms that contribute to the adsorption of the MG molecules from the aqueous solution. Figure 16 proposes a plausible mechanism for removing the MG dye by the adsorbent ACPB1. ACPB1 provides numerous active sites for the adsorption of cationic MG dye; the main mechanisms involved are hydrogen bonds, electrostatic interactions, and π - π interactions [69–72]. The ACPB1 material can have various functional groups on its surface, such as hydroxyl (–OH) and carboxyl (–COOH). These functional groups participate in hydrogen bonding interactions with the MG molecules, contributing to their adsorption. Electrostatic interactions can occur between the opposing charged functional groups in the ACPB1 surface and the positively charged groups of malachite green dye. This is significant because MG dye molecules possess a positive charge (cationic malachite green), and the ACPB1 activated carbon contains surface functional groups with opposite charges (see the zeta potential measurement). For the π - π interactions, MG dye contains aromatic rings, and ACPB1 activated carbon also has a graphitic structure with π -electron clouds. π - π interactions occur between the aromatic rings of the dye and the carbon surface, leading to enhanced adsorption.

The maximum adsorption capacities (Q_{max} , mg/g) of the prepared materials in this study and by various adsorbents materials positioned in the structure are presented in Table 6. Compared to other reported adsorbents, the ACPB1 adsorbent display advantages such as ultra-high adsorption capacity, high added value, and environmental friendliness.

Table 6. Adsorption capacities (mg/g) of MG on various adsorbents.

Adsorbent	Adsorption capacity (mg/g)	References
Superparamagnetic sodium alginate-coated Fe ₃ O ₄ nanoparticles	47.84	[73]
Carbon/CoFe ₂ O ₄ composites	89.29	[74]
Rice straw char (RSC)	148.74	[75]
ZIF-8@Fe/Ni	151.52	[76]
Annona squamosa seed activated carbon	25.90	[77]
Almond peels	34.60	[78]
Walnut shell	90.80	[79]
ACPB1	150.18	Current study
ACPB2	148.16	Current study

4. Conclusion

This study successfully produced two activated carbons (ACPB1 and ACPB2) from pine bark biomass to remove MG dye from aqueous solutions. The conversion of pine bark using H_3PO_4 as an activating agent was excellent in producing ACPB1 and ACP2 with high iodine number values of 722.38 and 485.90 mg/g, respectively. The surface area accessible to Methylene Blue (S_{MB}) was 1410.37 and 2471.45 m^2/g for ACPB1 and ACPB2, respectively. The adsorption of MG by ACPB1 and ACPB2 showed maximum removal of 98.27 and 96.96%, respectively, at [MG]: 150 mg/L, adsorbent dosage: 0.05 g, solution volume: 50 mL, pH of 3.72 and temperature: 25°C. The pseudo-second-order kinetics and Redlich Peterson isotherm model explained the nature of MG's adsorption on the adsorbents. The experimental and theoretical results confirmed the adsorption of MG dye onto the ACPB1 surface by involving the -OH and -COOH groups.

Acknowledgments

The authors extend their appreciation to the Deanship of Scientific Research at King Khalid University for funding this work through a large group Research Project under grant number RGP2/390/44. The theoretical part of this article was carried out on a High-Performance Computing unit at the University of Relizane (Faculty of Science and Technology).

Disclosure statement

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

Funding

The authors declare no funding interests.

ORCID

Adel Mokhtar  <http://orcid.org/0000-0001-6536-6183>

Authors' contributions

All the authors were contributed to the production and writing of this manuscript.

Data availability statement

All the data and materials of this paper are available for reader.

Ethical approval

The authors declare that their study is compliant with ethical standards.

References

- [1] R. Ramaraj, B. Nagarathinam and M. Pandi, *Biomass Conv. Bioref.* **13**, 9475 (2023). doi:10.1007/s13399-023-03969-5.
- [2] K. Sen and N.K. Mondal, *Biomass Conv. Bioref.* **13**, 13221 (2023). doi:10.1007/s13399-021-02193-3.
- [3] Z. Isik, M. Saleh, I. M'barek, E. Yabalak, N. Dizge and B. Deepanraj, *Biomass Conv. Bioref.* (2022). doi:10.1007/s13399-022-02582-2.
- [4] A.H. Jawad, N.N. Mohd Firdaus Hum, A.S. Abdulhameed and M.A. Mohd Ishak, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **102**, 6061 (2022). doi:10.1080/03067319.2020.1807529.
- [5] S. Sudan, A. Khajuria and J. Kaushal, *Mater. Today* (2023). doi:10.1016/j.matpr.2023.01.258.
- [6] S.N. Taqui, C.S. Mohan, B.A. Khattoon, M.E.M. Soudagar, T.M.Y. Khan, M.A. Muftaba, W. Ahmed, A. Elfasakhany, R. Kumar and C.I. Pruncu, *Biomass Conv. Bioref.* **13**, 9119 (2023). doi:10.1007/s13399-021-01827-w.
- [7] C.J. Mate, S. Mishra and P.K. Srivastava, *Polym. Bull.* **78**, 3459 (2021). doi:10.1007/s00289-020-03263-8.
- [8] B. Rzig, F. Guesmi, M. Sillanpää and B. Hamrouni, *Biomass Conv. Bioref.* (2022). doi:10.1007/s13399-022-03356-6.
- [9] T.S. Hui and M.A.A. Zaini, *Biomass Conv. Bioref.* **12**, 2847 (2022). doi:10.1007/s13399-020-00955-z.
- [10] G. Sarojini, S. Venkatesh Babu, N. Rajamohan and M. Rajasimman, *Environ. Res.* **204**, 112132 (2022). doi:10.1016/j.envres.2021.112132.
- [11] N.B. Swan and M.A.A. Zaini, *Ecol. Chem. Eng. S* **26**, 119 (2019). doi:10.1515/eces-2019-0009.
- [12] A.T. Okasha, A.A. Abdel-Khalek, A.M. El-Sherbeeney, W.A. Zoubi and M.R. Abukhadra, *Mater. Today Commun.* **35**, 105883 (2023). doi:10.1016/j.mtcomm.2023.105883.
- [13] A.M. Saad, M.R. Abukhadra, S. Abdel-Kader Ahmed, A.M. Elzanaty, A.H. Mady, M.A. Betiha, J.-J. Shim and A.M. Rabie, *J. Environ. Manag.* **258**, 110043 (2020). doi:10.1016/j.jenvman.2019.110043.
- [14] Ş. Yılmaz, A. Zengin and T. Şahan, *Physicochem. Eng. Aspects* **601**, 125041 (2020). doi:10.1016/j.colsurfa.2020.125041.
- [15] S. Madhav, A. Ahamad, P. Singh and P.K. Mishra, *Environ. Qual. Manag.* **27**, 31 (2018). doi:10.1002/tqem.21538.
- [16] M.S.S. Abujazar, S.U. Karaağaç, S.S. Abu Amr, M.Y.D. Alazaiza and M.J. Bashir, *J. Clean. Prod.* **345**, 131133 (2022). doi:10.1016/j.jclepro.2022.131133.
- [17] V. Katheresan, J. Kansedo and S.Y. Lau, *J. Environ. Chem. Eng.* **6**, 4676 (2018). doi:10.1016/j.jece.2018.06.060.
- [18] A. Ahmad, S. Hamidah Mohd-Setapar, C. Sing Chuong, A. Khattoon, W.A. Wani, R. Kumar and M. Rafatullah, *RSC Adv.* **5**, 30801 (2015). doi:10.1039/C4RA16959J.
- [19] B. Boukoussa, A. Mokhtar, A. El Guerdaoui, M. Hachemaoui, H. Ouachtak, S. Abdelkrim, A. A. Addi, S. Babou, B. Boudina, A. Bengueddach and R. Hamacha, *J. Mol. Liq.* **333**, 115976 (2021). doi:10.1016/j.molliq.2021.115976.
- [20] A. Djelad, A. Mokhtar, A. Khelifa, A. Bengueddach and M. Sassi, *Int. J. Biol. Macromol.* **139**, 944 (2019). doi:10.1016/j.ijbiomac.2019.08.068.
- [21] A. Mokhtar, S. Abdelkrim, A. Djelad, A. Sardi, B. Boukoussa, M. Sassi and A. Bengueddach, *Carbohydr. Polym.* **229**, 115399 (2020). doi:10.1016/j.carbpol.2019.115399.
- [22] M.C. Kannaujia, G.K. Gupta, T. Mandal and M.K. Mondal, *Biomass Conv. Bioref.* **13**, 15965 (2022). doi:10.1007/s13399-021-02131-3.
- [23] S.S. Suryawanshi, P.P. Kamble, R. Gurav, Y.-H. Yang and J.P. Jadhav, *Biomass Conv. Bioref.* **13**, 5353 (2021). doi:10.1007/s13399-021-01636-1.
- [24] Ü. Ecer, Ş. Yılmaz and T. Şahan, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **102**, 7779 (2022). doi:10.1080/03067319.2020.1838495.
- [25] Ş. Yılmaz, A. Zengin, T. Şahan and İ.H. Gübbük, *J. Polym. Environ.* **31**, 36–49 (2023). doi:10.1007/s10924-022-02617-9.

- [26] Ş. Yılmaz, A. Zengin and T. Şahan, *Environ. Technol. Innov.* **24**, 101799 (2021). doi:10.1016/j.eti.2021.101799.
- [27] Ş. Yılmaz, A. Zengin, T. Şahan and Ö.S. Zorer, *Environ. Technol. Innov.* **23**, 101631 (2021). doi:10.1016/j.eti.2021.101631.
- [28] Z. Bourechech, A. Seghier and A. Mokhtar, *Biomass Conv. Bioref.* **13**, 14241–14252 (2023). doi:10.1007/s13399-023-03997-1.
- [29] L.A. Zambrano-Intriago, M.L. Gorozabel-Mendoza, A. Córdova Mosquera, M.H. Delgado-Demera, M.M.M.B. Duarte and J.M. Rodríguez-Díaz, *Biomass Conv. Bioref.* **12**, 3843 (2022). doi:10.1007/s13399-020-00944-2.
- [30] H. Kızıldağ and Ö. Aydın, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 1–21 (2022). doi:10.1080/03067319.2022.2098476.
- [31] A. Mokhtar, S. Abdelkrim, B. Boukoussa, M. Hachemaoui, A. Djelad, M. Sassi and M. Abboud, *Int. J. Biol. Macromol.* **233**, 123582 (2023). doi:10.1016/j.ijbiomac.2023.123582.
- [32] B. Boukoussa, K.R. Cherdouane, R. Zegai, A. Mokhtar, M. Hachemaoui, I. Issam, J. Iqbal, S. P. Patole, F.Z. Zeggai, R. Hamacha and M. Abboud, *Surf. Interfaces* **44**, 103622 (2024). doi:10.1016/j.surf.2023.103622.
- [33] O. Oginni, K. Singh, G. Oporto, B. Dawson-Andoh, L. McDonald and E. Sabolsky, *Bioresour. Technol. Rep.* **8**, 100307 (2019). doi:10.1016/j.biteb.2019.100307.
- [34] F. Mbarki, T. Selmi, A. Kesraoui and M. Seffen, *Ind. Crop. Prod.* **178**, 114546 (2022). doi:10.1016/j.indcrop.2022.114546.
- [35] A. Kumar and H.M. Jena, *Results Phys.* **6**, 651 (2016). doi:10.1016/j.rinp.2016.09.012.
- [36] Z. Heidarinejad, M.H. Dehghani, M. Heidari, G. Javedan, I. Ali and M. Sillanpää, *Environ. Chem. Lett.* **18**, 393 (2020). doi:10.1007/s10311-019-00955-0.
- [37] H. Marsh and F. Rodríguez-Reinoso, in *Activated Carbon*, edited by H. Marsh and F. Rodríguez-Reinoso (Elsevier Science Ltd, Oxford, 2006), pp. 322–365.
- [38] A.H. Jawad, N.N.A. Malek, T. Khadiran, Z.A. AlOthman and Z.M. Yaseen, *Diam. Relat. Mater.* **128**, 109288 (2022). doi:10.1016/j.diamond.2022.109288.
- [39] K.K. Naganathan, A.N.M. Faizal, M.A.A. Zaini and A. Ali, *Mater. Today* **47**, 1307 (2021).
- [40] S. Sonal, P. Prakash, B. Kumar Mishra and G.C. Nayak, *RSC Adv.* **10**, 13783 (2020). doi:10.1039/C9RA10103A.
- [41] R.A. Canales-Flores and F. Prieto-García, *Diam. Relat. Mater.* **109**, 108027 (2020). doi:10.1016/j.diamond.2020.108027.
- [42] A. Yurtay and M. Kılıç, *J. Porous Mater.* **30**, 1207 (2023). doi:10.1007/s10934-022-01415-x.
- [43] G.G. Stavropoulos and A.A. Zabaniotou, *Micropor. Mesopor. Mater.* **82**, 79 (2005). doi:10.1016/j.micromeso.2005.03.009.
- [44] N. Kasera, S. Hall and P. Kolar, *J. Environ. Chem. Eng.* **9**, 105161 (2021). doi:10.1016/j.jece.2021.105161.
- [45] V. Augoustides, N. Kasera and P. Kolar, **33**, 100727 (2021). doi:10.1016/j.cdc.2021.100727.
- [46] I.S. Ismail, N.A. Rashidi and S. Yusup, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **29**, 12434 (2022). doi:10.1007/s11356-021-15030-x.
- [47] I. Neme, G. Gonfa and C. Masi, *Results Mater.* **15**, 100304 (2022). doi:10.1016/j.rinma.2022.100304.
- [48] Y. Achour, L. Bahsis, E.-H. Ablouh, H. Yazid, M.R. Laamari and M.E. Haddad, *Surf. Interfaces* **23**, 100977 (2021). doi:10.1016/j.surf.2021.100977.
- [49] C. Bouchelta, M.S. Medjram, M. Zoubida, F.A. Chekkat, N. Ramdane and J.-P. Bellat, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* **94**, 215 (2012). doi:10.1016/j.jaap.2011.12.014.
- [50] Y.E. Ouardi, A.E. Aissouq, A. Chennah, A. Ouammou and K. Laatikainen, *Biomass Conv. Bioref.* (2022). doi:10.1007/s13399-022-03706-4.
- [51] N. Ayshah Rosli, M. Azmier Ahmad and T. Ubaidah Noh, *Inorg. Chem. Commun.* **155**, 111041 (2023). doi:10.1016/j.inoche.2023.111041.
- [52] R. Goswami and A.K. Dey, *Environ. Sci.* **8**, 2545 (2022). doi:10.1039/D2EW00460G.
- [53] R. Goswami and A. Kumar Dey, *Arab. J. Chem.* **15**, 104290 (2022). doi:10.1016/j.arabjc.2022.104290.

- [54] G. Agbor Tabi, L. Ngouateu Rene Blaise, K. Daouda, A. Naphtali Odogu, A. Aime Victoire, N. Nsami Julius and K. Joseph Mbadcam, *Arab. J. Chem.* **15**, 103515 (2022). doi:10.1016/j.arabjc.2021.103515.
- [55] Á.D.J. Ruíz-Baltazar, S.Y. Reyes-López, M.A.Z. Antuñano and R. Pérez, *Inorg. Chem. Commun.* **144**, 109899 (2022). doi:10.1016/j.inoche.2022.109899.
- [56] K.Y. Foo and B.H. Hameed, *Chem. Eng. J.* **156**, 2–10 (2010). doi:10.1016/j.cej.2009.09.013.
- [57] S. Wang, Y. Boyjoo and A. Choueib, *Chemosphere* **60**, 1401 (2005). doi:10.1016/j.chemosphere.2005.01.091.
- [58] A. Sardi, B. Bounaceur, A. Mokhtar, B. Boukoussa, M.T. Abbes, W. Chaibi, A. Nacer, K. B. Khadidja, I. Issam, J. Iqbal, S.P. Patole and M. Abboud, *J. Polym. Environ.* **31**, 5065–5088 (2023). doi:10.1007/s10924-023-02927-6.
- [59] Y. Raji, A. Nadi, I. Mechnou, M. Saadouni, O. Cherkaoui and S. Zyade, *Diam. Relat. Mater.* **135**, 109834 (2023). doi:10.1016/j.diamond.2023.109834.
- [60] R. Kumar, J. Rashid and M.A. Barakat, *RSC Adv.* **4**, 38334 (2014). doi:10.1039/C4RA05183A.
- [61] R. El Haouti, H. Ouachtak, A. El Guerdaoui, A. Amedlous, E. Amaterz, R. Haounati, A.A. Addi, F. Akbal, N. El Alem and M.L. Taha, *J. Mol. Liq.* **290**, 111139 (2019). doi:10.1016/j.molliq.2019.111139.
- [62] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980). doi:10.1139/p80-159.
- [63] H. Hajjaoui, M. Khnifira, A. Soufi, M. Abdennouri, S. Kaya, R. Akkaya and N. Barka, *J. Mol. Liq.* **364**, 120045 (2022). doi:10.1016/j.molliq.2022.120045.
- [64] W. Boumya, M. Khnifira, M. Abdennouri, S. Kaya, M. Achak and N. Barka, *J. Mol. Struct.* **1270**, 133924 (2022). doi:10.1016/j.molstruc.2022.133924.
- [65] N. Uludag, G. Serdaroglu, P. Sugumar, P. Rajkumar, N. Colak and E. Ercag, *J. Mol. Struct.* **1257**, 132607 (2022). doi:10.1016/j.molstruc.2022.132607.
- [66] A.E. Amri, J. Bensalah, A. Idrissi, K. Lamy, A. Ouass, S. Bouzakroui, A. Zarrouk, E.H. Rifi and A. Lebki, *Chem. Data Collect.* **38**, 100834 (2022). doi:10.1016/j.cdc.2022.100834.
- [67] A. Geies, G.S. Goma, S.M. Ibrahim, A.F. Al-Hossainy and F.K. Abdelwadoud, *J. Mol. Struct.* **1291**, 136050 (2023). doi:10.1016/j.molstruc.2023.136050.
- [68] H. Saygılı and F. Güzel, *J. Porous Mater.* **25**, 477 (2018). doi:10.1007/s10934-017-0459-1.
- [69] S.H. Tang and M.A.A. Zaini, *Surf. Interfaces* **22**, 100832 (2021). doi:10.1016/j.surfin.2020.100832.
- [70] H.P. Boehm, *Carbon* **32**, 759 (1994). doi:10.1016/0008-6223(94)90031-0.
- [71] K. Ghosh, N. Bar, G. Roymahapatra, A.B. Biswas and S.K. Das, *J. Mol. Liq.* **363**, 119841 (2022). doi:10.1016/j.molliq.2022.119841.
- [72] I. Ali, C. Peng, I. Naz, D. Lin, D.P. Saroj and M. Ali, *RSC Adv.* **9**, 3625 (2019). doi:10.1039/C8RA09275C.
- [73] L. Ai, H. Huang, Z. Chen, X. Wei and J. Jiang, *Chem. Eng. J.* **156**, 243 (2010). doi:10.1016/j.cej.2009.08.028.
- [74] L. Zhang, H. Zhang, W. Guo and Y. Tian, *Appl. Clay. Sci.* **93–94**, 85 (2014). doi:10.1016/j.clay.2014.03.004.
- [75] B.H. Hameed and M.I. El-Khaiary, *J. Hazard. Mater.* **153**, 701 (2008). doi:10.1016/j.jhazmat.2007.09.019.
- [76] T. Zhang, X. Jin, G. Owens and Z. Chen, *J. Colloid Interface Sci.* **594**, 398 (2021). doi:10.1016/j.jcis.2021.03.065.
- [77] T. Santhi, S. Manonmani, V.S. Vasantha and Y.T. Chang, *Arab. J. Chem.* **9**, S466 (2016). doi:10.1016/j.arabjc.2011.06.004.
- [78] T.J. Al-Musawi, S.M.A. Arghavan, E. Allahyari, F.S. Arghavan, A. Othmani and N. Nasseh, *Biomass Conv. Bioref.* **13**, 12073–12084 (2022). doi:10.1007/s13399-021-02174-6.
- [79] M.K. Dahri, M.R.R. Kooh and L.B.L. Lim, *J. Environ. Chem. Eng.* **2**, 1434 (2014). doi:10.1016/j.jece.2014.07.008.



Treatment of landfill leachate using kaolin-alumina membranes: a focus on performance evaluation

Abdelkader Chougui^{1,2} · Julien Vieillard³ · Siham Bouabbaci¹ · Boubakeur Asli¹ · Khaled Zaiter¹ · Aissa Belouatek¹

Received: 15 December 2023 / Accepted: 30 March 2024
© Qatar University and Springer Nature Switzerland AG 2024

Abstract

Landfill leachate poses a significant environmental threat due to its complex and varied pollutants. The need for efficient processes in treating and detoxifying landfill leachate remains crucial. This study focuses on the preparation of two types of ceramic membranes (CM) as novel methods for landfill leachate treatment. The first ceramic membrane, CM1, comprises kaolin and alumina, while the second membrane, CM2, consists solely of kaolin. Characterization and morphological studies were conducted on both membranes.

Parametric evaluations for each process, including pH, nitrite/nitrate rejection, lead removal, chemical oxygen demand (COD), and reaction time, were performed to assess the efficiency of CM1 and CM2. The results demonstrated that both ceramic membranes outperformed previously developed membranes, with COD removal efficiencies reaching up to 91% for CM1 and 86% for CM2. Analysis of real landfill leachate demonstrates a membrane capture of lead (Pb), and nitrite/nitrate exceeding 96%.

These findings confirm the efficiency of the proposed ceramic membrane sequence for COD removal and pollutant rejection, offering a promising and eco-friendly treatment for landfill leachates.

Keywords Ceramic membranes · Filtration · Leachate · COD · Heavy metals

1 Introduction

Given the escalating global waste population, the sustainability challenge becomes particularly pertinent in metropolitan areas [1]. Solid waste management encompasses the

entirety of waste generation, storage, transfer, and transport [2]. In an economic context, waste management priorities are shifting toward stability, reusability, and recycling concerning solid waste [3, 4]. Sanitary landfills remain integral for economically beneficial, non-toxic waste disposal. However, certain waste types, such as chemicals, radioactive materials, and hospital waste, demand separate processing to prevent contamination of municipal landfills. Despite well-organized landfill structures aiming to minimize environmental impact, the production of landfill leachate poses a significant challenge [5, 6].

Landfill leachate, a liquid byproduct, is formed through a combination of humidity, water of residual organic matter, and byproducts of the biological conversion of organic materials. Its microbiological and chemical composition is intricate, shaped by environmental conditions and dynamic decomposition processes that elevate its toxicity level [7, 8]. Typically, landfill leachate manifests as a dark-colored liquid with a distinctive odor, carrying a substantial organic and inorganic load [9, 10]. Additionally, it contains microorganisms and thermotolerant coliform [11].

✉ Julien Vieillard
julien.vieillard@univ-rouen.fr

Abdelkader Chougui
chouki1983@yahoo.fr

Boubakeur Asli
bbk.asli@gmail.com

Khaled Zaiter
zaitarsonat@yahoo.fr

Aissa Belouatek
Abelouatek@gmail.com

¹ SEA2M Laboratory, Abdelhamid Ibn Badis University of Mostaganem, 27000 Mostaganem, Algeria

² Idn Khaldoun University of Tiaret, 14000 Tiaret, Algeria

³ UMR 6014, Normandie Univ, UNIROUEN, INSA Rouen, CNRS, 55 Rue Saint Germain, 27000 Evreux, COBRA, France

Beyond its offensive odor and potential harm to humanity, leachate contains toxic compounds like hydrocarbons, heavy metals, and insoluble oils. The characteristics of leachate, influenced by climate change and content moisture variations, evolve and temperature [4]. Leachate properties, including aging, chemical oxygen demand (COD), solid particles, and pH values, are crucial. The concentration of both inorganic and organic contaminants varies based on geographical conditions, waste types, and biodegradation. Due to these adverse properties and their potential harm to the environment and human health, there is a pressing need for effective processes to cleanse and reduce these pollutants from leachate before its final discharge, contributing to the sustainable management of solid waste [12].

Various processes have been employed for landfill leachate treatment, including biodegradation [13, 14], coagulation [15], adsorption [16, 17], advanced oxidative processes [18], and membrane filtration [19]. Notably, tubular and planar ceramic membranes have shown utility due to their additional performance parameters, such as flux and efficiency. To enhance their thermal shock resistance, membrane supports could be coated, resulting in asymmetrical membranes [20–22].

Despite the effectiveness of these techniques, certain limitations hinder their suitability for landfill leachate treatment. The aging mechanisms of leachate can compromise the efficacy of biodegradation. Likewise, adsorption technologies encounter difficulties in the retrieval of the adsorbents. Although improved oxidative methods show potential, using them alone may not offer a long-term solution for treating wastewater. Although effective in pollutant removal, membrane technologies are associated with high operating costs and challenges related to fouling.

The combination of advanced oxidation processes with membrane separation has proven advantageous to address these challenges. This integrated approach enhances pollutant removal efficiency and ensures compliance with legislation standards for effluent discharge, thereby reducing the area requirements for treatment plant implementation.

In recent years, inorganic ceramic membranes of diverse configurations (flat, tubular, or ceramic hollow fiber membranes) [23] have been tested for industrial effluent treatment, albeit primarily at lab and pilot scales. Their attributes, including high chemical resistance, chemical inertia, and ease of cleaning [24, 25], contribute to the superior performance of polymeric membranes. Mohsen et al. [26] underscored the effectiveness of an α - Al_2O_3 tubular ceramic membrane with a coating layer composed of ZrO_2 or TiO_2 [24] in treating effluents from the pulp and paper industry [27, 28]. Utilizing mineral clay and alumina oxide-based membranes presents an eco-friendly and cost-effective method for treating landfill leachate with high performance. The growing global demand for aluminum forced industry and researchers

to focus on alternative technologies for aluminum production from low-grade ores. Indeed, some researchers have focused on extracting alumina from naturally occurring non-bauxitic sources, particularly clays [29–31].

In line with this, our work presents a novel and cost-effective approach using new ceramic membranes for advanced treatment of landfill leachates from Tiaret in the west of Algeria. The synthesized ceramic membranes were correlated with their surface properties and performance in treating polluted liquid effluents. Qualitative analyses were conducted on various leachates from the landfill.

2 Materials and methods

2.1 Synthesis of alkoxide active layer

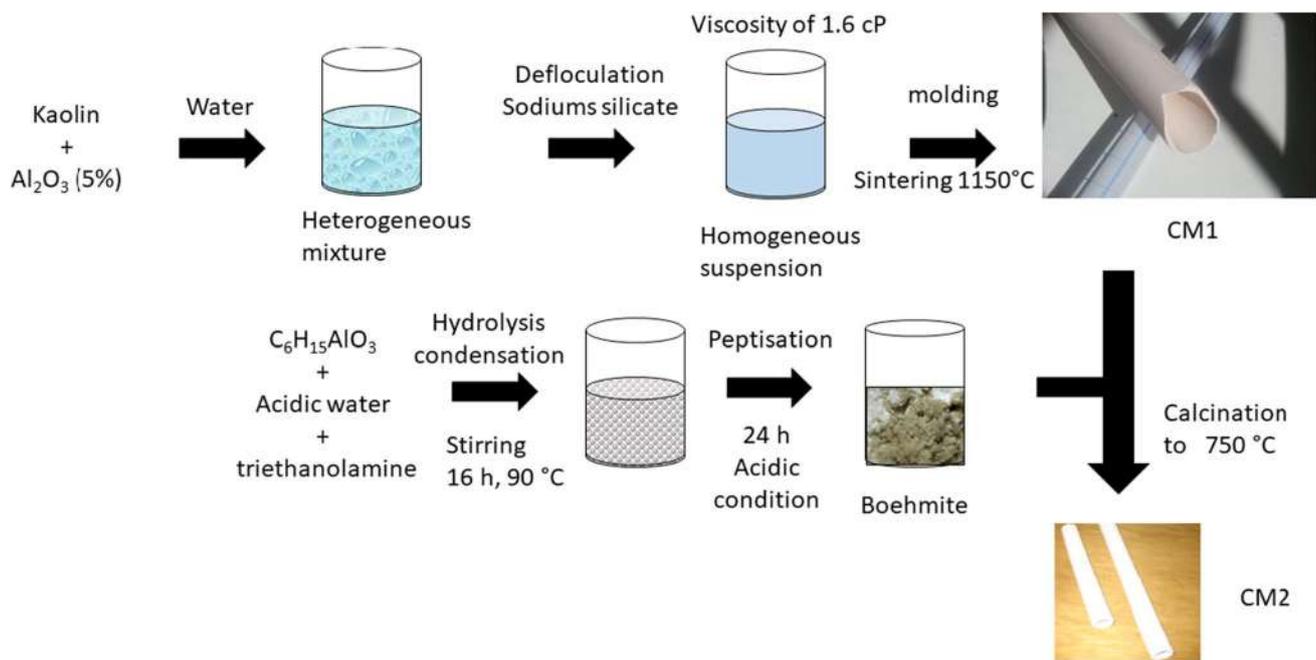
The alkoxide active layer (Al_2O_3) was synthesized through a straightforward sol–gel route based on the method outlined by [32]. In brief, 1 mol of aluminum triethoxide ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{AlO}_3$, Sigma-Aldrich) underwent hydrolysis with deionized water (acidified with HNO_3 2N). The resulting mixture was heated at 90 °C for 16 h, after which 100 M of triethanolamine (TEA) was introduced. Subsequently, the solution underwent peptization under acidic conditions and was cast on a solid support for 24 h. The resulting product, serving as the ceramic membrane, underwent calcination at 750 °C under air. Manual regeneration could be achieved through gentle scraping, while chemical regeneration was possible using hydrochloric acid (pH = 3) or sodium hydroxide solution (pH = 10).

2.2 Ceramic membrane design

The ceramic membrane employed in this study is illustrated in Scheme 1. The CM's process and configuration primarily comprised the following steps:

- Well-milled kaolin and alumina Al_2O_3 (5% wt) were mixed with distilled water to achieve an optimal viscosity of approximately 1.60 cP.
- A few drops of sodium silicates were added as a defloculant to enhance the homogenization of the suspension by forming a double electric layer around particles.
- Once the suspension achieved homogeneity, it was poured into porous plaster molds. Capillary absorption by the molds facilitated the solidification of the paste.

The resulting ceramic membrane from these steps was designated as CM1. To validate and enhance a conventional CM, another ceramic membrane, CM2, was developed by incorporating a thin layer of alkoxide tetroxide alumina into



Scheme 1 Schematic illustration of the prepared ceramic membranes

the CM1 membrane. Both ceramic membranes were mono-channel tubular.

2.3 Material characterizations

The quantitative chemical composition of kaolin was determined through X-ray fluorescence measurements using an ARL™ OPTIM'X WDXRF Spectrometer. The crystallographic characterization of CM1 and CM2 are investigated by X-ray diffraction (XRD) analysis using an XPert MPD automated powder diffractometer, utilizing CuK α 1 radiation source ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). The morphology and microstructure of the manufactured ceramic membranes were characterized using Scanning Electron Microscopy (JEOL, JMC-6000). Mercury porosimetry (Micrometrics, Autopore II 9215) was employed to determine the pore size of the support. Calorimetric analysis of the membranes was performed using a TA DSC-TGA SDT 2960 instrument, covering a temperature range of 0 to 1000 °C at a rate of 5 °C/min under air.

2.4 Collection of landfill leachate

Various landfill leachates were collected and identified from Tiaret in the west of Algeria. The experiments were conducted using this leachate, which consists of nutrients such as NO_3^- , NO_2^- , organic matter, and some heavy metals, as outlined in Table 1. The collection and incubation dates were determined based on the maximum rainfall in May.

Table 1 Physicochemical characteristics of the leachate from Tiaret

	Leachate (L)	Standard releases
pH	8.99	6.5–8.5
COD (mgO_2/L)	7683	120
NO_3^- (mg/L)	11.60	/
NO_2^- (mg/L)	18.62	/
Iron (mg/L)	127	3
Zinc (mg/L)	6.90	3
Cadmium (mg/L)	0.68	0.2
Nickel (mg/L)	7.34	0.5
Lead (mg/L)	1.23	0.5

3 Results and discussion

3.1 Phase identification of ceramic membranes

The X-ray diffraction (XRD) analysis of both ceramic membranes $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and Al_2O_3 -kaolinite is presented in Fig. 1, confirming the presence of Al_2O_3 materials in the fabricated CM. The XRD pattern of the Al_2O_3 membrane displayed a broad, weak (0 0 2) peak attributed to the ceramic layers' structure [31, 33]. Additionally, peaks observed in the Al_2O_3 -kaolinite particles' XRD pattern indicated the existence of the kaolinite phase, affirming the successful mixture of kaolinite with Al_2O_3 . Peaks at $2\theta = 16^\circ, 23^\circ, 28^\circ, 32^\circ, \text{ and } 47^\circ$, corresponding to (1 0 1),

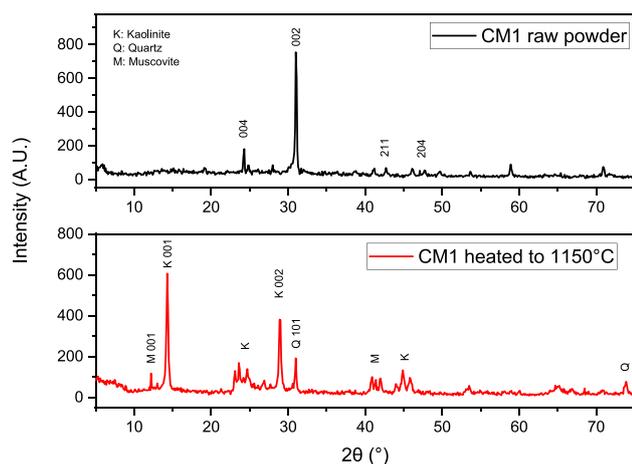


Fig. 1 X-ray diffractogram of raw (red curve) and heated (black curve) CM1

Table 2 Chemical composition of the kaolin used to synthesize the CM1 membrane and the support layer of the CM2 membrane [21]

Oxide	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO WL: weight loss
Weight percent-age (%)	49.5	35.5	<0.3	1.55	<0.1	<0.1	<0.4 11.8

(0 0 4), (2 0 0), (2 1 1), and (2 0 4) lines, respectively, were associated with Al₂O₃. Notably, these peaks vanished from the XRD patterns of Al₂O₃-kaolinite membranes, attesting to the solid homogeneity of the resulting materials.

Moreover, X-ray fluorescence (XRF) analysis was employed to investigate the distribution of chemical elements on the ceramic membranes' surface (Table 2). The relatively uniform distribution of Al₂O₃ and SiO₂ elements obtained from the ceramic membrane indicated the successful coating of Al₂O₃ on the kaolinite membrane.

3.2 Surface morphology

The surface morphology of the as-prepared ceramic membranes was examined using scanning electron microscopy (SEM). CM2 exhibited a visibly compacted structure with larger pores, while both CMs displayed a porous surface. Notably, CM2 revealed a highly porous surface compared to CM1. The fabricated membranes appeared defect-free, with an average pore size within ten μm, indicating their suitability for microfiltration applications.

Interestingly, the membranes calcined at 750 °C exhibited fewer pores than those calcined at 1150 °C, which displayed larger pores. This variation can be attributed to the crucial role of temperature, influencing particle growth at higher temperatures. The regular increase in

temperature up to 573 °C is necessary for the transformation of α quartz into β quartz. Inducing transformations linked to the change in volume and weight. At the temperature 700 °C with the formation of metakaolinite [34]. Metakaolinite decomposes between 900 and 950 °C, and mullite begins to form from 970 °C. Mercury porosimetry further supported these results by measuring pore diameters and illustrating pore size distribution, as depicted in Fig. 2.

3.3 Thermal analysis

Thermogravimetric analysis (TGA) plays a crucial role in our study, providing insights into the ceramic membrane's temperature behavior, composition, and thermal stability. The results, depicted in Fig. 3, indicate that the membrane mixture experienced weight loss in two distinct regions. A weight loss of around 0.7% is observed at temperatures range of 80 to 131.4 °C due to eliminating water molecules weakly linked in the sample mixture. The sample experiences a weight loss of around 0.29% within the temperature range of 131.4 to 404 °C, which can be attributed to the pre-dehydration process of kaolin. The rearrangement of the octahedral layer is responsible for the pre-dehydration process of kaolin, which first occurs at the OH of the surface [35]. The second region, with a loss of 0.8% between 460 and 520 °C, is associated with the decomposition of Al₂O₃-kaolinite caused by the transition from alpha quartz to beta quartz. Additionally, no change in weight loss was observed above 820 °C, indicating that the minimum sintering temperature for ceramic membrane preparation exceeded 820 °C. An endothermic peak at 420 °C was noted, attributed to the dehydration of Al₂O₃ hydroxyl. Weight loss after 600 °C is linked to the dehydroxylation of calcium hydroxide to alumina oxide.

3.4 Performance of the membrane

The performance in crossflow is a pivotal characteristic of all ceramic membranes, confirming their utility for treatment purposes. This study initiated an investigation into the efficiency and customized setup of the as-prepared membranes. Schematic illustrations of the membrane setup are presented in Fig. 4.

Initially, the filtration efficiency of both CM1 and CM2 membranes was assessed regarding crossflow filtration at a transmembrane pressure (TMP) of 5 bar. The feed solution, totaling 20 L, was circulated onto the membrane surface at a flow rate of 500 L/h. Subsequently, the permeate solution was recycled to the feed, ensuring a constant solution volume throughout the entire filtration experiment.

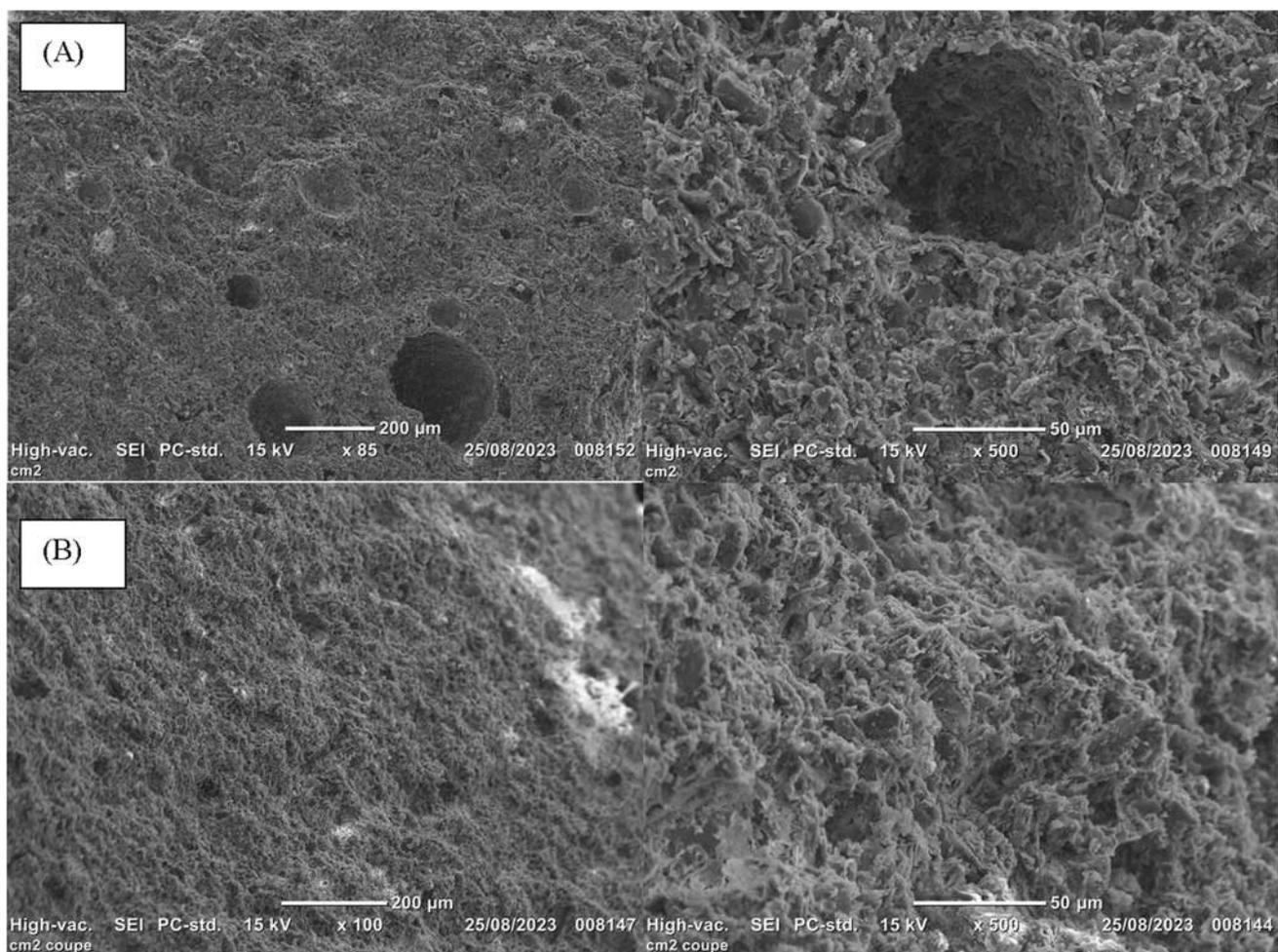


Fig. 2 SEM images of the CM2 membrane (kaolin and 5% Al_2O_3); **A** surface; **B** cross-section

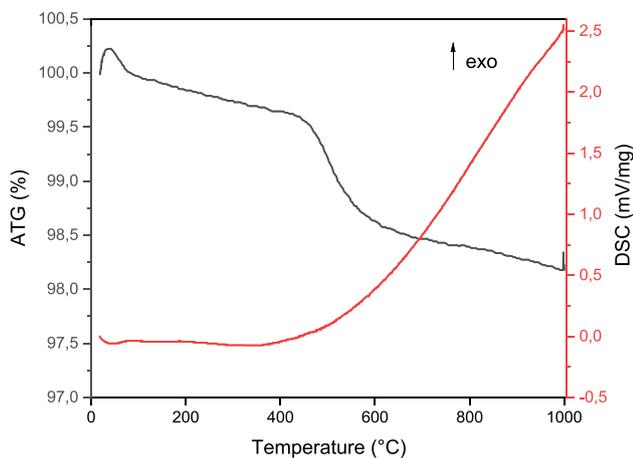


Fig. 3 Thermal analysis (DSC (blue) and TGA (green)) of CM1 (mixture of kaolin and 5% Al_2O_3)

3.5 Effect of residence time

Residence time (RT) is a significant parameter in landfill leachate treatment and exploration, influencing reaction time and ceramic membrane performance [36, 37]. The employed landfill in this study boasts a residence time between 1.7 and 4.2 months, facilitating a thorough investigation into the behavior of treatments with the prepared ceramic membranes. The absence of oxygen in the storage tank creates favorable conditions for denitrification. Hence, the longer the residence time of leachate in the tank, the higher the denitrification process.

3.6 Effect of operating time

Operating time is an essential factor in determining the utilization of ceramic membranes. The treatment of landfill leachate by the prepared CMs was conducted for 2 h at room temperature. The permeate fluxes of leachate versus operating time are

Fig. 4 Schematic presentation of the cross-flow filtration unit

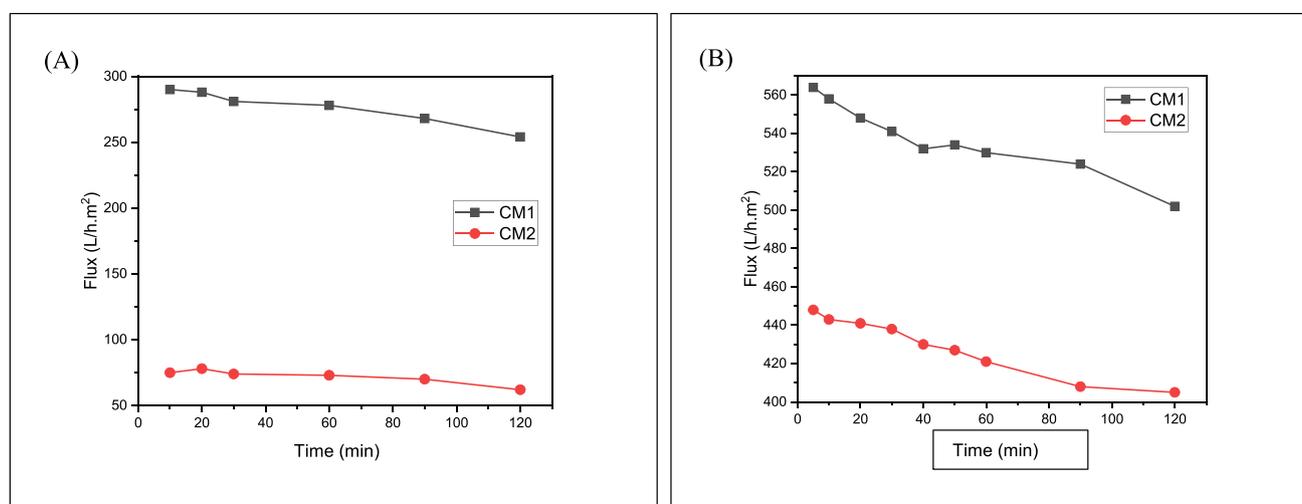
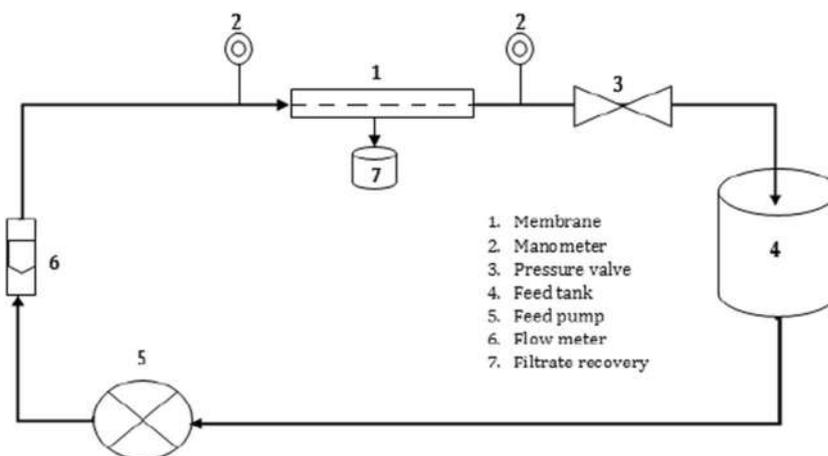


Fig. 5 Variation of leachate flow rate in function of time for CM1 and CM2 membranes (CM1 and CM2). **A** Leachate from permeate landfill (TMP 5 bar); **B** leachate from tap water

depicted in Fig. 5a. The filtration of leachate remained relatively stable at $82 \pm 0.5\%$ and $86 \pm 0.5\%$ over 2 h of operation for CM1 and CM2, respectively. Subsequent slight decreases in the flux efficiency of both membranes could be attributed to the interaction between leachate and the membrane, leading to membrane clogging. This phenomenon is associated with the complex compositions of the leachate [38]. The observed trends reaffirm that CM1 outperformed CM2, highlighting the significant role of alumina addition to the ceramic membranes. The substantial difference in porosities between CM1 and CM2 explains the considerable variation in fluxes, with CM1 exhibiting a larger pore size.

3.7 Membrane performance

The stability and efficiency of fluxes in the filtration and/or treatment of landfill leachate are key characteristics defining

membrane performance. Flux measurements were recorded for both CMs to assess the effectiveness of our prepared membranes. Figure 5b illustrates the flux rates of tap water over a 60-min duration. The results indicate that both membranes exhibited high fluxes, exceeding $550 \text{ L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ for CM1. Notably, both membranes displayed similar trends, characterized by stable fluxes over 60 min with a negligible reduction of less than 5%. Consequently, the fluxes measured while filtering tap water with CM1 were approximately 1.3 times higher than those obtained with CM2. These findings suggest that the operation of a ceramic membrane treating landfill leachate leads to a significant deterioration of the biofilm on the mesh, particularly infiltration characteristics. The variations in fluxes between CM1 and CM2 membranes stem from their distinct porosity and morphology [34, 39, 40]. Therefore, carefully selecting the mesh pore size could enhance the filtration performance of the ceramic membrane.

3.8 Evolution of leachate COD

To scrutinize the ceramic membrane process, the removal of organic pollutants from three landfill leachates was conducted. Figure 6 illustrates chemical oxygen demand (COD) measurements during leachate treatment. The COD rejection rate is a critical indicator of membrane performance, with higher rejection rates signifying superior performance. Both ceramic membranes demonstrated substantial removal efficiencies, as evidenced by the rapid decrease in COD concentration during the treatment process. The average COD concentrations for leachate were 91% and 86% for CM1 and CM2, respectively. COD removal efficiency is contingent on the number of hydroxide flocs, which increases with flux rejection and treatment time, resulting in precipitation near the membrane. This explains the slight decrease in membrane performance over time. In line with the literature [14, 15], the abatement rate reached 91%, indicating the effective purifying capability of CM, leading to a reduction in organic matter. Therefore, the results affirm the high effectiveness of both prepared membranes in retaining organic matter.

3.9 Rejection of nitrite and nitrate mixtures

CM1 and CM2 exhibited notably higher ammonium removal efficiency than results reported elsewhere ($89.1 \pm 2.9\%$ in our work vs. $38.0 \pm 4.3\%$) [14]. To further investigate the rejection of ammonium via the ceramic membranes, measurements of nitrite and nitrate concentrations were conducted. Figure 7 illustrates the efficiency of both membranes in nitrites and nitrates removal, showcasing rejection rates surpassing 95%. It's worth noting that leachates exhibited

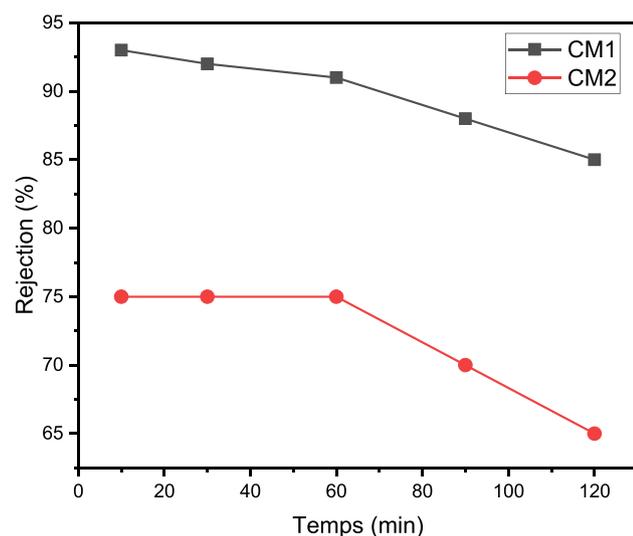


Fig. 6 Variation of COD as a function of time through the various membranes CM1 and CM2 for the different leachate L

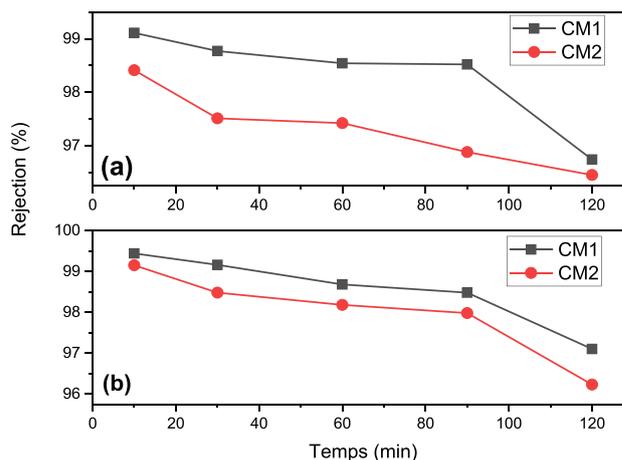
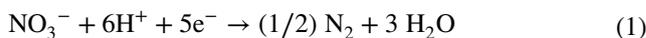


Fig. 7 Nitrite (a) and nitrate (b) rejection as a function of time (L, $C_{i_{\text{nitrite}}} = 18.62 \text{ mg/L}$, $C_{i_{\text{nitrate}}} = 11.60 \text{ mg/L}$)

relatively high pH (see Table 1) and rather low levels of nitrites and nitrates. The inhibition of ammonium mixture can be attributed to the occurrence of denitrification reactions, as represented by Eq. 1:



These reactions involve the consumption of protons, reducing nitrates and nitrites to molecular nitrogen and/or nitrogen oxide gas.

3.9.1 Lead rejection

Figure 8 illustrates the evolution of lead rejection rates for both prepared CMs over time. The results showcase

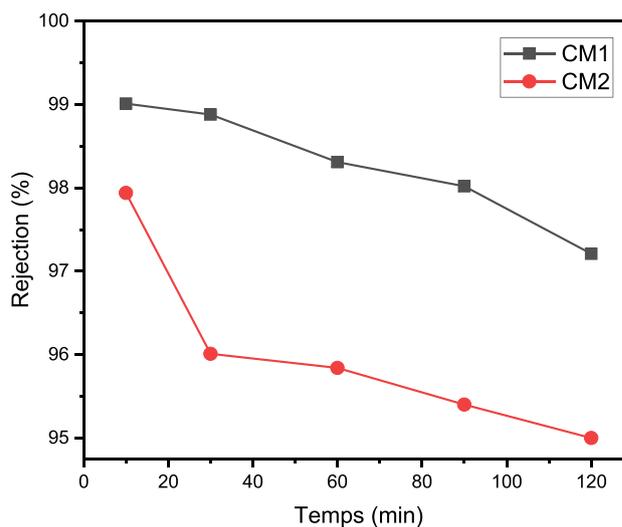


Fig. 8 Lead rejection as a function of time for leachate for a concentration of 100 mg L^{-1} , at pH 5.0

consistently higher rejection rates, particularly for CM1, which exhibits significant intrinsic rejection rates compared to CM2. This emphasizes the crucial role of the combination of kaolinite and alumina, contributing to the enhancement of lead rejection. The continuous decreases in rejection rates over time can be attributed to reduced solute concentration in the vicinity [41, 42]. This reduction is likely a result of purely steric rejection mechanisms, limiting the rejection rates.

4 Conclusions

The successful development and application of a Ceramic membrane (CM) for ecofriendly landfill leachate treatment have been demonstrated in this study. The investigation covered morphological, structural, and thermal properties of the prepared CM, revealing improved performance after loading with Al₂O₃ alumina. The CM exhibited an efficient filtration of leachates, achieving rejection rates exceeding 95%. Notably, COD, nitrate, and nitrite removal rates reached 91% and 86% under ambient operating conditions, respectively. Simultaneously, the CM significantly reduced the presence of lead metal ions in the permeate, meeting discharge standard limits for pollution control at municipal solid waste landfill sites. These results position the prepared CM as a promising and cost-effective alternative for landfill leachate treatment.

Acknowledgements The authors express gratitude to the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research for providing the scholarship and funding scientific training in France.

Author contribution All authors played a role in conceiving and designing the study. Abdelkader Chougui, Julien Vieillard, Siham Bouabbaci, Boubakeur Asli, Khaled Zaiter, and Aissa Belouatek conducted material preparation, data collection, and analysis. Abdelkader Chougui and Julien Vieillard crafted the initial manuscript draft, with all authors contributing feedback on earlier versions. Approval of the final manuscript was unanimous among all authors.

Funding This research received financial support from the University of Rouen Normandy, INSA Rouen Normandy, the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), European Regional Development Fund (ERDF), Labex SynOrg (ANR-11-LABX-0029), Carnot Institut I2C, the graduate school for research XL-Chem (ANR-18-EURE-0020 XL CHEM), as well as from Region Normandie and the Grand Evreux Agglomeration.

Data availability The authors affirm that the data supporting the study's findings are in the paper and Supplementary Information files. For alternative formats of raw data files, the corresponding author can be contacted for reasonable requests.

Declarations

Conflict of interest The authors declare no competing interests.

References

1. Á. Robles, M.V. Ruano, A. Charfi, G. Lesage, M. Heran, J. Harmand, A. Seco, J.P. Steyer, D.J. Batstone, J. Kim, J. Ferrer, A review on anaerobic membrane bioreactors (AnMBRs) focused on modelling and control aspects. *Bioresour. Technol.* **270**, 612–626 (2018). <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2018.09.049>
2. S.H. Fauziah, M.N. Izzati, P. Agamuthu, Toxicity on anabas testudineus: A case study of sanitary landfill leachate, *Procedia. Environ. Sci.* **18**, 14–19 (2013). <https://doi.org/10.1016/J.PROENV.2013.04.003>
3. M.A. Chemrak, A. Chougui, M. Hafani, S.C. Benali, D.A. Benattia, M. Djennad, Preparation and characterization of ultrafiltration membranes derived from recycled polyethylene terephthalate (PET) bottles. *Stud Eng Exact Sci* **5**, 151–170 (2024). <https://doi.org/10.54021/seesv5n1-009>
4. A. Nabavi-Pelesaraei, R. Bayat, H. Hosseinzadeh-Bandbafha, H. Afrasyabi, K. Wing Chau, Modeling of energy consumption and environmental life cycle assessment for incineration and landfill systems of municipal solid waste management - A case study in Tehran Metropolis of Iran. *J Clean Prod* **148**, 427–440 (2017). <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2017.01.172>
5. L. Lindamulla, N. Nanayakkara, M. Othman, S. Jinadasa, G. Herath, V. Jegatheesan, Municipal solid waste landfill leachate characteristics and their treatment options in tropical countries. *Curr Pollut Rep* **8**, 273–287 (2022). <https://doi.org/10.1007/S40726-022-00222-X/FIGURES/7>
6. A. Shehzad, M.J.K. Bashir, S. Sethupathi, J.W. Lim, An overview of heavily polluted landfill leachate treatment using food waste as an alternative and renewable source of activated carbon. *Process Saf. Environ. Prot.* **98**, 309–318 (2015). <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2015.09.005>
7. M. El-Fadel, E. Bou-Zeid, W. Chahine, B. Alayli, Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content. *Waste Manage.* **22**, 269–282 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(01\)00040-X](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(01)00040-X)
8. P. Kjeldsen, M.A. Barlaz, A.P. Rooker, A. Baun, A. Ledin, T.H. Christensen, Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **32**, 297–336 (2002). <https://doi.org/10.1080/10643380290813462>
9. J. Lyngkilde, T.H. Christensen, Redox zones of a landfill leachate pollution plume (Vejen, Denmark). *J. Contam. Hydrol.* **10**, 273–289 (1992). [https://doi.org/10.1016/0169-7722\(92\)90011-3](https://doi.org/10.1016/0169-7722(92)90011-3)
10. W.G. Moravia, M.C.S. Amaral, L.C. Lange, Evaluation of landfill leachate treatment by advanced oxidative process by Fenton's reagent combined with membrane separation system. *Waste Manage.* **33**, 89–101 (2013). <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2012.08.009>
11. S. Razzouk, M.A. Mazri, L. Jeldi, B. Mnasri, L. Ouahmane, M.N. Alfeddy, Chemical composition and antimicrobial activity of essential oils from three Mediterranean plants against eighteen pathogenic bacteria and fungi. *Pharmaceutics* **14**, 1608 (2022)
12. N.B. Azmi, M.J.K. Bashir, S. Sethupathi, L.J. Wei, N.C. Aun, Stabilized landfill leachate treatment by sugarcane bagasse derived activated carbon for removal of color, COD and NH₃-N – Optimization of preparation conditions by RSM. *J. Environ. Chem. Eng.* **3**, 1287–1294 (2015). <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2014.12.002>
13. L. Miao, G. Yang, T. Tao, Y. Peng, Recent advances in nitrogen removal from landfill leachate using biological treatments – A review. *J. Environ. Manage.* **235**, 178–185 (2019). <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2019.01.057>
14. X. Song, W. Luo, F.I. Hai, W.E. Price, W. Guo, H.H. Ngo, L.D. Nghiem, Resource recovery from wastewater by anaerobic

- membrane bioreactors: Opportunities and challenges. *Bioresour. Technol.* **270**, 669–677 (2018). <https://doi.org/10.1016/J.BIORT.2018.09.001>
15. Y. Xue, H. Zhao, L. Ge, Z. Chen, Y. Dang, D. Sun, Comparison of the performance of waste leachate treatment in submerged and recirculated membrane bioreactors. *Int. Biodeterior. Biodegradation* **102**, 73–80 (2015). <https://doi.org/10.1016/J.BIOD.2015.01.005>
 16. M. Termoul, B. Bestani, N. Benderdouche, M.A. Chemrak, S. Attouti, Surface modification of olive stone-based activated carbon for nickel ion removal from synthetic wastewater, Algerian J. Environ. Sci. Technol. **8** (2022). <https://www.aljest.net/index.php/aljest/article/view/547> (accessed March 18, 2024).
 17. S.M.A. Abuabdou, W. Ahmad, N.C. Aun, M.J.K. Bashir, A review of anaerobic membrane bioreactors (AnMBR) for the treatment of highly contaminated landfill leachate and biogas production: Effectiveness, limitations and future perspectives. *J. Clean. Prod.* **255**, 120215 (2020). <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2020.120215>
 18. T.A. Kurniawan, G.Y.S. Chan, W.H. Lo, S. Babel, Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chem. Eng. J.* **118**, 83–98 (2006). <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2006.01.015>
 19. F.N. Ahmed, C.Q. Lan, Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: A review. *Desalination* **287**, 41–54 (2012). <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2011.12.012>
 20. A. Chougui, A. Belouatek, M. Rabiller-Baudry, Synthesis and characterization of new ultrafiltration ceramic membranes for water treatment. *J Water Process Eng* **30**, 100620 (2019). <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2018.04.017>
 21. A. Chougui, K. Zaiter, A. Belouatek, B. Asli, Heavy metals and color retention by a synthesized inorganic membrane. *Arab. J. Chem.* **7**, 817–822 (2014). <https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2012.11.017>
 22. K. Zaiter, A. Belouatek, A. Chougui, B. Asli, A. Szymczyk, Color, COD, and salt retention by inorganic membrane, *Desalination. Water Treat* **53**, 66–72 (2015). <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.838525>
 23. S.M. Samaei, S. Gato-Trinidad, A. Altaee, The application of pressure-driven ceramic membrane technology for the treatment of industrial wastewaters – A review. *Sep. Purif. Technol.* **200**, 198–220 (2018). <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2018.02.041>
 24. B. Hofs, J. Ogier, D. Vries, E.F. Beerendonk, E.R. Cornelissen, Comparison of ceramic and polymeric membrane permeability and fouling using surface water. *Sep. Purif. Technol.* **79**, 365–374 (2011). <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2011.03.025>
 25. L. Jin, S.L. Ong, H.Y. Ng, Comparison of fouling characteristics in different pore-sized submerged ceramic membrane bioreactors. *Water Res.* **44**, 5907–5918 (2010). <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2010.07.014>
 26. M. Kamali, T. Gameiro, M.E.V. Costa, I. Capela, Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastes – An overview of the developments and improvement opportunities. *Chem. Eng. J.* **298**, 162–182 (2016). <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.03.119>
 27. A. Esmaeili, M.H. Sarrafzadeh, S. Zeighami, M. Kalantar, S.G. Bariki, A. Fallahi, H. Asgharnejad, S.B. Ghaffari, A comprehensive review on pulp and paper industries wastewater treatment advances. *Ind. Eng. Chem. Res.* **62**, 8119–8145 (2023). https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.2C04393/SUPPL_FILE/IE2C04393_SI_001.PDF
 28. S. Dagar, S.K. Singh, M.K. Gupta, Integration of pre-treatment with UF/RO membrane process for waste water recovery and reuse in agro-based pulp and paper industry. *Membranes (Basel)* **13**, 199 (2023)
 29. S.I. Al-Sindy, A.W.A. Al-Ajeel, Alumina recovery from Iraqi kaolinitic clay by hydrochloric acid route, *Iraqi Bull. Geol. Mining* **2** (2006). <https://www.iasj.net/iasj/article/61192> (accessed March 19, 2024).
 30. I.A. Nnanwube, O.D. Onukwuli, Characterization and kinetics of alumina leaching from calcined Akpugo kaolinite for potential aluminum recovery. *S. Afr. J. Chem. Eng.* **43**, 24–37 (2023). <https://doi.org/10.1016/J.SAJCE.2022.09.014>
 31. K.M. Ibrahim, M.K. Moumani, S.K. Mohammad, Extraction of γ -alumina from low-cost kaolin. *Resources* **7**, 63 (2018)
 32. M.M. Hafifi, A. Chougui, M.A. Chemrak, A. Belouatek, Synthesis and application of modified membranes for efficient cationic and anionic dye elimination. *J Eng Exact Sci* **9**, 17578 (2023). <https://doi.org/10.18540/jcecvl9iss10pp17578>
 33. F. Li, Y. Yang, Y. Fan, W. Xing, Y. Wang, Modification of ceramic membranes for pore structure tailoring: The atomic layer deposition route. *J Memb Sci* **397–398**, 17–23 (2012). <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2012.01.005>
 34. A. Belouatek, N. Benderdouche, A. Addou, A. Ouagued, N. Bettahar, Preparation of inorganic supports for liquid waste treatment. *Microporous Mesoporous Mater.* **85**, 163–168 (2005). <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2005.06.007>
 35. B.K. Nandi, R. Uppaluri, M.K. Purkait, Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for micro-filtration applications. *Appl. Clay Sci.* **42**, 102–110 (2008). <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2007.12.001>
 36. D. Kulikowska, M. Zielińska, K. Konopka, Treatment of stabilized landfill leachate in an integrated adsorption–fine-ultrafiltration system. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **16**, 423–430 (2019). <https://doi.org/10.1007/S13762-018-1685-Z/TABLES/3>
 37. Q. Gu, T.C.A. Ng, Y. Bao, H.Y. Ng, S.C. Tan, J. Wang, Developing better ceramic membranes for water and wastewater Treatment: Where microstructure integrates with chemistry and functionalities. *Chem. Eng. J.* **428**, 130456 (2022). <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.130456>
 38. P.B. Moraes, R. Bertazzoli, Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor. *Chemosphere* **58**, 41–46 (2005). <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2004.09.026>
 39. A. Belouatek, A. Ouagued, M. Belhakem, A. Addou, Filtration performance of microporous ceramic supports. *J. Biochem. Biophys. Methods* **70**, 1174–1179 (2008). <https://doi.org/10.1016/J.JBBM.2007.08.004>
 40. K. Ezziane, A. Belouatek, E.S.B.H. Hmida, Treatment of dye and cadmium solutions using asymmetric kaolin porous tubular support. *Desalination* **250**, 418–422 (2010). <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2009.09.068>
 41. F. Boucard, Contribution à la caractérisation des mécanismes de transport en nanofiltration: expériences et modèles, Université de Caen Normandie, (2000). <https://www.theses.fr/2000CAEN2031> (accessed March 18, 2024).
 42. Y. Xu, R.E. Lebrun, Investigation of the solute separation by charged nanofiltration membrane: effect of pH, ionic strength and solute type. *J Memb Sci* **158**, 93–104 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00005-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00005-8)

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