

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



UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS – MOSTAGANEM  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DE L'INFORMATIQUE



DEPARTEMENT DE CHIMIE

# THÈSE

*En vue de l'obtention du*

**GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES**

*Spécialité : Chimie*

*Option : Chimie*

## Thème

*Application des membranes dans la filtration des  
polluants liquides*

**Présentée par : Mr. CHOUGUI Abdelkader**

**Soutenue le 22/06/2015 devant le jury composé de :**

|                    |                 |            |                       |
|--------------------|-----------------|------------|-----------------------|
| <b>Président :</b> | Mr M. Belhakem  | Professeur | U.A.I.B de Mostaganem |
| <b>Examineur :</b> | Mr S. Ghalem    | Professeur | U.A.B.B de Tlemcen    |
| <b>Examineur :</b> | Mr N. Bettahar  | Professeur | USTO M.B d'Oran       |
| <b>Encadreur :</b> | Mr A. Belouatek | Professeur | U.A.I.B de Mostaganem |

## **Remerciements**

J'exprime mes vifs remerciements, ma profonde gratitude et ma reconnaissance à mon encadreur Monsieur **BELOUATEK Aissa**, Professeur à l'université de Mostaganem qui a dirigé cette thèse.

La pleine confiance qu'il m'a accordée dès le début m'a permis de progresser régulièrement. Je voudrais aussi le remercier pour le temps qu'il m'a consacré et la patience avec laquelle il a accompagné mon travail tout le long de cette thèse. D'ailleurs, les conseils qu'il m'a 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 remercie Monsieur **BELHAKEM Mostafa**, Professeur à l'Université de Mostaganem pour avoir accepté de présider ce jury malgré ses diverses préoccupations.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **BETTAHAR Nouredine** Professeur à l'Université des Sciences et technologie d'Oran et à Monsieur **GHALEM Saïd**, Professeurs à l'Université de Tlemcen pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de rapporter ce travail.

Mes plus sincères remerciements et ma gratitude vont également à Madame **Murielle Rabiller-Baudry**, Professeur à l'université de Rennes1 et Monsieur **Anthony Szymczyk**, Professeur à l'université de Rennes1, qui se sont accordé parfaitement pour mon suivi tout au long des manipulations à LRCIP de Rennes1. Je les remercie pour le soutien qu'ils m'ont apporté et ses encouragements qui m'ont été très utiles.

J'aimerais dire ma reconnaissance et exprimer mes remerciements les plus sincères à mes collègues **Asli Boubekour**, **Zaiter Khaled**, **Chamrak Med Amin** et **Messabihi Ishak**, Doctorants à l'université de Mostaganem surtout pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

J'adresse, pareillement, mes remerciements à tous les membres de l'équipe "Filtration, Elaboration, Membranes" pour leur sympathie et leur bonne humeur mais aussi pour leurs aides et encouragements.

Mes derniers remerciements s'adressent à mes chers parents, à mon frère, à mes sœurs, à toute ma famille et à tous mes amis pour leurs encouragements qui ont constitué une aide précieuse.

## **ABREVIATION**

|        |  |
|--------|--|
| ATG    | Analyse thermogravimétrique            |
| DSC    | Calorimétrie différentielle à balayage |
| MEB    | Microscopie électronique à balayage    |
| DRX    | Diffraction des rayons X               |
| TEOS   | Tetraethylorthosilicate                |
| 3-MPTS | 3-Mercaptopropyltriméthoxysilane85%    |
| MF1    | Membrane filtration 01                 |
| AMF1   | Membrane filtration 01 activée         |
| MF2    | Membrane filtration 02                 |
| AMF2   | Membrane filtration 002 activée        |
| MWCO   | Masse Moléculaire (Cut-Off)            |
| DCO    | Demande chimique en Oxygène            |
| VM     | Vert de méthyle                        |
| VMt    | Vert Malachite                         |
| BM     | Bleu de Méthylène                      |
| RN     | Rouge neutre                           |
| RB5    | Reactive black 5                       |
| AO7    | Acide orange 7                         |
| RC     | Rouge de cresol                        |
| BE     | Bleu d'evans                           |

# SOMMAIRE

|   |    |
|---|----|
| <b>INTRODUCTION</b> .....   | 10 |
| <b>CHAPITRE I</b> <b>Etude bibliographique</b>                                  |    |
| I.1. Introduction .....   | 13 |
| A. pollution industrielle de l'eau .....  | 14 |
| A.1. Caractérisation des eaux résiduaires industrielles.....                    | 14 |
| A.2. Différents types de rejets industriels.....                                | 15 |
| A.3. Différents types de pollution liquide.....                                 | 15 |
| A.4. Paramètres de la pollution.....  | 16 |
| A.5. Conditions de rejet liquides.....  | 17 |
| A.6. Objectifs de traitement des eaux.....                                      | 19 |
| A.7. Procédés utilisés dans le traitement des effluents .....                   | 19 |
| B. Généralités sur les procédés à membranes et les interfaces membranaires..... | 22 |
| B.1. Définitions.....   | 22 |
| B.2. Classification des membranes.....  | 23 |
| B.3. Modules.....   | 33 |
| B.4. Modes de fonctionnement .....  | 34 |
| B.5. Procédés de filtration membranaire.....                                    | 36 |
| B.6. Description de l'interface membrane – solution.....                        | 37 |
| B.7. Phénomènes limitant le transfert de matière.....                           | 46 |
| C. Matériaux membranaires et caractérisation.....                               | 47 |
| C.1. Argiles propriétés et caractérisations.....                                | 47 |
| C.1.1. Définition.....  | 47 |
| C.1.2. Propriétés et applications.....  | 48 |
| C.2. Zircon et ses application .....  | 48 |
| C.2.1. Sources minérales.....   | 48 |
| C.2.2. Cristallographie de la zircon.....                                       | 49 |
| C.2.3. Structure des sites actifs.....  | 49 |
| C.2.4. Applications.....  | 50 |
| C.3. Caractérisation des membranes .....  | 50 |
| C.3.1. Caractéristiques structurales.....                                       | 50 |
| C.3.2. Caractérisation de la charge des membranes .....                         | 51 |
| C.3.3. Détermination du caractère hydrophile/hydrophobe des membranes.....      | 51 |

## **CHAPITRE II**      **Procédés expérimentaux et les méthodes analytiques**

|   |    |
|---|----|
| Introduction.....   | 52 |
| II.1. Elaboration des supports membranaires.....                              | 53 |
| II.1.1. Matières premières argileuse.....                                     | 53 |
| II.1.2. Etude du retrait et d'adsorption.....                                 | 57 |
| II.1.3. Amélioration des membranes.....                                       | 57 |
| II.1.3.1. Préparation des couches filtrantes .....                            | 58 |
| II.1.3.2. Activation des membranes.....                                       | 59 |
| II.2. Méthodes de détermination des propriétés électriques des membranes..... | 59 |
| II.2.1. Mesures de potentiel d'écoulement tangentiel.....                     | 59 |
| II.2.2. Zêta-mètre.....   | 60 |
| II.2.3. Mode opératoire.....  | 63 |
| II.3. Fluides utilisés.....   | 64 |
| II.3.1. L'eau.....  | 64 |
| II.3.2. Rejets liquides industrielles.....                                    | 65 |
| II.3.3. Solutions salines.....  | 66 |
| II.3.4. Les colorants.....  | 66 |
| II.3.5. Métaux lourds.....  | 69 |
| II.3.6. Solutions de nettoyage.....   | 71 |
| II.4. Méthodes analytiques.....   | 73 |
| II.4.1. Demande Chimique en Oxygène (DCO).....                                | 73 |
| II.4.2. Conductimétrie.....   | 75 |
| II.4.3. Spectrophotométrie UV-visible.....                                    | 76 |
| II.4.4. Spectrométrie d'absorption atomique.....                              | 78 |
| II.5. Membranes et pilotes de filtration.....                                 | 79 |
| II.6. Performances de filtration.....   | 80 |
| II.6.1. Paramètres de sélectivité.....  | 81 |
| II.6.1.1. Rétention .....   | 81 |
| II.6.1.2. Abattement.....   | 81 |
| II.6.2. Paramètres de filtration.....   | 81 |
| II.6.2.1. Facteur de réduction volumique(FRV).....                            | 81 |
| II.6.2.2. Flux de perméat.....  | 82 |
| II.6.2.3. Perméabilité.....   | 82 |
| II.6.2.4. Resistance hydraulique.....   | 82 |

## ***Chapitre IV      Caractérisation structurales et électriques des membranes***

|   |    |
|---|----|
| Introduction.....   | 83 |
| IV.1. Caractérisation structurales.....   | 84 |
| IV.1.1. Analyse thermique (ATG-DSC).....  | 84 |
| IV.1.2. Diffraction des rayons X .....  | 85 |
| IV.1.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....                                      | 90 |
| IV.1.4. Distribution de tailles de pores.....   | 91 |
| IV.1.5. Spectres infrarouge .....   | 92 |
| IV.2. Caractérisation des propriétés électriques de surface des membranes (AMF1, AMF2)..... | 95 |
| IV.2.1. Mesure du potentiel d'écoulement tangentiel.....                                    | 95 |
| IV.2.2. Mesure du potentiel zêta.....   | 97 |

## ***Chapitre IV      Tests de filtration***

|   |     |
|---|-----|
| Introduction.....   | 100 |
| IV.1. Etude de la perméabilité des membranes.....   | 101 |
| IV.1.1. Facteur de réduction volumique(FRV).....  | 101 |
| IV.1.2. Flux de perméat.....  | 102 |
| IV.2. Etude des polluants .....   | 105 |
| IV.2.1. Etude des sels .....  | 105 |
| IV.2.1.1. Variation du flux de perméat des sels .....   | 105 |
| IV.2.1.2. la conductivité.....  | 107 |
| IV.2.1.3. Essais de filtration .....  | 109 |
| IV.2.1.4. Evolution de pH .....   | 113 |
| IV.2.2. Etudes des colorants.....   | 115 |
| IV.2.2.1. Filtration des colorants.....   | 115 |
| IV.2.2.1.1. Colorants cationiques.....  | 116 |
| IV.2.2.1.2. Colorants neutre .....  | 122 |
| IV.2.2.1.3. Colorants anioniques.....   | 123 |
| IV.2.2.2. Influence de la concentration sur la rétention des colorants.....                                     | 127 |
| IV.2.2.3. Variation du flux de perméat des colorants en fonction du temps.....                                  | 129 |
| IV.2.3. Etudes des métaux lourds.....   | 131 |
| IV.2.3.1. Tests de filtration des métaux lourds.....  | 133 |
| IV.2.3.2. Variation du flux de perméat des solutions contenant des traces métalliques en fonction du temps..... | 135 |

|  |     |
|--|-----|
| IV.2.4. Etudes des rejets liquides réels.....      | 135 |
| IV.2.4.1. Réduction de la DCO.....                 | 135 |
| IV.2.4.2. Etude du pH des rejets.....              | 138 |
| IV.2.4.3. Etude de la conductivité des rejets..... | 139 |
| IV.3. Régénération des membranes.....              | 140 |
| <b>CONCLUSION</b> .....                            | 142 |
| <b>BIBLIOGRAPHIE</b>                               |     |
| <b>RECUEILLES DES ARTICLES</b>                     |     |



## **INTRODUCTION GENERALE**

Tout le monde s'accorde aujourd'hui à dire que notre planète tourne mal. Elle sera confrontée à une hausse drastique des besoins en eau dans un proche avenir. Ceci commence d'ailleurs déjà à se faire ressentir dans certaines régions du globe. Or si on en arrive là aujourd'hui, c'est à cause de notre comportement irresponsable vis-à-vis de cette nature que nous n'avons pas respectée à sa juste valeur. En effet, avec le progrès technologique conjugué à un accroissement démographique, la demande en eau n'a fait qu'augmenter. Les ressources en eau douce sont limitées : l'accroissement prévisible de la population (70 % de la consommation d'eau est destinée à l'agriculture et 10 % pour l'usage domestique), le développement industriel (l'industrie consomme 20 % de l'eau produite), font craindre une rupture des ressources en eau, aux conséquences bien plus graves que celles qui résulteront de la fin des réserves pétrolières [1]. Il y a des substituts au pétrole, pas à l'eau.

Or si le volume d'eau qui couvre la surface de la terre est resté constant via son cycle naturel évaporation/condensation, la qualité de la partie disponible et potentiellement utilisable par l'homme (0,1%) n'a cessé de se dégrader et parfois d'une manière irréversible. Le temps où la nature s'auto-épure est révolu. Cette capacité génératrice est dépassée à cause de nos rejets toxiques liquides, solides ou gazeux, de plus en plus importants.

En effet, les effluents d'origine industrielle, agricole et domestique sont souvent chargés de polluants peu ou non biodégradables. Leur impact sur la faune et la flore est très néfaste. Une sensibilisation des acteurs socio-économiques et du public, accompagnée d'une sévère réglementation en rapport avec les rejets, contribueraient à lutter contre cette dérive et permettraient ainsi de sauvegarder ce qui peut encore l'être.

A l'instar des autres pays bien avancés au niveau de la protection de l'environnement, l'Algérie fait son bonhomme de chemin, en promulguant des lois qui contraindraient les industriels en fonction de leur activité à s'équiper d'unités de traitement des eaux pour diminuer la charge polluante des effluents avant leur déversement dans les cours d'eau ou dans la mer via les réseaux d'assainissement.

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve celle du textile avec celle de la tannerie en tête de liste. Les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place de choix. Ces activités génèrent une pollution importante en eaux résiduaires. Ces effluents sont très chargés en colorants acides ou basiques, des sels et des adjuvants. Notons cependant que dans la majorité des cas, les techniques adoptées

permettent une diminution de la charge polluante, sans toutefois conduire à une réutilisation des eaux épurées. La coagulation, floculation, l'adsorption sur certains matériaux et/ou la filtration membranaire sont les procédés les plus utilisés.

Les procédés basés sur les séparations par membranes connaissent aujourd'hui un bel essor. Ils semblent devenir des outils très puissants pour l'épuration et le recyclage des effluents liquides. Les membranes minérales semi-perméables offrent des grandes possibilités d'application et de début pour remplacer graduellement les techniques traditionnelles de la séparation, de la purification dans l'industrie. Elles présentent beaucoup d'avantages tels que la résistance mécanique, l'inertie chimique, la longue durée de vie et la stabilité thermique [2]. Cette technologie est aujourd'hui possible. Sur le marché, des générations nouvelles de membranes artificielles de plus en plus puissantes sont connues et à une commande de plus en plus croissante font que l'avenir des membranes est garanti [2, 3]. L'élément principal dans cette classe des processus de la séparation est la membrane synthétique définie d'une manière simplifiée comme interface avec une perméabilité sélective séparant deux phases et limitant le transport des espèces chimiques d'une manière très spécifique [4]. Le développement des membranes inorganiques ou organique-inorganiques est actuellement le sujet des nombreuses études [4, 5].

La qualité de l'eau distribuée et la quantité suffisante sont donc les mots clés à considérer pour le traitement des eaux. Les opérations de séparation par membranes (osmose inverse OI, nanofiltration NF, ultrafiltration UF) sont bien placées pour aider à résoudre ces problèmes. En effet, comme les membranes jouent le rôle de barrière physique, elles produisent avec une grande fiabilité une eau de qualité pour la consommation humaine et l'industrie. Introduites dans le traitement des eaux usées, ces opérations de séparation permettent un recyclage ou/et une réutilisation de l'eau réglant ainsi, en partie, le problème de la quantité.

L'objectif de ce travail de thèse est de montrer l'intérêt des procédés membranaires dans l'élimination des polluants liquides, donc le but est d'élaborer et de valoriser différentes membranes tubulaires, à base d'argile locale, employées dans le traitement des effluents liquides. Dans ce contexte, l'étude a porté sur la filtration des quatre colorants cationiques (vert de méthyle, vert malachite, bleu de méthylène et rouge neutre), trois colorants anioniques (bleu d'Evans, acide orange7 et réactive black5), un colorant neutre (rouge de crésol), trois polluants métalliques (Plomb, Chrome et Zinc) et six rejets liquides. Les colorants ont été choisis à cause de leur forte utilisation dans l'industrie textile.

Le manuscrit comporte quatre grands chapitres: le premier chapitre de ce mémoire, est consacré à une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur la

pollution industrielles de l'eau, quelques repères sur la législation Algérienne en matière de rejets industriels et de protection de l'environnement ainsi que l'évolution des techniques de recyclage des effluents incluant la recherche de technologies «propres». Parmi, ces techniques, nous décrivons l'utilisation des techniques de séparation par membrane pour la valorisation des effluents. Elles présentent l'avantage essentiel la séparation de plusieurs co-produits valorisables ou réutilisable sans nécessiter l'apport de produits chimiques supplémentaires qui entraînent une pollution secondaire.

Le deuxième chapitre, présente les méthodes d'élaboration des membranes tubulaires, les couches filtrantes et l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que les différents effluents utilisés dans ce travail.

Les techniques de caractérisation structurales et électriques sont présentées dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre de notre étude concerne l'interprétation des résultats obtenus. Nous y avons traité :

- L'étude de la perméabilité des membranes
- Tester l'efficacité de ces membranes dans la filtration des différents polluants liquides

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

**CHAPITRE I**  
**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

**Introduction**

Ce chapitre bibliographique a pour objectif d'apporter les pré-requis scientifiques permettant d'aborder les différents domaines inhérents à la problématique posée par le sujet de thèse.

Cette étude bibliographique est divisée en trois parties :

La première partie présente quelques repères sur la législation Algérienne en matière de rejets industriels et de protection de l'environnement ainsi que les types de pollution industrielle liquides.

La deuxième partie donne les caractéristiques des procédés à membranes et les interfaces membranaires.

Enfin, la troisième partie traite les matières premières utilisées pour la fabrication des supports membranaires et la synthèse des couches actives ainsi que les méthodes de caractérisations des matériaux membranaires.

## A- Pollution industrielle de l'eau

L'histoire du développement industriel s'est construite en partenariat avec l'eau. Les usines sont toujours implantées au bord de l'eau (rivière, canal ou mer) pour des raisons diverses :

- les commodités de transport de matières premières et de produits finis.
- la possibilité de faire accomplir à l'eau des tâches industrielles multiples et variées : toute l'histoire des techniques industrielles est liée à l'utilisation de l'eau.
- les commodités de rejet de sous-produits ou de déchets générés au cours des opérations de fabrication.

L'eau réunit un ensemble exceptionnel de propriétés physiques et chimiques ; elle peut devenir solvant, fluide thermique ou simplement liquide facile à manipuler.

Ces propriétés expliquent pourquoi l'eau est impliquée dans toutes les grandes activités industrielles; les usines utilisent l'eau de manière répétée au cours des stades successifs de la chaîne de fabrication.

Pour la plupart des techniques et opérations de fabrication, l'eau entre en contact avec des matières premières minérales ou organiques. Elle les dissout partiellement, voire totalement ou les entraîne à l'état de suspensions colloïdales [1, 2].

En effet, toute activité industrielle engendre des rejets polluants qui renferment tous les sous-produits et les pertes de matières premières qui n'ont pu être récupérées ni recyclées.

Dans cette partie, nous procéderons à :

- la caractérisation de la pollution des rejets industriels et à l'étude de leur nocivité et effets sur le milieu naturel.
- Les paramètres de pollution.
- l'évaluation quantitative de la pollution des rejets industriels, car la lutte contre la pollution industrielle passe obligatoirement, dans un premier stade, par la mesure et le contrôle de la production polluante.

### A.1. Caractérisation des eaux résiduaires industrielles

Les eaux résiduaires industrielles sont en principe toutes les eaux rejetées par l'usine dans le milieu extérieur, après avoir contribué à la fabrication, au nettoyage, au transport, au refroidissement, etc., en excluant généralement les eaux pluviales sauf si elles sont polluées par des eaux de ruissellement suite aux lessivages des toitures d'usines à l'origine d'une forte pollution atmosphérique (par exemple, cimenteries, centrales thermiques, etc.) ou des sols de sites industriels en activité ou à l'abandon, contaminés par des substances diverses (composés azotés, hydrocarbures, sels métalliques). D'une façon générale, ces eaux résiduaires

industrielles se différencient, en fonction de l'utilisation de l'eau dans l'usine, en différentes catégories [7, 8].

### **A.2. Différents types de rejets industriels**

Les charges polluantes contenues dans les eaux usées ont des origines diverses. On s'accorde à considérer l'industrie comme le principal agent polluant.

Les 5 principales catégories de pollueurs sont : l'industrie, l'agriculture, les ménages, les transports et l'urbanisation. Le rejet de ces eaux dans le milieu naturel est la principale pollution qui affecte nos cours d'eaux et plus généralement tout le milieu naturel.

Ces rejets comprennent :

- les eaux ménagères, c'est-à-dire les eaux de cuisine, de toilette et de lessive contenant des graisses, savons, détergents et déchets divers.
- les eaux-vannes provenant des lieux d'aisances, contenant les matières fécales et les urines.
- les eaux usées agricoles provenant de l'élevage, dont les fumiers et lisiers, riches en matières organiques azotées, mais dont certains composés, les nitrates par exemple, peuvent être entraînés, en raison de leur grande solubilité, par les eaux de lessivage et de percolation ;
- les eaux de pluie ou de ruissellement provenant du « lavage de l'atmosphère » (pluies acides) et du lessivage des sols de voirie et de toute surface imperméable (routes, chemins de fer, parkings, surfaces bâties). Ces effluents entraînent une pollution du milieu aquatique que l'on peut classer en plusieurs types et que l'écosystème parvient à maîtriser avec plus ou moins d'efficacité [9, 13, 15, 16].

### **A.3. Différents types de pollution liquide**

- La pollution organique est la plus répandue. Elle peut être absorbée par le milieu récepteur tant que la limite d'auto-épuration n'est pas atteinte. Au-delà de cette limite, la respiration de divers organismes aquatiques prend le pas sur la production d'oxygène.
- La pollution microbiologique se développe conjointement à la pollution organique, par une prolifération de germes d'origines humaine ou animale dont certains sont éminemment pathogènes.
- La pollution par les hydrocarbures qui sont des substances peu solubles dans l'eau et difficilement biodégradables, leur densité inférieure à l'eau les fait surnager. En surface, ils forment un film qui perturbe les échanges gazeux avec l'atmosphère. Lorsque ces derniers se trouvent émulsionnés en présence d'agents tensioactifs, leur pouvoir de pénétration dans le sol est important entraînant la pollution des nappes aquifères.

- La pollution thermique, par l'élévation de température qu'elle induit diminue la teneur en oxygène dissous. Elle accélère la biodégradation et la prolifération des germes. Il se trouve qu'à charge égale, un accroissement de température favorise les effets néfastes de la pollution.
- La pollution minérale due essentiellement aux rejets industriels modifie la composition minérale de l'eau. Si certains éléments sont naturellement présents et indispensables au développement de la vie, un déséquilibre de ces mêmes éléments provoque le dérèglement de la croissance végétale ou des troubles physiologiques chez les animaux. D'autres, comme les métaux lourds, hautement toxiques, ont la fâcheuse propriété de s'accumuler dans certains tissus vivants et constituent une pollution différée pour les espèces situées en fin de chaîne alimentaire.
- La pollution chimique génère des nuisances souvent dramatiques pour les écosystèmes à cause de leur concentration dans le milieu naturel à certaines époques de l'année. C'est le cas des herbicides, des insecticides et des sels d'épandage, par exemple.
- La pollution radioactive a un effet direct sur les peuplements aquatiques en raison de la toxicité propre de ses éléments et des propriétés cancérigènes et mutagènes de ses rayonnements.
- La pollution « mécanique » provient de la mise en suspension dans l'eau de fines particules d'origines diverses. Elle provient essentiellement du lessivage des sols lors de pluies abondantes et des travaux réalisés par l'homme qui rendent le sol imperméable, provoquant des flux polluants importants entraînant avec eux des boues. Celles-ci colmatent les lits des ruisseaux et des rivières et diminuent ainsi les échanges possibles entre l'eau et la Terre, entraînant de plus, l'envasement des estuaires.

Les eaux résiduaires peuvent être chargées par de nombreux polluants et constituent des milieux parfois très complexes. L'analyse de ces eaux résiduaires permet d'identifier la ou les substances indésirables qu'on doit éliminer a priori lors d'un traitement d'épuration. La charge en agents polluants dans une eau peut être évaluée à partir de certains paramètres. Ils sont généralement exprimés en mg/l.

#### **A.4. Paramètres de la pollution**

Le choix en analyse des paramètres de mesure de la pollution est particulièrement délicat, du fait même du caractère multiple de la pollution des eaux résiduaires industrielles. On a affaire en effet généralement à des mélanges de produits organiques et minéraux qui peuvent être présents sous trois formes : soluble, colloïdale ou en suspension.

La mesure de la pollution s'effectue à l'aide de différents critères [7] :

- Evaluation de la pollution par les grandeurs physiques : pH (acidité, basicité), température, salinité, minéralisation (par des mesures de conductivité), oxygène dissous, matières en suspension totales (MEST).
- Évaluation de la pollution par des substances organiques : la DCO ou demande chimique en oxygène (exprimée en mg O<sub>2</sub>/L) qui représente l'enveloppe de tout ce qui est susceptible de consommer de l'oxygène (par oxydation au bichromate de potassium en milieu sulfurique), en particulier les sels minéraux oxydables et la majeure partie des composés organiques, la DBO<sub>5</sub> ou demande biochimique en oxygène (exprimée en mg O<sub>2</sub>/L) qui est la quantité d'oxygène consommée dans les conditions d'essai (incubation à 20°C et à l'obscurité après un laps de temps de 5 jours), pour assurer par voie bactérienne l'oxydation biologique des matières organiques dites biodégradables, enfin, le COT (ou Carbone Organique Total) la mesure du carbone organique total permet de donner une indication directe de la charge organique d'une eau. Les composés organiques sont d'une part les protéines, les lipides, les glucides et les substances humiques et d'autre part, les substances organiques carbonées élaborées ou utilisées par l'industrie chimique, pharmaceutique, pétrolière... Cette mesure est réalisée par un analyseur de CO<sub>2</sub>, à infrarouge, après combustion catalytique à haute température de l'échantillon.

Notons au passage qu'une indication de la plus ou moins bonne biodégradabilité d'une eau résiduaire industrielle (ERI) est fournie par le rapport DBO<sub>5</sub>/DCO. Des valeurs supérieures à 0,25-0,3 justifient généralement la mise en oeuvre d'une épuration biologique des rejets industriels.

- Évaluation de la pollution toxique (souvent à l'état de trace): pour la micropollution minérale, on dose les métaux lourds par exemple, par spectrophotométrie d'absorption atomique ou d'émission à plasma, pour la micropollution organique, on utilise des techniques de chromatographie en phase gazeuse ou liquide couplées éventuellement à un détecteur de masse, pour identifier et quantifier des composés toxiques divers (phénols, pesticides, hydrocarbures aromatiques polycycliques, produits organiques aromatiques, phosphorés, soufrés, etc).

#### **A.5. Conditions de rejet liquides**

La finalité du traitement des eaux usées est d'obtenir une eau non polluée qui satisfait aux normes de rejets fixées par la législation. La réglementation algérienne sur la pollution des eaux repose essentiellement sur le Décret exécutif N° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 [50], définissant les valeurs limites des rejets d'effluents



liquides industriels. Il faut savoir qu'il n'existe pas de définition absolue de la notion d'eau non polluée. Cependant, on peut partir du principe que polluer l'eau, c'est modifier ses caractéristiques physiques, chimiques et biologiques. Les valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels sont représentées dans le tableau I.1. La variation de la teneur en polluant est également un autre critère à prendre en compte dans les traitements à envisager. En effet, la teneur en polluant d'un effluent peut varier selon le type de rejet et surtout selon les conditions du procès industriel (pH, salinité de l'eau...). Enfin, certains secteurs industriels ont peut besoin d'une eau extrêmement pure, totalement dépourvue de micro-organismes pathogènes (bactéries, virus). Dans ce cas, un traitement d'épuration ne suffit pas, il faut également une aseptisation. Il est indispensable d'avoir une excellente qualité d'eau.

**Tableau I.1.** Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels [50].

| N° | Paramètres                          | unité | valeurs limites | tolérances |
|----|-------------------------------------|-------|-----------------|------------|
| 1  | Température                         | °C    | 30              | 30         |
| 2  | pH                                  | -     | 6,5 - 8,5       | 6,5 - 8,5  |
| 3  | MES                                 | mg/l  | 35              | 40         |
| 4  | Azote Kjeldahl                      |       | 30              | 40         |
| 5  | Phosphore total                     | "     | 10              | 15         |
| 6  | DCO                                 | "     | 120             | 130        |
| 7  | DBO5                                | "     | 35              | 40         |
| 8  | Aluminium                           | "     | 3               | 5          |
| 9  | Substances toxiques bioaccumulables | "     | 0,005           | 0,01       |
| 10 | Cyanures                            | "     | 0,1             | 0,15       |
| 11 | Fluor et composés                   | "     | 15              | 20         |
| 12 | Indice de phénols                   | "     | 0,3             | 0,5        |
| 13 | Hydrocarbures totaux                | "     | 10              | 15         |
| 14 | Huiles et graisses                  | "     | 20              | 30         |
| 15 | Cadmium                             | "     | 0,2             | 0,25       |
| 16 | Cuivre total                        | "     | 0,5             | 1          |
| 17 | Mercure total                       | "     | 0,01            | 0,05       |
| 18 | Plomb total                         | "     | 0,5             | 0,75       |
| 19 | Chrome Total                        | "     | 0,5             | 0,75       |
| 20 | Etain total                         | "     | 2               | 2,5        |
| 21 | Manganèse                           | "     | 1               | 1,5        |
| 22 | Nickel total                        | "     | 0,5             | 0,75       |
| 23 | Zinc total                          | "     | 3               | 5          |
| 24 | Fer                                 | "     | 3               | 5          |
| 25 | Composés organiques chlorés         | "     | 5               | 7          |

**pH** : Potentiel d'hydrogène

**DBO5** : Demande biologique en oxygène pour une période de cinq (5) jours

**DCO** : Demande chimique en oxygène

**MES** : Matière en suspension

#### **A.6. Objectifs de traitement des eaux**

Plus la demande en eau croît, plus les ressources en eau disponibles se raréfient alors que simultanément et par voie de conséquence le volume d'eau usée rejeté s'accroît. Dans ce contexte, la réutilisation de l'eau usée devient un moyen intéressant pour, à la fois, satisfaire la demande et protéger les ressources.

Le traitement de l'eau usée doit alors être complété pour adapter la qualité des eaux de manière à la rendre compatible avec l'usage prévu. Le complément de traitement peut porter sur une amélioration générale ou sur des améliorations limitées seulement à certains éléments : matières en suspension, DCO dure, activité microbienne et risque pathogène, substances toxiques, couleur, salinité.

La réutilisation d'eau peut concerner l'irrigation de cultures et l'engraissement de pâturages en agriculture, l'arrosage de pelouses ou de terrains de jeu. Ce mode de réutilisation est cependant réservé aux eaux usées domestiques ou assimilées. L'eau peut également être réutilisée dans l'industrie pour des usages de lavage de sols, lavage de produits, de refroidissement ou d'eau de procédé. La réutilisation des eaux usées nécessite, comme pour les eaux naturelles, un traitement, un transport et une distribution. Le traitement est spécifique à l'usage que l'on veut en faire. Pour le transport et la distribution, il y a lieu d'éviter le développement biologique et le dépôt dans le réseau. Cette contrainte impose une réduction suffisante des matières en suspension et de l'activité biologique de l'eau recyclée [ ].

#### **A.7. Procédés utilisés dans le traitement des effluents**

En général, le traitement des eaux résiduaires industrielles s'étudie au cas par cas. La composition chimique de l'effluent détermine le traitement adéquat. A l'heure actuelle, les différents types d'effluents peuvent être classés de la manière suivante :

1. Les effluents biodégradables, qui peuvent être directement acheminés vers une station de traitement biologique.
2. Les effluents récalcitrants, qui nécessitent une sélection et une adaptation bactérienne avant de pouvoir être dégradés par traitement biologique. Il est important de séparer ces composés de ceux qui sont plus facilement biodégradés afin de favoriser l'adaptation bactérienne.

3. Les effluents toxiques et/ou non biodégradables, qui nécessitent un prétraitement spécifique, à savoir une oxydation totale ou une combustion pour lesquels les procédés de congélation seraient particulièrement intéressants.

Des procédés de traitement physiques, chimiques et biologiques ont été développés pour la purification des eaux résiduaires. Afin de bien choisir le procédé le plus approprié pour chaque effluent en particulier, il est nécessaire de considérer une série de conditions, parmi lesquelles on peut mentionner les suivantes :

- a) Les caractéristiques de l'eau résiduaire brute : DBO, DCO, matière en suspension, pH, substances toxiques.
- b) La qualité de l'effluent final requis (spécifications de l'eau traitée liées souvent à la réglementation).
- c) Les coûts relatifs.
- d) La compatibilité d'un procédé de traitement avec des étapes précédentes ou postérieures.

La Figure I.1 schématise les divers types de traitement d'eaux résiduaires applicables dans chacun des cas.

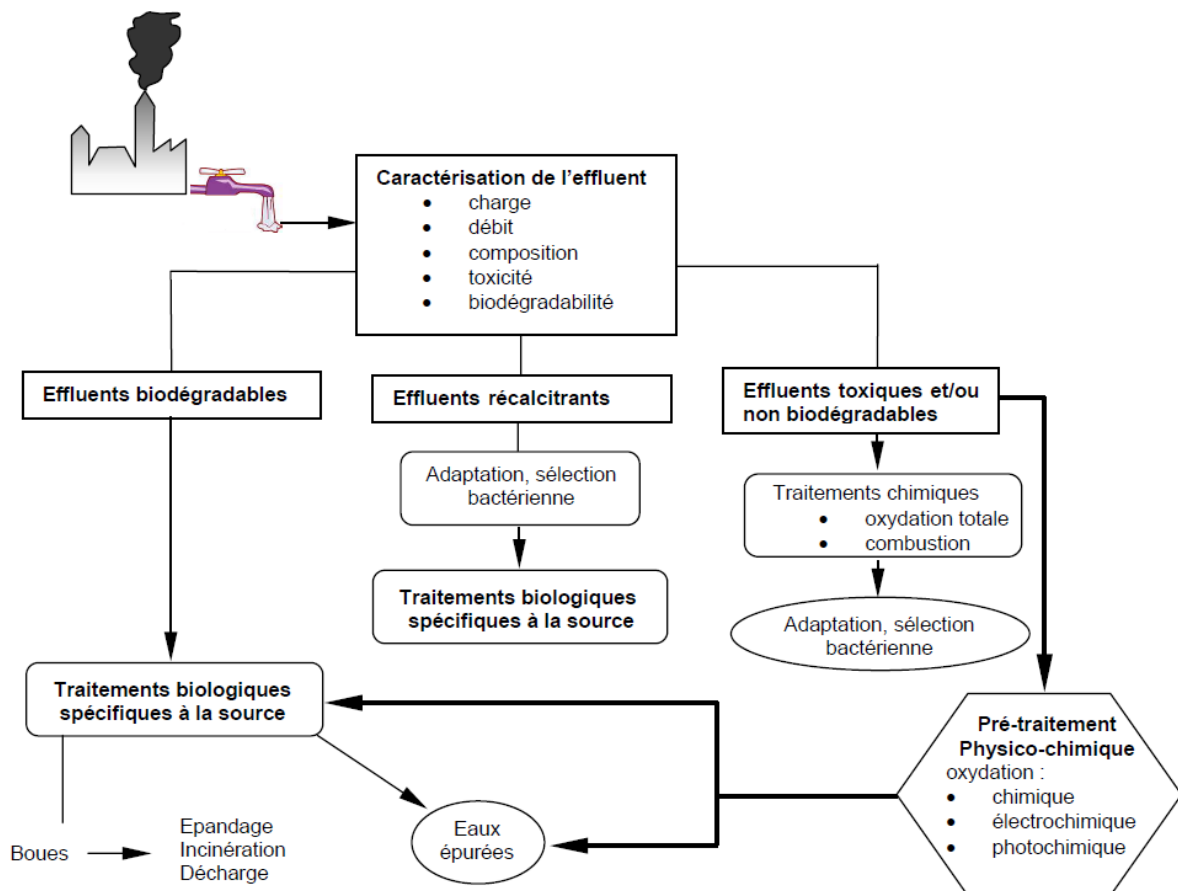


Figure I.1 Représentation schématique des types de traitement d'eaux résiduaires.

Le traiteur d'eau dispose d'un éventail de techniques pour réduire les pollutions résiduelles afin de permettre le rejet dans un milieu récepteur sensible ou de réutiliser l'effluent pour les divers usages précités. Le premier procédé de traitement des eaux polluées est le phénomène naturel de l'auto-épuration. Cette voie utilise la capacité des cours d'eau, du sol et des sédiments à s'auto-épurer naturellement par des mécanismes physico-chimiques et biologiques. Une eau de surface, polluée par des matières organiques, arrive à se débarrasser spontanément des éléments indésirables qu'elle contient, lorsque la charge polluante demeure en dessous d'un seuil critique. La destruction des matières organiques se traduit par une minéralisation. Indépendamment de cette capacité auto-épurative des milieux naturels, des procédés de traitement de plus en plus sophistiqués et de plus en plus efficaces ont été développés [10, 12, 13, 17, 18].

Ils évaluent qu'un traitement complet exigera plusieurs étapes. Il est souvent judicieux d'associer plusieurs méthodes d'épuration, afin d'obtenir une efficacité maximale [9, 27, 17, 19, 24], sachant que chaque méthode a ses avantages et ses inconvénients. Une étape de décantation est précédée, en général, d'une étape de coagulation ; la coagulation peut également permettre d'améliorer efficacement l'oxydation chimique [19], l'adsorption [21] ou l'ultrafiltration [22] ; avant d'enlever les matières en suspension et d'acheminer l'eau dans des bassins de décantation. Une oxydation s'avère indispensable lorsque l'effluent contient de nombreuses matières organiques, de l'ammoniac ou du fer. L'étape de floculation ou d'absorption peut permettre d'empêcher l'encrassement des membranes de filtration, et ainsi de prolonger leur durée de vie. Une chaîne de traitement d'effluents industriels doit aussi se construire en fonction des objectifs de qualité recherchés (abattement de la pollution, rejet, recyclage...).

Il faut retenir que le choix de la combinaison des méthodes de traitement doit prendre en compte tous les problèmes évoqués précédemment, en particulier la nature et la concentration du polluant, sa toxicité, le volume d'eau à traiter et le type d'effluent. Bien évidemment, les problèmes technologiques (taille des infrastructures, conception modulaire de l'installation et évolution possible de la technique vis-à-vis de la réglementation) et surtout économiques (frais d'investissement, coûts de la méthode, frais d'entretien et de maintenance) sont des facteurs importants dans le choix du procédé à mettre en œuvre.

Dans le cadre de ce travail nous avons cherché d'abord à développer une nouvelle méthode de traitement d'effluents. Parmi les méthodes de traitement et d'épurations des effluents liquides décrits précédemment on a choisi la filtration membranaire. Le but recherché est une

minimisation du coût du traitement, qui va de paire avec un traitement spécifique et optimal de l'effluent.

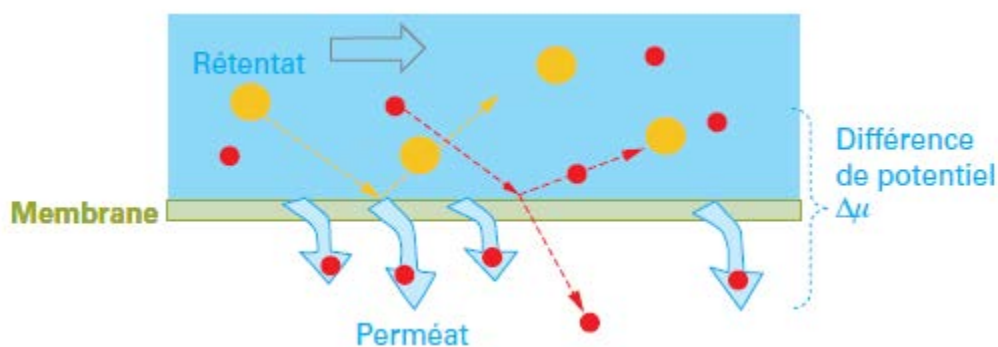
## B- Généralités sur les procédés à membranes et les interfaces membranaires

### B.1. Définitions

Considérée du point de vue des applications que l'homme a pu en faire, l'utilisation des technologies membranaires est récente. Il y a 50 ans, leur rôle était mineur [3]. Leur développement en tant que techniques séparatives a connu depuis lors un essor considérable, que l'on considère les domaines d'activités ciblés ou bien encore le type des techniques elles-mêmes. Cela n'a pu être réalisé que grâce aux progrès réalisés dans le domaine des matériaux et aussi à des concepts d'ingénierie nouveaux. Une démarche qui n'est pas sans rappeler ce qui s'est produit au milieu du XX<sup>e</sup> siècle avec la mise au point des premières « puces » pour le développement des circuits électroniques... [9].

Le schéma de la figure I-2 rappelle le principe de base des technologies membranaires « classiques ». Il souligne la garantie unique de « barrière » offerte dans le domaine des séparations et rappelle le rôle d'outil-clef de recyclage qui est le leur, suite à la séparation d'un courant dit de « rétentat » d'un courant extrait dit « perméat ».

$\Delta\mu$  est la force motrice de la séparation: une différence de potentiel électrochimique qui peut se décliner en termes de différence de pression, de concentration ou potentiel électrique suivant le cas.



**Figure I-2.** Représentation schématique d'une membrane permselective.

La fonction membranaire [8] résultante d'une intersection complexe (figure I-3) entre les caractéristiques des matériaux en couche mince – ou « membranes » – utilisées comme barrières, les conditions opératoires ou de procédés et les propriétés des fluides utilisés, représente la performance du système en conditions normales de travail.

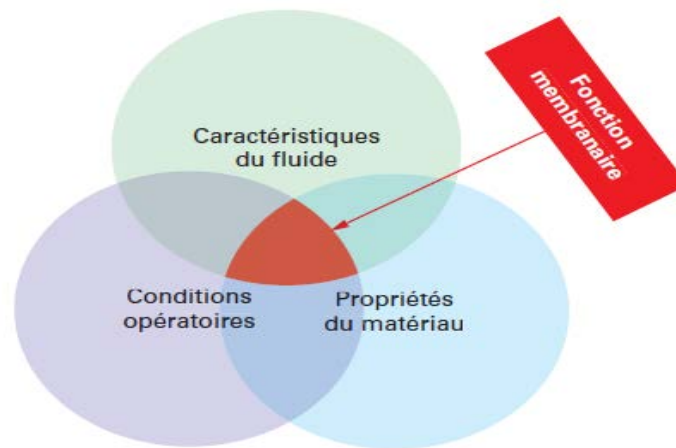


Figure I-3. Fonction membranaire

## B.2. Classification des membranes

### B.2.1. Structures et matériaux

Trois types de structures sont définis: symétriques, asymétriques ou composites. Les deux premières sont élaborées à partir d'un même matériau, alors que la dernière est composée d'un assemblage de matériaux.

Les matériaux utilisés sont de nature organique (polymères) ou minérale (céramiques...).

#### B.2.1.1.Types de membranes

##### B.2.1.1.1. Membranes symétriques

Les membranes symétriques sont composées d'un même matériau ayant une porosité sensiblement uniforme dans toute l'épaisseur. Elles peuvent être denses (absence de pores) ou poreuses (figure I-4-A). Dans ce cas la membrane, dans toute son épaisseur, forme la couche sélective. Les membranes de microfiltration / haute ultrafiltration fabriquées par irradiation de particules chargées ou par étirement sont des membranes symétriques poreuses. Les membranes de microfiltration fabriquées par inversion de phase sont symétriques ou faiblement asymétriques. On peut également considérer les couches sélectives des membranes d'osmose inverse comme des membranes symétriques denses.

##### B.2.1.1.2. Membranes asymétriques ou anisotropes

Les membranes asymétriques ont une porosité variable dans l'épaisseur de la membrane. On distingue deux parties bien distinctes : la peau et la sous-couche poreuse (figure I-4-B).

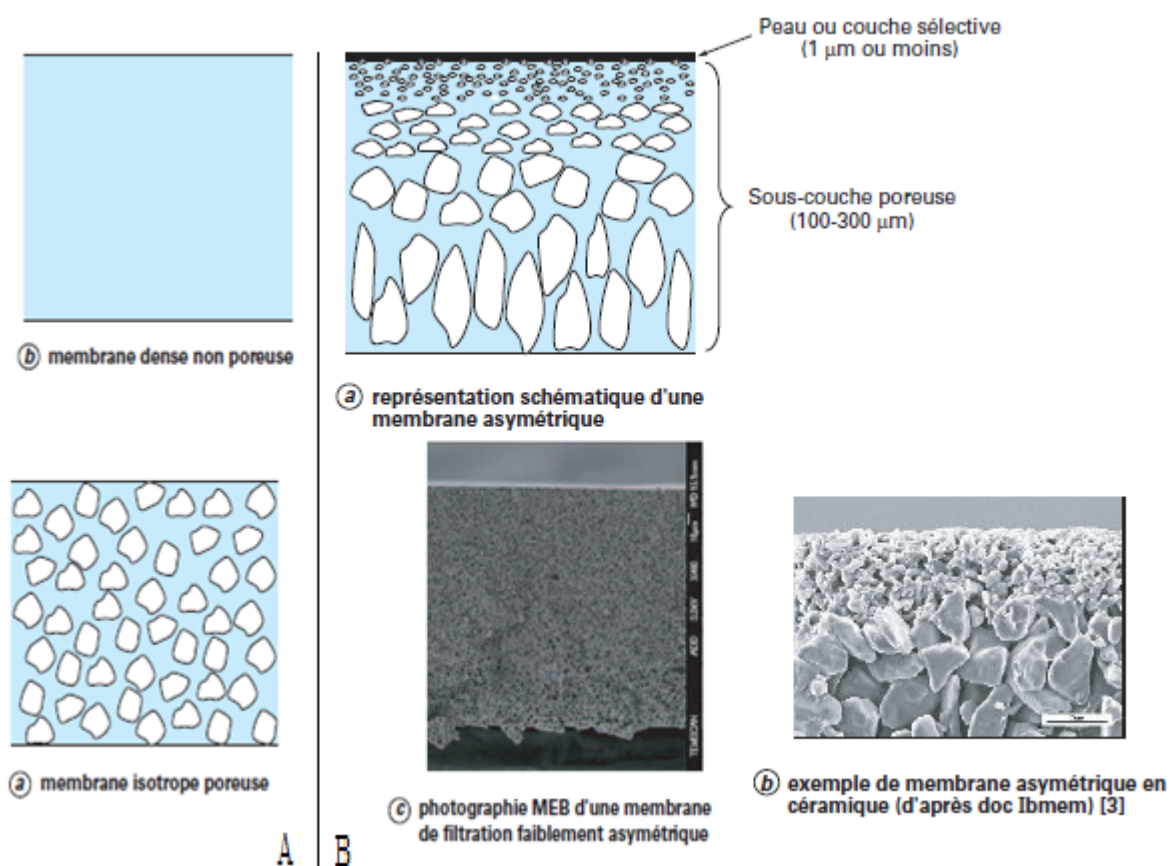
La peau est la partie sélective de la membrane. Elle possède la porosité la plus faible et les pores les plus petits. Son épaisseur est très faible devant celle de la membrane : de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$  ou moins. Cette faible épaisseur permet d'associer une haute sélectivité à une haute

perméabilité. Les performances en filtration de la membrane ne dépendent donc que des performances de la peau. La peau sera donc mise directement en contact avec le fluide à filtrer.

La sous-couche poreuse forme la plus grande partie de la membrane. Elle possède une porosité souvent très importante (60 à 80 %), associée à des pores de grandes dimensions (à l'échelle du micromètre). Elle n'offre pas de sélectivité et n'influe pas sur la perméabilité.

Son rôle est d'assurer la résistance mécanique de la membrane.

Dans le cas de membranes planes, une seule peau est observée (figure I-4-B). Dans le cas de membranes de géométrie à fibres creuses, une ou deux peaux peuvent être réalisées(s).



**Figure I-4.** Représentation schématique de membranes symétriques (A), Membranes asymétriques ou anisotropes(B) [2, 3].

### B.2.1.1.3. Membranes composites

Les membranes composites (parfois dénommées TFC – *Thin Film Composite*) sont constituées d'un assemblage de deux ou plusieurs couches de matériaux de différentes porosités et de différentes compositions chimiques (figure I-5). Elles ont été développées afin d'augmenter la perméabilité des membranes en diminuant l'épaisseur de la couche active

sélective. Des épaisseurs de l'ordre de 10 à 100 nm sont utilisées. Les autres couches ont une porosité croissante et permettent de garantir la tenue mécanique de la couche active. Les membranes composites sont essentiellement des membranes planes ou tubulaires de nanofiltration ou d'osmose inverse (à l'exception près d'une fibre creuse de nanofiltration).

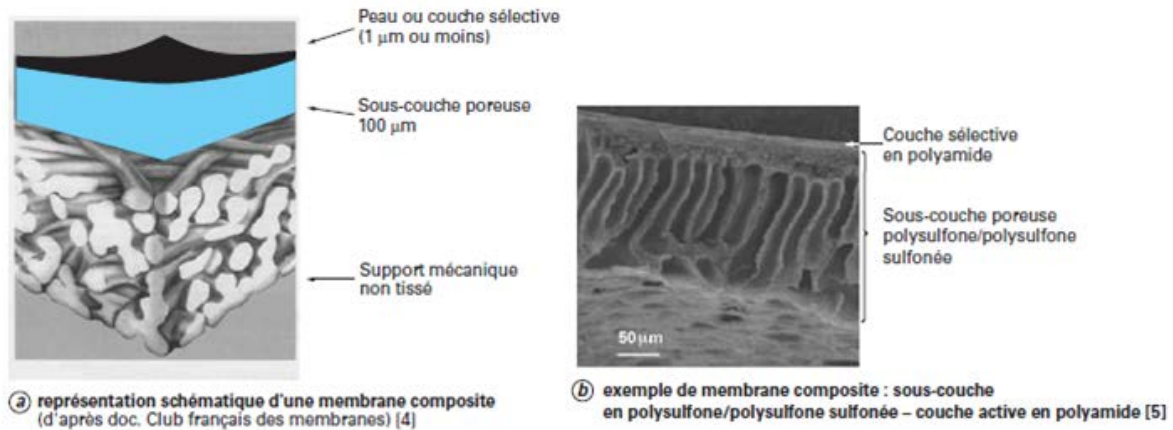


Figure I-5. Membranes composites [4, 5]

### B.2.1.2. Matériaux membranaires

Les matériaux membranaires doivent avoir une résistance chimique, thermique et mécanique en accord avec le procédé et le fluide utilisé. Les matériaux doivent pouvoir être mis en forme facilement et permettre la fabrication d'une membrane fine, résistante, sélective et perméable. Deux grandes catégories existent : les membranes organiques ou polymères et les membranes minérales.

#### B.2.1.2.1. Matériaux organiques

Il s'agit de polymères d'origine synthétique ou naturelle, réticulés ou non. Les membranes de filtration en polymères représentent plus de 80 % du marché. D'une manière générale, les avantages reconnus des membranes en polymères sont :

- une mise en œuvre aisée.
- une disponibilité dans toutes les tailles de pores (de la microfiltration à l'osmose inverse).
- un faible coût de production.

Le principal défaut des membranes organiques est leur faible résistance thermique et chimique comparée à celle des membranes minérales. Les membranes en polymères fluorés (PTFE, PVDF...) sont les plus résistantes chimiquement.

Le tableau I.2 recense les principaux polymères utilisés en MF, UF et OI.



**Tableau I.2.** Principaux polymères organiques utilisés en MF, UF, NF et OI

| Matériau                                     | Type d'application |    |    |    |
|--|--------------------|----|----|----|
|  | MF                 | UF | OI | NF |
| Acétate de cellulose                         | X                  | X  | X  | X  |
| Triacétate de cellulose                      | X                  | X  | X  |    |
| Mélange diacétate et triacétate de cellulose |                    | X  |    |    |
| Mélange d'esters de cellulose                |                    | X  |    |    |
| Nitrate de cellulose                         | X                  |    |    |    |
| Cellulose régénérée                          | X                  | X  |    |    |
| Gélatine                                     | X                  |    |    |    |
| Polyacrylonitrile (PAN)                      |                    | X  |    |    |
| Poly(chlorure de vinyle) (PVC)               | X                  |    |    |    |
| Copolymère à base de chlorure de vinyle      | X                  | X  |    |    |
| Polyamide                                    | X                  | X  | X  | X  |
| Polysulfone (PSU) et dérivés                 | X                  | X  |    |    |
| Polybenzimidazole (PBI)                      |                    | X  |    |    |
| Polybenzimidazolone (PBIL)                   |                    | X  |    |    |
| Polycarbonate                                | X                  |    |    |    |
| Polyester                                    | X                  |    |    |    |
| Polyimide / Polyimide sulfoné                |                    | X  | X  | X  |
| Polypropylène                                | X                  |    |    |    |
| Polyvinylalcool                              |                    |    |    | X  |

#### B.2.1.2.2. Matériaux minéraux

Différents matériaux minéraux peuvent être utilisés pour la fabrication de membranes de filtration. Si les céramiques composent la majorité de membranes minérales, on trouve également du carbone poreux, des métaux ou du verre. Bien souvent, il s'agit de membranes composites où le matériau composant le support est différent de la couche active. Le tableau I.3 donne un aperçu de la composition de ces membranes.

Les avantages reconnus des membranes minérales sont :

- une grande résistance thermique avec des températures d'utilisation pouvant atteindre plusieurs centaines de degrés.

- une grande résistance chimique. Elles sont, la plupart du temps, adaptées à la filtration de solvants organiques ou de fluides agressifs (acides, bases, oxydants...).
- une grande résistance mécanique qui autorise des pressions élevées (10 à 100 bar), pressions qui sont cependant peu utilisées en filtration.

Comparées aux membranes organiques, les membranes minérales présentent un certain nombre de défauts :

- elles sont disponibles uniquement sous forme de membrane plane ou tubulaire, du fait de la rigidité des matériaux utilisés. Des efforts sont faits pour diminuer le diamètre des membranes tubulaires et fabriquer des membranes capillaires.
- les faibles tailles de pore ne sont pas disponibles. Il n'existe pas, à l'heure actuelle, de véritable membrane de nanofiltration – seuil de coupure inférieur à 1 000 Da – et encore moins de membrane d'osmose inverse. Il s'agit donc de membranes de MF et de l'UF.
- les membranes minérales sont fragiles et cassent facilement.
- elles ont un coût supérieur à dix fois le coût des membranes organiques. Leur domaine d'application est donc limité à la production de produit à forte valeur ajoutée et/ou à la filtration dans des conditions sévères de température ou d'environnements chimiques (milieu oxydant, nettoyages intensifs).

**Tableau I.3.** Matériaux minéraux formant les membranes minérales d'après [9]

| Membrane                       | Support                        | Diamètre de pore moyen (nm) | Géométrie de la membrane |
|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| Ni, Au                         |                                | > 500                       | Tubulaire                |
| Ag, Pt, Ag/Pd                  |                                | 0                           | Tubulaire                |
| ZrO <sub>2</sub>               | C                              | 4                           | Tubulaire                |
| ZrO <sub>2</sub>               | C                              | 4 à 14                      | Tubulaire                |
| ZrO <sub>2</sub>               | Métal                          | Dynamique                   | Tubulaire                |
| ZrO <sub>2</sub>               | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10                          | Tubulaire                |
| SiC                            | SiC                            | 150 à 8 000                 | Tubulaire                |
| SiO <sub>2</sub>               | Verre                          | 4 à 120                     | Capillaire               |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4 à 5 000                   | Tubulaire / multicanaux  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 200 à 1 000                 | Tubulaire                |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 200 à 5 000                 | Tubulaire                |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 200                         | Tubulaire                |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 25 à 200                    | Tubulaire                |

### B.2.2. Géométrie

La géométrie des membranes est souvent assimilée à la géométrie des modules. Ainsi, il est courant de parler de membrane plane, spiralée, tubulaire ou fibre creuse. En fait, il n'existe que deux géométries : les membranes planes et les membranes cylindriques.

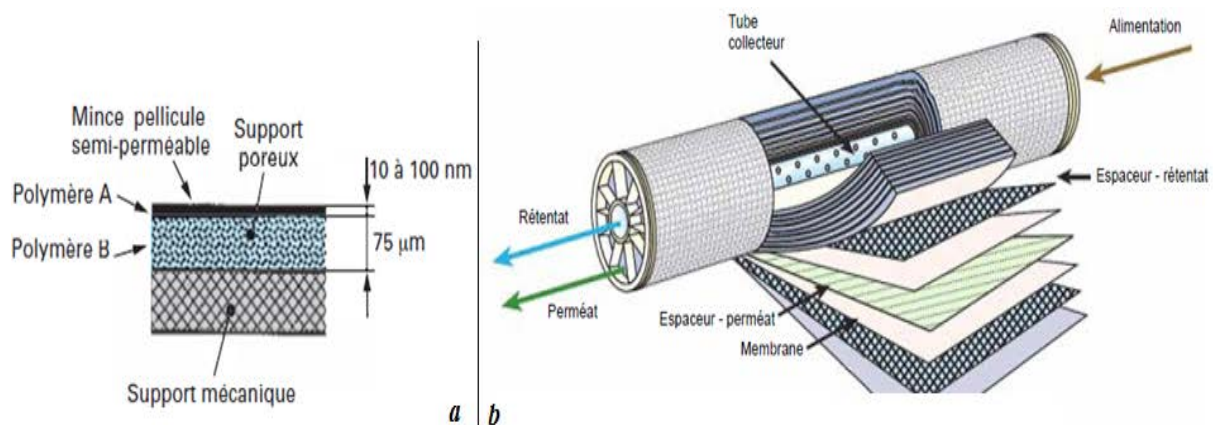
Nous décrivons cependant trois formes : les membranes planes, tubulaires et fibres creuses.

#### B.2.2.1 Membranes planes

La structure d'une membrane plane est décrite figure I-6-a. Le support mécanique est constitué d'un non-tissé en polyester, par exemple. Les couches des polymères peuvent être constituées d'un même matériau (membrane préparée par inversion de phase) ou non (membrane composite). Les membranes planes minérales sont entièrement fabriquées avec des composés minéraux, mais les différentes couches précédemment décrites existent.

La couche sélective étant déposée sur un support, la membrane n'a donc pas de résistance mécanique lorsque la pression transmembranaire est appliquée en sens inverse. Il n'est pas possible d'appliquer des rétrofiltrations sur ce type de membrane sous peine de détériorer la membrane.

Ces mêmes membranes planes organiques sont utilisées dans les modules spiralés en étant enroulées autour de l'axe de la spirale. Les membranes des modules spiralés (figure I-6-b) sont donc généralement disponibles sous forme de membranes planes pour effectuer des tests préliminaires.



**Figure I-6.** Structure d'une membrane plane(a), et d'un module spiralé (b) [33].

Les membranes planes en céramique sont formées de couches de céramiques de porosité croissante de la couche active jusqu'au support. Elles sont rigides et ne peuvent pas être enroulées. Elles ne sont donc utilisables que dans des modules plans de type filtre-pressé.

### B.2.2.2. Membranes tubulaires

Les membranes tubulaires ont une géométrie cylindrique avec un diamètre interne supérieur au centimètre. Les membranes dont le diamètre est compris entre 3 mm et 10 mm sont appelées membranes capillaires. Il s'agit généralement de membranes minérales bien que des membranes organiques existent.

Elles peuvent être monocanaux (figure I-7-a) ou multicanaux (figure I-7-b). Elles sont constituées d'un support poreux dans lequel circule le perméat sur lequel est déposée la couche active. Celle-ci est généralement située à la surface interne des canaux.

La couche active étant un simple dépôt, il est souvent déconseillé d'appliquer des rétrofiltrations sur ce type de membrane.

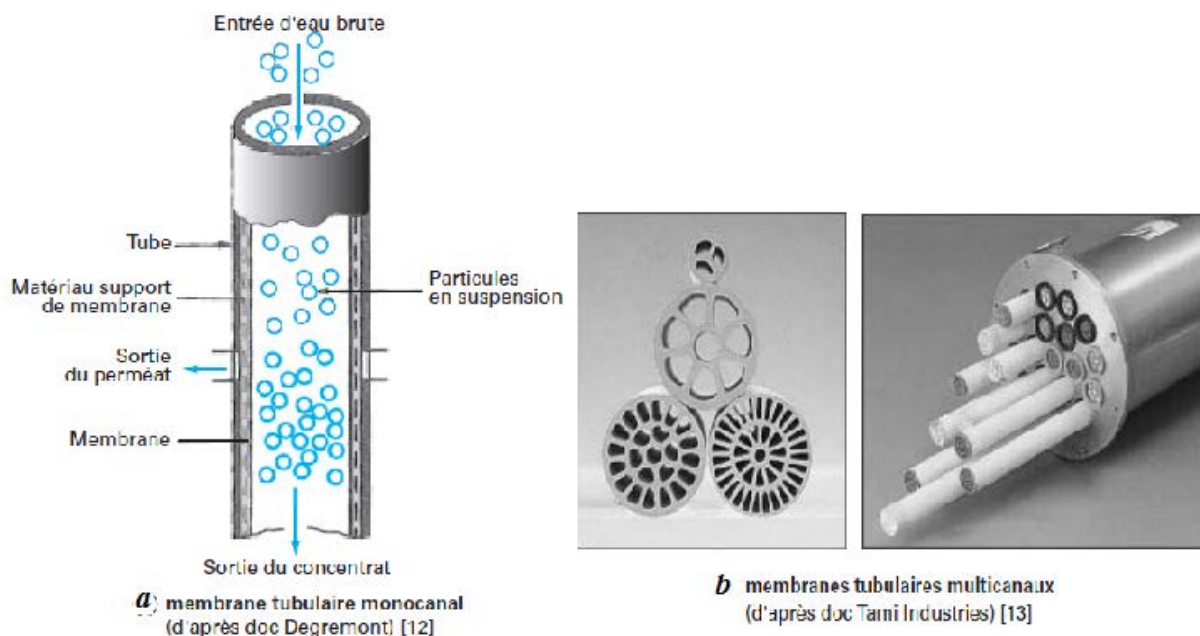


Figure I-7. Exemples de membranes tubulaires [12, 13]

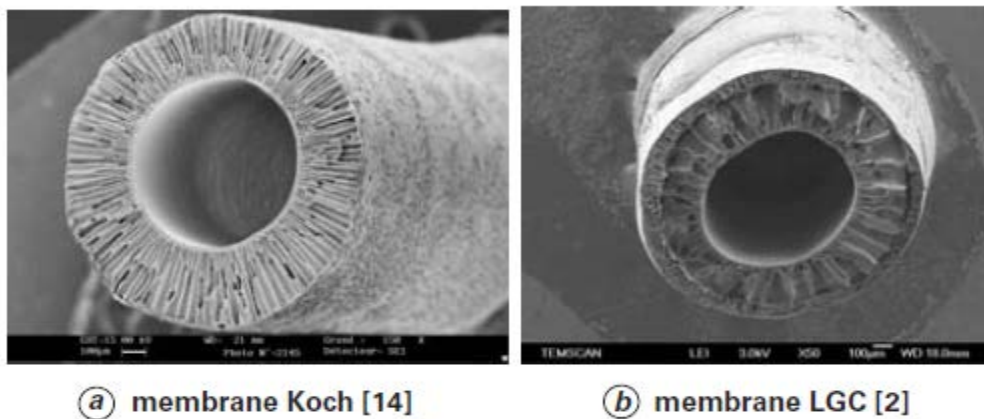
### B.2.2.3. Membranes en fibres creuses

Les membranes en fibres creuses sont uniquement fabriquées en matériau organique. Elles sont dites autosupportées (absence de support textile) et généralement composées d'un seul matériau, bien que des fibres creuses composites existent. On distingue usuellement les peaux et la sous-couche de porosité différente. Suivant les conditions de fabrication, les fibres creuses peuvent être à peau interne, à peau externe ou à double peau. Il conviendra de filtrer du côté où la peau se situe : dans le cas d'une peau interne (figure I-8-a et b), l'alimentation se fera à l'intérieur de la fibre creuse et le perméat sera récupéré à l'extérieur de la fibre ; dans le cas d'une peau externe, l'alimentation se fera à l'extérieur de la fibre.

Il n'existe pas réellement de frontière physique entre la peau et la sous-couche. La peau et la sous-couche sont donc intimement solidaires, ce qui permet de filtrer dans les deux sens. La rétrofiltration (ou rétrolavage) peut donc être utilisée pour décolmater les membranes.

Compte tenu de la flexibilité des fibres creuses et de la possibilité de choisir la position de la peau, cette géométrie de membrane offre de plus grandes possibilités pour concevoir un module et un procédé de filtration.

Cette géométrie permet également d'appliquer de fortes pressions transmembranaires en utilisant des faibles diamètres de fibre.



**Figure I-8.** Membrane à fibre creuse [2, 14]

### B.2.3. Procédés d'élaboration

De même qu'il existe une grande variété de membranes, il existe de nombreux procédés de fabrication telle que l'inversion de phase, perforation radiochimique, étirage de film de polymère, polymérisation interfaciale, frittage et la méthode sol gel. Ils sont généralement adaptés à la fabrication de membranes à partir d'une classe de matériaux (organique ou minérale). Il y a donc un lien direct entre les matériaux, les membranes (et leurs propriétés) et le procédé de fabrication. Nous ne décrivons ici que la méthode sol gel.

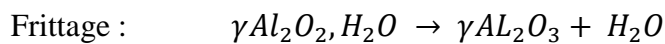
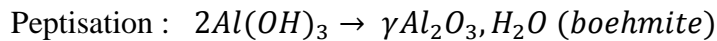
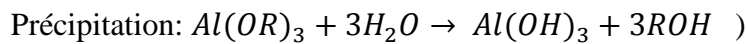
#### B.2.3.1. Méthode sol-gel

La méthode sol-gel permet d'obtenir des membranes céramiques ayant des tailles de pores plus petites que les autres méthodes. Des tailles de l'ordre du nanomètre et plus sont obtenues. Le schéma général est présenté sur la figure I-9.

Deux voies sont utilisées pour produire la suspension de colloïde (sol) qui sera déposée sur un support poreux.

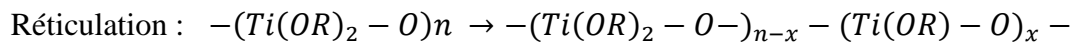
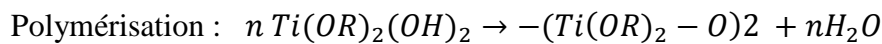
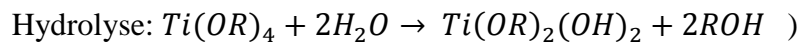
### - Voie particulaire

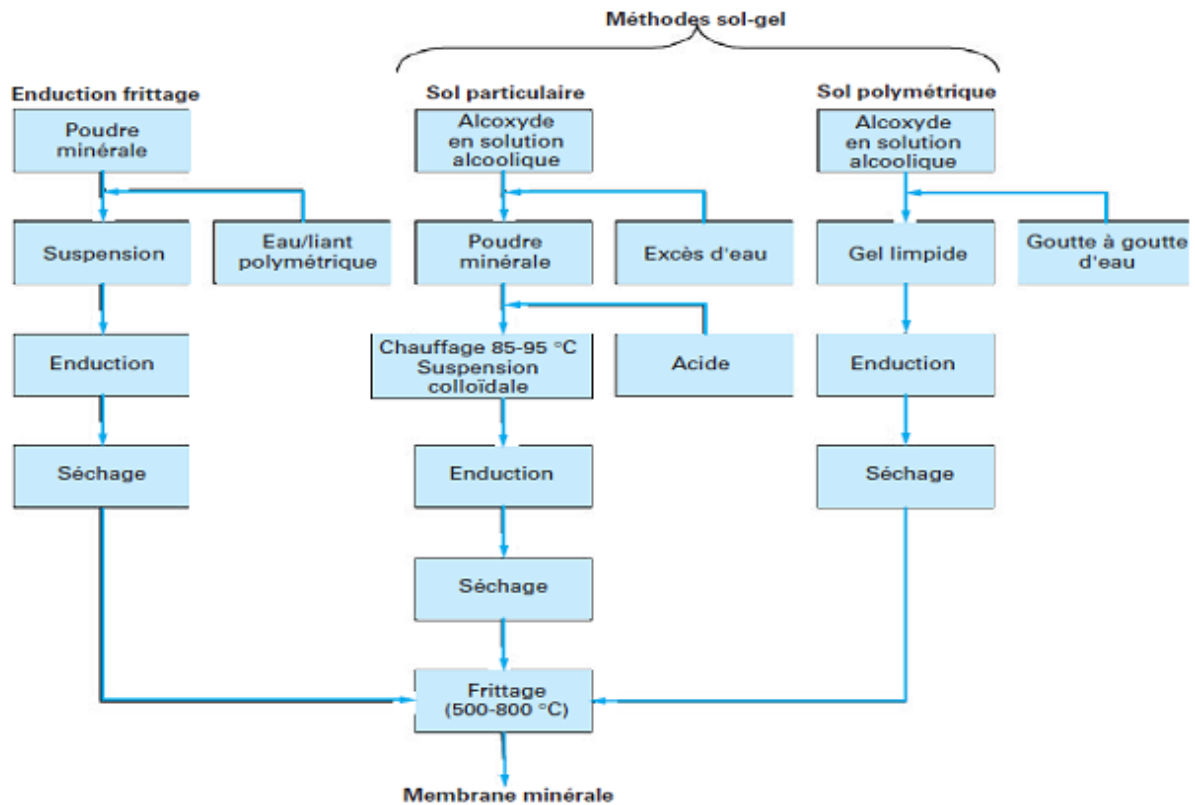
À partir d'une solution alcoolique d'alcoxyde métallique (Al, Ti, Zr...), l'hydrolyse de l'alcoxyde est réalisée avec un excès d'eau. De l'acide est ensuite ajouté pour l'étape de peptisation pendant laquelle les particules d'oxyde métallique mûrissent. Une suspension colloïdale de particules d'oxyde métallique est ainsi obtenue et appelée sol particulaire, selon le schéma [15] :



### - Voie polymérique

À partir d'une solution alcoolique d'alcoxyde métallique (Al, Ti, Zr...), l'hydrolyse partielle de l'alcoxyde est réalisée avec un défaut d'eau : un polymère minéral est obtenu. Cette solution de polymère minéral est appelée sol polymérique. Le sol est ensuite déposé sur un support poreux puis séché et enfin cuit, selon le schéma [15] :





**Figure I-9.** Procédé de fabrication des membranes céramiques : frittage et sol-gel [15, 20]

### B.2.3.2. Techniques de dépôt en solution

Parmi les nombreuses techniques de dépôt en solution disponibles, seules trois, jusqu'à présent, nous ont permis de réaliser des couches minces optiques avec un contrôle adéquat de l'épaisseur déposée. Les deux procédés les plus connus sont le trempage - retrait, et l'enduction centrifuge. Un troisième a été mis au point au CEA en partenariat industriel et est baptisé "enduction laminaire" [20] (figure I-10).

Tous trois sont utilisés à température ambiante et pression ordinaire. Les épaisseurs des films sont contrôlées par variation de la vitesse de dépôt.

L'épaisseur de film déposée,  $e$ , est une fonction des paramètres physico-chimiques suivants :

- la vitesse de dépôt  $v$  ;
- la viscosité de la solution  $\eta$  ;
- la tension d'interface liquide - vapeur  $\gamma_{LV}$  ;
- la densité (*concentration*) de la solution  $\rho$  ;
- le taux d'évaporation  $r$ .

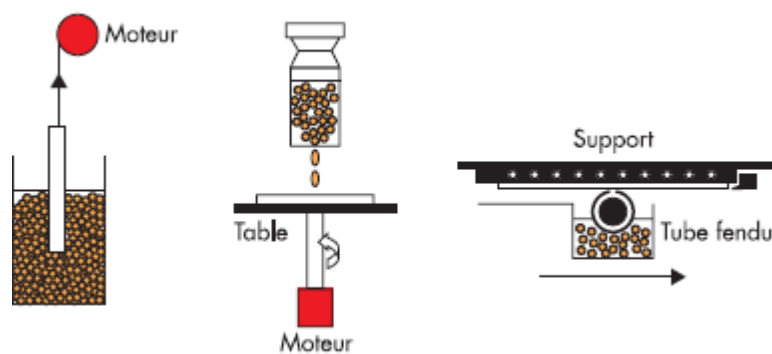
Dans le cas du trempage - retrait, la relation de Landau et Levich donne une épaisseur déposée proportionnelle à la vitesse de dépôt  $v$  à la puissance  $2/3$ , tandis que, pour l'enduction

centrifuge, la modélisation de Meyerhofer donne une épaisseur de film inversement proportionnelle à la vitesse de rotation  $\omega$  à la puissance  $2/3$ . Les dépôts réalisés par enduction laminaire ont un comportement similaire à ceux réalisés par trempage - retrait.

$$e = 0,94 (\eta v)^{2/3} / \gamma LV^{1/6} (\rho g)^{1/2} \text{ Relation de Landau - Levich [21].}$$

$$e = (1 - m_0/m) (3\eta r / 2m_0\omega^2)^{1/3} \text{ Relation de Meyerhofer [22].}$$

- $m$  est la masse de solvant volatil par unité de volume, (*valeur initiale*  $m_0$ )
- $r$ , le taux d'évaporation en  $\text{g.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$  ;
- $\omega$ , la vitesse de rotation.



**Figure I-10.** Les techniques de dépôt en milieu liquide.

*De gauche à droite : trempage - retrait, enduction centrifuge, et enduction laminaire.*

Après condensation, la solution évolue vers la formation d'un de plus grande complexité moléculaire emprisonnant le solvant, c'est-à-dire le "gel". Ce gel sera converti en verre ou en céramique cristalline selon la séquence de vieillissement, de séchage, et de traitement thermique, choisie.

Sur la base des mêmes réactions (*hydrolyse, condensation*) et des précurseurs, le procédé sol - gel est couramment utilisé pour fabriquer matériaux très variés constitués de colloïdes, de polymères, nanocomposites, ou de matériaux hybrides organiques/inorganiques.

Leurs propriétés optiques, électriques, mécaniques ou chimiques développées pour une utilisation précise.

### B.3. Modules

Pratiquement, les membranes sont assemblées sous forme de modules regroupant généralement plusieurs membranes. Actuellement, quatre principaux types de module sont commercialisés : il s'agit des modules plans, spirales, tubulaires et en fibres creuses. À partir



de ces configurations de base, des modules dérivés sont mis sur le marché, comme les modules vibrants ou les modules en fibres creuses immergées. Les différents modules sont étroitement reliés à la géométrie des membranes et donc au matériau.

#### **- Module plan**

Le système utilise des membranes sous forme de feuilles. Il s'agit du type de configuration le plus simple. La surface filtrante reste toutefois faible par rapport à l'encombrement.

#### **- Module tubulaire**

Il est constitué d'un support poreux percé d'un ou de plusieurs canaux que tapisse la couche active de la membrane. Le fluide à traiter circule à l'intérieur des canaux. Le rétentat (concentrat) est collecté à l'extrémité des canaux tandis que le perméat (filtrat) traverse transversalement la membrane.

#### **- Fibre creuse**

Les fibres sont des tubes auto-supportés de diamètre intérieur de l'ordre du mm dont la paroi interne ou externe constitue la couche active de la membrane. Elles sont alignées parallèlement dans une cartouche, récupérateur de perméat (mode peau interne) ou de rétentat (mode peau externe).

#### **- Module spiralé**

Une ou plusieurs membranes planes sont enroulées autour d'un tube poreux et creux destiné à collecter le perméat. Ce type de module permet d'obtenir des surfaces filtrantes importantes pour un faible encombrement et un coût peu élevé. C'est une solution typiquement choisie dans l'industrie agro-alimentaire pour le traitement de fluides clarifiés.

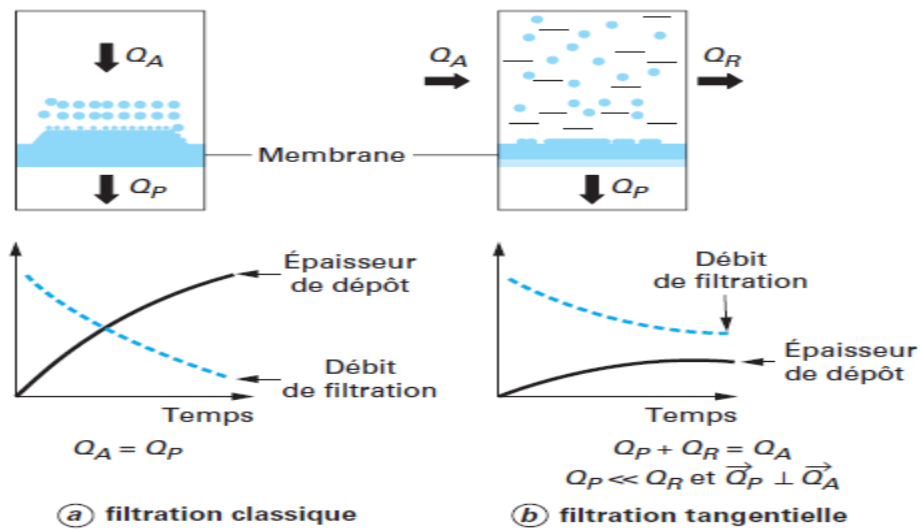
### **B.4. Modes de fonctionnement**

#### **B.4.1. Filtration frontale et tangentielle**

Il existe deux modes de filtration selon la direction de l'écoulement de la solution d'alimentation par rapport à la surface de la membrane. Lorsque la solution d'alimentation arrive perpendiculairement à la surface de la membrane, il s'agit d'une filtration frontale figure I-11-a. La deuxième mode de filtration, la filtration tangentielle figure I-11-b, le flux d'alimentation parallèle à la surface de la membrane. Dans ce cas on distingue trois courants, la solution d'alimentation, le rétentat (appelé aussi concentrat) et le perméat.

La plupart des procédés de filtration mis en œuvre actuellement le mode tangentiel. La filtration tangentielle présente l'avantage de limiter la formation de dépôt sur la membrane grâce au cisaillement créé par l'écoulement tangentiel du fluide sur la surface de la membrane [24]. La filtration frontale principalement utilisée dans l'industrie pour éliminer les

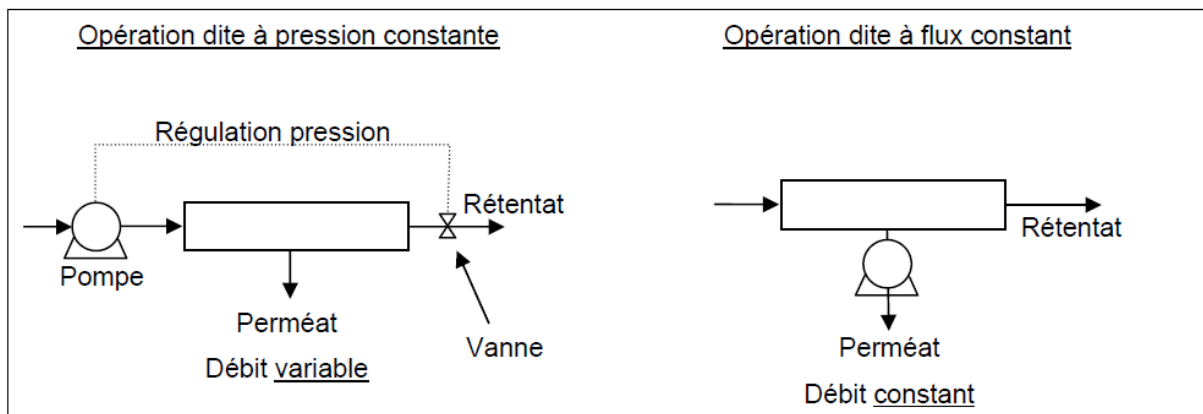
métaux lourds par précipitations des cations métalliques sous forme de boues d'hydroxydes [20].



**Figure I-11.** Comparaison entre filtration classique (ou frontale) et filtration tangentielle

**B.4.2. Flux constant ou pression constante**

Dans les exemples précédents, la filtration a été présentée avec une pression appliquée sur la membrane. Le gradient de pression peut être généré par le fonctionnement d'une pompe qui fait circuler le liquide au dessus de la membrane ; la pression transmembranaire étant régulée par une vanne en fin de module (Figure I-12). L'opération fonctionne alors à pression constante. Si par contre la pompe est installée coté perméat le flux de perméation est régulé par la pompe et l'opération fonctionne alors à flux constant (Figure I-12).



**Figure I-12.** Schéma représentatif des deux types de fonctionnement en filtration : pression constante et flux constant

## **B.5. Procédés de filtration membranaire**

### **B.5.1. Microfiltration**

La microfiltration est un procédé de séparation solide / liquide qui met en œuvre des membranes dont les diamètres de pores sont compris entre 0,1 et 10  $\mu\text{m}$ . Il permet donc la rétention des particules en suspension ou des bactéries.

### **B.5.2. Ultrafiltration**

L'ultrafiltration utilise des membranes microporeuses dont les diamètres de pores sont compris entre 1 et 100 nm. De telles membranes laissent passer les petites molécules (eau, sels) et arrêtent les molécules de masse molaire élevée (polymères, protéines, colloïdes) [33]. Le seuil de coupure est décrit par la masse moléculaire maximale des composés susceptibles de traverser la membrane pour les membranes d'ultrafiltration. Le seuil de coupure s'exprime alors en unité de poids moléculaire, le Dalton ( $1\text{D} = 1\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Cette appellation est expliquée par l'étalonnage des membranes d'ultrafiltration, qui se fait grâce à des protéines et des sucres purifiés de poids moléculaires bien connus. Par ailleurs, l'utilisation du poids moléculaire plutôt que d'une mesure métrique des pores dans l'ultrafiltration est justifiée par le fait que d'autres paramètres que la taille entrent en jeu. C'est par exemple le cas de la couche de polarisation qui est plus grande que la taille des pores. Pour passer au travers du pore, le composé doit également franchir les interactions avec la couche de polarisation.

### **B.5.3. Nanofiltration**

La nanofiltration permet la séparation de composants ayant une taille voisine de celle du nanomètre. Les sels ionisés monovalents et les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à 200 - 250  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ne sont pas retenus par ce type de membrane. Les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates...) et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure à environ 250  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  sont, par contre, fortement retenus [33].

### **B.5.4. Osmose inverse**

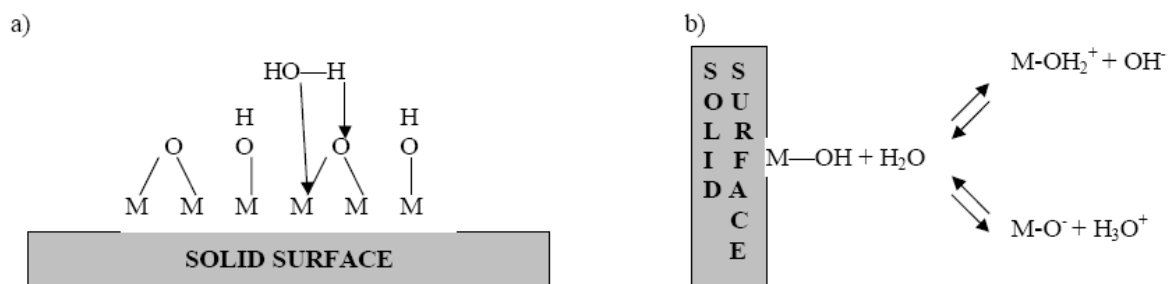
Le phénomène d'osmose est un phénomène naturel courant (membranes cellulaires) qui tend à équilibrer la concentration en solutés de part et d'autre d'une membrane semi-perméable laissant passer le solvant. La différence de concentration crée une pression, appelée Pression osmotique. Le soluté traverse alors la membrane vers la solution la plus concentrée afin de la diluer et donc équilibrer les concentrations. Dans l'osmose inverse, pour inverser le passage

du solvant et augmenter la différence de concentration, il faut appliquer une pression supérieure à la pression osmotique.

## B.6. Description de l'interface membrane – solution

### B.6.1. Origine de la charge de surface d'une membrane

La plupart des membranes, qu'elles soient organiques ou inorganiques acquièrent une charge de surface lorsqu'elles sont mises en contact avec un milieu polaire tel qu'une solution aqueuse. L'origine de cette charge peut provenir du caractère acide ou basique des groupements de surface (membranes organiques possédant par exemple, des groupes aminés, carboxyliques ou sulfoniques) ou des propriétés amphotères des sites de surfaces. Dans certains cas la nature amphotère des membranes en céramique peuvent mener à l'adsorption préférentielle d'un composant particulier et améliorer ainsi les rétentions [21] figure I-13 (fonctions hydroxyles à la surface des oxydes métalliques constituant les membranes céramiques). L'adsorption d'espèces chargées (ions, polyelectrolytes, surfactant ioniques) à la surface du matériau membranaire peut également être responsable de la charge de la surface ou tout du moins y contribuer. La charge de surface d'une membrane dépend donc non seulement de la nature chimique du matériau membranaire mais également de l'environnement physico-chimique dans lequel la membrane fonctionne [37].



**Figure I-13.** Mécanisme de formation chargée extérieure. a) Formation de complexe d'Aquo. b) Comportement amphotère des oxydes métalliques [38].

### B.6.2. Double couche électrique

Les sites chargés à la surface d'un solide immergé dans une solution influence la distribution spatiale des espèces en solution au voisinage de la surface. Les forces électrostatiques dues à la charge de surface attirent les espèces de charge opposée et repoussent celles de même

charge. Le potentiel électrostatique exercé par la charge de surface varie progressivement au sein d'une couche appelée double couche électrique (DCE). Plusieurs modèles ont été utilisés pour décrire la structure de la DCE [43, 44, 45, 46]. Le modèle le plus couramment utilisé est celui de Gouy-Chapman-Stern-Grahame (modèle GCSG) [43, 44]. Il consiste à distinguer deux couches parallèles à la surface : la couche compacte (ou couche de Stern) et la couche diffuse figure I-14.

- **Couche compacte**

Selon la nature de l'interaction ion-surface, les ions sont susceptibles de s'approcher plus ou moins près de la surface. Si les interactions mises en jeu sont de nature purement électrostatique, les ions sont qualifiés d'ions indifférents [45]. Ils conservent leur sphère d'hydratation et se positionnent dans un plan fictif parallèle à la surface, appelé Plan de Helmholtz Externe (PHE). Ainsi, ce dernier correspond à la distance minimale d'approche du centre d'un ion solvate attiré par la surface sous l'effet de la force d'interaction électrostatique.

Dans le cas où les interactions ions/surface ne sont pas uniquement de nature électrostatique, les ions sont dits adsorbés spécifiquement [45]. Ils s'adsorbent spontanément même si la surface du matériau n'est pas chargée. Un ion adsorbé spécifiquement est susceptible de s'approcher plus près de la surface qu'un ion indifférent en perdant une partie ou la totalité de sa sphère d'hydratation. Par conséquent, l'ion pénètre au-delà du PHE et se positionne dans le Plan d'Helmholtz Interne (PHI) figure I-14.

Par définition, la couche compacte est une couche adjacente à la surface limitée par le PHE. L'épaisseur de la couche compacte est estimée entre 0,5 et 1 nm [46, 47].

- **Couche diffuse**

Le PHE marque la frontière entre la couche compacte et la couche diffuse au sein de laquelle les contre-ions (en excès par rapport à la solution de cœur) et les co-ions (déficitaires par rapport à la solution de cœur) se répartissent suivant un gradient de concentration jusqu'à atteindre les caractéristiques de la solution de cœur.

La longueur de Debye ( $\kappa^{-1}$ ) est généralement considérée égale à l'épaisseur de la couche diffuse [52]. Ce paramètre est très utile pour estimer la portée des interactions électrostatiques.

$$\kappa^{-1} = \left( \frac{2 F^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r R T} I \right)^{-\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (I -1)$$

Avec:

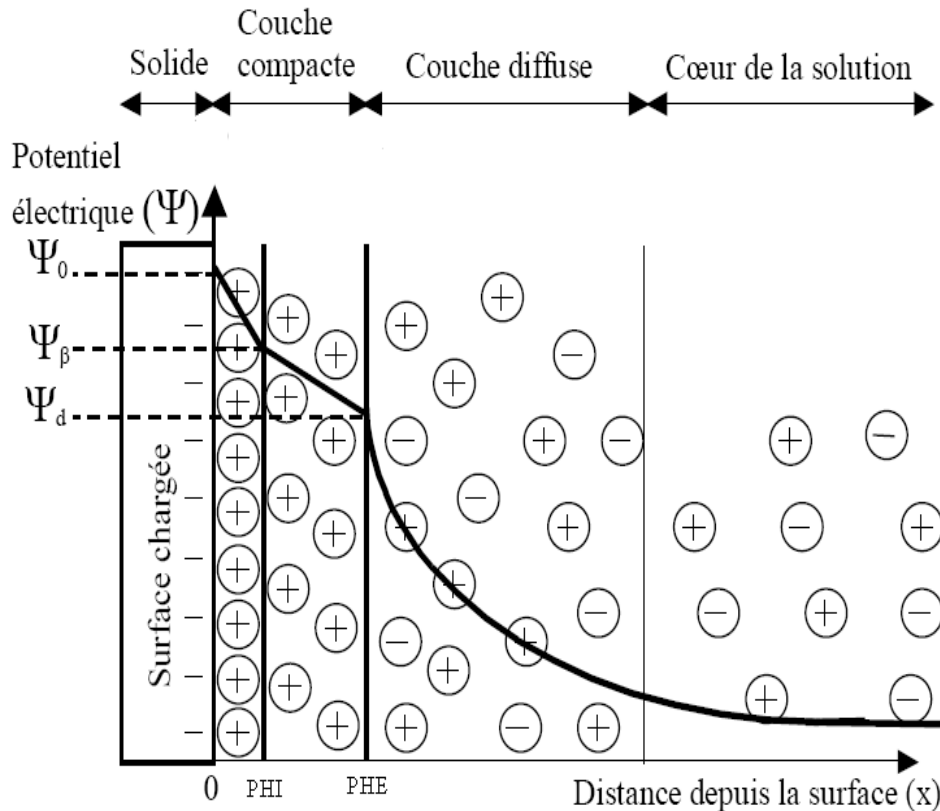
F: est la constante de Faraday;  $\varepsilon_0$ : la permittivité du vide;  $\varepsilon_r$ : la constante diélectrique du solvant; R: la constante des gaz parfaits; T: la température et I: la force ionique de solution donnée par :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (c_i z_i^2) \dots\dots\dots (I -2)$$

Où  $c_i$  et  $z_i$  sont respectivement la concentration et la valence de l'ion i.

A partir de l'équation (1), on constate que l'épaisseur de la DCE est inversement proportionnelle à la racine carrée de force ionique de la solution. Le phénomène de diminution de l'épaisseur de la couche diffuse avec l'augmentation de la force ionique est désigné par le terme de compression de la DCE [50].

Le rapport du rayon de pore moyen d'une membrane ( $r_p$ ) sur la longueur de Debye est appelé rayon électrocinétique ( $r_p / \kappa^{-1}$ ). Il indique si les DCE se forment à l'intérieur des pores peuvent se développer complètement ou si au contraire elles se chevauchent (phénomènes de recouvrement de DCE [45]).



**Figure I-14.** Représentation schématique de l'interface solide-solution et variation de la distribution des charges et du potentiel électrique.

PHI : Plan d'Helmholtz Interne ; PHE : Plan d'Helmholtz Externe ;  $\Psi_0$ : Potentiel de surface ;  $\Psi_\beta$  : Potentiel au PHI ;

$\Psi_d$ : Potentiel au PHE.

### B.6.3. Potentiel zêta et point isoélectrique

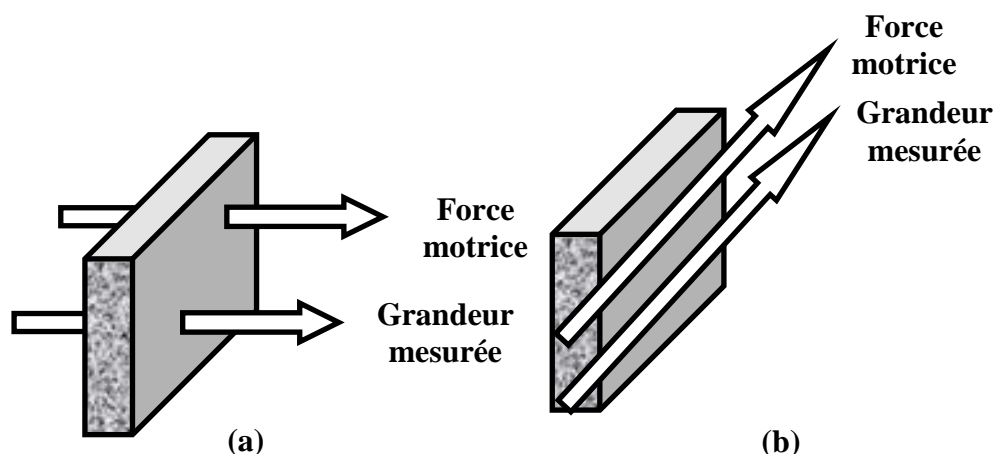
Lorsque la phase solide et la phase liquide sont mises en mouvement tangentiel l'une par rapport à l'autre, la couche compacte de la double couche électrique reste solidaire de la surface du matériau. Dès lors, les couches compacte et diffuse glissent l'une par rapport à l'autre. Le potentiel électrocinétique ou potentiel zêta ( $\zeta$ ) est défini comme le potentiel électrostatique au niveau du plan de cisaillement hydrodynamique entre les deux couches. Il est généralement admis que le plan de cisaillement est pratiquement confondu avec le PHE [15]. Le potentiel zêta ( $\zeta$ ) est donc considéré comme une bonne approximation du potentiel régnant au niveau du PHE ( $\psi_d$ ) [16].

Le potentiel zêta peut s'annuler pour un certain pH que l'on appelle point isoélectrique (pie). Le pie correspond au pH pour lequel la charge nette de la membrane (surface physique du matériau + couche compacte) est globalement nulle [14].

#### B.6.4. Potentiel d'écoulement

La mesure du potentiel d'écoulement constitue l'une des méthodes les plus attractives pour déterminer le potentiel zêta d'une membrane. Les mesures sont dites transversales [17, 18, 19] ou tangentielles [18, 20] selon que la force motrice et le signal généré traversent la membrane étudiée sur toute son épaisseur ou restent tangentiels à la surface de la couche active (figure I-15). Les mesures transversales présentent l'avantage de pouvoir renseigner sur l'état de charge des parois de pore. Par ailleurs, la force motrice utilisée étant un gradient de pression, cette méthode peut être intégrée à une unité de filtration afin de suivre l'évolution des propriétés électrocinétiques de la membrane au cours de la filtration. Le potentiel d'écoulement peut ainsi être utilisé pour étudier l'influence des phénomènes de colmatage sur les propriétés de surface d'une membrane, pour contrôler l'efficacité d'un cycle de nettoyage d'une surface membranaire ou bien encore pour suivre le vieillissement d'un matériau membranaire au cours du temps [21].

Lorsqu'une caractérisation quantitative des propriétés électriques de surface de la couche active d'une membrane est souhaitée, la structure asymétrique (multicouches) des membranes commerciales peut se révéler handicapante et les mesures tangentielles constituent alors une alternative intéressante.



**Figure I-15.** Principe des mesures de potentiel d'écoulement (a) transversales et (b) tangentielles.



Pour introduire la notion de potentiel d'écoulement, considérons l'exemple d'un pore chargé négativement. Dans ce cas, la double couche électrique à l'interface solide-liquide renferme un excès de charges positives. L'application d'un gradient de pression à travers la membrane (c'est-à-dire à travers les pores) va déplacer les charges présentes dans la partie diffuse de la double couche électrique vers le compartiment basse pression, créant ainsi un courant d'écoulement  $I_s$  (figure I-16-a).

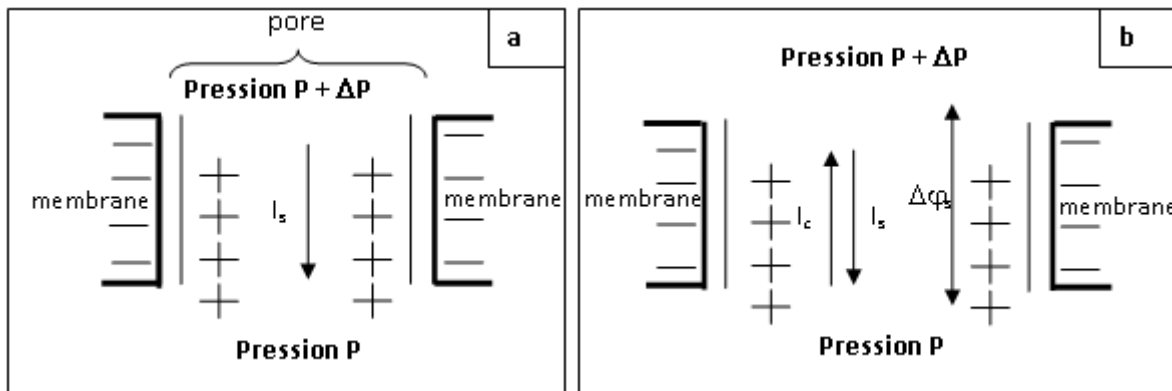
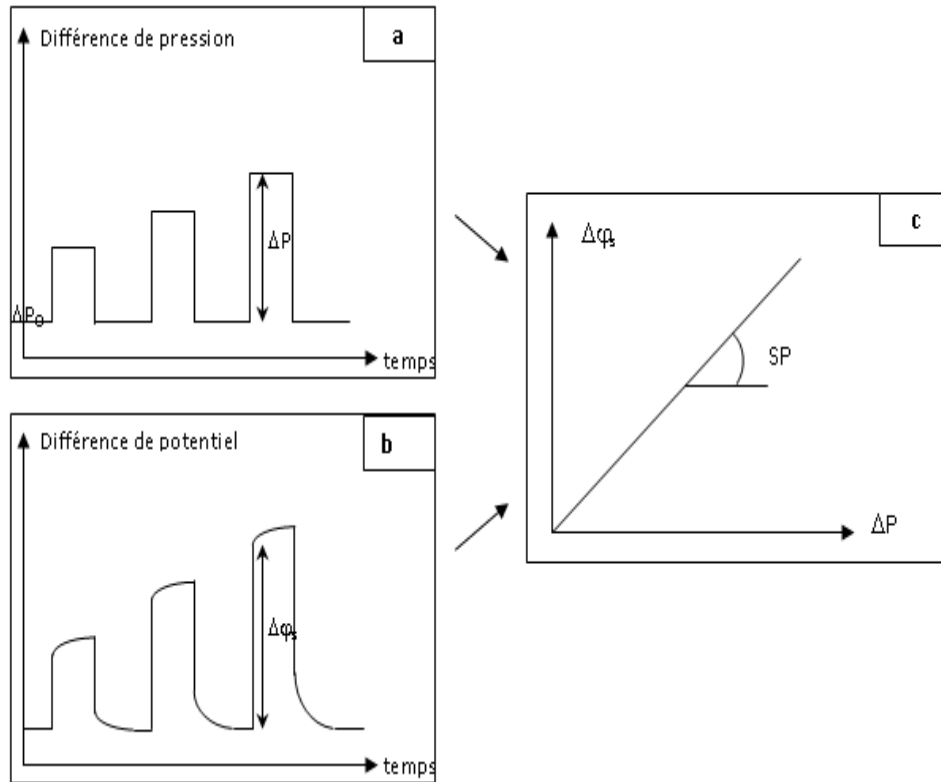


Figure I-15. Origine du potentiel d'écoulement [22].

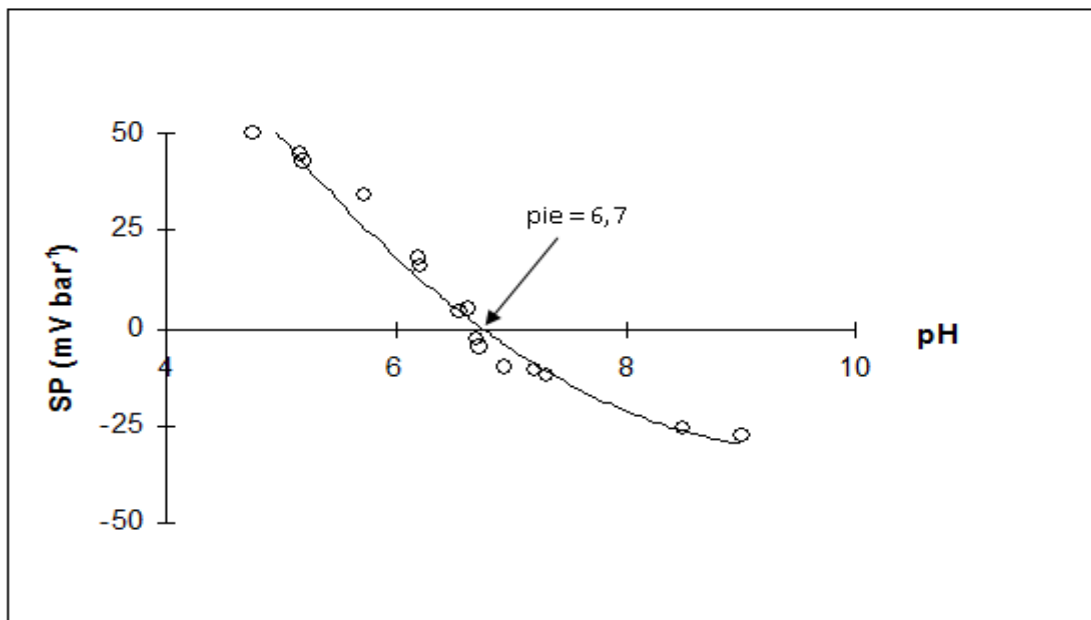
La différence de potentiel électrique résultant du déséquilibre de charges produit entre les extrémités des pores par le gradient de pression, génère un courant de conduction  $I_c$  opposé au flux convectif des charges. Un état stationnaire se traduisant par l'égalité des courants d'écoulement et de conduction est très vite atteint ( $I = I_s + I_c = 0$ ). La différence de potentiel électrique mesurable aux extrémités des pores représente le potentiel d'écoulement ( $\Delta\phi_s$ ) (figure I-16-b ).

Une expérience type consiste à mesurer la différence de potentiel électrique instantanée s'établissant lorsqu'une surpression ( $\Delta P$ ) est appliquée sur l'une des faces de la membrane (figures I-17-a et 17-b). En augmentant la surpression, on accentue le déplacement local des ions dans la couche diffuse. La polarisation des pores devient alors plus importante, ce qui se traduit par une augmentation du potentiel d'écoulement ( $\Delta\phi_s$ ). Si les solutions séparées par la membrane ont même concentration ( $\Delta C = 0$ , condition requise dans la définition du potentiel d'écoulement), la variation de  $\Delta\phi_s$  avec  $\Delta P$  est linéaire (figure I-17-c). La pente de la droite ainsi obtenue représente le coefficient de potentiel d'écoulement (SP) :

$$S = \mathfrak{P} \left( \frac{\Delta\phi_s}{\Delta P} \right)_{I=0, \Delta C=0} \dots\dots\dots (I-3)$$



**Figure I-17.** Représentation schématique d'une séquence de mesure du potentiel d'écoulement.  $\Delta\phi_s$  : potentiel d'écoulement, SP : coefficient de potentiel d'écoulement



**Figure I-18.** Coefficient de potentiel d'écoulement (SP) en fonction du pH; KCl 0,006 molL<sup>-1</sup>. Membrane UF Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> (seuil de coupure: 2 kD), TAMI Industries [23].

La figure I-18 donne un exemple de variation du coefficient de potentiel d'écoulement en fonction du pH de la solution dans le cas d'une membrane céramique. Le pH particulier pour lequel le coefficient de potentiel d'écoulement s'annule correspond au point isoélectrique (pie) du système membrane-solution (pie = 6,7 dans l'exemple présenté sur la figure I-18). En deçà de cette valeur, la charge nette de la membrane est positive tandis qu'elle est négative pour des pH supérieurs au pie. C'est le caractère amphotère des groupements hydroxyyles présents à la surface de la membrane céramique qui induit les valeurs positives ou négatives du coefficient de potentiel d'écoulement selon la valeur du pH.

### B.7. Phénomènes limitant le transfert de matière

En fonctionnement, les procédés de filtration membranaire subissent une baisse de productivité : le flux de perméation diminue à pression appliquée constante ou la pression augmente à flux de perméation constant. Cette baisse de perméabilité est imputable à l'accumulation de matière sur la surface (ou dans) la membrane.

On distingue deux phénomènes :

- la polarisation de concentration qui résulte de l'accumulation de la matière à l'interface sous forme solubilisée ou dispersée. La matière à l'interface est dans le même état que dans la solution mais à des concentrations bien plus importantes. Ces concentrations importantes peuvent réduire la perméabilité notamment en générant une contre-pression osmotique (terme  $\Delta\Pi$  de l'équation I.4). Ce phénomène est réversible si l'on baisse la pression, la matière solubilisée ou dispersée dans la couche revient en solution par diffusion.
- le colmatage résulte du dépôt de la matière à l'interface ou dans le milieu poreux. Le colmatage engendre une résistance à l'écoulement supplémentaire. La partie superficielle du colmatage peut être éliminée par un balayage tangentiel (utilisation d'une vitesse tangentielle importante dans le module de filtration pour éroder le dépôt) le plus souvent combiné à un rétrolavage (ou *backflush*).

#### B.7.1. Colmatage

Le colmatage peut être défini comme l'ensemble des phénomènes qui interviennent dans la modification des propriétés filtrantes d'une membrane, excepté le compactage et la modification chimique du matériau. Il s'agit de phénomènes physiques, chimiques, biologiques se produisant à l'interface membrane-solution ou dans le volume poreux, dont la

conséquence est la formation de dépôt (éventuellement une obstruction des pores) entraînant à la fois une diminution de perméabilité et des variations de sélectivité. Le colmatage des membranes est le problème le plus aigu des problèmes rencontrés en filtration membranaire des eaux. Ce sujet a fait l'objet de nombreux travaux de recherche portant sur la modélisation du colmatage [34], sur les indicateurs de colmatage [35] ou sur les mécanismes de colmatage [36].

Le colmatage d'une membrane peut résulter (figure I-19) : [25, 26, 27] :

- soit de l'obstruction des pores à l'intérieur même de la membrane (colmatage en profondeur).
- soit de phénomènes d'adsorption.
- soit enfin d'un dépôt de matière par convection [7].

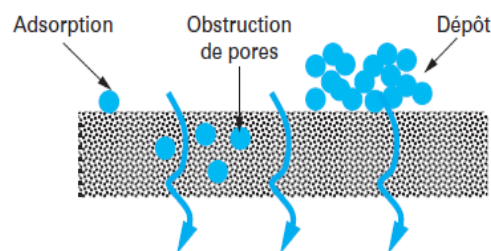


Figure I-19. Principaux mécanismes de colmatage

### B.7.2. Polarisation de concentration

Pendant la filtration membranaire, les espèces retenues s'accumulent à la surface de la membrane. Ainsi, la concentration d'une espèce au voisinage de la membrane va augmenter jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse entre le flux transféré à travers la membrane sous l'action du gradient de pression et le flux qui diffuse en sens inverse sous l'action du gradient de concentration de la couche limite vers la solution [14, 15].

La polarisation de la concentration, et donc l'augmentation de la concentration à la surface de la membrane, a plusieurs effets négatifs. Cela réduit le taux de séparation observé. Cela facilite le colmatage des membranes en déplaçant les équilibres d'adsorption vers des conditions plus propices à un plus grand dépôt à la surface des membranes. La présence de la couche de polarisation de la concentration a aussi comme effet d'augmenter le gradient de pression osmotique de part et d'autre de la membrane. La pression osmotique peut être estimée par la relation suivante [36]:

$$\Delta\Pi = \frac{\nu C_s RT}{M} \dots\dots\dots(I-4)$$

La pression osmotique est d'autant plus forte que la masse molaire,  $M$ , est faible et que la concentration du soluté,  $C_s$ , est élevée. À concentration égale, les solutés de faible masse molaire comme les sucres simples, les peptides ou l'urée vont exercer des pressions osmotiques beaucoup plus fortes que les solutions colloïdales. Mais dans les eaux douces de surfaces, les concentrations en sels dissous et en molécules de faibles masses molaires sont relativement faibles. L'effet osmotique ne devrait donc pas être très prononcé mais cela reste à vérifier.

Les développements récents concernant les matériaux membranaires sont basés sur trois axes:

- L'axe principal des recherches entreprises au laboratoire a consisté une recherche de l'amélioration de configurations existantes, tant d'un point de vue coût que du point de vue performances, par la modification de la nature membranaire (par exemple, insertion de fonctions au sein d'une matrice ou modification des propriétés de surface).
- Le développement de nouveaux concepts séparatifs ou d'approches d'élaboration innovantes, avec comme objectif l'amélioration des propriétés de transport (structuration de la porosité ou des fonctions complexantes) et de la sélectivité.
- L'application croissante des techniques membranaires dans le domaine de la biologie (alimentaire, biochimie, pharmacologie...).

### **C. Matériaux membranaires et caractérisation**

Les produits céramiques sont extrêmement intéressants dans le domaine des supports membranaires à cause de leurs grandes stabilités chimiques et mécaniques. L'utilisation d'un matériau est liée à son coût de fabrication d'ou la nécessité d'orienter les recherches actuelles vers l'exploitation des matières à coût moins élevé.

Nous avons identifié comme sujets pertinents sur les nouveaux matériaux membranaires, les travaux publiés ayant conduit à la réalisation d'un vrai système séparatif. Parmi les travaux marquants récents, de nombreux travaux portent sur la modification ou l'amélioration (par l'ajout d'éléments complémentaires) de configurations membranaires préexistantes. La modification peut par exemple concerner un type d'élaboration traditionnel de membranes céramiques avec cependant l'utilisation de matières premières naturelles [52, 53] ou une élaboration plus contrôlée pour améliorer la sélectivité [54]. A l'heure actuelle plusieurs travaux ont été publiés, sont décrits le développement des matériaux en céramique microporeux basés sur l'argile pour le traitement des effluents liquide [52, 53, 55, 56].

## C.1. Les argiles propriétés et applications

### C.1.1. Définition

Les argiles sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés et la majorité des minéraux argileux appartiennent au groupe des silico-aluminates phylliteux. Ils sont organisés en couches planes infinies constituées d'unités structurales tétraédriques et octaédriques reliées par leurs sommets. Ce type de structure à très grande surface spécifique associée à des caractéristiques physico-chimiques très particulières, explique la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges de cations et d'anions dans le réseau ou adsorbés en surface.

### C.1.2. Propriétés et applications

Les propriétés des argiles ont été reconnues et utilisées depuis la plus haute antiquité. Nos ancêtres de la préhistoire fabriquaient des poteries rudimentaires et des outils en silex. La composition d'une solution saline est modifiée au contact de l'argile: des cations "disparaissent" et sont remplacés par d'autres empruntés à l'argile elle même; c'est le phénomène d'échange de cations [57].

Les diverses applications des argiles sont liées à leurs propriétés spécifiques dont l'adsorption, l'échange d'ions et la nature de leurs surfaces. L'argile, par la nature colloïdale de ses particules de silicates, montre en présence d'eau, des propriétés spécifiques qui permettent le façonnage. Après séchage et cuisson, elles forment des matériaux de céramiques silicatés dont les propriétés d'usage sont utiles à notre cadre de vie. Calcinées à haute température avec du calcaire, elles forment des ciments. En association avec des minéraux riches en alumine, elles servent de matériaux réfractaires.

Les propriétés colloïdales des argiles sont largement utilisées dans l'industrie (papeterie, cosmétique, etc.). Les propriétés adsorbantes des argiles jouent un rôle très important dans l'agriculture (adsorption et échanges d'ions minéraux) et l'industrie (décoloration, dégraissage, clarification des eaux, etc.). Les argiles sont aussi exploitées pour leurs propriétés catalytiques : la surface étendue que forment leurs microcristaux favorise les propriétés physico-chimiques de ces surfaces.

Dans le milieu naturel, les argiles favorisent aussi bien la fertilité des sols, la rétention de polluants (pesticides par exemple), la formation de barrières géochimiques pour le stockage des déchets, les propriétés rhéologiques des boues de forage. Les matériaux argileux sont également des traceurs pétro-géochimiques : produits d'altération hydrothermale, indicateurs de diagenèse, propriétés chimiques d'adsorption, etc.) [58, 59]. De tous les minéraux argileux,

les argiles kaolinitiques sont sans doute celles dont les usages sont les plus variés et les plus « nobles ».

Pour réaliser cette étude, nous avons choisi une argile type kaolin. Pour améliorer les propriétés des produits fini, et de modifier la porosité des supports argileux nous avons l'oxyde de zirconium, qui est connu pour favoriser la densification [83].

## C.2. Zircon et ses applications

### C.2.1. Sources minérales

La zircon (ou oxyde de zirconium  $ZrO_2$ ) est extraite de deux minéraux naturels : la baddeleyite (qui contient toujours un peu d'oxyde de Hafnium  $HfO_2$ ) et le zircon ( $ZrSiO_4$ ). Le zircon en est la source principale. Il se trouve facilement sous forme de sable sur certaines plages d'Australie, d'Afrique du Sud ou des Etats Unis d'Amérique. La plus grosse partie des productions de zircon sert directement à réaliser des réfractaires. Le reste est utilisé pour fabriquer des zircons dont la pureté dépend largement du processus d'élaboration. La baddeleyite est beaucoup moins répandue. En général associée à de petites quantités d'oxydes de fer et/ou de silice (entre 1% et 1.5%), elle se trouve au Brésil (Brazillite) et en Afrique du sud (la principale source de baddeleyite à l'heure actuelle) [75].

### C.2.2. Cristallographie de la zircon

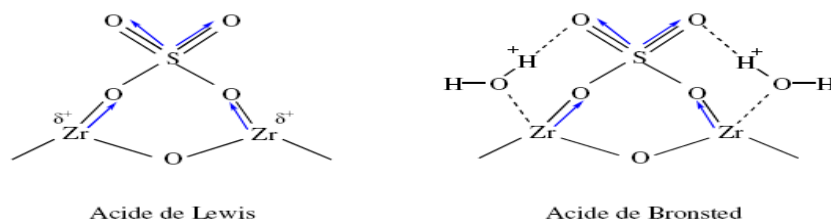
L'oxyde de zirconium présente trois différentes formes cristallines : une phase monoclinique, thermodynamiquement stable à des températures de calcination inférieures à  $1100^\circ C$  ; une structure quadratique, stable entre  $1100^\circ$  et  $1900^\circ C$  ; et une phase cubique, stable au dessus de  $1900^\circ C$  [77]. Par ailleurs, les formes quadratique et cubique peuvent être présentes avec des structures métastables à des températures plus basses [78].

**Tableau I.4.** Caractéristiques des trois principales structures cristallines de la zircon [70]

| Structure cristalline | Orthorombique   | Monoclinique  | Quadratique                                    | Cubique                  |
|-----------------------|---|---|--|--------------------------|
| Groupe d'espace       |   | $P2_1/c$  | $P4_2/nmc$                                     | $Fm3m$                   |
| paramètres            | $a=5.042 \text{ \AA}$<br>$b=5.092 \text{ \AA}$<br>$c=5.257 \text{ \AA}$ | $a=5.156 \text{ \AA}$<br>$b=5.191 \text{ \AA}$<br>$c=5.304 \text{ \AA}$<br>$\beta=98.9^\circ$ | $a=3.602 \text{ \AA}$<br>$c=5.177 \text{ \AA}$ | $a=5.124 \text{ \AA}$    |
| Densité               | $6064 \text{ kg.m}^{-3}$  | $5830 \text{ kg.m}^{-3}$  | $6100 \text{ kg.m}^{-3}$                       | $6090 \text{ kg.m}^{-3}$ |

### C.2.3. Structure des sites actifs

L'une des premières structures des sites actifs de la zircone a été suggérée par Tanabe *et coll.* [77] (figure I-20). Les groupements sulfates induisent un effet attracteur d'électrons sur les atomes de zirconium voisins, liés aux  $\text{SO}_4^{2-}$  par des liaisons S–O–Zr. Cette induction électronique est à l'origine de la forte acidité de la zircone. Dans la littérature, l'importance de cet effet inductif est quasi unanimement reconnue [78, 80]. Ces sites de Lewis prédomineraient sur les surfaces calcinées à haute température et complètement déshydratées. Par contre, la présence d'eau transformerait ces sites acides de Lewis en sites acides de Bronsted dont les protons seraient très réactifs.



**Figure I-20.** Structure du site actif sur des zircons sulfatés, proposée par Tanabe et al [77]

### C.2.4. Applications

La zircone est l'un des matériaux céramiques de type oxyde les plus étudiés et utilisé dans de nombreux domaines. Ces principales propriétés sont un fort indice de réfraction, une bonne conductivité ionique, un polymorphisme à température ambiante, une très bonne résistance mécanique et une très importante réfractarité. Il est également important de noter que contrairement à la silice, la zircone n'existe pas sous forme amorphe et cristallise spontanément. Les récents développements de la chimie du sol gel peuvent s'appliquer à la préparation de particules d'oxydes minéraux capables de générer une structure microporeuse après frittage. A cette échelle, les interactions entre le matériau membranaire et les solutés deviennent très importantes. L'oxyde de zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ) est choisi comme matériau membranaire en raison de leur stabilité thermique. Après optimisation des conditions de synthèse au moyen de caractérisations statiques sur poudres, ces oxydes minéraux ont présenté une structure entièrement microporeuse avec des particules de taille nanométrique. De plus, ils ont développé de grandes surfaces spécifiques qui induisent des densités de charge élevées. Le développement de la membrane zircone s'est poursuivi par une optimisation du processus d'élaboration et de dépôt de la couche microporeuse [88, 93]. Des rétentions en solutés modèles dans la gamme de la nanofiltration ont été obtenues avec des perméabilités élevées. La forte densité de charge de la zircone stabilisée assure la rétention de



90% d'ions sulfates à pH basique. Le caractère amphotère du matériau membranaire a été mis en évidence.

### **C.3. Caractérisation des membranes**

La détermination des caractéristiques d'une membrane a pour objectif d'aider au choix de celle-ci pour une application donnée, mais aussi d'acquérir une meilleure compréhension de l'évolution de ses performances en cours d'utilisation.

Les méthodes utilisées nous permettent d'accéder à des grandeurs macroscopiques ou microscopiques, caractéristiques de la structure membranaire et de la chimie du matériau. Certaines de ces techniques sont propres aux procédés membranaires ou de séparation, d'autres font appel au domaine des polymères ou sont beaucoup plus générales.

Lors du choix d'une membrane, les caractéristiques structurales et de transfert (perméabilité hydraulique et courbe de sélectivité) sont les plus importantes car elles nous renseignent sur les performances de la membrane pour une séparation choisie : débit de perméat que nous pouvons espérer et taille des molécules qui sont susceptibles d'être retenues par la membrane. Interviennent également, dans le choix des membranes, les propriétés physico-chimiques et chimiques de surface (charge, caractère hydrophile-hydrophobe, composition chimique) qui permettent, dans une certaine mesure, de prédire les phénomènes de colmatage et les interactions entre les différents types de molécules à la surface de la membrane. De plus, elles peuvent avoir un rôle dans les mécanismes de transport.

#### **C.3.1. Caractéristiques structurales**

Différentes méthodes de caractérisation ont été développées pour accéder à des informations sur la structure des membranes, particulièrement sur la taille des pores. On peut les classer selon trois types : les techniques microscopiques, les techniques d'intrusion ou de déplacement de liquide, les techniques de mesure de rétention de traceurs.

#### **C.3.2. Caractérisation de la charge des membranes**

Une membrane poreuse n'étant jamais neutre mais porteuse de charges, des interactions de type électrostatique participent également au transfert. De ce fait, de plus en plus de chercheurs et d'industriels ressentent aujourd'hui la nécessité de caractériser d'autres propriétés que la distribution de tailles de pores, comme le potentiel  $\zeta$  qui fait l'objet de la paragraphe (B.6.3).

### C.3.3. Détermination du caractère hydrophile/hydrophobe des membranes

Le caractère hydrophile d'un matériau est un paramètre très important puisqu'il conditionne les interactions soluté-membrane et solvant-membrane. Dans de nombreuses applications, l'efficacité des membranes hydrophiles est supérieure à celle des membranes hydrophobes, ces dernières étant confrontées à un colmatage plus important dès lors que des molécules ou particules hydrophobes (protéines, colloïdes...) sont présentes dans le fluide filtré [18]. Il en est de même avec les tensioactifs dont l'adsorption est plus prononcée sur les matériaux hydrophobes [19].

De plus, l'énergie des interactions entre molécules hydrophobes et surface hydrophile étant plus faible que pour un système hydrophobe-hydrophobe, la régénération de la surface par lavage sera plus facile dans le premier cas [20]. Le caractère hydrophile/hydrophobe d'une membrane est déterminé en réalisant des mesures d'angle de contact ou en utilisant une balance de mesure d'ascension capillaire. Le liquide classiquement utilisé pour cela est de l'eau.

**CHAPITRE II**

**PROCEDES EXPERIMENTAUX ET LES METHODES ANALYTIQUES**

**Introduction**

L'objectif de ce chapitre est de présenter le matériel et les méthodes mises en œuvre au cours de cette étude.

Nous allons montrer les méthodes d'élaboration des supports membranaires, les couches filtrantes, les différents fluides utilisés et les protocoles des études effectués. On présente enfin les notions de flux, rétention, abattement et les autres paramètres de filtration.

## II.1. Elaboration des membranes céramique

L'utilisation des techniques membranaires dans les pays émergents pour la dépollution se heurte à leur coût relativement élevé alors que des matériaux naturels abondants comme les argiles pouvant servir à l'élaboration de supports de membranes, existent en abondance. On a pu ainsi préparer des supports tubulaires à partir de kaolin qui présentent des qualités de porosité et de résistance mécanique satisfaisantes.

### II.1.1. Matières premières argileuse

Les composantes principales utilisées pour la fabrication des supports en céramique sont des poudres inorganiques, des additifs organiques et des dissolvants. Les facteurs importants du choix de la poudre inorganique sont la dimension particulaire, la distribution et la forme des particules. Ils exercent un effet sur la distribution de la porosité, de la taille du pore et la grandeur du produit fini [93].

Afin d'améliorer la porosité, des additifs organiques, tels que des plastifiants, des lubrifiants, des défloculants, des agents de rétention de l'eau, sont employés pendant le processus de fabrication pour donner à la membrane les propriétés requises.

Le choix et la quantité d'additifs organiques est très important. Il exerce un effet sur les propriétés des supports, qui affectent le choix de la méthode de fabrication (extrusion, coulage, ...etc.) et les propriétés du produit fini [94- 95].

Pour cette étude on utilise une argile type kaolin comme matière première pour la synthèse du support tubulaire amélioré par l'ajout d'oxyde de zirconium à 50% en poids.

Le kaolin utilisé dans notre travail est fourni par l'entreprise de céramique de Ghazaouet (Tlemcen), sous forme de poudre finement broyée. C'est un produit naturel de couleur blanche disponible comportant très peu d'impuretés. Sa composition chimique et minéralogique sont regroupées dans les tableaux II.1 et II.2.

**Tableau II.1.** Composition minéralogique du kaolin.

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

**Tableau II.2.** Composition chimique du kaolin.

| Composant                      | Valeur | Unité |
|--------------------------------|--------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 49.4   | %     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 35.5   | %     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.9    | %     |
| TiO <sub>2</sub>               | <0.3   | %     |
| K <sub>2</sub> O               | 1.55   | %     |
| Na <sub>2</sub> O              | <0.1   | %     |
| CaO                            | <0.1   | %     |
| MgO                            | <0.4   | %     |
| pF                             | 11.8   |       |

La préparation des membranes à partir de produit argileux comporte les étapes suivantes :

- La préparation de la barbotine à partir d'une poudre (kaolin + % ZrO<sub>2</sub>) mélangée avec une quantité d'eau convenable pour le gâchage. L'ajout de zircone a pour but d'améliorer les propriétés du produit fini.
- L'ajout d'un agent défloculant (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) pour favoriser la dispersion des particules argileuses à l'intérieur de la phase liquide, ce qui permet une diminution de la viscosité de la barbotine jusqu'à une valeur adéquate pour le coulage (la viscosité élevée a pour inconvénient de limiter la coulabilité de la barbotine).

#### - **Mesure de la viscosité de la barbotine**

La viscosité caractérise l'écoulement de la barbotine et elle est souvent déterminée en utilisant un viscosimètre à écoulement (type Lehmann) et un viscosimètre de torsion (type Gallenkamp). Celle-ci doit permettre une fluidité suffisante de la barbotine pour assurer un

remplissage correct des moules. La viscosité de la barbotine est calculée par la formule suivante :

$$\eta = k \cdot \rho \cdot t \dots\dots\dots (II-1)$$

Avec :

$\eta$  : viscosité en poiseuille(Pa.s) ;

$t$  : temps d'écoulement(s) ;

$\rho$  : densité en (kg/m<sup>3</sup>) ;

$k$  : constant de l'appareil (N.m/kg).

La valeur de la viscosité trouvée est :  $\eta = 1.56$  cPo (centipoise).

### - Moulage par Coulage

La réalisation d'une suspension stable dans l'eau, encore appelée barbotine, est la première étape de cette technique. La plupart des céramiques se dispersent très mal dans l'eau, et par conséquence on a toujours recours à un ajout dispersant [115, 138]. 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.

Le support est ensuite démoulé, séché puis traité thermiquement avec une vitesse de montée en température de 5°C/min.

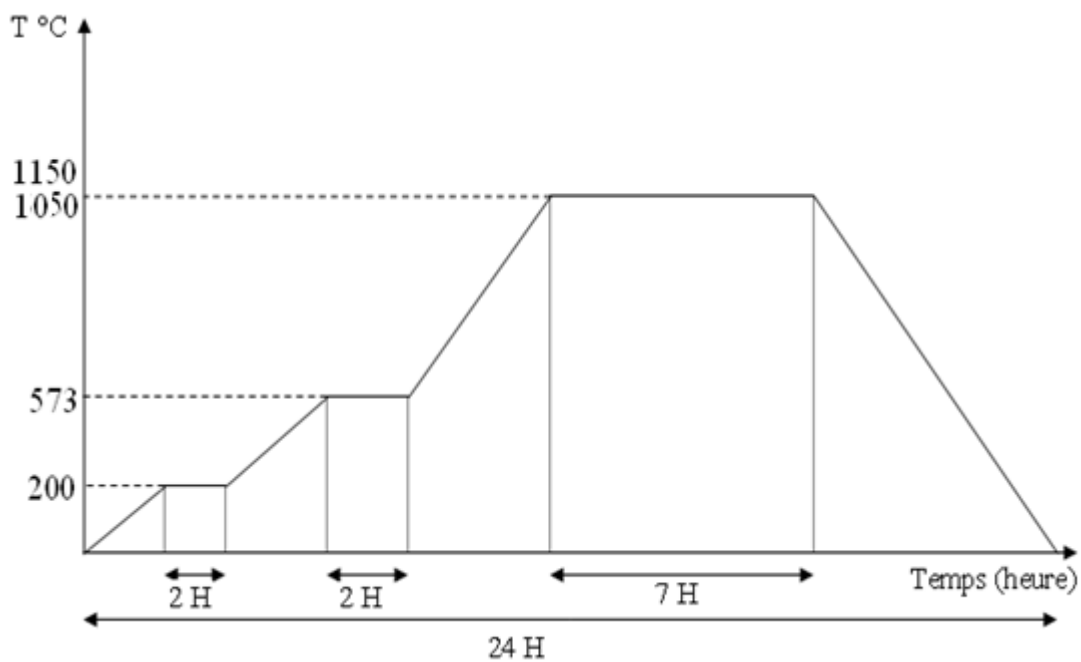
### - Séchage

Le séchage est réalisé à température ambiante est sert uniquement à l'élimination de l'eau qui conduit à la consolidation de la pièce crue. En effet, tous les additifs organiques présents dans la pâte céramique ont une température d'évaporation ou de carbonisation supérieure à 100°C.

### - Cuisson

Le traitement thermique confère au produit en céramique leur taille et forme finales ainsi que leur résistance et leurs propriétés mécaniques exigées. Le traitement thermique régulier actuel qui est établi aux échantillons, en prenant en considération la température de déplacement des additifs provisoires, et la consolidation des supports. Le diagramme illustré dans la figure II-1, montre une augmentation régulière de la température jusqu'au 200°C suivi d'un palier de deux heures correspondant à l'élimination complète des matières organiques et de l'eau restante après le séchage. Un palier à 573°C est nécessaire à la transformation de quartz  $\alpha$  en quartz  $\beta$ . Induisant des transformations liées au changement de volume et de poids. L'eau structurale est dégagée à l'intervalle de température entre 400-700°C avec la formation de la métakaolinite [42, 44]. La métakaolinite se décompose entre 900 et 950°C, et la mullite

commence à se former à partir de 970 °C. Un 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 support. Durant ce palier, la transformation de la variété monoclinique de la zirconne, en variété quadratique se réalise ainsi qu'une bonne consolidation du support est le produit fini composé seulement de la mullite, de la cristobalite et de la phase vitreuse. Ces constatations sont confirmées par les analyses thermiques (ATG/DSC), par diffraction des rayons X et par les photos MEB.



**Figure II-1.** Diagramme de traitement thermique des supports membranaires [28].

La figure II-2 montre la configuration des tubes élaborés et traités thermiquement.



**Figure II-2.** Configuration de membranes céramique

### II.1.2. Etude du retrait et d'absorption

Les études antérieures [28] du taux de retrait et le taux d'absorption ont montré que le taux de retrait diminue avec l'augmentation de la teneur en oxyde de zirconium. Ceci peut être expliqué comme suit :

La zircone présente une évolution cristallographique en fonction de sa température, entre 1 000 °C et 1 100 °C, la phase monoclinique devient quadratique. Ce changement cristallographique s'accompagne d'une diminution en volume de 4.5% comme il a été rapporté par la littérature [100]. La variation du volume influe sur la porosité des supports, donc le matériau devient très compact par l'élimination de la porosité, due au phénomène de renforcement par transformation de phase [101, 102]. De même le taux d'absorption varie de façon décroissante avec l'augmentation de la teneur en oxyde ajouté, ce qui implique une diminution de la porosité.

### II.1.3. Amélioration des membranes

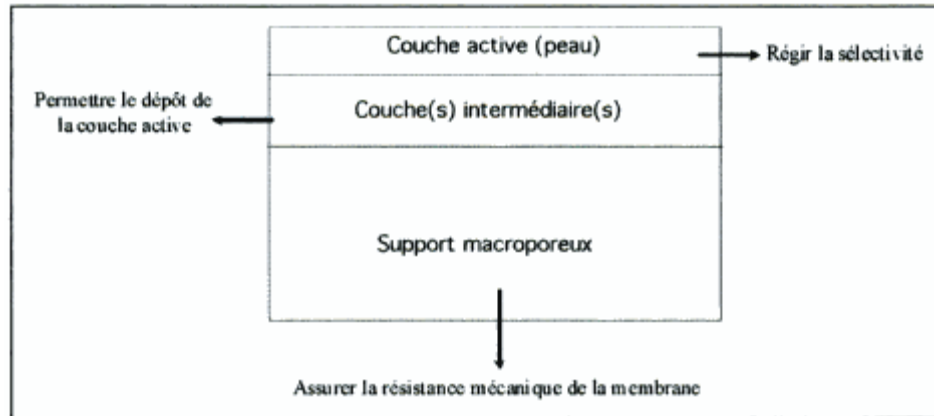
Les supports considérés comme des membranes à structure asymétrique possédant plusieurs couches élaborées à partir de matériaux de différentes natures chimiques. Les différentes couches constituant une membrane possèdent toutes une fonction bien définie. On distingue (figure II-3) :

- la couche support : elle est macroporeuse et relativement épaisse, elle représente en général au moins 99% de l'épaisseur totale de la membrane, son rôle est d'assurer la



résistance mécanique de la membrane tout en ne contribuant que très faiblement à sa résistance hydraulique.

- La couche active : on parle également de couche filtrante ou de peau, elle peut être poreuse et représente la partie sensible de la membrane, il s'agit d'une couche très mince dont l'épaisseur varie de quelques centaines de nanomètre à quelques micromètres.
- La couche intermédiaire : il s'agit d'une couche de faible épaisseur et très perméable dont le rôle est de permettre le dépôt de la couche active.



**Figure II-3.** Fonctions des différentes couches d'une membrane

### II.1.3.1. Préparation des couches filtrantes

- a. Préparation de la couche en 3-Mercaptopropyl triméthoxysilane 85%
- b. Préparation de la couche à partir TEOS (Tetraéthylorthosilicate 98%)

### II.1.3.2. Activation des membranes

Nous avons mis au point quatre types différents de supports; il s'agit d'un support monocouche de barbotine engobé par une couche de kaolin et 3% en poids de  $ZrO_2$  symbolisé respectivement selon la température de cuisson  $1050^\circ C$  et  $1150^\circ C$  par MF1 et MF2, d'un support à tri couche symbolisé par AMF1, c'est le support MF1 activé par l'engobage d'une couche de tétraéthylorthosilicate 98% (TEOS) et d'un support composé d'une couche MF2 engobé par une couche filtrante de 3-Mercaptopropyl triméthoxysilane 85% (3-MPTS) symbolisé par AMF2. En plus des ces quatre membranes nous avons mis au point deux autres membranes qui sont ADLS et DLS.

Le but des modifications est de diminuer la taille des pores et d'améliorer les performances de la surface des membranes. Les supports activés par l'ajout des couches minces sont traités à différentes températures. Ces dernières sont choisies après plusieurs essais.

- membrane AMF2: après séchage à l'air libre pendant 24 heures, la membrane est cuite à une température de 780°C pendant 3heures.
- membrane AMF1 : après séchage à l'air libre pendant 24 heures, la membrane est cuite à une température de 470°C pendant 3heures.

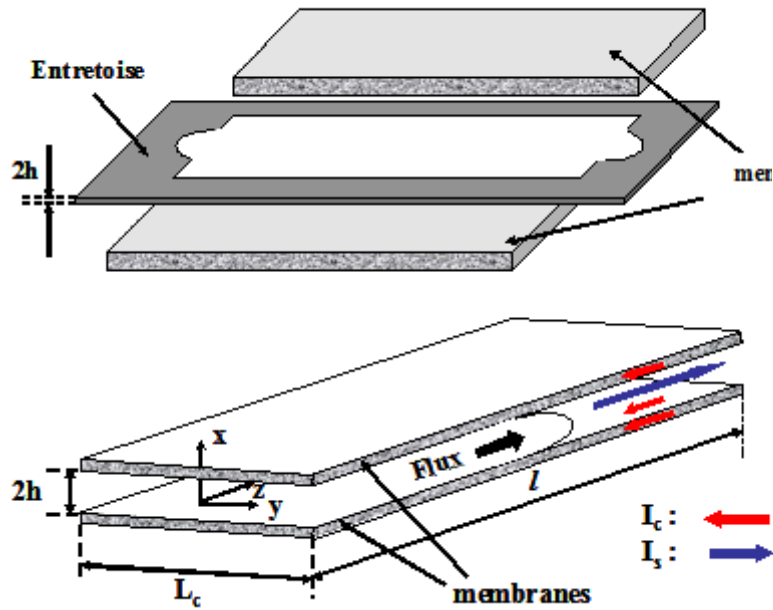
## II.2. Méthodes de détermination des propriétés électriques des membranes

### II.2.1. Mesures de potentiel d'écoulement tangentiel

La technique du potentiel d'écoulement transversal utilise une différence de pression qui traverse l'ensemble de la structure multicouche de la membrane. Dès lors, il est évident que le signal mesuré ne reflète pas rigoureusement les propriétés de la couche active mais qu'une partie de ce signal provient de la réponse des couches sous-jacentes. Afin de s'affranchir des difficultés liées à l'interprétation des mesures de potentiel d'écoulement transversal dans le cas des membranes asymétriques de NF / basse UF [94, 95, 96, 97, 98], des mesures de potentiel d'écoulement réalisées tangentiellement à la couche active de la membrane (couche responsable de la sélectivité) ont alors été développées [20, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111].

L'intérêt de la technique de potentiel d'écoulement tangentiel est d'être applicable aussi bien à des matériaux denses que poreux. Dans le cas des membranes de filtration, il faut néanmoins préciser que les mesures tangentielles ne permettent pas de prendre en compte les phénomènes spécifiques susceptibles de se produire à l'intérieur des pores ou les différences possibles, en terme de chimie de surface, entre les surfaces interne (parois de pores) et externe de la couche active.

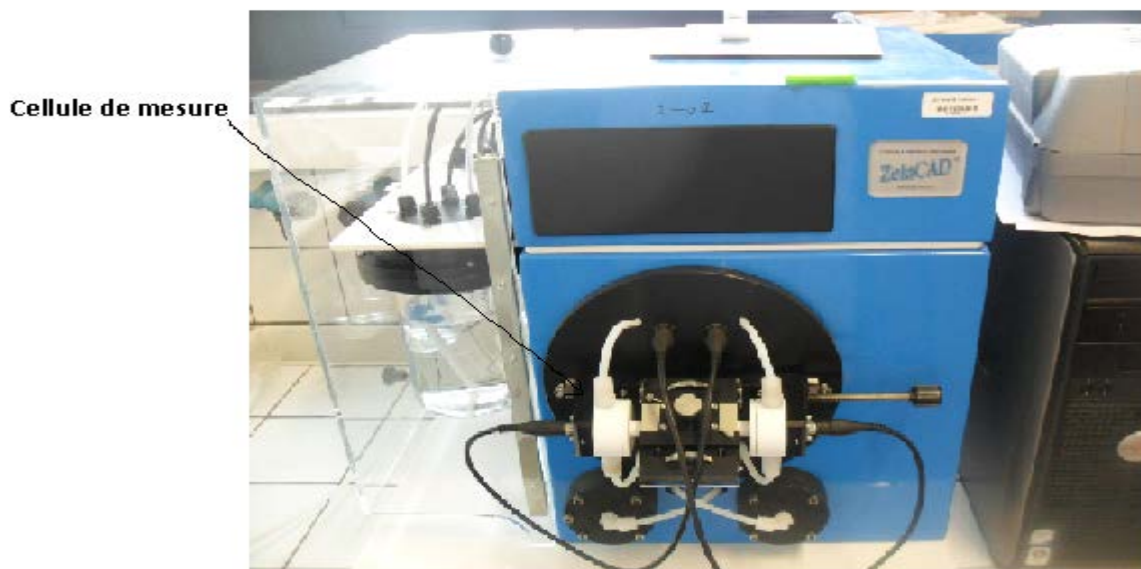
La méthode du potentiel d'écoulement tangentiel consiste à appliquer un gradient de pression hydrostatique à travers un canal d'écoulement formé par deux membranes identiques (figure II-4) séparées par une entretoise (les couches actives des deux membranes étant mises en regard puis à mesurer la différence de potentiel électrique s'établissant de part et d'autre de ce canal. La hauteur du canal est donc fixée par l'épaisseur de l'entretoise.



**Figure II-4.** Représentation schématique d'un canal d'écoulement formé par deux membranes planes.

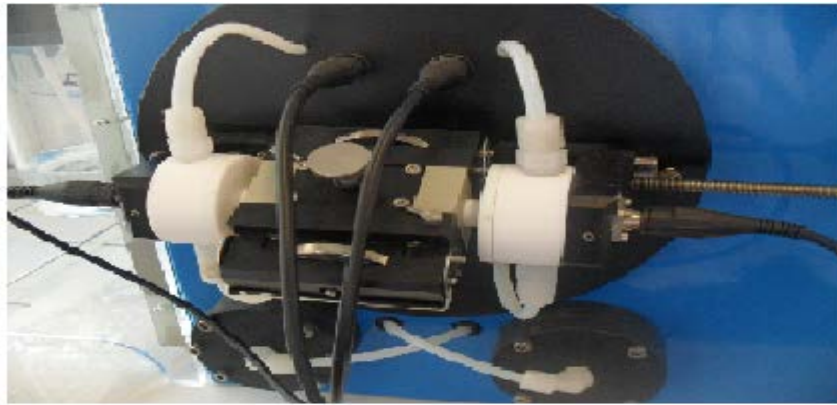
### II.2.2. Zêta-mètre

Les mesures de potentiel d'écoulement tangentiel ont été effectuées à l'aide du zêta-mètre « Zéta-CAD » (CAD Instrumentation, France) (figure II-5). Ce dernier mesure la différence de potentiel électrique induite par la mise en circulation d'une solution à travers un canal de géométrie parallélépipédique formé par une paire de membranes planes identiques.



**Figure II-5.** Zéta-mètre ZétaCAD permettant la mesure du potentiel d'écoulement tangentiel

La membrane utilisée est découpée en deux rectangles identiques qui sont fixés dans la cellule à l'aide d'un mastic à base de silicone, les couches actives (côté de la membrane qui a un aspect plus brillant) formant le canal d'écoulement de géométrie parallélépipédique (cf. figures II-4 et II-6). L'épaisseur de ce canal peut varier de 50 à 200  $\mu\text{m}$  environ selon l'épaisseur des échantillons membranaires utilisés. Le gaz  $\text{N}_2$  est utilisé pour faire circuler le liquide à travers le canal.



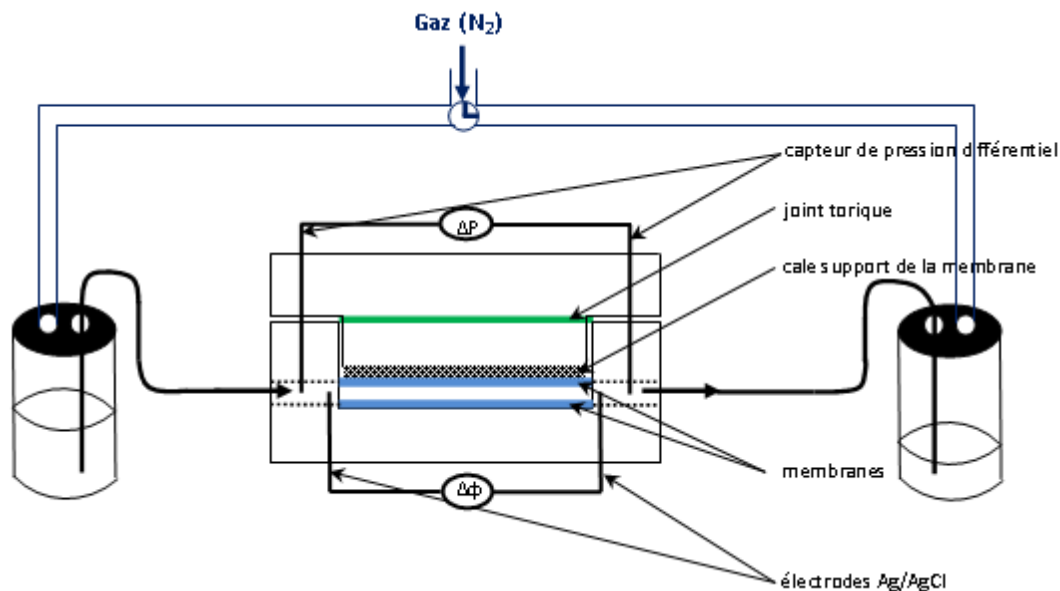
**Figure II-6.** Schéma de la cellule de mesure du potentiel d'écoulement tangential

Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure II-7. Il comprend :

- Une cellule de mesure équipée de deux électrodes Ag/AgCl placées de part et d'autre du canal d'écoulement (juste à l'entrée et à la sortie du canal) et reliées à un millivoltmètre pour mesurer le potentiel d'écoulement ( $\Delta\phi$ ).
- Un capteur de pression différentiel.
- Deux réservoirs contenant la solution d'étude.
- Une vanne d'entrée et des vannes de distribution (pilotées par un micro-ordinateur) permettant de faire circuler la solution dans les deux sens.
- Un conductimètre.
- Une sonde thermique.

L'acquisition des données est automatisée grâce à une interface spécifique qui relie les appareils de mesure (pression, potentiel, conductivité et température) à un logiciel qui réalise

un premier traitement des données expérimentales. Le logiciel contrôle différents paramètres expérimentaux : pression à appliquer, durée d'application de cette pression, et incréments d'augmentation de pression. Il permet de suivre l'évolution des mesures en fournissant de la courbe  $\Delta\phi = f(P)$ .



**Figure II-7.** Schématisation du dispositif de mesure du potentiel d'écoulement tangentiel.

Les mesures de potentiel d'écoulement sont réalisées selon le protocole suivant. On introduit environ 0,5L de la solution dans chacun des deux récipients du zétamètre, puis la solution est mise en circulation à travers la cellule à l'aide du flux d'azote jusqu'à ce que les membranes soient en équilibre avec la solution d'étude, c'est-à-dire que les équilibres d'ionisation de surface soient atteints. La stabilité de la pente de la droite  $\Delta\phi = f(\Delta P)$  permet de déterminer si les membranes sont équilibrées ou non, cette étape dure entre 2h et une journée selon la concentration de la solution d'étude (plus une solution est concentrée, plus l'équilibrage est rapide). La différence de pression entre les extrémités du canal est alors augmentée par paliers et enregistrée en même temps que le potentiel d'écoulement. Après chaque palier de pression, le sens de circulation du fluide dans la cellule de mesure est inversé afin d'éviter tout phénomène de polarisation des électrodes. A la fin de la manipulation (durée variable selon les réglages), le logiciel fournit la pente de la droite  $\Delta\phi = f(\Delta P)$ , la conductivité de l'électrolyte, la constante diélectrique, la viscosité, la température et le potentiel zêta. Ainsi le coefficient de potentiel d'écoulement SP est déterminé à partir de la pente de la droite de variation de la différence de potentiel d'écoulement ( $\Delta\phi_s$ ) en fonction de la différence de pression hydrostatique appliquée ( $\Delta P$ ). Environ 150 mesures sont réalisées puis collectées pour tracer chaque droite.

### II.2.3. Mode opératoire

Les mesures de potentiel d'écoulement tangentiel (TSP) ont été effectuées sur les membranes céramique « AMF1 et AMF2 » dans des solutions de chlorure de potassium KCl, de concentration  $10^{-3}\text{M}$  et de pH variables.

Avant d'effectuer les mesures, les échantillons membranaires sont équilibrés avec la solution d'étude. Pour cela, on fait circuler la solution entre les deux échantillons membranaires à l'aide d'une pompe sous une pression de 1 bar. Cette étape dure 4 à 5 heures, temps nécessaire pour atteindre un état stationnaire caractérisé par une reproductibilité des mesures.

Une expérience type consiste à faire circuler le liquide alternativement dans les deux sens en incrémentant la consigne de pression à chaque cycle et en enregistrant la différence de potentiel électrique résultante (figure II-8).

Le coefficient de potentiel d'écoulement (SP) est alors déterminé à partir de la pente de la droite de variation du potentiel d'écoulement ( $\Delta\varphi_s$ ) en fonction de la différence de pression hydrostatique ( $\Delta P$ ). Environ 150 points sont collectés pour tracer chaque droite.

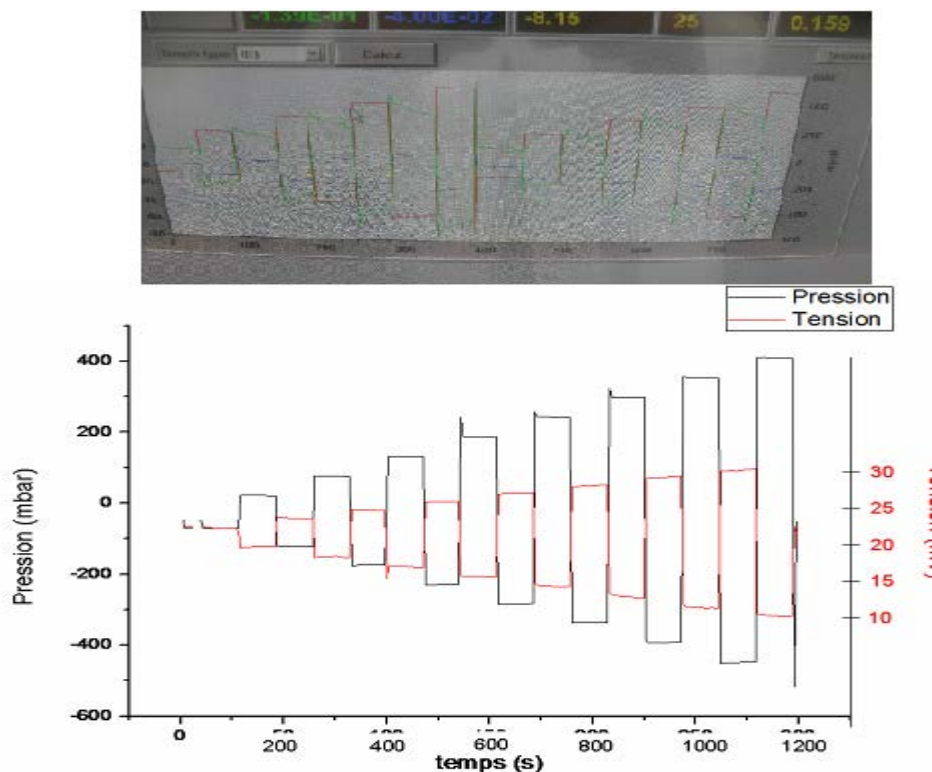


Figure II-8. Principe de mesure du potentiel d'écoulement.

Les mesures ont été effectuées avec une seule entretoise, c'est-à-dire pour une seule hauteur de canal. Celle-ci a été déterminée à partir de mesures de débit volumique ( $Q_v$ ) à travers le canal effectuées à différentes pressions ( $\Delta P$ ):

$$Q_v = \frac{2 L_c h^3}{3 \eta l} \Delta P \quad \dots\dots\dots(\text{II-2})$$

Une hauteur de canal ( $2h$ ) de  $\sim 106 \mu\text{m}$  a été obtenue.

Le potentiel zêta correspond à la valeur du potentiel électrostatique au niveau de plan de cisaillement. Ce potentiel ne peut pas être mesuré directement mais peut être calculé à partir de la mesure de grandeurs électrocinétiques comme le potentiel d'écoulement, la température, la viscosité et l'hauteur du canal (gap).

### II.3. Fluides utilisés

#### II.3.1. L'eau

La qualité de l'eau utilisée joue un rôle primordial dans les opérations de rinçage à l'eau et de nettoyage des membranes. L'eau doit être déminéralisée afin d'éviter le colmatage des membranes, mais on peut utiliser l'eau filtrée dans l'opération de pré-rinçage de la membrane pour des raisons économiques.

#### II.3.2. Rejets liquides industriels

La pollution d'une eau peut être associée à la présence d'objets flottants, de matières grossières et de particules en suspension. En fonction de la taille de ces particules, on distingue généralement : les matières grossières (décantables ou flottables), et les matières en suspension (de nature organique ou minérale) qui sont des matières insolubles, fines. Cette pollution particulière est à l'origine de nombreux problèmes comme ceux liés au dépôt de matières, à leur capacité d'adsorption physico-chimique ou aux phénomènes de détérioration du matériel (bouchage, abrasion) [134]. Après traitement physico-chimique ou biologique, l'effluent caractérisé par une forte DCO ne peut dans la plupart des cas être rejeté en milieu naturel (pollution résiduelle : matière organique qui n'a pas été réduite lors des précédents traitements, DCO dure). En effet, les effluents qu'ils soient rejetés en milieu naturel ou dans une station d'épuration communale, doivent respecter des normes en DCO de plus en plus strictes. La limite de rejet dans les effluents industriels est fixée à  $120 \text{ mg.L}^{-1}$  [50].

Dans notre travail, on a effectué un traitement de quelques effluents des rejets liquides industriels de la région de la Willaya de Relizane par les membranes en mesurant la DCO, le flux, le pH et la conductivité. Les rejets traités sont regroupé dans le tableau suivant:

**Tableau II.3.** Rejets liquides de la région de Relizane

| Désignation de l'activité industrielle                 | Lieu        | Nature de rejet | Caractéristiques du rejet   |
|--|-------------|-----------------|---|
| Complexe laitier (GIPLAIT)                             | A           | Liquide         | Eau chargée en matières organiques (DBO5, DCO élevées)                    |
| BOOM (bonneterie) ex ECOTEX                            | B           | Liquide         | Colorants, eau acide ou basique et présence d'oxydants                    |
| Teloise (conservation des légumes et fruits) ex ENAJUC | B           | Liquide         | Eau organique fermentescible (DCO, DBO5 élevé présences des MES)          |
| Tanneries (RT)   | C           | Liquide         | Eau organique (DBO5, DCO élevé) présence de chrome, sulfure, solvant..... |
| Conserverie d'olive                                    | D           | Liquide         | Eau basique (DBO5, DCO élevé)   |
| LEM (lait écrémé modifié)                              | Laboratoire | Liquide         | Matières organiques DCO élevé   |

Avec :

- **RT:** Rejet de tannage, ce type de rejet est prélevé de la tannerie de Relizane. Le tannage est l'opération qui permet de transformer les peaux en cuir qui sera utilisable comme matière première principale dans l'industrie du Cuir. Cette pollution est provoquée par les eaux usées d'origine domestique et industrielle.
- **LEM:** les laits écrémés modifiés sont obtenus par dilution (1/3, 1/9 et 1/20), le lait utilisé c'est du lait écrémé stérilisé (carrefour, lait de montagne).

### II.3.3. Solutions salines

La dureté de l'eau pose beaucoup de problème lors de son utilisation, tels qu'une désactivation des lessives, la formation de tartre de carbonate et d'hydroxyde de magnésium dans les tuyaux de réseau d'eau chaude, et dans les chaudières [107, 111]. L'échangeur thermique, et en présence de forte concentration en sulfates dans l'eau provoque la déformation de béton à cause de la formation de gypse. Ainsi s'accompagne l'augmentation



de la concentration de sulfate dans l'eau avec l'accroissement de la concentration de matière soluble dans l'eau, ce qui provoque la diminution de la possibilité d'utilisation cette eau dans les processus industriels. Les manipulations de l'ultrafiltration, sont réalisées pour étudier les performances du support tubulaire vis à vis le chlorure de sodium (NaCl), le sulfate de magnésium ( $MgSO_4$ ), le sulfate de sodium anhydre ( $Na_2SO_4$ ) et les chlorure de magnésium ( $MgCl_2$ ).

La rétention des sels est examinée en filtrant quatre solutions salines de concentration différentes 500, 1000 et 1500 ppm. Le pH des solutions salines se situe entre 5,8 et 6,2.

Le pH est ajusté par l'addition lente de HCl ou de NaOH sous agitation magnétique.

### II.3.4. Les colorants

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

#### - Les colorants acides ou anioniques

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

#### - Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie,

ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

Actuellement, les rejets de l'industrie du textile sont lourdement chargés en colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture ; de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement. Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants des effluents industriels [120, 121].

La filtration est l'une des techniques utilisées pour cette élimination. Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse.

La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran» [140-141].

L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension [141], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en oeuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants [69] à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés.

Pour la réalisation de notre travail, nous nous sommes intéressés à traiter quatre colorants cationique (basique), trois colorants anionique (acide) par ultrafiltration. Les colorants étudiés sont le rouge neutre, le vert de méthyle, le vert de malachite et le bleu de Méthylène à caractère cationique, le rouge de crésol à une charge nulle, le bleu d'Evans, l'acide orange 7 et le réactive black 5 à caractère anionique. 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 (pH, le temps de filtration et la concentration...).

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:  $\lambda$

max pour laquelle l'absorbance est maximale et le pH des solutions colorées sont rassemblées dans le tableau II.12.

**Tableau II.12.** Valeurs des longueurs d'ondes ( $\lambda_{\max}$ ), structure et caractère des colorants étudiés.

| Colorants         | Caractère  | $\lambda_{\max}$<br>(nm) | Structure chimique |
|-------------------|------------|--------------------------|--------------------|
| Bleu de Méthylène | Cationique | 663                      |                    |
| Vert de Malachite | Cationique | 615                      |                    |
| Vert de Méthyle   | Cationique | 632                      |                    |
| Rouge Neutre      | Cationique | 435                      |                    |
| Rouge de Crésol   | neutre     | 435                      |                    |
| Bleu d'Evans      | Anionique  | 613                      |                    |
| Acide Orange7     | Anionique  | 485                      |                    |
| Réactive Black5   | Anionique  | 599                      |                    |

### II.4.5. Métaux lourds

Les éléments traces sont présents, généralement en quantités très faibles (traces), dans tous les compartiments de l'environnement.

Les éléments métalliques peuvent être répartis selon deux grandes catégories. La première réunit tous les éléments présents à l'état de trace mais indispensables à la vie des organismes [130, 131]. Si ces éléments sont en trop faible concentration dans le milieu, des phénomènes de carence peuvent s'observer chez les organismes vivants.

Ainsi, un manque de fer peut être à l'origine d'une diminution du développement hytoplanctonique [132, 133]. En revanche des teneurs trop importantes, peuvent avoir l'effet inverse et rendre ces éléments toxiques. Ces éléments sont communément rassemblés sous le terme d'oligo-éléments. On distingue ainsi dans cette catégorie les éléments suivants : Cu, Zn, Co, Fe, Mn, Ni, V, Mo, Se, Sn.

La deuxième catégorie regroupe tous les éléments inutiles à la vie des organismes vivants et qui sont toxiques à faible concentration. Ce sont le Pb, Hg, Cd, Cr... Ces métaux lourds sont toxiques et rendent l'eau inutilisable pour l'usage domestique et l'agriculture.

La rétention de l'élimination des métaux lourds est examinée en filtrant les trois solutions polluées, préparé à des concentrations de  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$ M. La présence des métaux lourds dans les solutions perméables a été déterminée par une Spectrométrie d'absorption atomique Aurora AI 1200.

#### 1. Cadmium

Lorsque des concentrations élevées de cadmium sont rencontrées dans les eaux, son origine doit être recherchée dans des effluents industriels (galvanoplastie, en particulier).

Le cadmium peut être entraîné par les pluies à partir des fumées industrielles. De plus, la présence de cadmium comme contaminant dans les engrais et les boues de station d'épuration utilisées en agriculture peut contribuer à la pollution.

Le cadmium est, après le mercure, le plus toxique des métaux lourds pour les organismes aquatiques. Il est associé au zinc et rejeté notamment par les mines et les usines de traitement du minerai dans l'atmosphère et les eaux superficielles. Il est utilisé dans les pots catalytiques et dans certains accumulateurs.

On estime à 1,8 tonne la quantité annuelle transportée par les eaux usées urbaines en France. Elle se retrouve dans les boues de stations d'épuration. Les sources principales sont l'industrie métallurgique et les incinérateurs urbains sans traitement de fumée. La limite de rejet dans les effluents industriels est fixée à  $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$  [50].

L'intoxication par le cadmium chez l'Homme produit des atteintes du sang, des reins et du squelette.

## 2. Zinc

Il est employé dans de nombreux alliages, pour la galvanisation des pièces métalliques, dans la fabrication de pigments de teinture, de vernis, comme raticide et dans la fabrication de produits phytosanitaires. Dans l'eau, la solubilité des chlorures et sulfates de zinc est importante, leur hydrolyse conduit à une diminution de pH. En excès d'hydrogénocarbonate, la solubilité du zinc est contrôlée par la solubilité du carbonate qui est relativement soluble et de l'hydroxyde qui l'est peu. La limite de rejet dans les effluents industriels est fixée à 3 mg.L<sup>-1</sup> [50]. Le zinc retrouvé dans les eaux de distribution à des teneurs pouvant dépasser 1 mg.L<sup>-1</sup> provient des canalisations de laiton ou de fer galvanisé, attaquées par les eaux agressives ou riches en chlorures et sulfates.

## 2. Chrome

La forme hexavalente du chrome est la plus problématique ; le chrome (VI) est très toxique mais aussi très soluble dans l'eau sous cette forme. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes. Le chrome hexavalent a été considéré comme l'un des polluants les plus toxiques à cause de ses propriétés cancérigènes et tératogéniques sur l'être humain. Il est devenu un grave problème de santé [143, 144]. Le chrome peut être libéré dans l'environnement par diverses industries, y compris l'industrie du finissage des métaux, la sidérurgie et la production de produits chimiques inorganiques [142]. L'utilisation intensive du chrome dans les industries a entraîné de grandes quantités d'effluents déversées dans la nature à des concentrations élevées, d'où la nécessité d'un traitement spécifique des rejets et une révision des réglementations concernant les teneurs du chrome présents dans les eaux. La valeur maximale du chrome destinée à la consommation humaine est estimée à 0,1 mg L<sup>-1</sup> selon U.S.EPA (U.S. Environmental Protection Agency). En outre, la norme nationale algérienne a limité la concentration du Cr (VI) dans l'eau potable à 0,05 mg L<sup>-1</sup> [50].

### II.4.6. Solutions de nettoyage

Malgré les efforts mis en œuvre en vue de limiter l'impact du colmatage, il est impossible de l'éviter totalement lors des opérations de filtration. Des moyens de lutte en ligne doivent donc être mis en place. Les principales opérations de prévention du colmatage et de décolmatage effectuées sur site de production peuvent être séparées en deux catégories : les lavages physiques et les traitements chimiques [145].

Les lavages physiques font référence à l'ensemble des dispositifs de nettoyage reposant sur une action hydraulique, mécanique ou électrique [146]. Les dernières décennies ont vu l'émergence de techniques basées notamment sur l'utilisation d'un courant électrique [146] (particulièrement efficace pour des espèces colmatantes ayant une densité de charge surfacique proche de celle de la membrane) ainsi que d'ultrasons [147], ou encore d'air sous pression [148]. Cependant, les lavages hydrauliques, *i.e.* les rétro-lavages, restent de loin les plus répandus. Ce sont des procédures périodiques qui consistent à inverser le sens du flux de perméation. Pour cela, une pression (égale ou légèrement supérieure à la PTM appliquée lors du procédé de filtration) est imposée dans le circuit du perméat, induisant le transfert d'un volume contrôlé de perméat vers le rétentat. Généralement, ce volume contrôlé est ensuite évacué du circuit de filtration. Sous l'action de ce flux dans le sens inverse à la filtration, une partie du dépôt peut être désolidarisée de la surface de la membrane. Cette opération d'une durée de quelques dizaines de secondes est répétée de façon périodique à des intervalles allant typiquement de 15 minutes à quelques heures dans le domaine de la production d'eau potable. L'efficacité des rétro-lavages dépend beaucoup du type de dépôt et des interactions dépôt / membrane, mais également de la fréquence et de l'amplitude des contre-pressions imposées. Les lavages chimiques ont lieu de façon beaucoup plus ponctuelle (périodicité à l'échelle du mois), ils sont effectués en mettant les membranes en contact avec une solution ou une série de solutions nettoyantes, généralement à faible PTM, avec une vitesse de circulation élevée [145].

De façon générale, les lavages chimiques sont efficaces mais ils nécessitent un arrêt de fonctionnement des installations, un rinçage abondant des systèmes ainsi que le traitement des eaux de rinçages et peuvent potentiellement induire la détérioration progressive des membranes. La périodicité de ces lavages doit donc être contrôlée et optimisée. Dans le cas de la potabilisation de l'eau, selon les procédures de l'installation, la décision de réaliser un lavage chimique peut intervenir (i) si une valeur maximale de perte de charge au sein du module est atteinte, (ii) si la valeur du flux de perméation atteint une valeur minimale limite, ou (iii) à intervalles de temps réguliers, dans le cadre d'un programme de nettoyage systématique. Différentes solutions de nettoyage peuvent être utilisées. Le choix de l'agent de nettoyage se fait en fonction du constituant à l'origine du colmatage, mais également en fonction de la nature de la membrane à nettoyer. En effet, l'agent nettoyant doit pouvoir réagir de façon ciblée avec la couche colmatante, sans détériorer la membrane [149]. D'autre part, sa facilité d'utilisation, sa stabilité, sa toxicité, sa dangerosité et son coût sont, bien évidemment, également à prendre en compte.

Le tableau II.2 répertorie les principales familles de composants utilisés pour le nettoyage chimique de membranes en fonction du type de colmatage.

**Tableau II.2.** Solutions de nettoyage en fonction du type de colmatage [149, 150]

| Agent de nettoyage                                     | Type de colmatage visé                  |
|--|---|
| Solutions acides (nitrique, sulfurique, chlorhydrique) | Sels précipités, oxydes métalliques     |
| Solutions basiques (hydroxydes)                        | Silices, Dépôts organiques              |
| Enzymes  | Dépôts organiques (protéines, graisses) |
| Tensioactifs   | Composés hydrophobes                    |
| Complexants  | Cations multivalents                    |
| Désinfectants / Oxydants (hypochlorite, peroxydes)     | Dépôts organiques, Dépôts biologiques   |

Dans le cadre de ce travail les membranes sont nettoyées avec 7 litres de solution à base d'un détergent alcalin (pH=12) formulé (Ultrasil10 0,4%, Henkel-Ecolab).

## II.5. Méthodes analytiques

Cinq méthodes analytiques ont été mises en œuvre afin de déterminer les concentrations des espèces dans les perméats. Il s'agit de :

- La Demande Chimique en Oxygène (DCO) pour le dosage des matières oxydables dans les rejets industriels
- La conductimétrie pour le dosage des sels dans les solutions électrolytiques simples : NaCl, MgSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub> et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- La spectrophotométrie UV-visible pour le mesuré la concentration des colorants.
- La spectrométrie d'absorption atomique est utilisée pour le dosage des métaux lourds en solutions.

### II.5.1. Demande Chimique en Oxygène (DCO)

#### 3. Méthode par bichromate de potassium

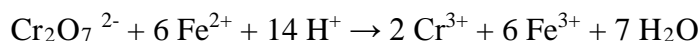
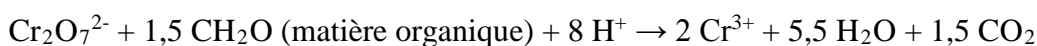
##### a. Principe du dosage

La DCO est la quantité d'oxygène consommée par les matières oxydables dissoutes, essentiellement des débris organiques. Ce test est particulièrement utile pour la caractérisation de toutes les eaux brutes ou traitées par voie biologique ou physico-chimique. Ce dosage n'est significatif et les résultats ne peuvent être comparés que si le mode opératoire suivi est toujours strictement le même. Les matières oxydables dans l'eau sont oxydées quantitativement par une quantité connue et en excès de bichromate de potassium en milieu acide fort H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et au reflux pendant 2 heures. Le bichromate qui, en fin de réaction, n'a pas

réagi est titré par une solution de Fe(II) (solution de sel de Mohr,  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ ). On obtient la DCO en déduisant la quantité de bichromate réduite par la solution à analyser.

On opère en présence d'un catalyseur ( $\text{Ag}^+$ ) et en présence d'un complexant des ions chlorure ( $\text{Cl}^-$ ):  $\text{Hg}^{++}$  complexe  $\text{Cl}^-$  en  $\text{HgCl}_2$  qui empêche  $\text{Cl}^-$  d'être oxydé par le bichromate en dichlore ( $\text{Cl}_2$ ) gazeux. La concentration de la solution de Fe(II) n'étant pas stable (oxydation à l'air), il est indispensable de déterminer le titre exact de la solution utilisé pour une série de dosages. Une mesure de DCO doit être faite simultanément sur les échantillons et sur de l'eau distillée qui est utilisée pour faire les différentes dilutions. Cette mesure constitue ce que l'on appelle un "blanc". En effet, le bichromate est susceptible d'oxyder l'eau en dioxygène.

Les réactions d'oxydo-réduction sont les suivantes:



## b. Mode opératoire

### a. Réactifs utilisés

- Eau distillée
- Sulfate mercurique en cristaux (complexant de  $\text{Cl}^-$ )
- Sulfate d'argent ( $6,6 \text{ g.L}^{-1}$ ) en solution dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,84 (catalyseur)
- Sel de Mohr (0,25 N à vérifier sur place)
- Bichromate de potassium 0,25 M
- Acide sulfurique concentré
- Ferroïne indicateur de Fe(II)

### b. Détermination du titre exact du sel de Mohr

Dans un erlenmeyer de 250 mL, introduire 25 mL de solution de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,25 N et compléter à 250 mL par l'eau distillée. Ajouter lentement 75 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré. Refroidir. Ajouter 3 gouttes de Ferroïne. Titrer par sel de Mohr contenu dans la burette. Observer les changements de coloration. Le point équivalent correspond au virage du bleu-vert au rouge-brun. Noter le volume de sel de Mohr de burette et en déduire le titre de la solution.

$$T = \frac{ml\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 0,25}{ml\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2}$$

### c. Oxydation (2 heures de réaction)



Dans un ballon de 500 ml, introduire 1g de sulfate mercurique, puis 50 ml d'échantillon, ajouter 5ml de solution sulfurique de sulfate d'argent. Chauffer, si nécessaire, jusqu'à parfaite dissolution. Ajouter 25 ml de la solution de bichromate puis 70ml de solution sulfurique de sulfate d'argent. Porter à ébullition pendant deux heures sous réfrigérant à reflux adapté au ballon. Compte tenu du mode de dosage en retour, il faut être sûr que le bichromate est en excès mais pas trop. On ne peut pas changer les quantités de bichromate. On sera donc amené à effectuer plusieurs dilutions d'un échantillon complètement inconnu.

#### d. Dosage

Laisser refroidir le mélange. Diluer à 350 ml avec de l'eau distillée. Ajouter quelques gouttes de solution de Ferroïne. Déterminer la quantité nécessaire de solution de sulfate de fer et d'ammonium pour obtenir le virage au rouge violacé. Même opération sur 50ml d'eau distillée [135].

Calculer alors la DCO en  $\text{mg.L}^{-1}$  d'équivalent dioxygène en remplacement du bichromate. Donner une formule reliant la DCO, les volumes de titration et la concentration en bichromate est égal à :

$$\frac{8000(V_0 - V_1)T}{V}$$

Avec :

$V_1$  : volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire au dosage (ml) ;

$V_0$  : volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire à l'essai à blanc (ml) ;

$T$  : titre de solution de sulfate de fer et d'ammonium ;

$V$  : volume de la prise d'essai.

### II.5.2. Conductimétrie

La conductivité mesure la capacité de l'eau à conduire le courant entre deux électrodes. La plupart des matières dissoutes dans l'eau se trouvent sous forme d'ions chargés électriquement. La mesure de la conductivité permet donc d'apprécier la quantité de sels dissous dans l'eau. La conductivité est également fonction de la température de l'eau : elle est plus importante lorsque la température augmente [109]. Les résultats de mesure doivent donc être présentés en termes de conductivité équivalente à 20 ou 25°C. 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.

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 :

$$K = \gamma \cdot \Lambda_c \cdot C \dots\dots\dots (II-3)$$

Avec :

K : est la conductivité ;

$\gamma$  : un facteur de conversion ;

$\Lambda_c$  : 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  $K=f(c)$ .

### II.5.3. 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 (II-7).

$$A = -\ln_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) \dots\dots\dots (II-7)$$

Avec :

$I_0$  : est l'intensité du faisceau de référence ; et  $I$  : 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

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \dots\dots\dots (II-8)$$

Avec :

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

$l$  : (cm) la longueur de flamme traversée en (cm) ; La quantité  $\epsilon.l$  est déterminée par un étalonnage aux longueurs d'onde  $\lambda$  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.

#### 4. Titration spectrophotométrique

- a. On recherche le maximum d'absorption pour l'espèce chimique par un balayage spectrale.
- b. On trace la courbe d'étalonnage  $A = f(C)$  à l'aide de solutions connues.
- c. On place la cuve contenant la solution à titrer dans le spectrophotomètre et on mesure son absorbance.
- d. On lit alors graphiquement la concentration sur la courbe d'étalonnage.
- e. On lit alors graphiquement la concentration sur la courbe d'étalonnage.

##### i. Etablissement des courbes d'étalonnage des deux polluants

A partir des deux mères, on prépare des solutions filles de concentrations de l'ordre de  $10^{-3}M$ . Chaque solution des colorants sont analysée dans le domaine du visible par spectrophotométrie à une longueur d'onde de correspondant à chaque colorant. Les résultats de l'absorbance en fonction de concentration sont représentés graphiquement sur les Figures II-14-16.

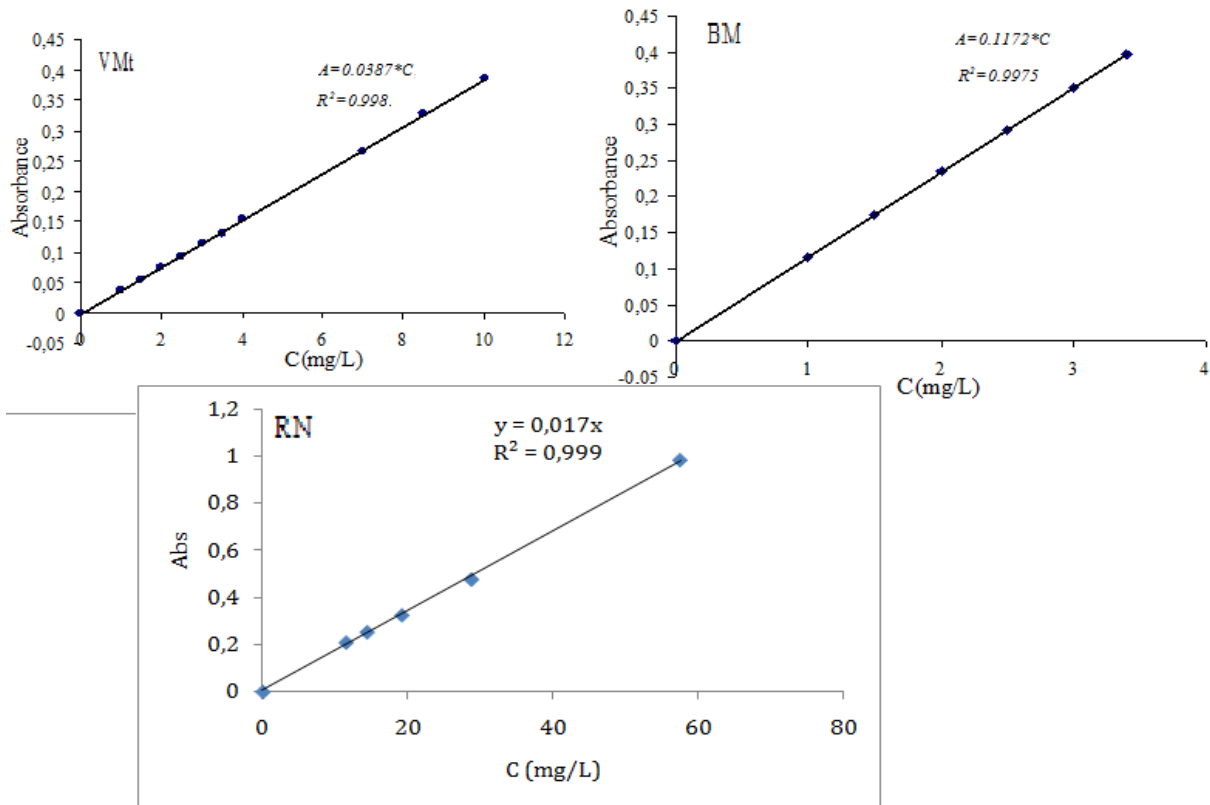


Figure II-14. Courbe d'étalonnage des colorants (le bleu de méthylène, le rouge neutre et le vert de malachite)

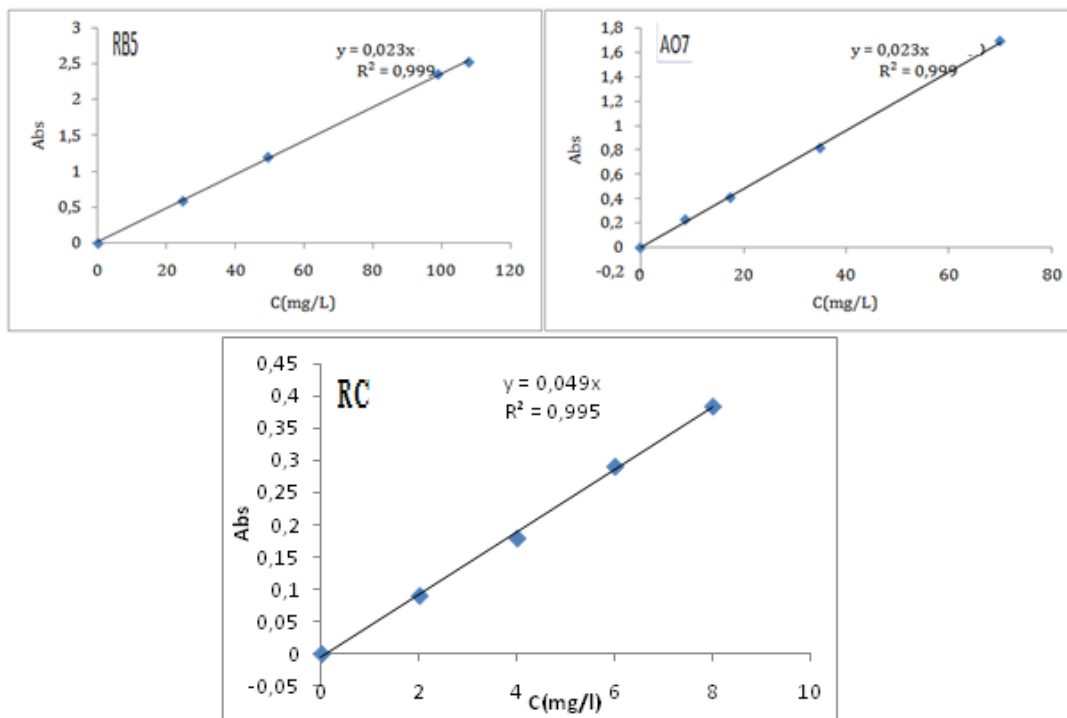


Figure II-15. Courbe d'étalonnage des colorants (le réactive black5, le rouge de crésol et l'acide orange7)

**Remarque** : L'équation de la droite donnant l'absorbance ( $A$ ) en fonction de la concentration des colorants, avec un coefficient de régression  $R^2$ . Ces équations sont utilisées pour calculer la concentration d'une solution inconnue du perméat.

#### II.5.4. Spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique est utilisée pour détecter et quantifier la présence d'éléments dans des solutions. Cette technique repose sur la capacité des atomes à absorber la lumière à certaines longueurs d'onde  $\lambda$ ; ces longueurs d'onde dépendent des positions des niveaux d'énergie des différents éléments et leur sont donc spécifiques.

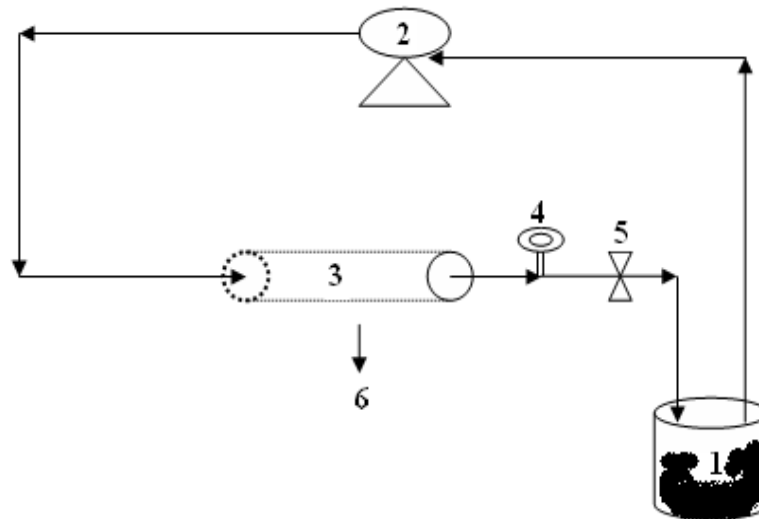
La mesure est effectuée en faisant traverser par un faisceau lumineux de longueur d'onde donnée une flamme contenant l'élément à doser sous forme ionisée. Le rapport entre les intensités lumineuses avant et après la traversée de la flamme permet de calculer la concentration  $C$  de l'élément considéré à l'aide de la loi de Beer-Lambert (équation 7).

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un appareil Aurora AI 1200.

#### II.6. Membranes et pilotes de filtration

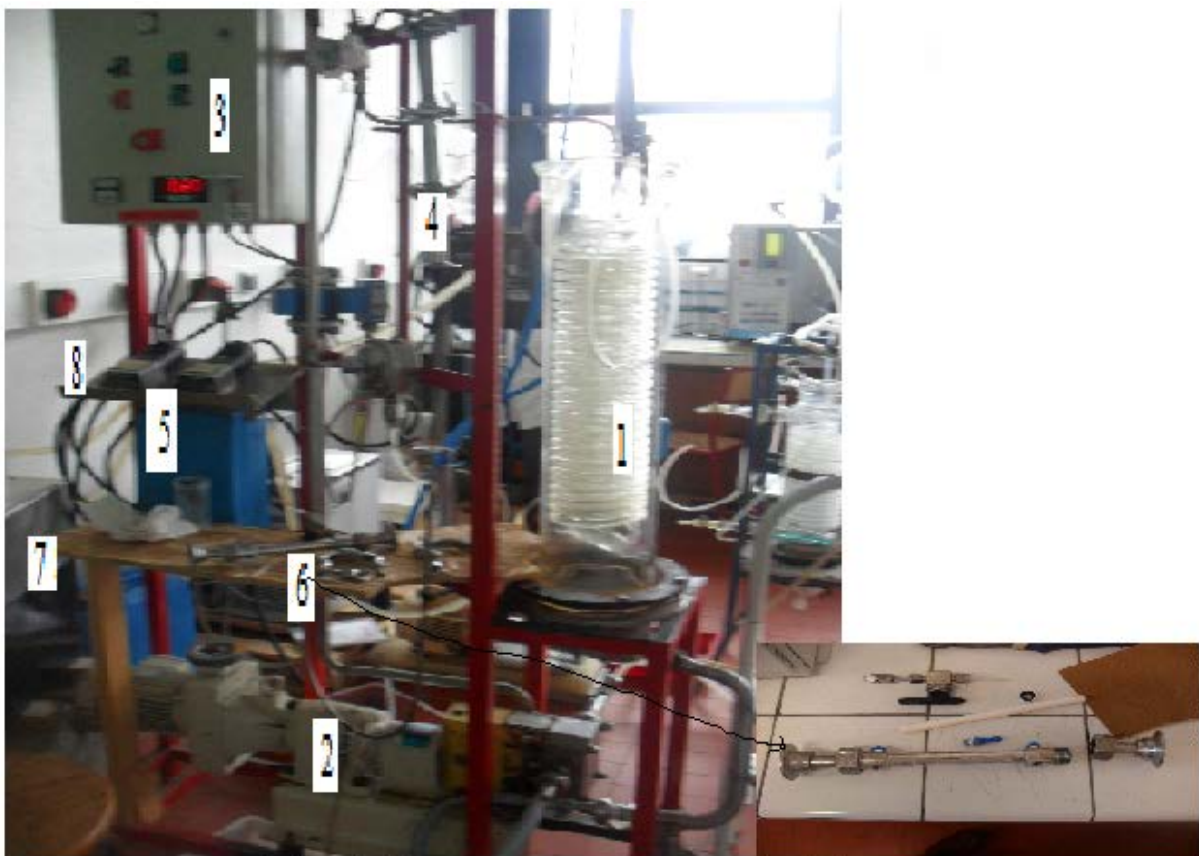
Les membranes utilisées pour cette étude sont des membranes d'épaisseur 1 à 5  $\mu\text{m}$ , ont été déposées sur la face interne de supports en kaolin frittée de forme tubulaire, mis au point dans notre laboratoire. Ces tubes d'un diamètre intérieur/extérieur= 13/16mm et d'un diamètre intérieur/extérieur= 5/9mm, sont disponibles en 300 mm et 200 mm de longueur. Ces deux longueurs ont été utilisées pour nos expériences. Ces membranes ont été mises en œuvre sur un pilote de filtration tangentielle au sein du laboratoire des matériaux (université de Mostaganem). (figureII-16), comprenant: un bac d'alimentation (1) d'une capacité de 20 litres et d'une pompe (2) d'aspiration et de refoulement. La solution d'alimentation passe à travers la membrane tubulaire (3) avec un débit d'entrée d'environ 500 L/h. Pour régler le débit d'alimentation, on place en aval une vanne (5) permettant de modifier la pression appliquée au membranetubulaire. Le manomètre (4) indique la valeur de la pression appliquée.

Les tests de filtration de lait écrémé modifiés (LEM) est réalisée sur un pilote d'ultrafiltration (**new CEA-UF**) au sein de LRCIP équipe chimie et ingénierie des procédés(université Rennes1). (figureII-17)



**Figure II-16.** Pilote de filtration[28].

1. Bac d'alimentation ; 2. Pompe; 3. Membranetubulaire ; 4. Manomètre ; 5. Vanne  
; 6. Perméat récupère.



**FigureII-17.** Pilote d'ultrafiltration (new CEA-UF)

1. bac d'alimentation ; 2.pompe de recirculation ; 3.tableau de commande ; 4.vanne de contre pression ; 5.indicateur de pression et température ; 6. Module d'ultrafiltration ; 7. Echangeur de chaleur ; 8. Débitmètre

## II.7. Performances de filtration

### II.7.1. Paramètres de sélectivité

#### II.7.1.1. Rétention

La rétention d'une membrane est définie par la fraction de soluté présent dans la solution, qui est retenue par la membrane [142].

La rétention intrinsèque caractérise le transfert instantané de matière à l'interface de la membrane entre le rétentat et le perméat [143]. D'un point de vue pratique, on ne peut pas obtenir la valeur de concentration à la membrane (coté rétentat). Seule la rétention observée  $R_{obs}$  pourra être déterminée en utilisant la concentration moyenne dans le rétentat  $C_R$ , selon la relation :

$$R_{obs}(\%) = \left[1 - \frac{C_p(t)}{C_R(t)}\right] * 100 \dots\dots\dots(\text{II-9})$$

#### II.7.1.2. Abattement

L'abattement  $Abt$  est une grandeur globale, dépendante du facteur de réduction volumique, qui caractérise l'efficacité d'un procédé en concentration initiale  $C_{initiale}$  dans le fluide filtré et la concentration dans le perméat  $C_p$  :

$$Abt(\%) = \left[1 - \frac{C_p}{C_{initiale}}\right] * 100 \dots\dots\dots(\text{II-10})$$

## II.7.2. Paramètres de filtration

### II.7.2.1. Facteur de réduction volumique(FRV)

Le FRV représente la diminution de volume du fluide filtré. Il existe deux types de FRV selon le mode de filtration effectué :

- Mode (batch) :  $FRV(t) = \frac{V_{MEO}}{V(t)_{rétentat}} \dots\dots\dots(\text{II-11})$

- Mode (batch alimenté) :  $FRV(t) = 1 + \frac{V(t)_{perméat}}{V_0} \dots\dots\dots(\text{II-12})$

Avec  $V_{MEO}$  le volume de fluide mis en jeu,  $V_0$  le volume constant du batch alimenté et  $V_p$  le volume de perméat recueilli.

### II.7.2.2. Flux de perméat

Le flux  $J$  de perméat est le rapport entre le débit de perméat et la surface de la membrane à une température  $T$  donnée :

$$J(T) = Q_p(T) / S \dots\dots\dots(\text{II-13})$$

$Q_{p(T)}$  : débit du perméat à température  $T$  (L/h)

Nous avons fixé une température de travail de 25°C, pour cela nous avons corrigée le débit de perméat selon l'équation :

$$Q_{25^{\circ}C} = \frac{Q_T \cdot K_T}{K_{25^{\circ}C}} \dots \dots \dots (II - 14)$$

Avec  $K_T$  et  $K_{25}$  les coefficients de correction à températures T et 25°C respectivement.

D'après les équations II.6 et II.7 On obtient :

$$J_{25^{\circ}C} = \frac{Q_T \cdot K_T}{K_{25} \cdot S} \dots \dots \dots (II-15)$$

$J_{25^{\circ}C}$  : flux de perméat à 25°C (L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>)

**II.7.2.3. Perméabilité**

La perméabilité de la membrane est le rapport entre le flux J de perméat et la pression transmembranaire PTM (bar) :

$$L_p = \frac{J}{PTM} \dots \dots \dots (II-16)$$

Avec :  $L_p$  : perméabilité de la membrane (L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>.bar<sup>-1</sup>)

La valeur de la perméabilité nous permet de connaître l'efficacité de filtration ainsi que l'intensité de colmatage de la membrane

**II.7.2.4. Resistance hydraulique**

La résistance hydraulique d'une membrane  $R_{total}$ (m<sup>-1</sup>) se calcule par la loi Darcy :

$$J = \frac{PTM}{\mu \cdot R_{total}} \dots \dots \dots (II-17)$$

Avec  $\mu$  : viscosité du perméat (mPa.s)

On peut déduire aussi la résistance hydraulique à partir de la perméabilité :

$$R_{total} = \frac{1}{L_p \cdot \mu} \dots \dots \dots (II-18)$$

Selon l'état de la membrane la résistance hydraulique  $R_{total}$  se calcule de différente manière :

- Lorsque la membrane est propre :

$$R_{total} = R_m \dots \dots \dots (II-19)$$

- durant la filtration :

$$R_{total} = R_m + R_f = R_m + R_{irrev} + R_{rev} \dots \dots \dots (II-20)$$

Ou  $R_f$  est la résistance globale du colmatage,  $R_{irrev}$  la résistance irréversible et  $R_{rev}$  la résistance réversible de la membrane.

- Après le rinçage à l'eau :  $R_{total} = R_m + R_{irrev} \dots \dots \dots (II-21)$



**CHAPITRE III**

**CARACTERISATION STRUCTURALES ET ELECTRIQUES DES MEMBRANES**

**Introduction**

Ce chapitre a pour but de présenter les caractéristiques structurales et électriques de nos membranes. Il est divisé en deux parties :

La première partie concernant la caractérisation structurale par différentes méthodes (ATG/DSC, DRX, MEB, FTIR et Porosimétrie à Hg).

Les résultats des caractérisations menées sur les interfaces des membranes sont présentés dans la deuxième partie.

### III.1. Caractérisation structurales

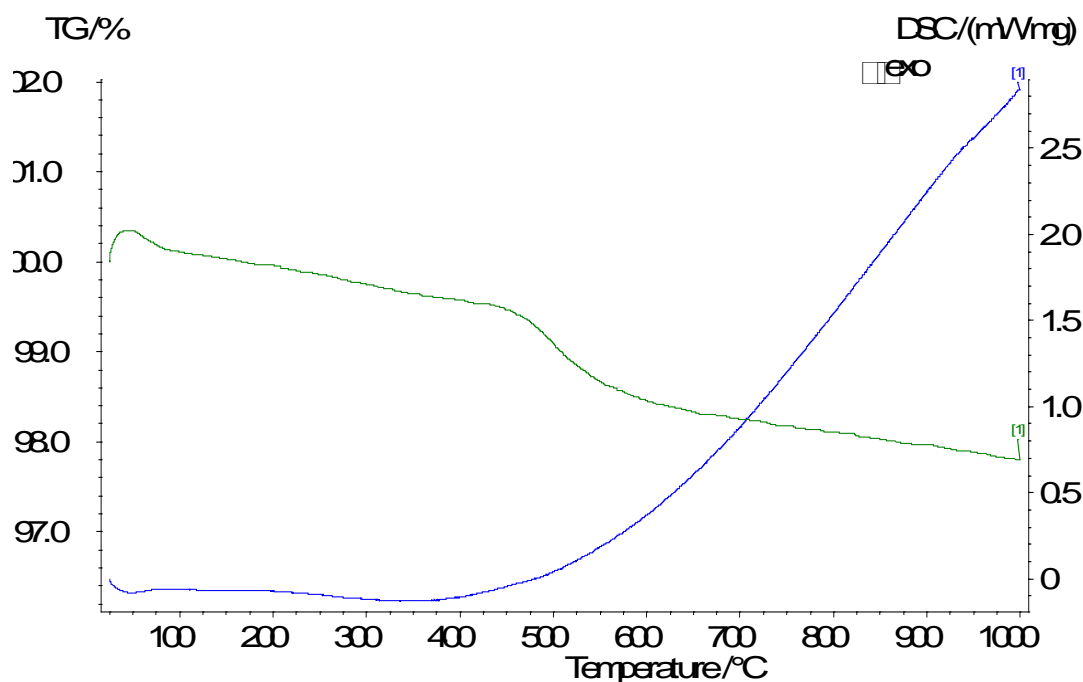
#### III.1.1. Analyse thermique (ATG-DSC)

.Le principe de l'analyse thermogravimétrique (TG) couplée à une analyse calorimétrique différentielle (DSC) consiste à suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température ou en fonction du temps au cours d'expériences isothermes. Cette technique détecte des phénomènes tels que les déshydratations, et autres. Elle aide à l'interprétation des thermogrammes de DSC.

Cette dernière permet de suivre en temps réel l'état thermodynamique des échantillons pendant un traitement thermique en comparant l'écoulement de la chaleur dans l'échantillon à analyser à celle de l'échantillon de référence. Ce dernier est employé pour mettre en évidence l'énergie libérée ou absorbée par l'intermédiaire des réactions chimiques pendant le processus de chauffage.

Le chauffage d'une matière argileuse entraîne l'élimination des matières organiques, le départ de l'eau de constitution de certaines espèces minérales comme la kaolinite, la décomposition des carbonates,...etc. Il est donc possible de suivre l'influence de la température sur les pertes de masse de la matière étudiée. Ceci constitue le principe de l'analyse thermogravimétrique. La pesée continue des substances peut se faire pendant une variation linéaire de la température en fonction du temps. Lorsque la température des substances en réaction est maintenue constante, on passe au cas limite de la thermogravimétrie isotherme. L'Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) consiste donc à déterminer en fonction de la température les quantités de constituants volatils adsorbés ou combinés dans la matière. Les valeurs de température correspondant aux pertes de masses apportent des informations complémentaires à celles obtenues par DSC.

La figure III-3 présente les courbes d'analyse thermique gravimétrique (ATG) et de calorimétrie différentielle à balayage (DSC).



**Figure III-1.** Analyse thermique gravimétrique (ATG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du support MFi [28].

Les courbes montrent que le support subit une première perte de masse endothermique environ 0.5% entre 25°C et 250°C, probablement associée à l'évaporation de l'eau physiosorbée. L'eau liée chimiquement (eau de constitution) est éliminée entre 200-400°C. Entre 400°C et 600°C, le support subit une importante perte endothermique progressive de 2%. Cette perte de masse correspond probablement au départ de la matière organique associée avec l'élimination de l'eau structurale. Il s'agit de la réaction au cours de laquelle les hydroxyles structuraux sont éliminés de la kaolinite en formant une phase appelée métakaolinite [96, 98, 99]. La réaction globale de déshydroxylation peut se schématiser comme suit :



### III.1.2. Diffraction des rayons X

La DRX constitue une des techniques les plus utiles et les plus répandues pour l'identification des minéraux argileux. Les diagrammes de diffraction X ont été obtenus à l'aide d'un montage Bragg-Brentano dans un diffractomètre Brüker D5000 à monochromateur arrière en graphite, fonctionnant avec le rayonnement de la raie  $K\alpha_1$  du cuivre, piloté par un ordinateur et couplé à un système informatique qui permet l'exploitation

automatique des résultats. l'enregistrement des données est effectué dans un domaine compris entre  $2^\circ - 70^\circ(2\theta)$ , avec un pas de  $0,02^\circ (2\theta)$ ,

La DRX des composés en poudre (dite "diffraction X sur poudre") est utilisée couramment pour la caractérisation des solides [103, 105].

La méthode consiste à soumettre le composé en poudre à un faisceau de rayons X monochromatique et à recueillir le spectre de diffraction qu'il émet. La condition de diffraction d'un rayonnement X par une famille de plans réticulaires est définie par la loi de BRAGG :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Où :

n : nombre entier désignant l'ordre de la réflexion

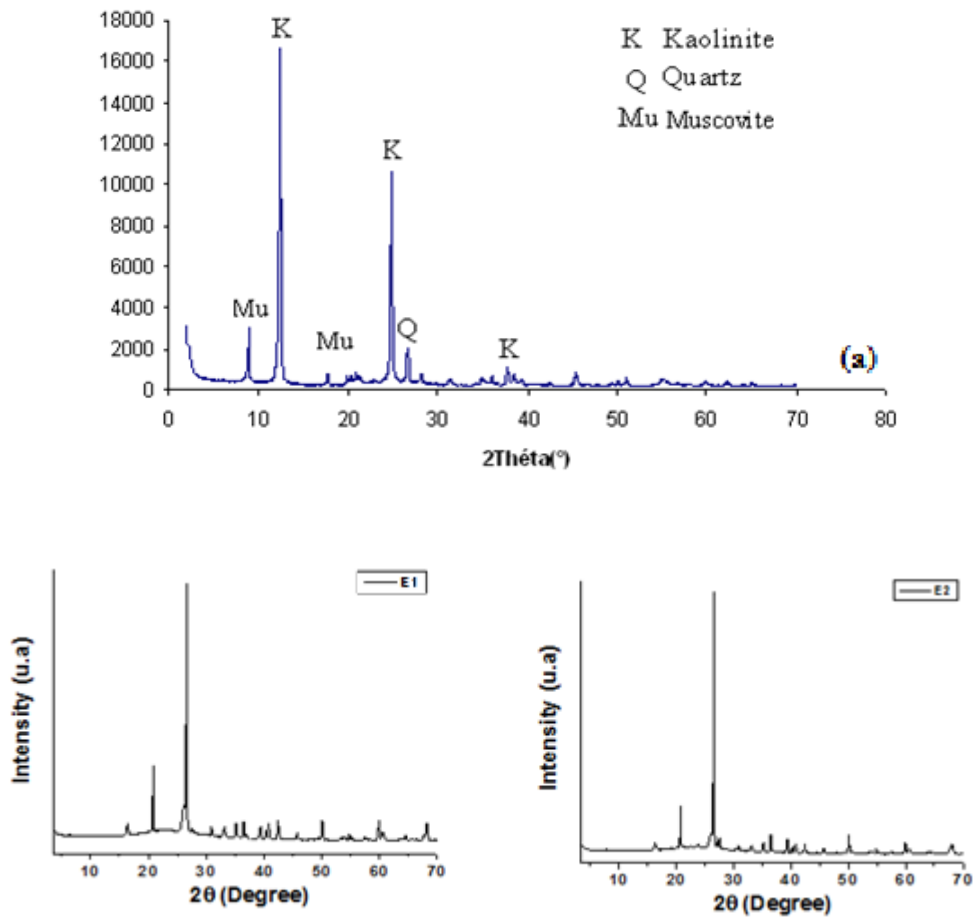
$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement X

$d_{hkl}$  : distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l

$\theta$  : l'angle de diffraction.

La figure III-2.(a) présente le diagramme de diffraction d'un mélange brut de kaolin et zircon (3% en poids). Les pics caractéristiques de la kaolinite ( $12,3^\circ$ ,  $24,8^\circ$ ) sont principalement observés. En plus de ces principaux pics attribués à la kaolinite, les pics caractéristiques de la muscovite ( $8,9^\circ$ ,  $17,8^\circ$ ) et du quartz ( $26,5^\circ$ ), les pics caractéristiques de la zircon sont observés vers ( $33^\circ$ ,  $60^\circ$ ).

Le diffractogramme de poudre des supports en kaolin mélangé avec 3% zirconium traités à  $1050^\circ\text{C}$  et  $1150^\circ\text{C}$  sont représentés par la figure III-4(E1 et E2). Le spectre indique l'influence de l'état cristallin sur la forme des raies de diffraction caractéristique du support: des raies intenses et fines deviennent diffuses, et mal résolues, avec l'augmentation du désordre structural et des défauts d'empilement des feuillets de la kaolinite. On remarque l'apparition de plusieurs phases polymorphiques de la zircon, monoclinique et tétragonale, et la formation d'une phase de structure spinelle, qui serait favorisée par les traitements permettant la lente séparation du métakaolin, en domaines riches, en alumine et en silice, respectivement, alors que la mullite est transformée en phase vitreuse.



**Figure III-2.** Diffractogramme des rayons X : (a) mélange kaolin et %ZrO<sub>2</sub> non traité thermiquement [28]; (E1, E2) mélange kaolin et %ZrO<sub>2</sub> traité à 1050°C et 1150°C.

Les figures III-3 et III-4 présente le diagramme DRX des couches filtrante AMF1et AMF2 respectivement.

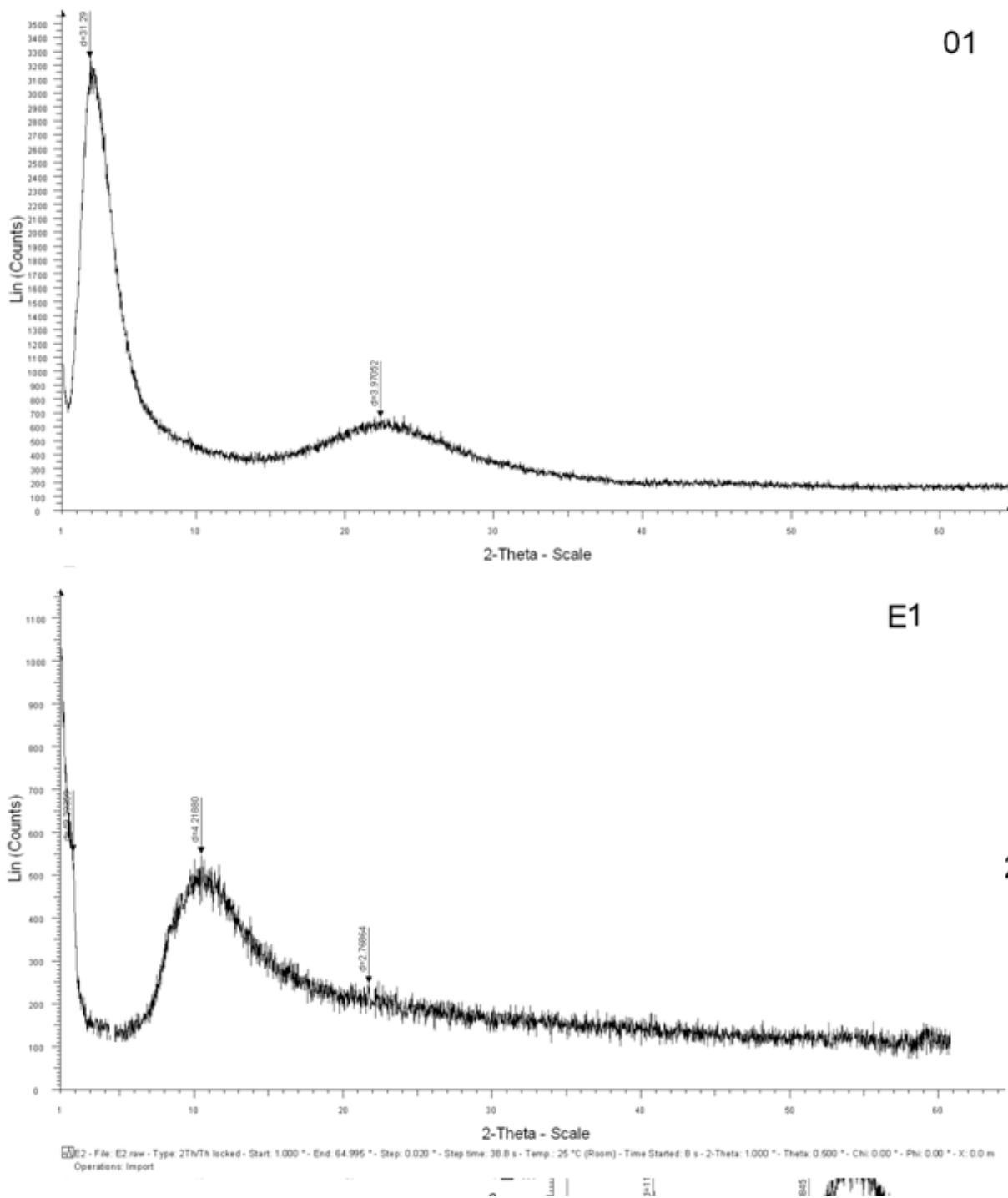
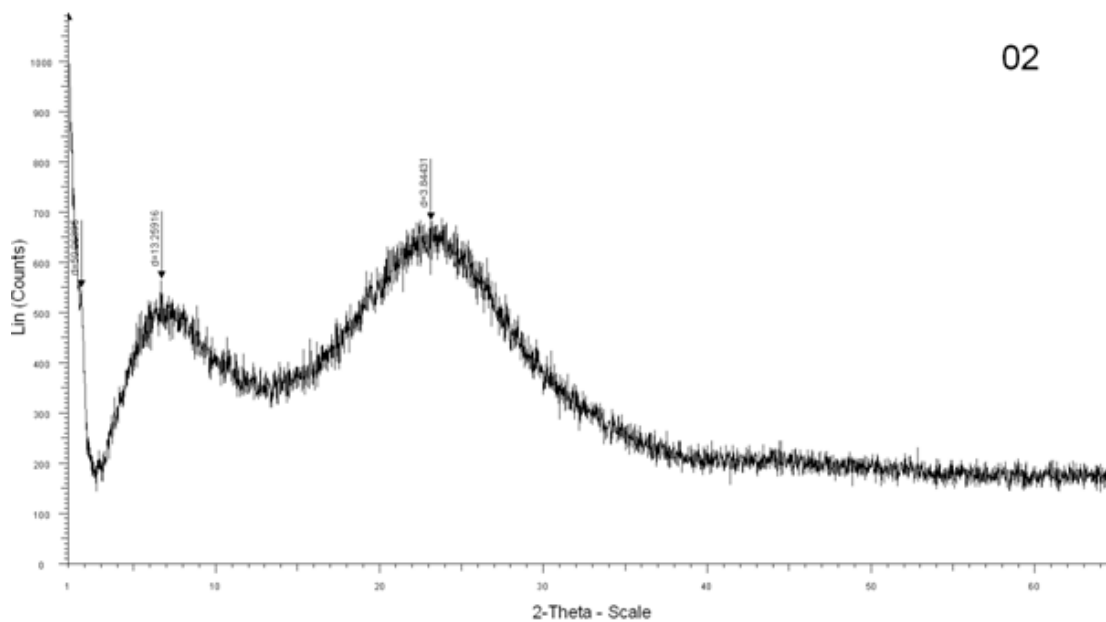
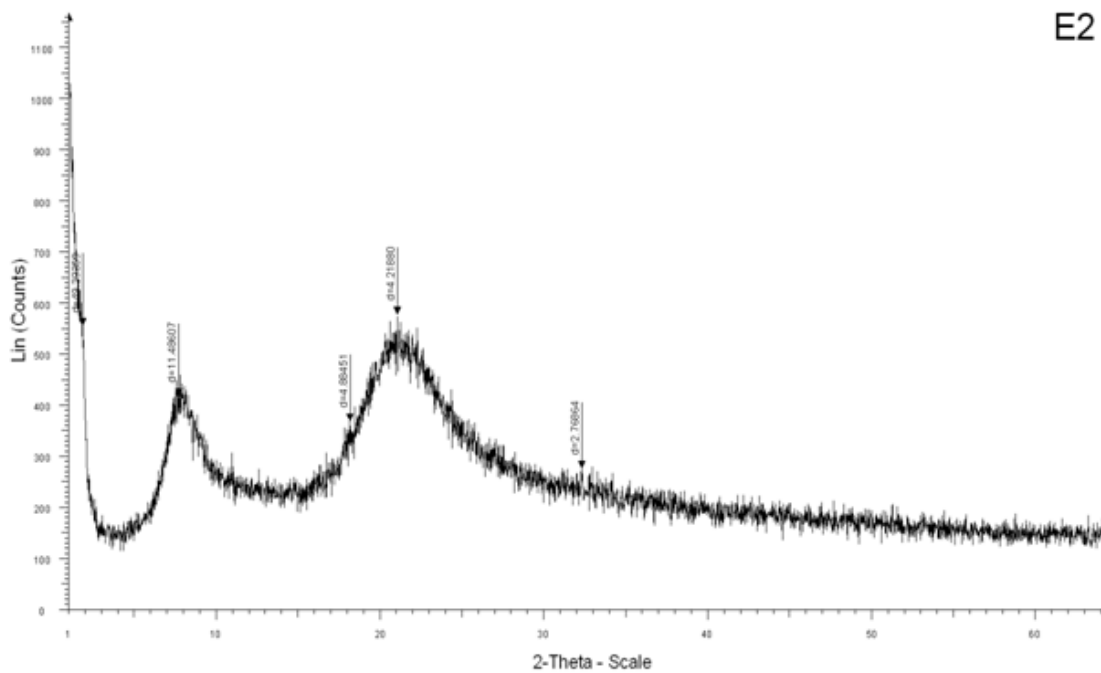


Figure III-3. Diffractogramme des rayons X : (01) couche TEOS cuit à 470°C, (E01) couche TEOS cru.



O2



E2

E2 - File: E2 raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 1.000 ° - End: 64.995 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 36.0 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 8 s - 2-Theta: 1.000 ° - Theta: 0.500 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X: 0.0 m  
Operations: Import

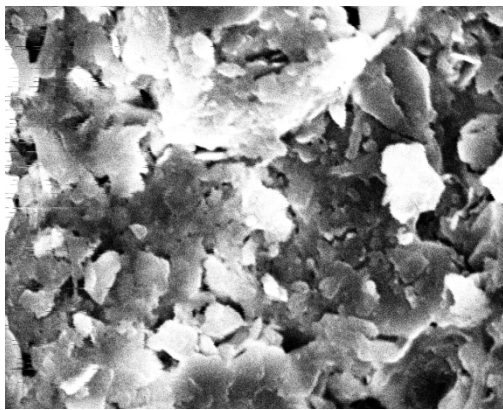
**Figure III-4.** Diffractogramme des rayons X : (O2) couche filtrante 3-MPTS cuit à 780°C, (E02) couche 3-MPTS cru.

### III.1.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

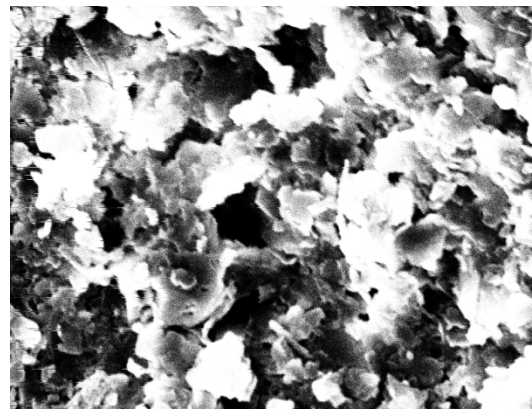
Le principe de MEB consiste à utiliser les électrons émis par la surface d'un solide lorsqu'elle est bombardée par un faisceau d'électrons dont l'énergie est de l'ordre de quelques KeV. Le faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène est d'abord accéléré puis concentré. Un dispositif intermédiaire permet au faisceau de balayer la surface à examiner. Au point d'impact, plusieurs rayonnements sont émis, mais seuls les électrons secondaires et rétrodiffusés contribuent à la formation de l'image de la topographie de l'échantillon. Cette technique apporte des informations sur la morphologie de la membrane. Les morphologies observées au microscope électronique à balayage des membranes AMF2, DLS et ADLS sont représentées respectivement sur la figure III-5, III-6 et III-7.

L'image MEB (figure III-5.a) de la surface du support révèle une structure hétérogène, avec l'apparition des pores à différentes tailles. On observe aussi des grains distincts de tailles variables correspondant probablement à la présence de la mullite, et d'une masse vraisemblablement amorphe.

Dans le cas de la photo en profil du support (figure III-5.b), on observe une porosité plus importante due aux canaux apparents sur la micrographie, et à la porosité liée à la formation de nouvelles phases cristallines (phases intermédiaires telles que la mullite primaire...).



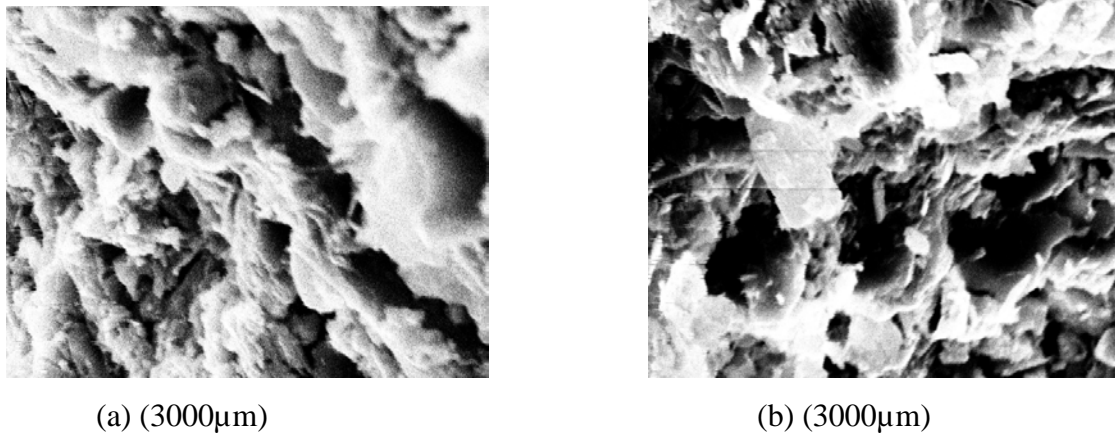
(a)



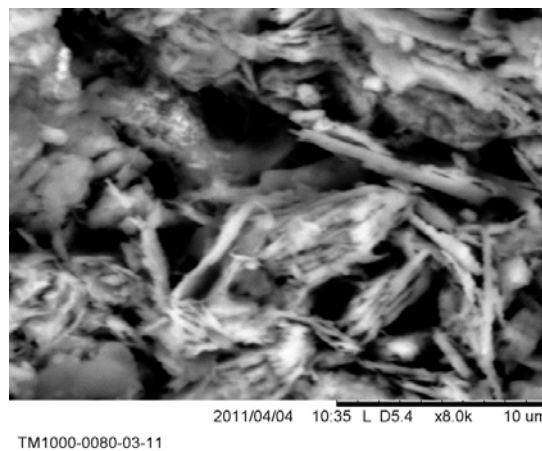
(b)

**Figure III-5.** Micrographie MEB (a) surface du support MF2; (b) profil du support MF2 [28].





**Figure III-6.** Micrographie MEB (a) surface du support DLS; (b) profil de la membrane DLS[151].



**Figure III-7.** Micrographie MEB de surface de la membrane ADLS[151].

#### III.1.4. Distribution de tailles de pores

La technique de porosimétrie à mercure est utilisée pour accéder à la distribution poreuse. Le mercure étant un liquide non mouillant, il faut exercer une pression pour le faire pénétrer dans les pores d'un matériau initialement sous vide. Plus la pression est élevée, plus faible est la dimension des pores remplis par le mercure.

La relation de Washburn [139] permet de relier la pression d'intrusion du mercure avec la taille de pore correspondante (Equation I-5), et d'ainsi déterminer la distribution de taille de pores.

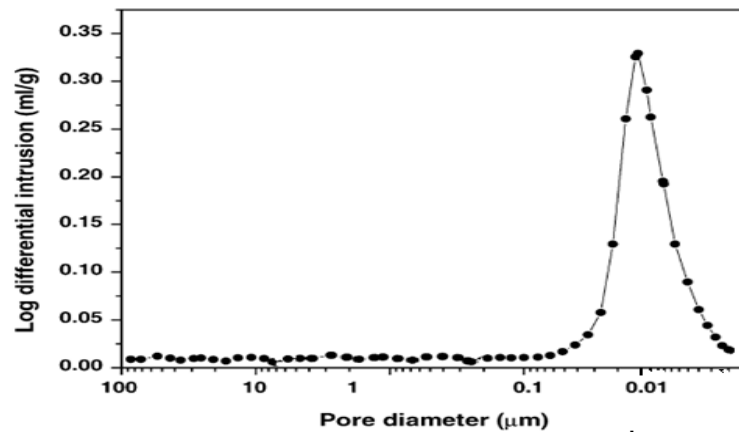
$$P_{Hg} = - \frac{2\gamma \cos\theta}{r_p}$$

$P_{Hg}$  : pression d'intrusion du mercure (MPa)

$\gamma$ : la tension de surface du mercure ( $0,485 \text{ N.m}^{-1}$ )

$\theta$ : angle de contact entre le ménisque de mercure et la surface des pores (rad)

$r_p$  : rayon du pore (m)



**Figure III-8.** distribution de taille des pores de la membrane ADLS[151].

D'après la figure III-8 on remarque que la taille moyenne des pores est environ 10nm.

### III.1.5. Spectres infrarouge

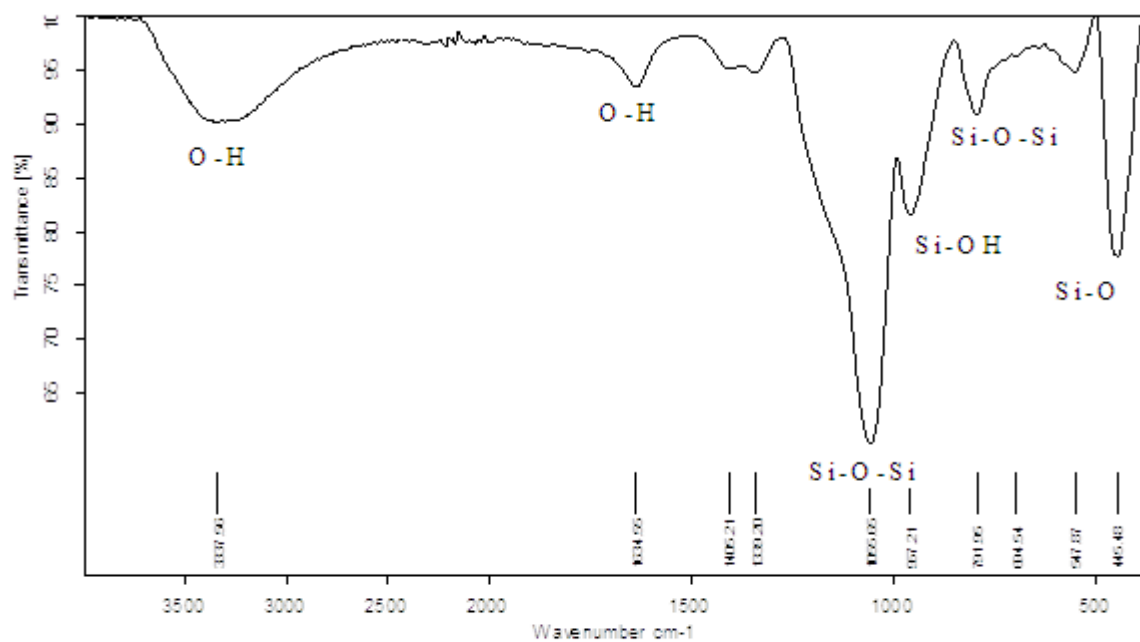
La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  et 400  $\text{cm}^{-1}$  (2.5 – 25  $\mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

Les spectres FTIR des échantillons établissent les positions des sites actifs qui peuvent se manifester en présence des électrolytes et informer sur leur densité de charges. Les figures III-9 et 10 représentent les spectres infrarouges des deux couches filtrantes TEOS et 3-MPTS respectivement.

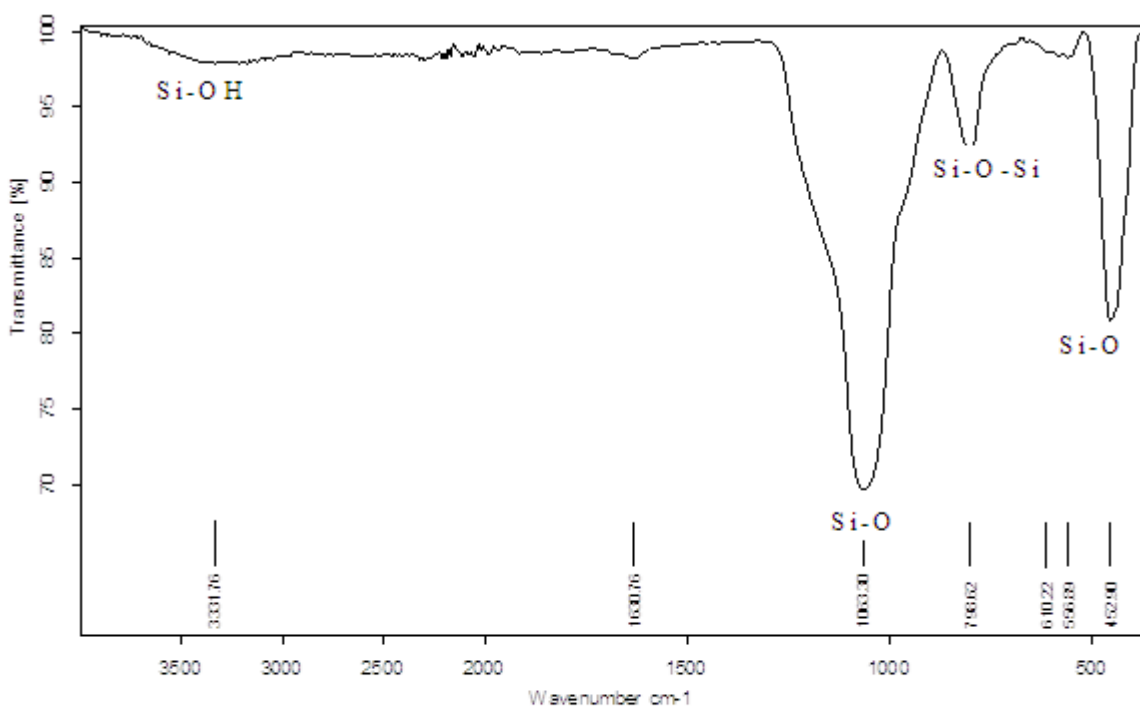
On observe respectivement aux fréquences  $1635\text{ cm}^{-1}$  et  $3334\text{ cm}^{-1}$  les bandes caractéristiques des groupements hydroxyles. La bande à  $450\text{ cm}^{-1}$  correspond à la liaison Si-O-Si, est observée pour les deux échantillons ainsi que les bandes caractéristiques des Si-OH apparaissent aux fréquences  $957$  et  $997\text{ cm}^{-1}$  mais avec des valeurs d'intensité différentes. Elle est plus intense dans l'échantillon cru.

Par contre pour les échantillons cuits, on remarque la disparition des bandes spécifiques de l'hydroxyle (O-H) et les bandes caractéristiques des liaisons Si-O à  $554$  et  $556\text{ cm}^{-1}$  persistent toujours. On note que la vibration de la liaison Si-O à la fréquence de  $1055\text{ cm}^{-1}$  est plus intense dans les deux couches filtrantes.



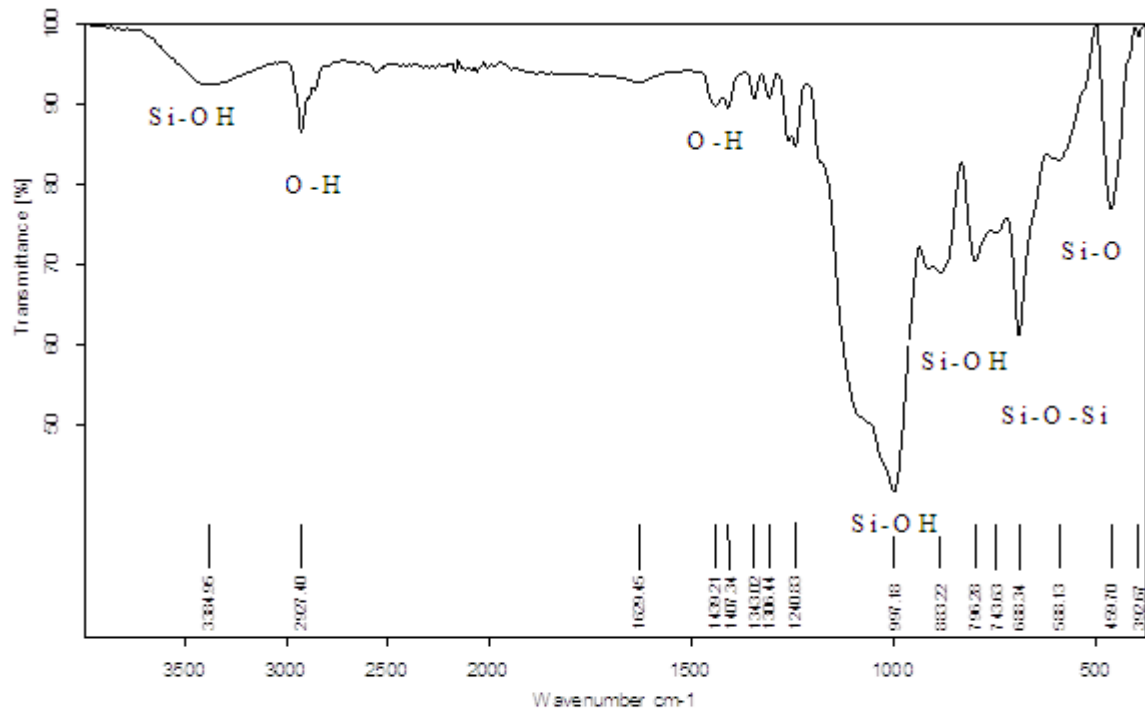
C:\Documents and Settings\loc.UNIVERSI-27D9E9\Bureau\Amrane\E1.0 E1 Instrument type and / or accessory 20/01/2015

Seite 1 von 1



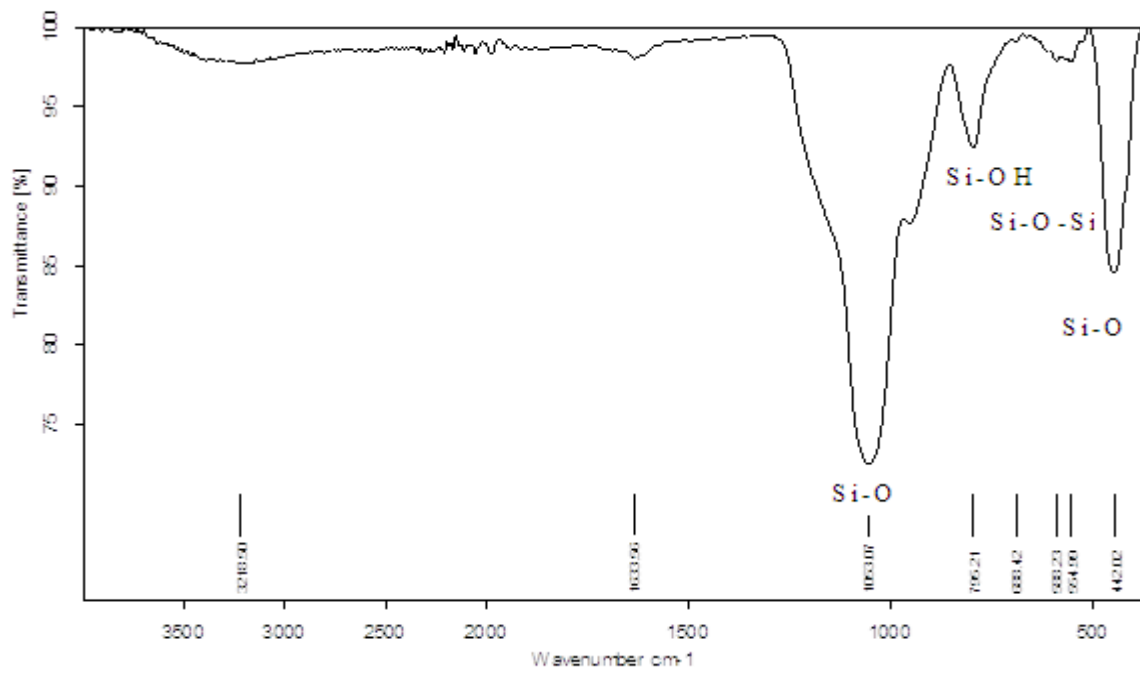
C:\Documents and Settings\loc.UNIVERSI-27D9E9\Bureau\Amrane\01.0 01 Instrument type and / or accessory 20/01/2015

Figure III-9. Spectroscopie IR :(01) couche TEOS cuit à 470°C, (E01) couche TEOS cru



C:\Documents and Settings\loc.UNIVERSITE2D9E9\Bureau\Amrane.E2.0 E2 Instrument type and / or accessory 20/01/2015

Seite 1 von 1



C:\Documents and Settings\loc.UNIVERSITE2D9E9\Bureau\Amrane.E2.0 E2 Instrument type and / or accessory 20/01/2015

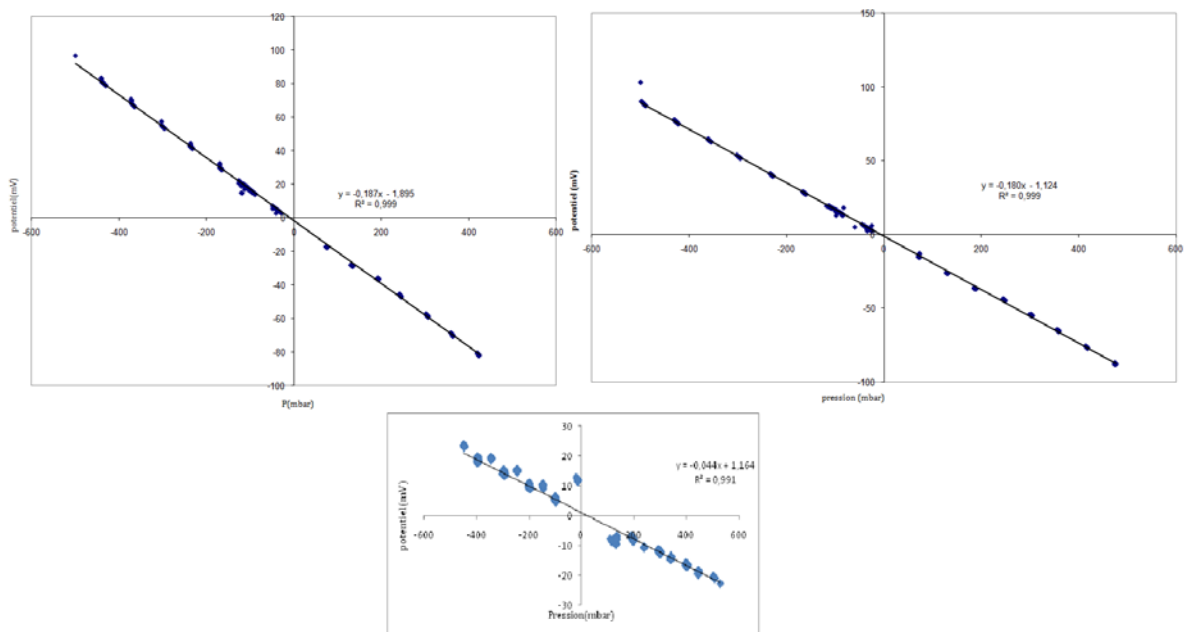
Seite 1 von 1

**Figure III-10.** Spectroscopie IR : (02) couche filtrante 3-MPTS cuit à 780°C, (E02) couche 3-MPTS cru.

## III.2. Caractérisation des propriétés électriques de surface des deux membranes (AMF1, AMF2)

### III.2.1. Mesures du potentiel d'écoulement tangentiel

Les mesures ont été réalisées avec des solutions de chlorure de potassium à une concentration  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  à pH naturel ( $\text{pH} \approx 5.8$ ). Les résultats sont présentés sur la figure III-11. Le potentiel d'écoulement varie linéairement avec la différence de pression appliquée comme prévu par la théorie électrocinétique [1]. La pente de chacune des droites obtenues est égale au coefficient de potentiel d'écoulement (SP) dont le signe renseigne directement sur le signe de la charge de la membrane dans la solution considérée. Nos mesures indiquent donc que les deux membranes est chargée négativement en présence de chlorure de potassium. La charge négative présente à la surface des membranes AMFi est due à la composition des supports. Celles-ci sont composées principalement par la silice. La technique du potentiel d'écoulement tangentiel permettant de caractériser les propriétés électriques de la surface d'un solide [7, 8], nos mesures permettent donc de mettre en évidence la présence de groupements hydroxyle des deux membranes.

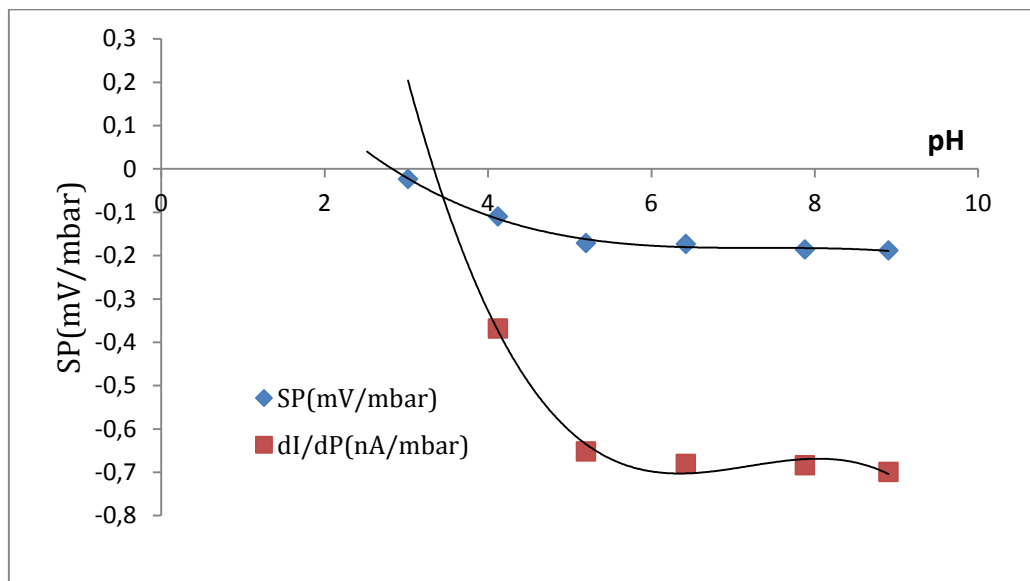


**Figure III-11.** Etude du potentiel d'écoulement (en mV) à la surface de la membrane en fonction de la pression (en mbar) appliquée pour une solution de chlorure de potassium à  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  à différents pH.

Nous avons étudié les propriétés électriques de surface de la membrane AMFi en fonction du pH d'une solution de chlorure de potassium à  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (figure III-12). Cette concentration

a été retenue car, d'après la figure III-12, elle offre un bon compromis entre « quantité » de signal et répétabilité des mesures.

D'après la figure III-12, on constate que la densité de charge de la membrane diminue (en valeur absolue) lorsque le pH de la solution diminue. Cette propriété peut être mise à profit pour moduler les capacités de rétention ionique d'une membrane [9]. La figure III-8 montre la variation du coefficient de potentiel d'écoulement (c'est-à-dire la variation des pentes des différentes droites montrées sur la figure III-11).



**Figure III-12.** Variation du coefficient de potentiel d'écoulement (en V / bar) en fonction du pH d'une solution de chlorure de potassium à  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

L'allure de la courbe  $SP = f(\text{pH})$  est caractéristique de la présence de groupements acides faibles à la surface de la membrane. Le coefficient de potentiel d'écoulement s'annule pour un pH voisin de 3 correspondants au point isoélectrique de la membrane (c'est-à-dire le pH particulier pour lequel la surface est globalement neutre). A ce pH, la quasi-totalité des sites de surface sont protonés et donc non chargés. La proportion de sites ionisés augmente avec le pH ce qui se traduit par un coefficient de potentiel d'écoulement de plus en plus négatif. On peut voir sur la figure III-12 que le coefficient de potentiel d'écoulement (et donc la densité de charge surfacique) tend vers une valeur limite aux alentours de  $\text{pH} = 7$  ce qui correspond à l'ionisation quasi-totale des sites de surface.

La variation du potentiel zêta en fonction du pH permet de comprendre la stabilité d'un matériau. Plus le potentiel zêta est élevé, plus les répulsions ioniques entre particules sont dominantes devant les forces d'attraction. Généralement, il est considéré qu'un matériau est stable si le potentiel zêta des particules est supérieur à 30 mV en valeur absolue.

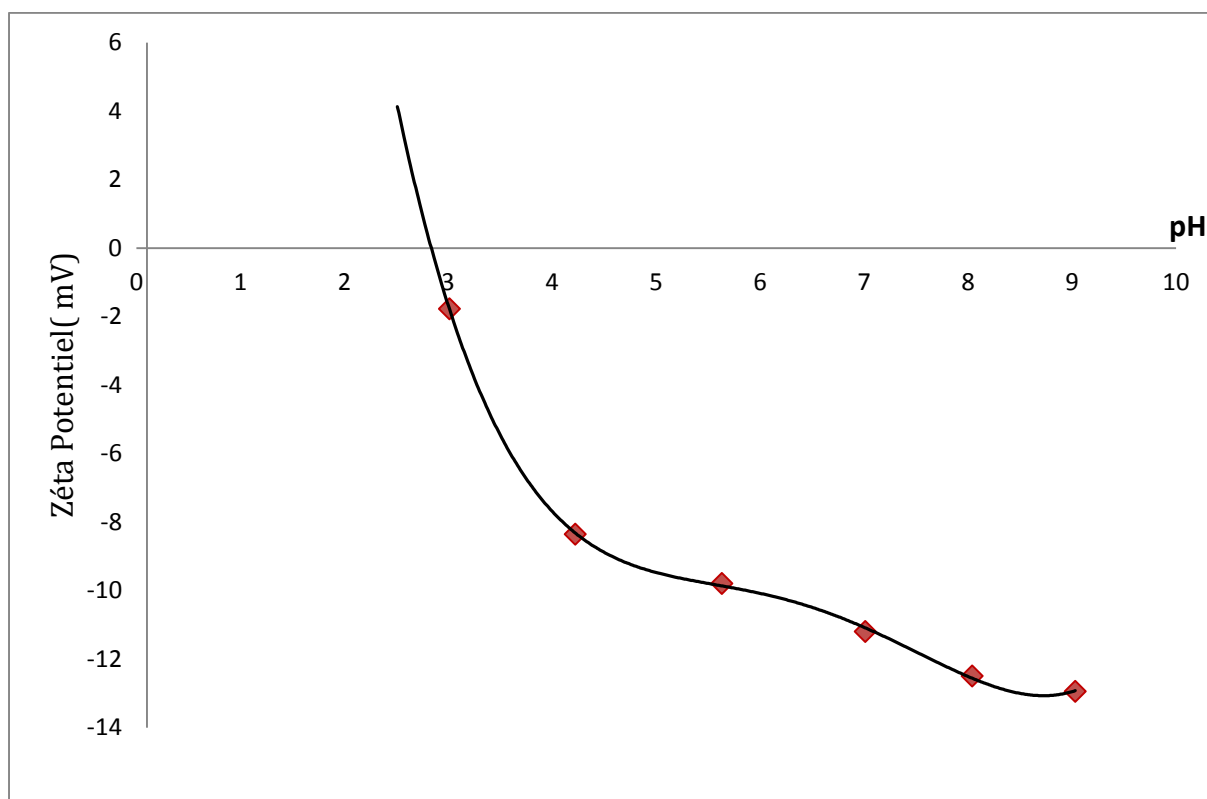
On voit que le potentiel zêta corrigé reste pratiquement constant avec la concentration en KCl dans la solution, ce qui signifie que les ions  $K^+$  et  $Cl^-$  ne sont pas adsorbés spécifiquement à la surface de la membrane et que lors de la filtration dans cette gamme de concentration, la densité de charge de la membrane pourra être considérée comme constante. La membrane étudiée étant en céramique, on peut se poser la question de l'origine des charges de surfaces de celui-ci, deux origines sont possibles. Tout d'abord, la présence de charges dues aux groupements hydroxyles M-OH. La seconde cause est l'adsorption sélective des anions. L'adsorption ou la désorption d'ions  $H^+$  ou  $OH^-$  peut moduler le signe de la charge des membranes et promouvoir un effet déstabilisant lorsque les membranes acquièrent une charge globalement nulle (répulsions moindres). Le pH pour lequel la charge portée par les membranes est nulle est appelé point de charge nulle (PIE).

Les variations de pH expérimentales ont été obtenues par ajout d'acide chlorhydrique et de soude pour des pH croissants et décroissants.

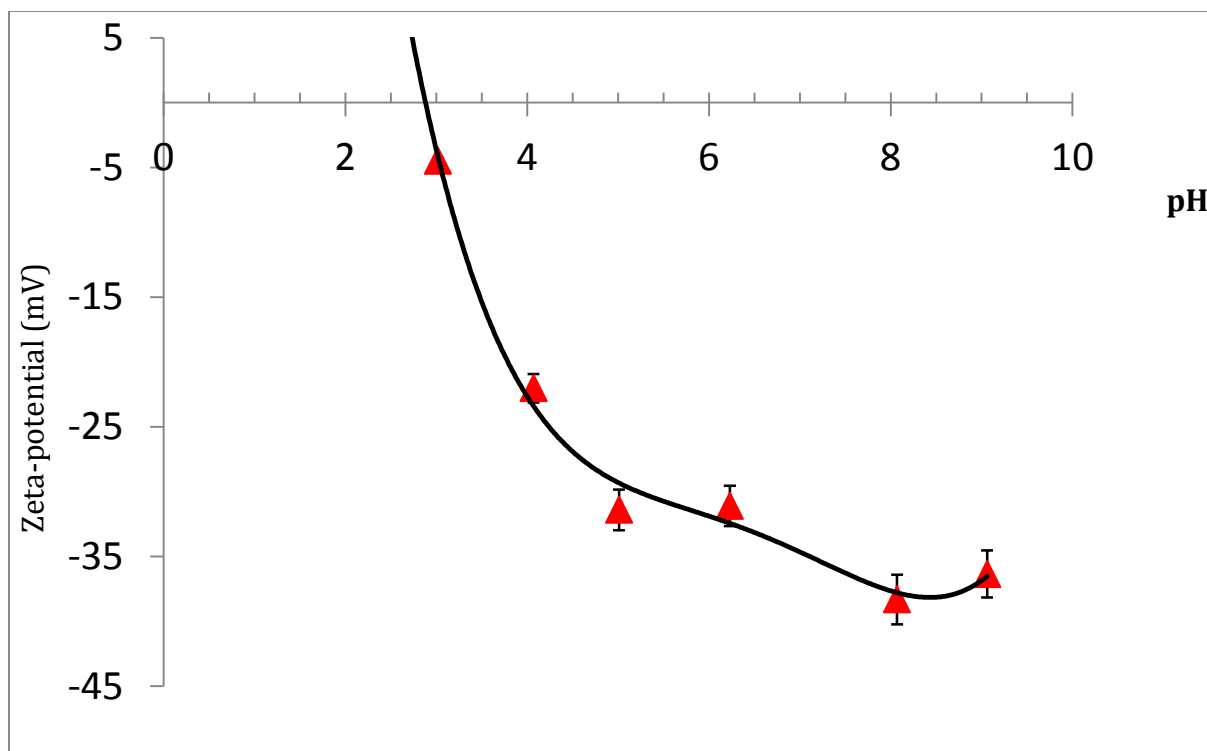
### III.2.2. Mesures du potentiel zêta

Sur les Figure III-13 et 14 la variation du potentiel est observée pour une variation de pH croissante (d'un pH 3 vers 9). On note que le potentiel zêta augmente en valeur absolue avec l'augmentation du pH et atteint un maximum alentours de  $pH = 7$ , Pour la membrane AMF1 les valeurs du potentiel zêta est de -15 mV et -45 pour la membrane AMF2. Cette différence peut être due à deux phénomènes qui peuvent être soit une cinétique dans la protonation de certains sites, ou à la protonation préférentielle de groupes de surfaces avec des acides faibles ou des acides forts qui, selon le « chemin » suivi sont soit déjà protonés ou pas encore.

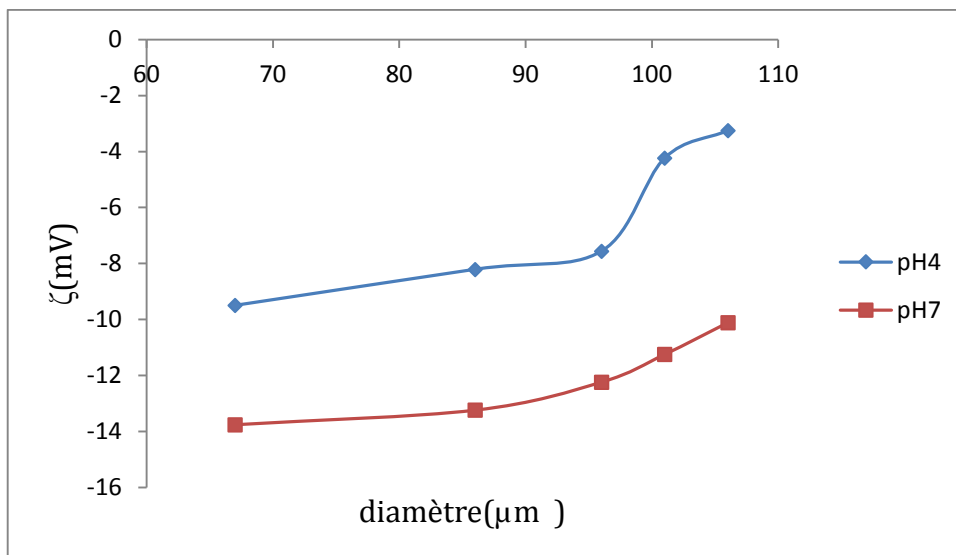




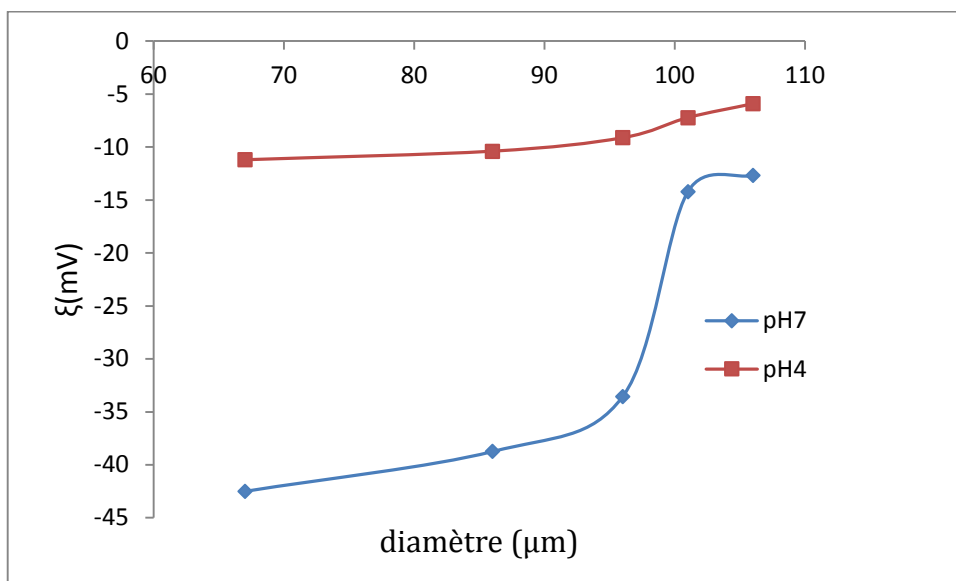
**Figure III-13.** Variation potentiel Zéta (en mV) de la membrane AMF1 en fonction du pH d'une solution de chlorure de potassium à  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>.



**Figure III-14.** Variation du coefficient de potentiel Zéta (en mV) de la membrane AMF2 en fonction du pH d'une solution de chlorure de potassium à  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>.



**Figure III-15.** Variation du coefficient de potentiel Zêta (en mV) de AMF1 en fonction du diamètre du canal d'écoulement (en  $\mu\text{m}$ ) à  $\text{pH} = 4$  et  $7$  d'une solution de chlorure de potassium à  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$



**Figure III-16.** Variation du coefficient de potentiel Zêta (en mV) de AMF2 en fonction du diamètre du canal d'écoulement (en  $\mu\text{m}$ ) à  $\text{pH} = 4$  et  $7$  d'une solution de chlorure de potassium à  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

On constate sur les figures III-15 et 16 que le potentiel zêta augmente en valeur absolue avec la diminution du diamètre du canal d'écoulement, le potentiel zêta est plus important à pH7 que pH4, ces résultats peuvent donner des informations sur la taille des pores des membranes utilisées. Alors on peut conclure que si le diamètre des pores est petit le potentiel est très important.

**CHAPITRE IV**  
**TESTS DE FILTRATION**

**Introduction**

Ce chapitre a pour but de présenter les résultats des tests de filtration et leurs discussions. Il est divisé en deux parties :

Dans une première partie, l'étude de la perméabilité des membranes est abordée, notamment à partir des tests de filtration menées sur l'eau déminéraliser et l'eau de robinet à différentes pressions.

L'évaluation des ces membranes 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, des métaux lourds et des effluents industriels.

### IV.1. Etude de la perméabilité des membranes

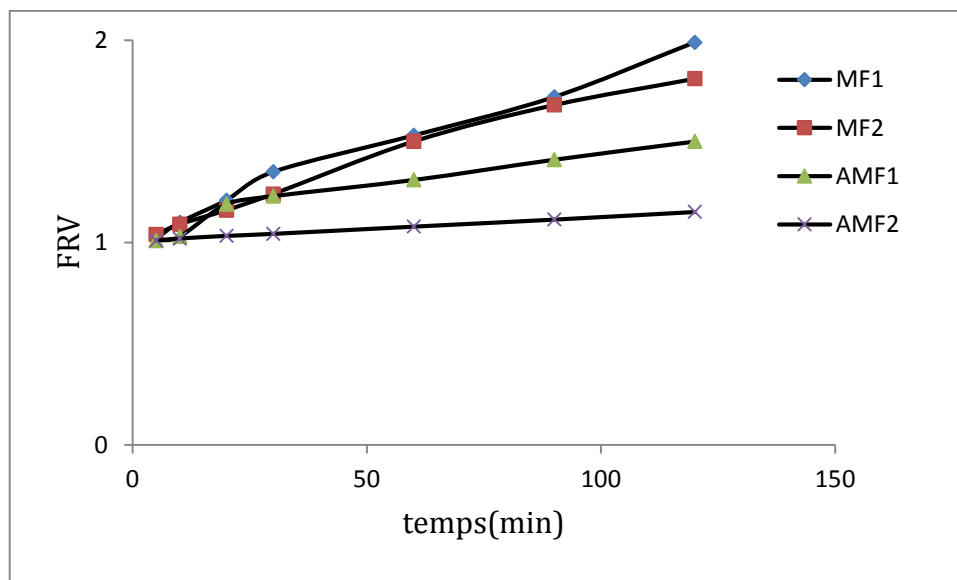
Le paramètre perméabilité est une propriété très importante des membranes que nous avons synthétisées, car elle conditionne l'intérêt que peut présenter leur utilisation dans la dépollution des rejets liquides. Elle indique la quantité d'eau par unité de surface et de temps qui traverse la membrane à une pression et température données.

Les tests de perméabilité sont réalisés sur les membranes élaborées au sein de notre laboratoire et dont les caractéristiques sont déterminées : (longueur=200mm et 300mm ; diamètre intérieur/extérieur= 5/9mm et 13/16mm). Le pilote utilisé est représenté par les figures II-16 et 17.

La filtration est de type tangential et la pression appliquée varie entre 1 et 6 bars. La solution d'alimentation est l'eau déminéralisée et l'eau de robinet. Le volume d'eau récupéré est mesuré durant 2 heures, à des intervalles de temps de 5 minutes jusqu'à 120 minutes.

#### IV.1.1. Facteur de réduction volumique(FRV)

La figure IV-1 montre la variation du facteur de réduction volumique en fonction du temps pour les quatre membranes étudiées. Lors des essais, le rétentat est recyclé dans le bac d'alimentation et le perméat sera récupéré, ce qui permet de travailler en mode « batch ». Il apparaît que le FRV augmente avec le temps.



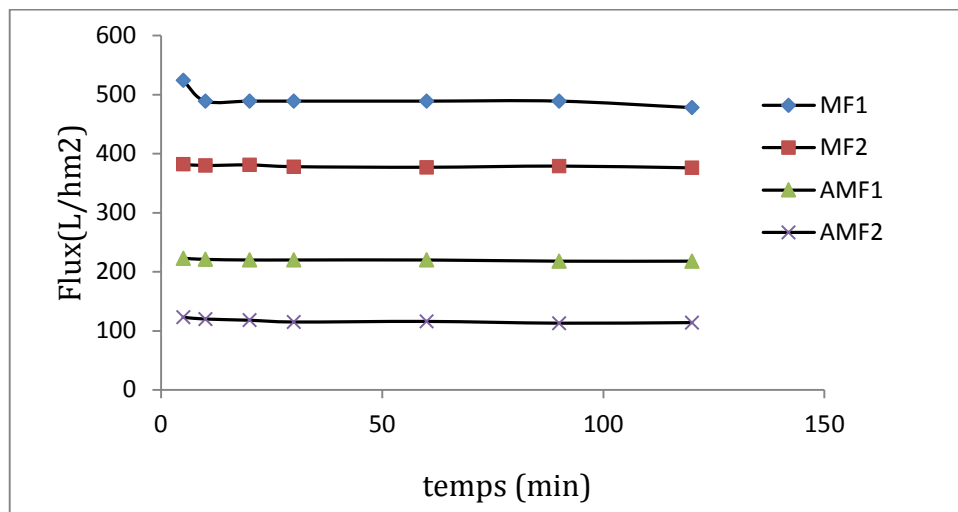
**Figure IV-1.** Variation du facteur de réduction volumique(FRV) en fonction du temps à travers les différentes membranes

Les FRV obtenus pour les membranes MF1 et MF2 sont supérieurs à ceux obtenus pour les membranes AMF1 et AMF2. Le fonctionnement à concentration variable a conduit par la

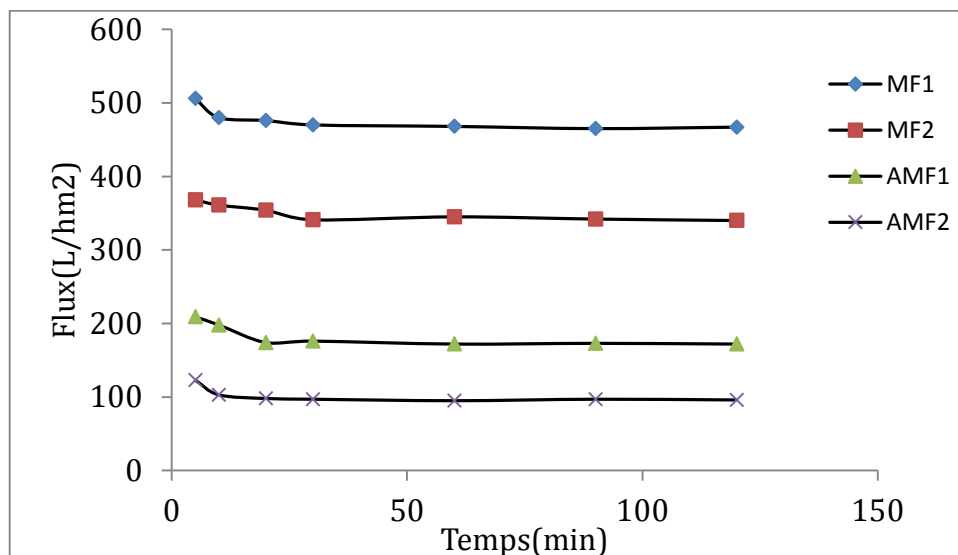
suite pour atteindre un facteur de réduction de volume (FRV) égal à 2, soit 10 L d'eau d'alimentation, c'est à dire 5.1 L de perméat et 4.9 L de concentrât.

**IV.1.2. Flux de perméat**

Les résultats de la variation de flux en fonction du temps pour les différentes membranes lors de la filtration de l'eau déminéralisé et de l'eau de robinet sont représentés par les figures IV-2 et IV-3:



**Figure IV-2.** Variation du flux de l'eau déminéralisé en fonction du temps à travers les membranes

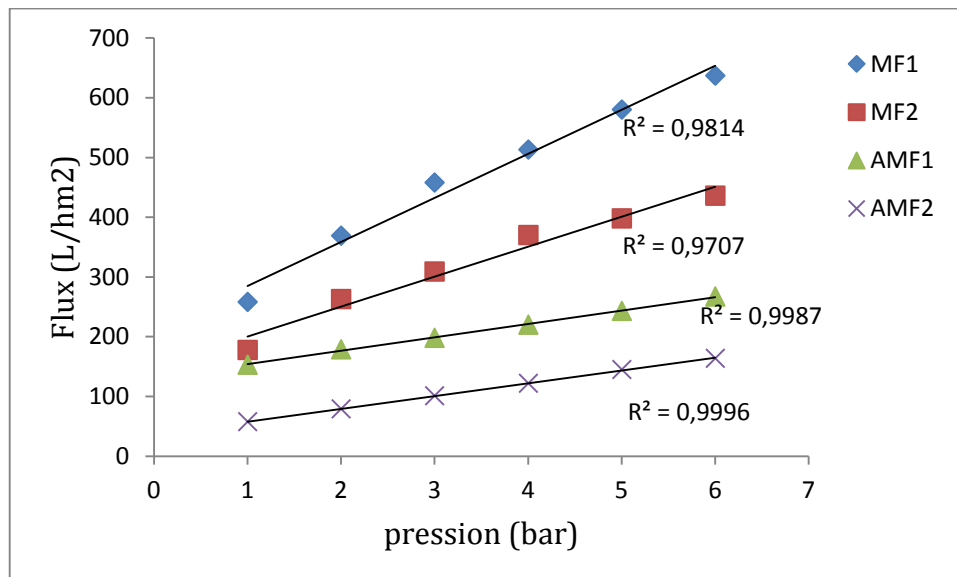


**Figure IV-3.** Variation du flux de l'eau robinet en fonction du temps à travers les membranes.

Les résultats exhibent une diminution du flux en fonction du temps de filtration pour tous les membranes, suivi d'une stabilité du flux jusqu'à la fin de l'expérience.

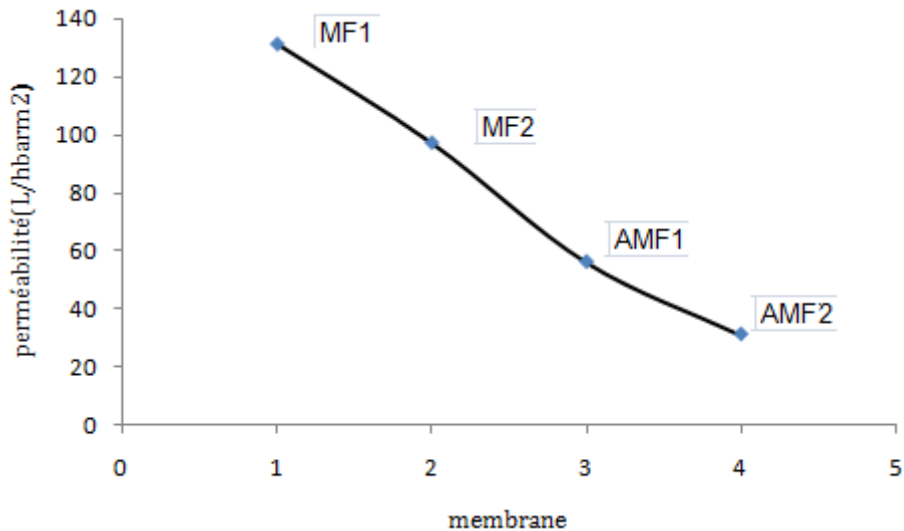
La figure IV-4 montre la variation du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire pour les quatre membranes étudiées. Lors des essais, le concentrât est recyclé dans le bac d'alimentation, ce qui permet de travailler à concentration variable.

On observe que le flux de perméat a évolué de façon croissante avec la pression. Les flux de l'eau à travers les membranes MF1 et MF2 enregistrés sont respectivement de l'ordre de 258 L/h.m<sup>2</sup> et 178 L/h.m<sup>2</sup> à 1 bar. Par contre, ils sont de l'ordre de 637 L/h.m<sup>2</sup> et 436 L/h.m<sup>2</sup> à une pression de 6 bars. L'utilisation des membranes AMF1 et AMF2 donnent un flux de l'ordre de 153 L/h.m<sup>2</sup> et 58 L/h.m<sup>2</sup> successivement à 1bar. Tandis que le flux de deux membranes varie de 267L/h.m<sup>2</sup> à 164 L/h.m<sup>2</sup> à 6 bar. Ces résultats indiquent que le rayon de pore et le rapport porosité épaisseur est plus grand pour les membranes MFi que pour les membranes AMFi.



**Figure IV-4.** Variation du flux de l'eau déminéralisé en fonction de la pression [T=25°C]

Dans la figure IV-5 nous allons suivre la perméabilité des membranes en fonction de deux facteurs (la température de cuisson et la composition). On observe une diminution de la perméabilité avec l'augmentation de la température de cuisson et le nombre de couche.

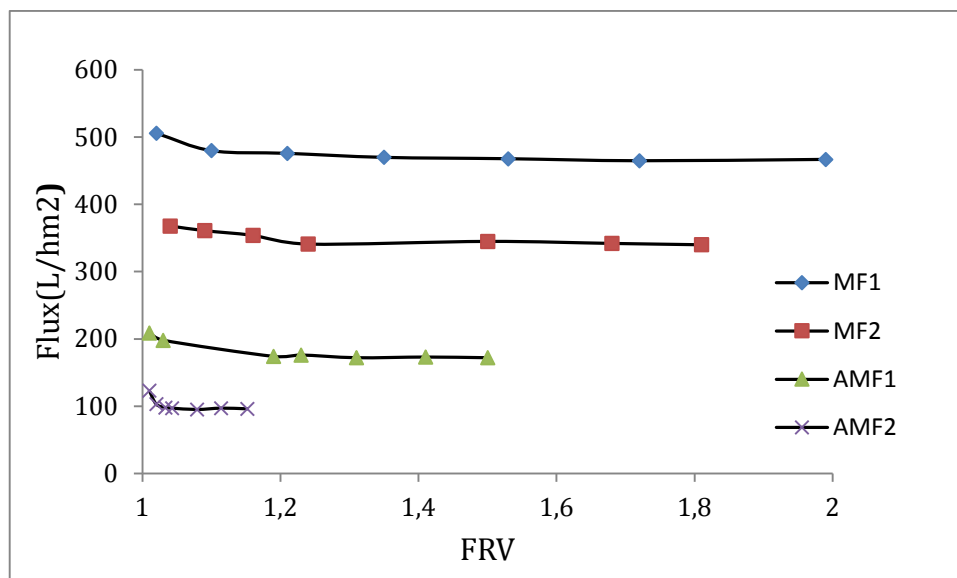


**Figure IV-5.** Perméabilité des différentes membranes

En comparant la perméabilité de la membrane activée et ceux qui sont des membranes non activées, on trouve que le fait de passer de monocouche vers le double couche induit une diminution de la perméabilité et la figure IV-5 illustrée un exemple de comparaison réalisée pour les différentes membranes. En effet le fait de combiner des matériaux de perméabilités différentes augmente l'effet barrière.

Un autre facteur qui favorise la baisse des flux observée avec la membrane MF<sub>i</sub> vient aussi du fait, qu'à composition identique, de la température de cuisson qui favorise la densification.

La figure IV-6 représente la variation du flux de perméat en fonction du facteur de réduction volumique (FRV).



**Figure IV-6.** Variation du flux de perméat en fonction du FRV

On remarque, au cours de la filtration, le flux de perméat de la membrane décroît légèrement lorsque le FRV passe de 1 à 2 à cause de la formation d'une couche colmatante à la surface des membranes. La chute de flux est très importante pour la membrane AMF2 en raison que cette membrane est moins perméable.

## **IV.2. Etude des polluants liquides**

### **IV.2.1. Etude des sels**

La dureté de l'eau pose beaucoup de problèmes lors de son utilisation, tels qu'une désactivation des lessives, la formation de tartre de carbonate et d'hydroxyde de magnésium dans les tuyaux de réseau d'eau chaude, et dans les chaudières [107, 111]. Ainsi l'augmentation de la concentration de sulfate dans l'eau avec l'accroissement de la concentration de matière soluble dans l'eau, ce qui provoque la diminution de la possibilité d'utilisation de cette eau dans les processus industriels. Les manipulations de l'ultrafiltration, sont réalisées pour évaluer les performances des membranes vis à vis du sulfate de magnésium, le chlorure de sodium, le chlorure de magnésium et le sulfate de sodium anhydre.

#### **IV.2.1.1. Etude de flux de perméat des sels**

Le suivi de la variation de flux des quatre sels en fonction du temps de filtration à travers les membranes MFi et AMFi à 4 bar durant deux heures de traitement est donné par les figures IV-10 et 11.



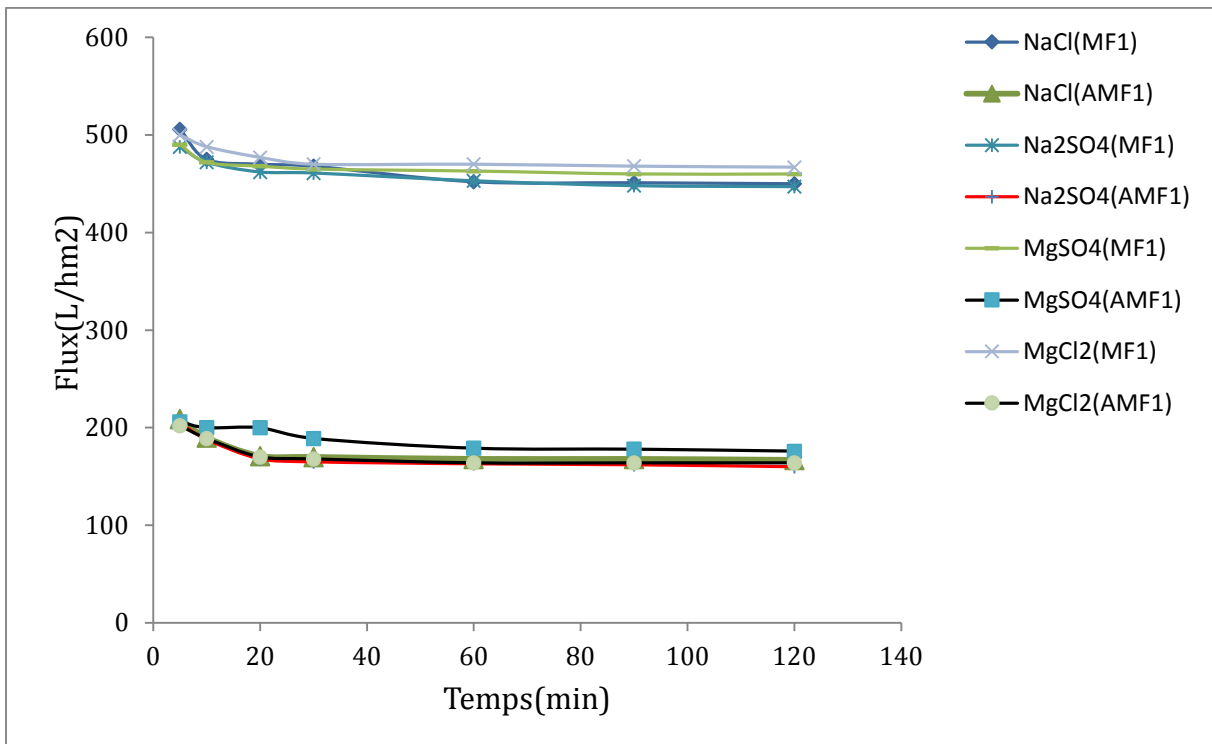


Figure IV-10. Variation du flux de perméat en fonction du temps à travers FM1 et AMF1

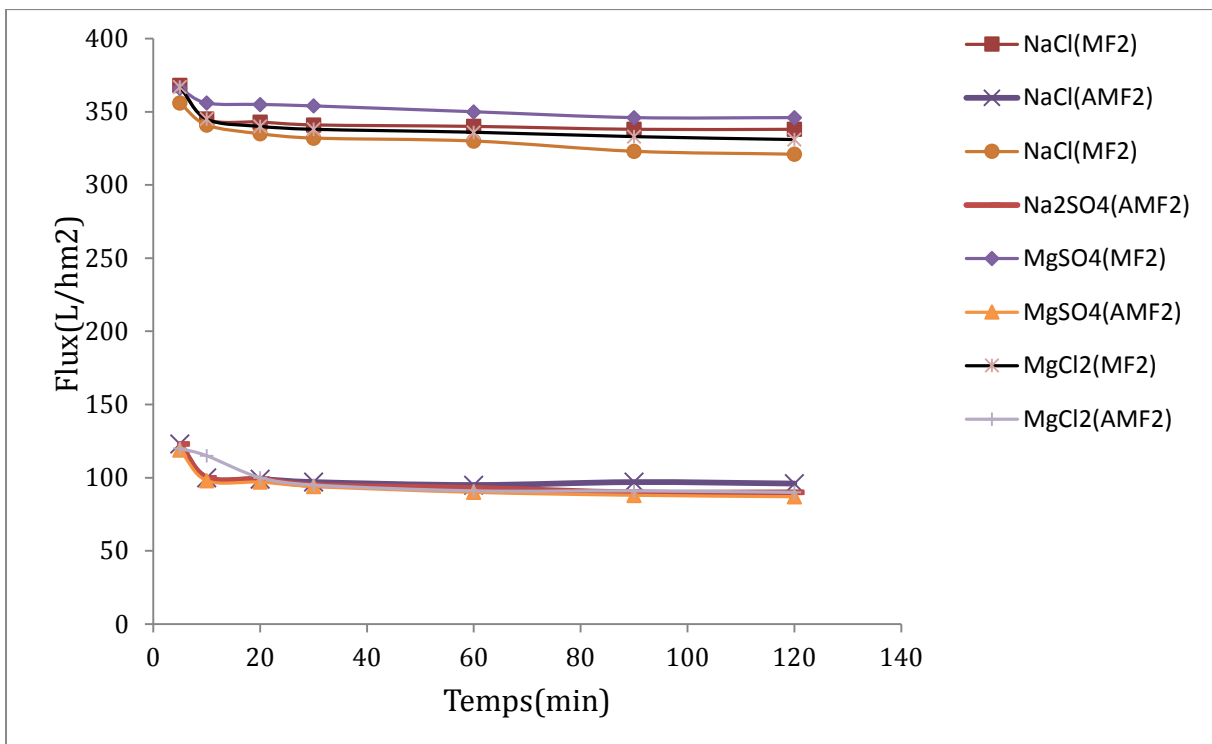


Figure IV-10. Variation du flux de perméat en fonction du temps à travers FM1 et AMF1

D'après les résultats, on observe une diminution du flux en fonction du temps de traitement à travers toutes les membranes, avec une stabilité du flux à la fin de l'expérience. La chute de flux est due au colmatage des pores avec le temps [105-108]. On remarque que les flux du perméat en utilisant les membranes MF1 et MF2 atteignent 509 L/hm<sup>2</sup> après 5 min de traitement et 450 L/hm<sup>2</sup> après 120 min successivement. Par contre les flux à travers les membranes AMF1 et AMF2 sont de l'ordre de 204 L/hm<sup>2</sup> après 5 minutes de traitement et 78 L/hm<sup>2</sup>, après 120 minutes de traitement respectivement. La taille des pores des membranes joue un rôle très important dans la différence du flux de leurs perméats.

#### IV.2.1.2. La conductivité

La conductivité mesure la capacité de l'eau à conduire le courant entre deux électrodes. La mesure de la conductivité permet donc d'apprécier la quantité de sels dissous dans l'eau. La conductivité est également fonction de la température de l'eau : elle est plus importante lorsque la température augmente [109]. Les résultats de mesure doivent donc être présentés en termes de conductivité équivalente à 20 ou 25°C. La conductivité est aussi l'un des moyens de valider les analyses physico-chimiques de l'eau.

Des études antérieures de filtration des sels [28] ont donné les résultats figurant dans le tableau IV.1.

Les résultats de la variation de la conductivité des différentes solutions salines à différentes concentrations (500,1000 et 1500ppm) à travers les membranes sont fournis par les tableaux IV.1, IV.2 et IV.3.

**Tableau IV.1.** Variation de la conductivité des solutions salines (1000ppm) en fonction du temps des membranes MF<sub>i</sub> et AMF<sub>i</sub> [28].

| Temps (min) | Conductivité (µS/cm) |      |                                 |      |                   |     |                   |     | Conductivité (µS/cm) |      |                                 |      |                   |      |                   |      |
|-------------|----------------------|------|---------------------------------|------|-------------------|-----|-------------------|-----|----------------------|------|---------------------------------|------|-------------------|------|-------------------|------|
|             | NaCl                 |      | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |      | MgSO <sub>4</sub> |     | MgCl <sub>2</sub> |     | NaCl                 |      | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |      | MgSO <sub>4</sub> |      | MgCl <sub>2</sub> |      |
|             | FM1                  | FM2  | FM1                             | FM2  | FM1               | FM2 | FM1               | FM2 | AMF1                 | AMF2 | AMF1                            | AMF2 | AMF1              | AMF2 | AMF1              | AMF2 |
| 0           | 1678                 | 1904 | 1221                            | 1264 | 504               | 707 | 754               | 734 | 1678                 | 1728 | 1221                            | 1221 | 539               | 748  | 769               | 753  |
| 5           | 1188                 | 998  | 974                             | 1134 | 475               | 641 | 732               | 543 | 1260                 | 1223 | 1086                            | 1004 | 534               | 672  | 728               | 510  |
| 10          | 1379                 | 1498 | 1072                            | 1224 | 490               | 644 | 746               | 544 | 1583                 | 1386 | 1204                            | 1130 | 538               | 672  | 758               | 521  |
| 20          | 1380                 | 1517 | 1153                            | 1304 | 490               | 645 | 762               | 565 | 1624                 | 1403 | 1210                            | 1145 | 540               | 674  | 772               | 563  |
| 30          | 1420                 | 1614 | 1168                            | 1305 | 494               | 648 | 766               | 568 | 1652                 | 1418 | 1206                            | 1158 | 544               | 671  | 770               | 580  |
| 40          | 1408                 | 1632 | 1175                            | 1302 | 494               | 648 | 764               | 571 | 1650                 | 1433 | 1207                            | 1208 | 546               | 634  | 771               | 582  |
| 50          | 1392                 | 1638 | 1167                            | 1298 | 500               | 668 | 768               | 580 | 1654                 | 1498 | 1208                            | 1216 | 548               | 630  | 772               | 581  |
| 60          | 1378                 | 1642 | 1166                            | 1305 | 504               | 672 | 762               | 592 | 1652                 | 1503 | 1221                            | 1210 | 548               | 631  | 770               | 583  |
| 90          | 1380                 | 1648 | 1169                            | 1321 | 504               | 670 | 763               | 618 | 1650                 | 1515 | 1331                            | 1340 | 547               | 634  | 771               | 611  |
| 120         | 1398                 | 1652 | 1173                            | 1324 | 504               | 690 | 761               | 639 | 1660                 | 1508 | 1348                            | 1418 | 548               | 630  | 772               | 628  |
| Rejets      | 1595                 | 2245 | 1266                            | 1813 | 510               | 815 | 771               | 840 | 1554                 | 1954 | 1615                            | 1733 | 550               | 784  | 776               | 789  |

On observe que la conductivité est instable à travers tous les membranes. Elle diminue durant les premières 10 min de traitement ensuite elle augmente au fur et à mesure que la conductivité de la solution d'alimentation augmente. Par contre la variation de cette dernière n'est pas significative pour  $MgSO_4$ .

**Tableau IV.2.** Variation de la conductivité des sels (500ppm) en fonction du temps des membranes MFi et AMFi.

| Temps (min) | Conductivité ( $\mu S/cm$ ) |      |                                 |      |                   |      |                   |      |
|-------------|-----------------------------|------|---------------------------------|------|-------------------|------|-------------------|------|
|             | Na Cl                       |      | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |      | MgSO <sub>4</sub> |      | MgCl <sub>2</sub> |      |
|             | FM1                         | FM2  | FM1                             | FM2  | FM1               | FM2  | FM1               | FM2  |
| 0           | 1685                        | 1804 | 1200                            | 1223 | 604               | 689  | 814               | 787  |
| 5           | 1029                        | 1241 | 874                             | 798  | 589               | 556  | 769               | 621  |
| 10          | 1072                        | 1375 | 972                             | 758  | 546               | 550  | 776               | 623  |
| 60          | 1299                        | 1542 | 1066                            | 1205 | 504               | 672  | 762               | 692  |
| 90          | 1401                        | 1648 | 1169                            | 1321 | 524               | 670  | 763               | 701  |
| 120         | 1412                        | 1652 | 1173                            | 1324 | 589               | 690  | 761               | 739  |
| Rejets      | 1724                        | 2123 | 1324                            | 1813 | 510               | 823  | 981               | 840  |
|             | AMF1                        | AMF2 | AMF1                            | AMF2 | AMF1              | AMF2 | AMF1              | AMF2 |
| 5           | 707                         | 1082 | 1008                            | 575  | 513               | 441  | 561               | 389  |
| 10          | 724                         | 1075 | 1072                            | 624  | 590               | 444  | 546               | 346  |
| 60          | 913                         | 1242 | 1166                            | 1005 | 554               | 572  | 662               | 592  |
| 90          | 1256                        | 1448 | 1169                            | 1121 | 524               | 670  | 763               | 618  |
| 120         | 1354                        | 1652 | 1173                            | 1324 | 504               | 690  | 761               | 631  |
| Rejets      | 1801                        | 1986 | 1266                            | 1813 | 688               | 815  | 797               | 908  |

**Tableau IV.3.** Variation de la conductivité des sels (1500ppm) en fonction du temps des membranes MFi et AMFi.

| Temps (min) | Conductivité ( $\mu S/cm$ ) |      |                                 |      |                   |      |                   |      |
|-------------|-----------------------------|------|---------------------------------|------|-------------------|------|-------------------|------|
|             | Na Cl                       |      | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |      | MgSO <sub>4</sub> |      | MgCl <sub>2</sub> |      |
|             | FM1                         | FM2  | FM1                             | FM2  | FM1               | FM2  | FM1               | FM2  |
| 0           | 1615                        | 1741 | 1123                            | 1187 | 687               | 645  | 799               | 821  |
| 5           | 1243                        | 1238 | 989                             | 1159 | 683               | 629  | 791               | 664  |
| 10          | 1272                        | 1247 | 988                             | 1122 | 690               | 645  | 789               | 654  |
| 60          | 1401                        | 1543 | 1052                            | 1256 | 689               | 659  | 798               | 714  |
| 90          | 1487                        | 1687 | 1069                            | 1389 | 712               | 688  | 800               | 716  |
| 120         | 1556                        | 1723 | 1073                            | 1310 | 713               | 690  | 802               | 728  |
| Rejets      | 1801                        | 2078 | 1258                            | 1814 | 741               | 786  | 821               | 895  |
|             | AMF1                        | AMF2 | AMF1                            | AMF2 | AMF1              | AMF2 | AMF1              | AMF2 |
| 5           | 1372                        | 1410 | 1028                            | 1163 | 689               | 641  | 732               | 812  |
| 10          | 1389                        | 1415 | 1056                            | 1168 | 702               | 644  | 746               | 814  |
| 60          | 1379                        | 1521 | 1112                            | 1285 | 721               | 672  | 762               | 825  |
| 90          | 1398                        | 1623 | 1189                            | 1332 | 723               | 670  | 763               | 865  |
| 120         | 1456                        | 1652 | 1187                            | 1374 | 714               | 690  | 761               | 847  |
| Rejets      | 1824                        | 2212 | 1311                            | 1723 | 796               | 815  | 771               | 874  |

Les tableaux IV.2 et IV.3 montrent l'évolution de la conductivité des sels pour d'autres concentrations (500 et 1500ppm), il est possible de remarquer que la variation de la conductivité est similaire pour tous les membranes, en effet la variation des concentrations initiales n'influe pas trop sur le comportement générale de la conductivité c'est -à-dire, une diminution dans les premier 10min de filtration. Puis, elle augmente jusqu'à la fin de l'expérience.

#### IV.2.1.3. Essais de filtration

La rétention des sels est étudiée en filtrant quatre solutions salines différentes  $MgSO_4$ ,  $MgCl_2$ ,  $Na_2SO_4$ , et  $NaCl$ , de concentrations 500 ppm, 1000 ppm et 1500 ppm. Le pH des solutions salines se situe entre 5,8 et 6,2. 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 :

$$K = \gamma \cdot \Lambda_c \cdot C \dots\dots\dots (IV-1)$$

Avec : K : est la conductivité ;

$\gamma$  : un facteur de conversion ;

$\Lambda_c$  : 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  $K=f(c)$ .

Basé sur les données des concentrations en corps dissous dans la phase perméable, l'abattement  $Abt$  est calculé par la formule (IV-2).

L'abattement ( $Abt$ ) de la concentration des sels en fonction du flux de perméat des membranes FMi et AMFi sont représentés par les figure IV-12-a et IV-12-b.

Des travaux antérieurs de filtration des sels [28] ont donné les résultats figurant dans les figures IV-11 et IV-13.

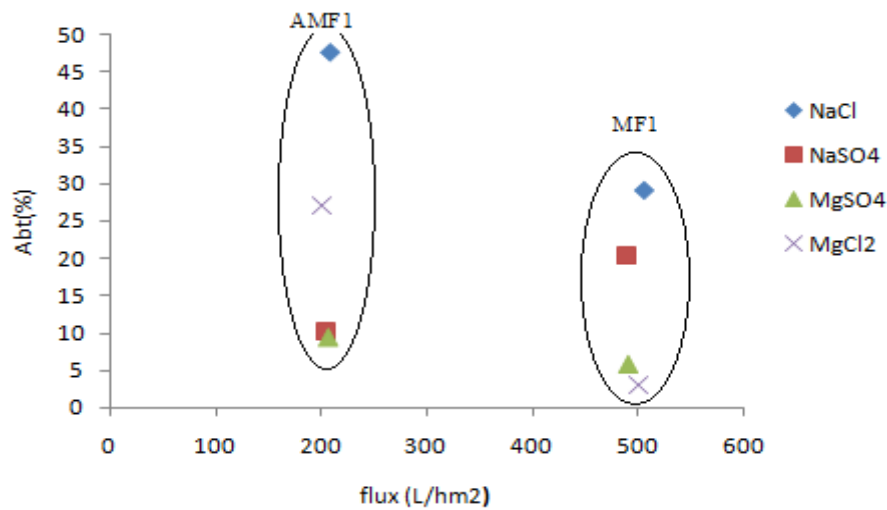


Figure IV-11. Variation de l'abattement en fonction du flux de perméat des MF1 et AMF1

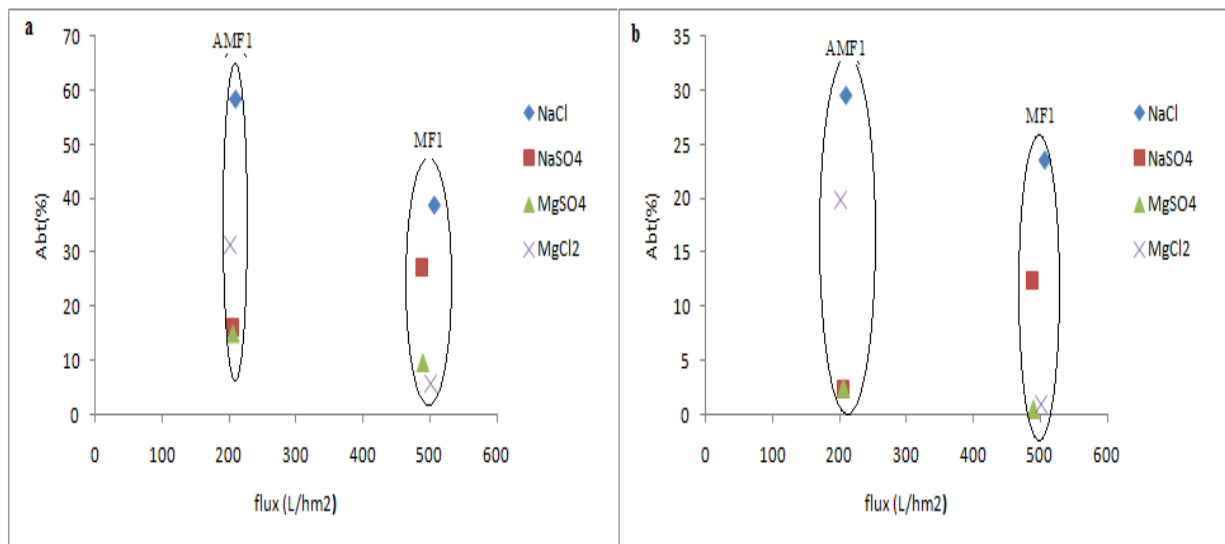


Figure IV-12. Variation de l'abattement en fonction du flux de perméat pour les membranes MF1 et AMF1, (a) 500ppm, (b) 1500ppm

On remarque d'après la figure IV-12 que la membrane MF1 a une perméabilité d'environ 122L/bar.h.m<sup>2</sup> tandis que la membrane activé AMF1 a une faible perméabilité de 56L/bar.hm<sup>2</sup>. La rétention des sels à travers les deux membranes montre que le chlorure de sodium (NaCl) marque la valeur la plus élevée pour les deux membranes MF1 et AMF1.

Nous avons enregistré un abattement de 38.9% à une concentration 500ppm en utilisant la membrane MF1 (chargé négativement) et 58.3% pour AMF1 (chargé négativement). Ce taux est plus important que celui des sels Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub> et MgCl<sub>2</sub> pour les deux membranes. Il est possible de remarquer que les résultats sont similaires pour une concentration en sels à 1500ppm. Ceci est expliqué par Schaep et al [110] ; les charges négatives sur les membranes retiennent de préférence les anions de la valence plus élevée, qui entraîne une rétention plus

élevée aux sulfate qu'aux sels de chlorure. Le passage étroit dans la couche de séparation des membranes impose un obstacle stérique plus fort aux contre-ions hydratés qui sont volumineux, et qui a comme conséquence un rejet plus élevé au magnésium que des sels de sodium. Il est difficile d'imaginer que l'existence de l'obstacle stérique fort dans un tesson ayant des pores de taille en micromètre [119, 115], c'est pourquoi on observe que la membrane MF1 retient principalement les ions bivalents du sulfate, tandis que, la membrane AMF1 retient les ions monovalents de chlorure. Ceci est dû au phénomène de répulsion électrostatique entre la membrane chargée et les co-ions. On considère que la rétention en co-ions détermine la rétention totale en sel [114].

Presque les mêmes constatations sont observées lors de traitement des sels à travers les membranes céramiques MF2 et AMF2 (figure IV-14).

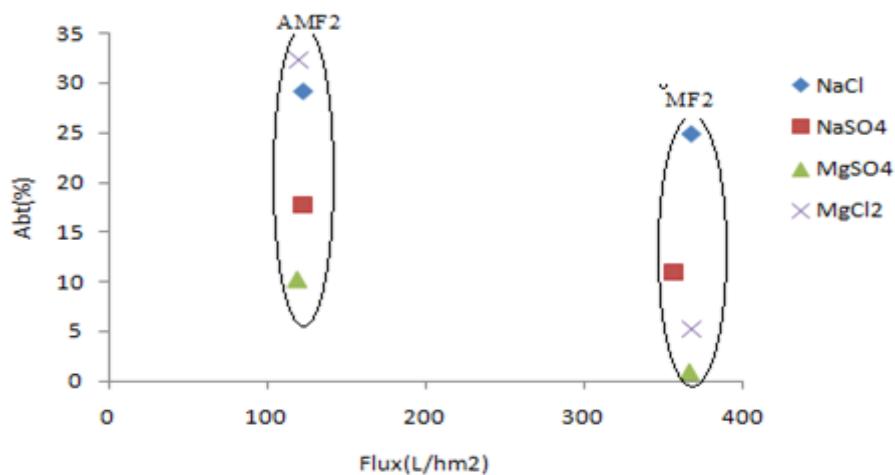


Figure IV-13. Variation de l'abattement des sels en fonction du flux à travers MF2 et AMF2

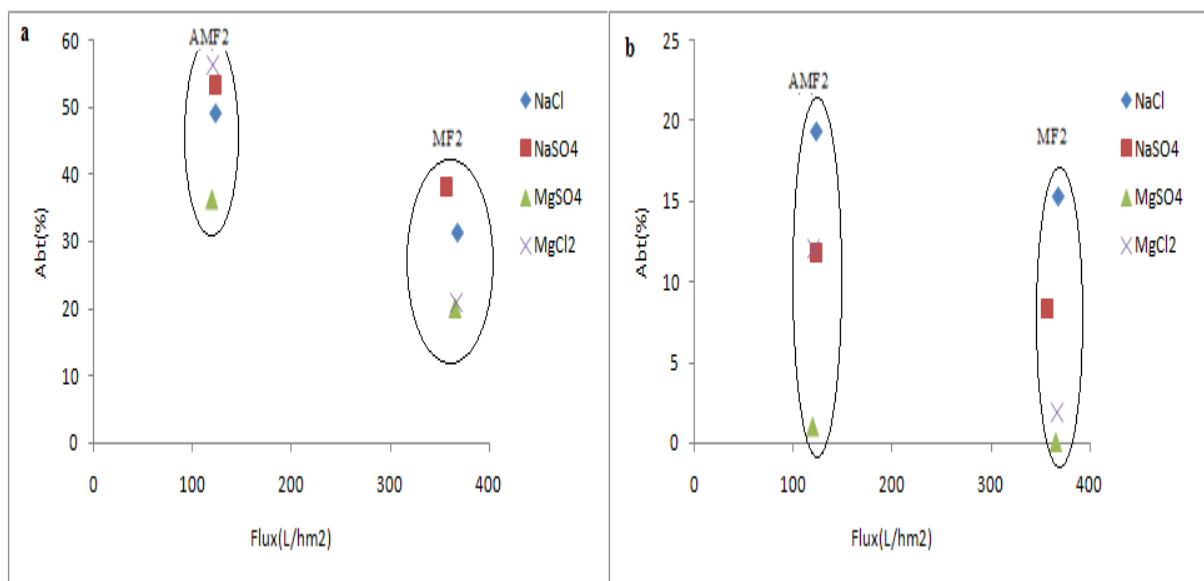
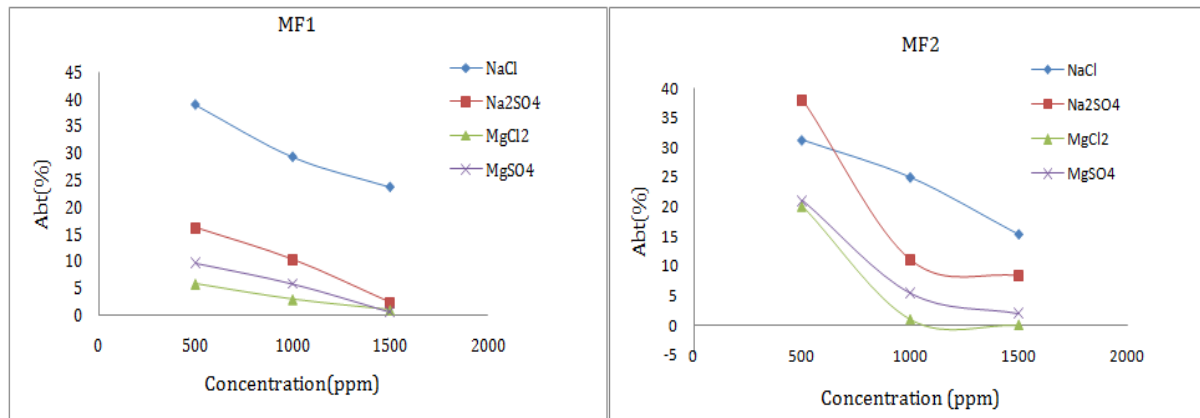


Figure IV-14. Variation de l'abattement des sels en fonction du flux de perméat à travers les membranes MF2 et AMF2, (a) 500ppm, (b) 1500ppm

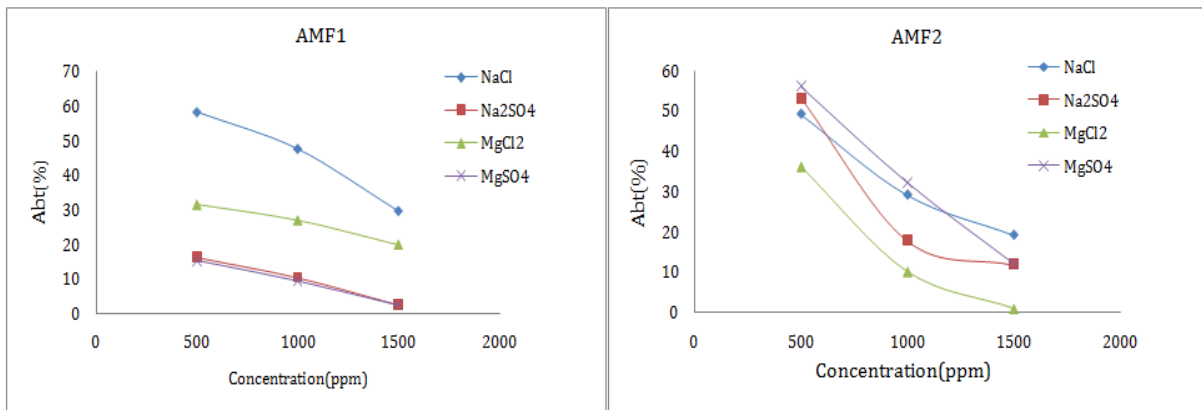
Les résultats de la variation de l'abattement des concentrations des sels en fonction du flux de perméat des deux membranes montrent que la perméabilité de MF2 ( $95 \text{ L}/\text{bar}\cdot\text{hm}^2$ ) est 3 fois plus élevée que celle d'AMF2 ( $35 \text{ L}/\text{bar}\cdot\text{hm}^2$ ). La rétention des sels NaCl et  $\text{MgCl}_2$  prédomine dans les deux membranes MF1 et AMF2 respectivement.

Cependant l'abattement de la concentration en NaCl est de 31.2% à travers MF2 et de 40.3% à travers (AMF2), valeurs plus élevées que celles des sels  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$  en utilisant la membrane MF2. Par contre pour la membrane AMF2 (chargé négativement) le  $\text{MgCl}_2$  donne un taux de rétention plus élevé, 56%. C'est pourquoi on constate que la membrane MF1 retient principalement les ions monovalents de sodium, par contre la membrane AMF2 endigue les ions monovalents de chlorure. Ceci est dû au phénomène de répulsion électrostatique entre la membrane chargée et les co-ions. D'après Peeters et al [114] la rétention en sel élevée, est due à sa concentration en solution (et donc la concentration en sel) est faible, la densité de charge de la membrane est élevée, la valence du co-ion est importante et la valence des contre-ions est faible.

D'après les résultats on constate généralement que la rétention des sels est faible à cause de la concentration élevée en sel, la taille des pores et la charge de ces membranes.



**Figure IV-15.** Influence de la concentration sur les rétentions des sels minéraux sur les deux membranes MF1



**Figure IV-16.** Influence de la concentration sur les rétentions de sels minéraux sur les deux membranes AMFi

Les résultats montrent que la rétention des sels est inversement proportionnelle à leurs concentrations (à  $P = 4$  bar - polarisation de concentration faible). Les positions relatives de chaque rétention sont de plus en accord avec les valences des différents ions et le signe de la charge des membranes. Il est à noter que ces tendances sont caractéristiques d'un sel unique (complètement dissocié) en solution. Dans le cas de mélanges de sels (plus de deux ions en solution), ces variations sont beaucoup plus compliquées à prévoir qualitativement. Les équilibres mis en jeu sont alors particulièrement complexes.

#### IV.2.1.4. Evolution de pH

Les mesures du pH sont effectuées en utilisant un pH-mètre model PHSJ-3F. L'ajustement du pH des solutions salines est réalisé sur une gamme de 5,8 à 6,2. Pour vérifier le comportement des interfaces membranaires vis-à-vis les solutions salines nous avons suivis la variation du pH des perméats en fonction du temps (Tableau IV.4).

Des travaux antérieurs [28] montrent les mêmes résultats, une augmentation du pH des perméats jusqu'à une valeur aux alentours de  $\text{pH}=7$  puis ce stabilise.

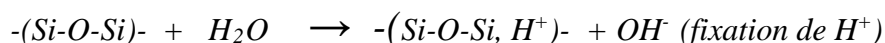


Tableau IV.4. Variation du pH de perméat en fonction du temps à travers les membranes

| Temps<br>(min) | pH   |                                 |                   |                   |      |                                 |                   |                   |      |                                 |                   |                   |      |                                 |                   |                   |
|----------------|------|---------------------------------|-------------------|-------------------|------|---------------------------------|-------------------|-------------------|------|---------------------------------|-------------------|-------------------|------|---------------------------------|-------------------|-------------------|
|                | MF1  |                                 |                   |                   | AMF1 |                                 |                   |                   | MF2  |                                 |                   |                   | AMF2 |                                 |                   |                   |
|                | NaCl | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | MgCl <sub>2</sub> | MgSO <sub>4</sub> | NaCl | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | MgCl <sub>2</sub> | MgSO <sub>4</sub> | NaCl | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | MgCl <sub>2</sub> | MgSO <sub>4</sub> | NaCl | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | MgCl <sub>2</sub> | MgSO <sub>4</sub> |
| 0              | 6,06 | 5,51                            | 6                 | 5,66              | 5,6  | 6                               | 5,7               | 6,08              | 6,12 | 5,82                            | 6,1               | 6,03              | 6,18 | 5,8                             | 5,8               | 5,37              |
| 5              | 6,48 | 6,72                            | 6,44              | 6,57              | 6,41 | 6,21                            | 6,39              | 6,78              | 6,72 | 6,36                            | 6,54              | 6,57              | 6,51 | 6,31                            | 6,66              | 6,89              |
| 10             | 6,51 | 6,86                            | 6,56              | 6,67              | 6,48 | 6,37                            | 6,47              | 6,82              | 6,81 | 6,42                            | 6,6               | 6,59              | 6,67 | 6,48                            | 6,73              | 7,02              |
| 20             | 6,52 | 7,07                            | 6,54              | 6,5               | 6,53 | 6,42                            | 6,59              | 6,81              | 6,66 | 6,58                            | 6,74              | 6,62              | 6,69 | 7                               | 6,93              | 7,03              |
| 30             | 6,58 | 7,08                            | 6,69              | 6,64              | 6,58 | 6,51                            | 6,54              | 6,88              | 6,69 | 6,62                            | 6,69              | 6,85              | 6,74 | 6,68                            | 6,98              | 7,05              |
| 40             | 6,57 | 6,94                            | 6,68              | 6,63              | 6,61 | 6,57                            | 6,64              | 7,03              | 6,66 | 6,79                            | 6,68              | 6,71              | 6,82 | 6,81                            | 7,01              | 6,96              |
| 50             | 6,5  | 6,86                            | 6,74              | 6,62              | 6,62 | 6,59                            | 6,62              | 7,04              | 6,62 | 6,82                            | 6,74              | 6,78              | 6,8  | 6,87                            | 7,02              | 7,01              |
| 60             | 6,47 | 6,91                            | 6,8               | 6,83              | 6,74 | 6,63                            | 6,77              | 7,01              | 6,59 | 6,98                            | 6,85              | 6,74              | 6,79 | 6,92                            | 7,04              | 6,99              |
| 90             | 6,47 | 6,98                            | 6,95              | 6,75              | 6,93 | 6,91                            | 6,81              | 7,12              | 6,6  | 7,03                            | 6,95              | 6,94              | 6,88 | 7,04                            | 7,1               | 6,98              |
| 120            | 6,53 | 7,04                            | 6,98              | 6,87              | 6,96 | 6,98                            | 6,93              | 7,12              | 6,67 | 7,18                            | 6,96              | 6,96              | 6,92 | 7,01                            | 7,08              | 7,1               |

On observe une augmentation de pH dès le début de filtration pour les solutions salines à travers les membranes jusqu'à une valeur d'environ 7 et demeure stable. Ceci confirme les interactions électrostatique membrane-solution.

Cette augmentation du pH confirme les interactions entre les solutions salines et l'interface de membranes utilisées. D'après la littérature [113, 137] la surface basale siliceuse, par l'intermédiaire des doublets d'électrons disponibles sur les atomes d'oxygène, se lie à la molécule d'eau par l'intermédiaire de l'atome d'hydrogène. Le transfert d'électrons de la surface basale siliceuse vers la molécule d'eau favorise la fixation de  $H^+$ . La surface se comporte donc comme une base faible de Brönsted.



## IV.2.2. Etudes des colorants

### IV.2.2.1. Filtration des colorants

La filtration des colorants est effectuée sur les différentes membranes synthétisées en utilisant le même pilote de filtration. Les solutions d'alimentation sont des quatre colorants cationiques, trois anioniques et un colorant neutre (la charge nulle). La filtration est de type tangentielle sous une pression de 4 bar. Les concentrations des perméats des colorants ont été mesurées par spectrophotométrie UV-visible. Le taux d'abattement est calculé par l'équation (IV-5.). L'abattement de telles molécules par des membranes ne dépend pas seulement de la taille moléculaire, mais également des interactions de la charge entre la membrane et la solution [117]. Pour une interprétation facile, le tableau IV-3 donne les masses moléculaires, les pH des solutions d'alimentation et la charge des colorants utilisés.

**Tableau IV.13.** La masse moléculaire et la charge des colorants utilisés

| Colorants         | Masse moléculaire (g/mol) | pH (initial) | Charge |
|-------------------|---------------------------|--------------|--------|
| Bleu de Méthylène | 284.392                   | 7.9          | +      |
| Vert de Malachite | 329.480                   | 7.78         | +      |
| Vert de méthyle   | 458.41                    | 7.93         | +      |
| Rouge neutre      | 288.775                   | 7.18         | +/+    |
| Rouge de Crésol   | 404.47                    | 7.1          | 0      |
| Bleu d'Evans      | 960.81                    | 6.58         | -/-/-  |
| Acide Orange7     | 350.33                    | 7.18         | -      |
| Réactive Black5   | 991.82                    | 7.89         | -/-/-  |

IV.2.2. 1.1. Colorants cationiques

1. Bleu de Méthylène

Les résultats de la variation du taux de rétention en fonction du temps du bleu de méthylène à travers les membranes MF1, MF2, AMF1 et AMF2 sont donnés par les figures IV-19 et IV-20.

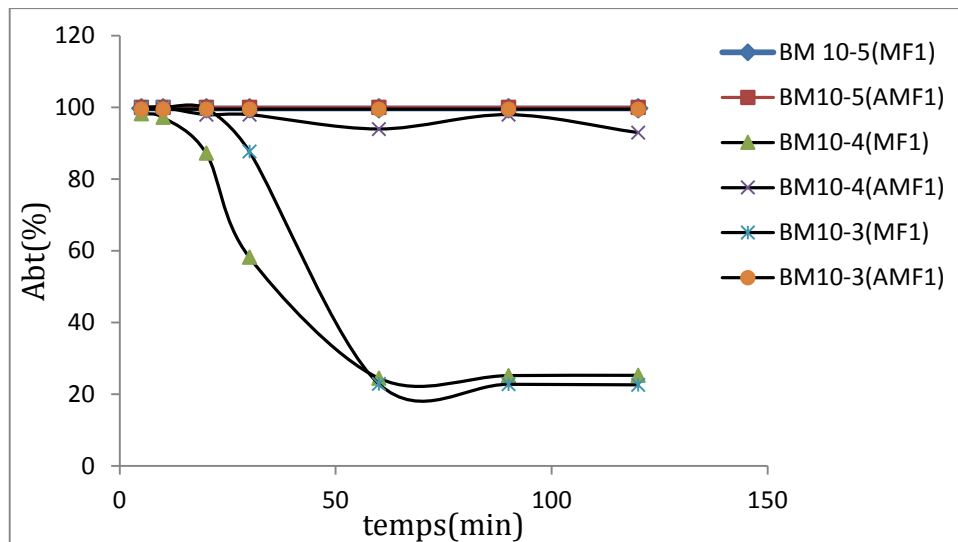


Figure IV-19. Variation du taux de rétention de Bleu de Méthylène à différentes concentrations en fonction du temps pour les membranes MF1 et AMF1

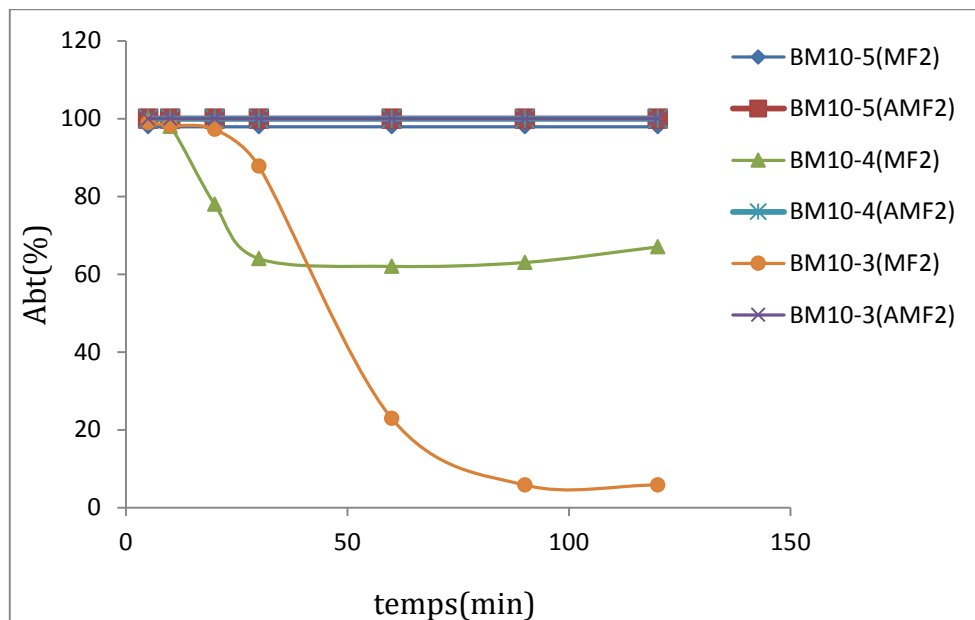


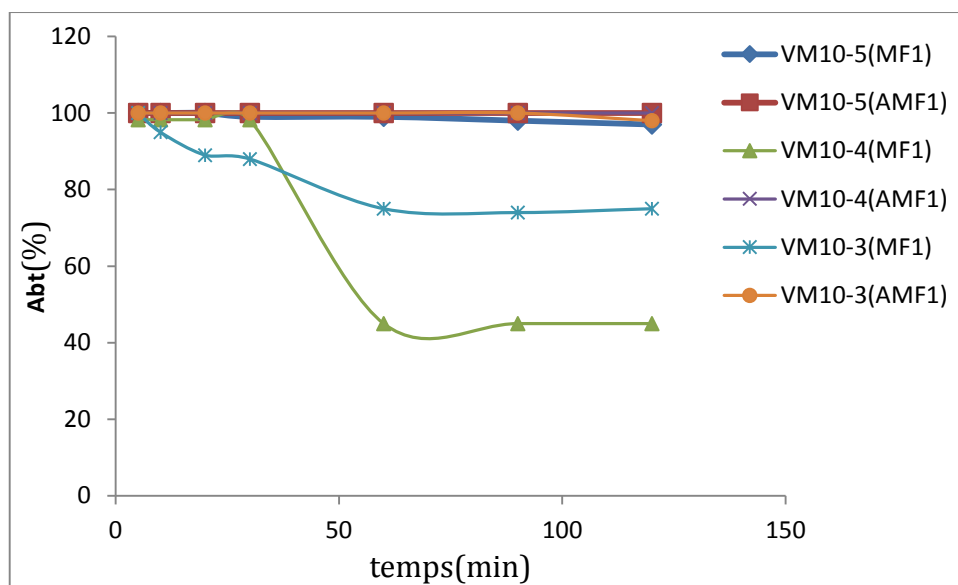
Figure IV-20. Variation du taux de rétention de Bleu de Méthylène en fonction du temps pour les MF2 et AMF2

On observe que le taux de rétention de bleu de méthylène, à travers les membranes non modifiées (MF1 et MF2), atteint 100% durant les 30 minutes de traitement. Après, il

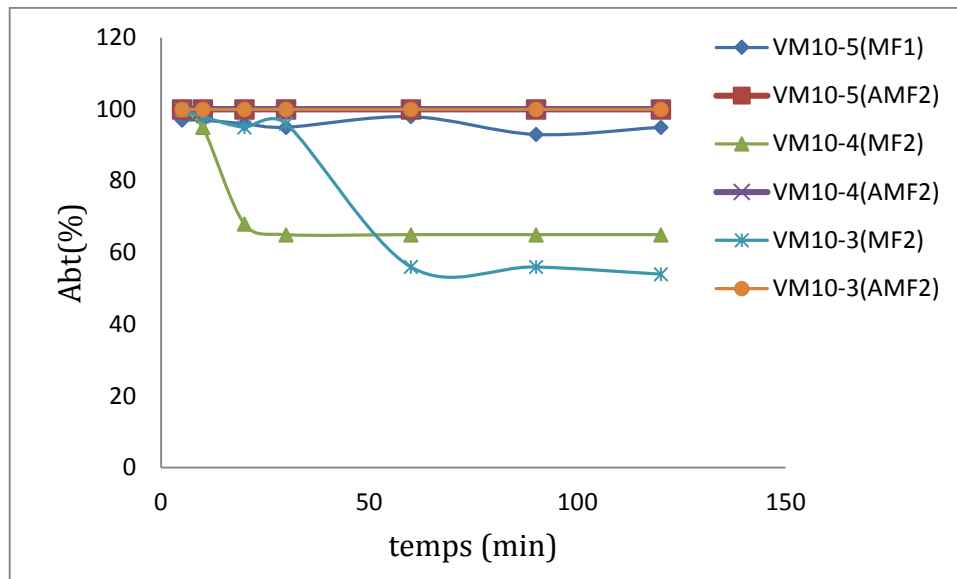
commence à diminuer jusqu'à atteindre 20%. Par contre la modification des supports a amélioré leurs performances d'élimination de la solution colorée. On enregistre un taux de rétention de 100% en traitant le bleu de méthylène par les membranes activés AMF1 et AMF2 durant deux heures de traitement. Le taux d'élimination plus élevé est du aux interactions des charges entre le cation bleu de méthylène (+) et les membranes activés chargés.

## 2. Vert de méthyle

Les figures IV-21 et IV-22 montre respectivement les résultats de filtration du vert de méthyle obtenus à travers les membranes MF1, MF2, AMF1 et AMF2.



**Figure IV-21.** Variation du taux de rétention de vert de méthyle en fonction du temps pour les membranes MF1 et AMF1



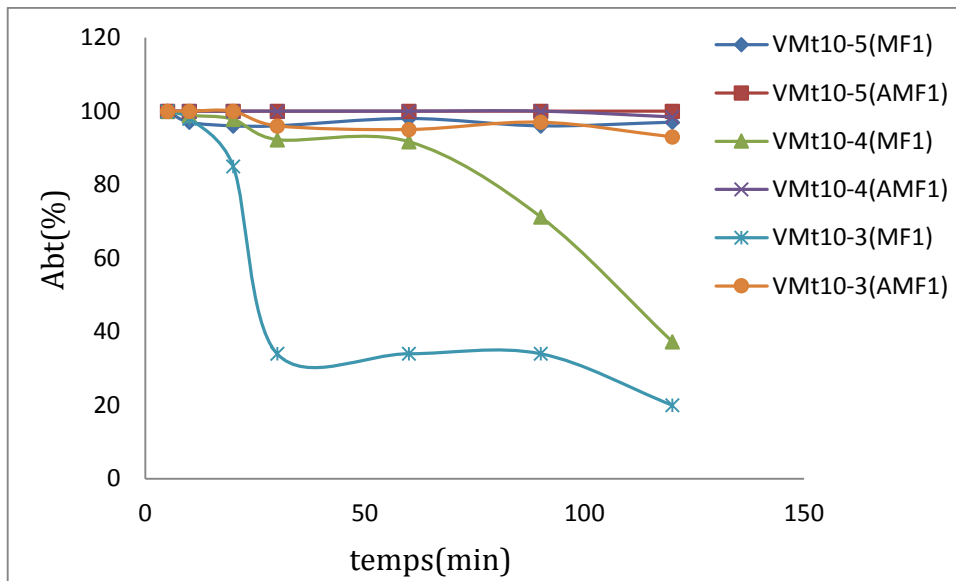
**Figure IV-22.** Variation du taux de rétention de vert de méthyle en fonction du temps pour les membranes MF2 et AMF2

L'utilisation de membranes activées (AMF1 et AMF2) donne un taux d'élimination totale (100%) du vert de méthyle durant les premières minutes de traitement. La rétention commence à diminuer jusqu'à atteindre 98% pour la membrane AMF1.

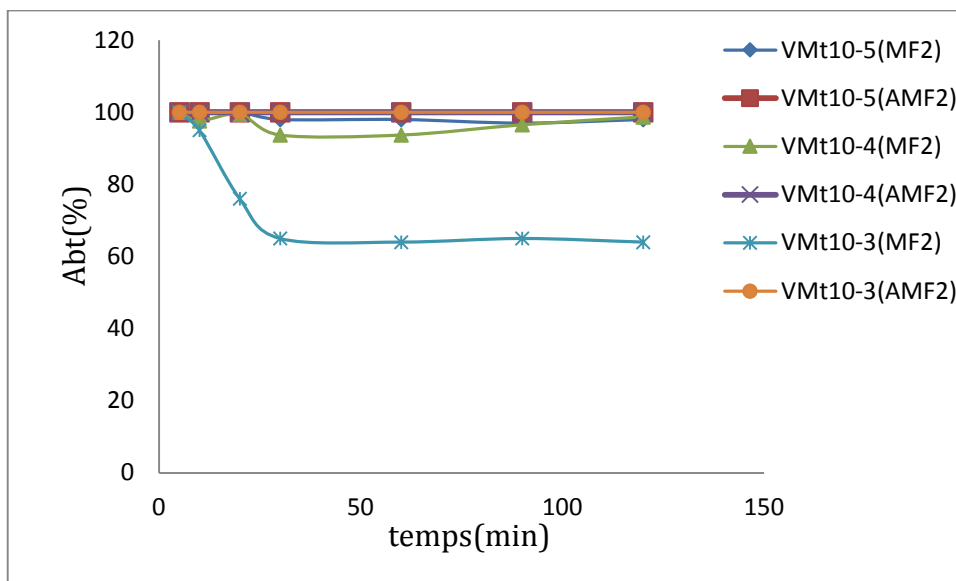
Les résultats montrent que la rétention du VM est moins importante pour les deux membranes non activées, puisque la taille de la molécule de VM est petite par rapport aux pores des membranes céramiques. La rétention pourrait être attribuée à l'interaction électrostatique entre le matériau et l'ion chargé et à l'adsorption du vert de méthyle sur la surface et dans les pores des membranes. L'activation des membranes céramiques amélioré la capacité d'élimination du colorant. Ceci est dû aux interactions entre matériaux et l'ion du vert de méthyle chargé positivement. Une rétention moyenne est obtenue pour cette dernière molécule, due aux interactions des charges entre les membranes chargés et le  $VM^{1+}$ , à un pH de la solution d'alimentation de 6.46.

### 3. Vert de Malachite

Les résultats présentés par les figure IV-23 et figure IV-24 montrent successivement les résultats obtenus lors de la filtration du VMt à travers les MF1, MF2, AMF1 et AMF2.



**Figure IV-23.** Variation du taux de rétention de Vert de Malachite en fonction du temps pour les membranes MF1 et AMF1



**Figure IV-24.** Variation du taux de rétention de Vert de Malachite en fonction du temps pour les membranes MF2 et AMF2

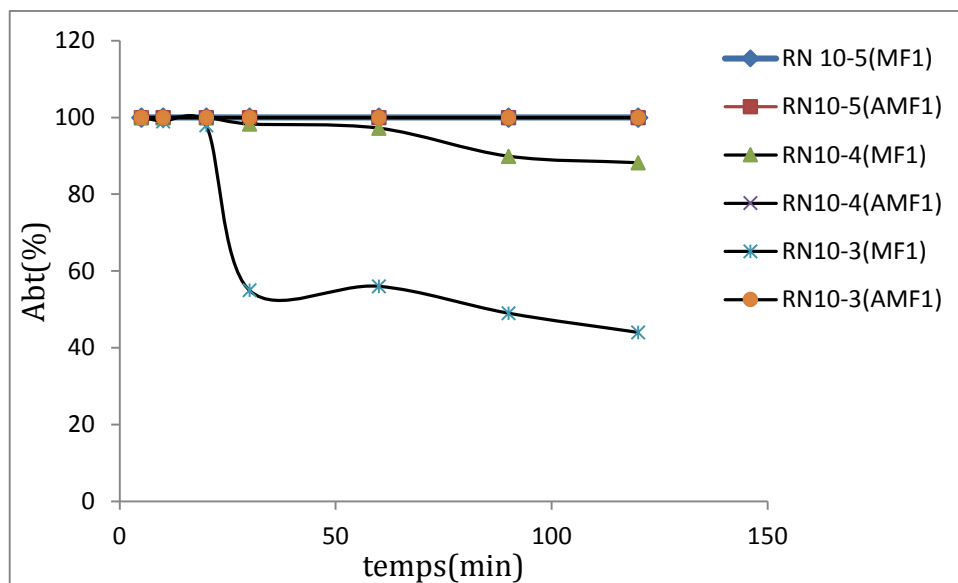
On constate d'après les figures IV-23 et IV-24 que le taux de rétention atteint 100% durant deux heures de traitement en utilisant les membranes AMF1 et AMF2.

En utilisant la membrane MF1, le taux de rétention enregistré 100% après 5 min de traitement. Puis, il diminue brusquement jusqu'à une valeur de 16.38% après 120 min de filtration. On remarque que la rétention varie d'une façon non monotone, dans le cas de membrane MF1, le minimum est (20%) enregistré après 120min, le maximum (100%) enregistré dans les première 5min.

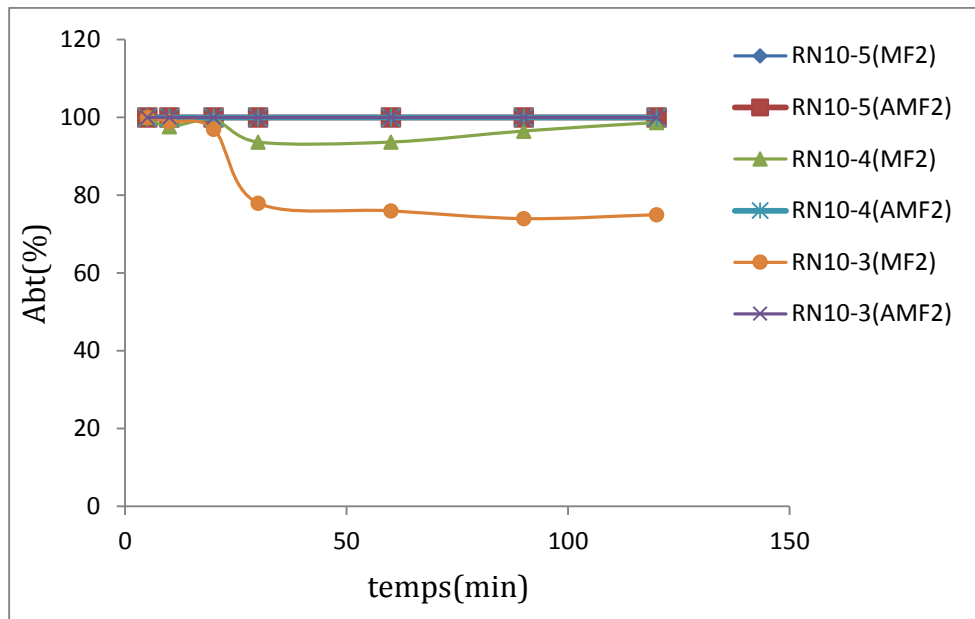
On observe que la rétention du Vert de Malachite est importante pour les quatre membranes, vraisemblablement causée par les interactions électrostatiques entre la membrane et la solution colorée de VMt. Puisque la taille de la molécule de VMt est petite que les pores des membranes, la rétention est attribuée à la répulsion de  $VM^+$  ( $pH= 7.12 > PIE$ ) par les membranes chargés négativement.

### 3. Rouge neutre

Les résultats présentés par les figure IV-25et figure IV-26 montrent successivement les résultats obtenus lors de la filtration du RN à travers les MF1, MF2, AMF1et AMF2.



**Figure IV-25.** Variation du taux de rétention de Rouge neutre en fonction du temps pour les membranes MF1 et AMF1



**Figure IV-26.** Variation du taux de rétention de Rouge neutre en fonction du temps pour les membranes MF2 et AMF2

On constate d'après les figures IV-25 et IV-26 que le taux de rétention atteint 100% durant une deux heure de traitement en utilisant les membranes AMF1 et AMF2.

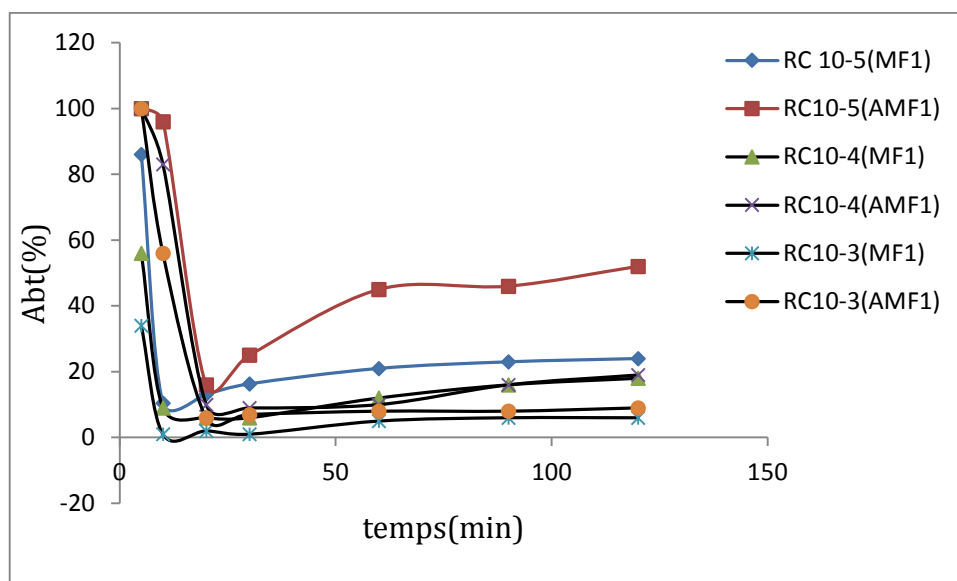
En utilisant la membrane MF1, le taux de rétention enregistre 100% après 30 min de traitement. En suite, il diminue brusquement jusqu'à une valeur de 41.23% après 120 min de filtration. On remarque que la rétention varie d'une façon non monotone, dans le cas de membrane MF1, le minimum est (40%) enregistré après 120min, le maximum (100%) enregistré dans les première 30min de traitement.

#### IV.2.2. 1.2. Colorants neutre

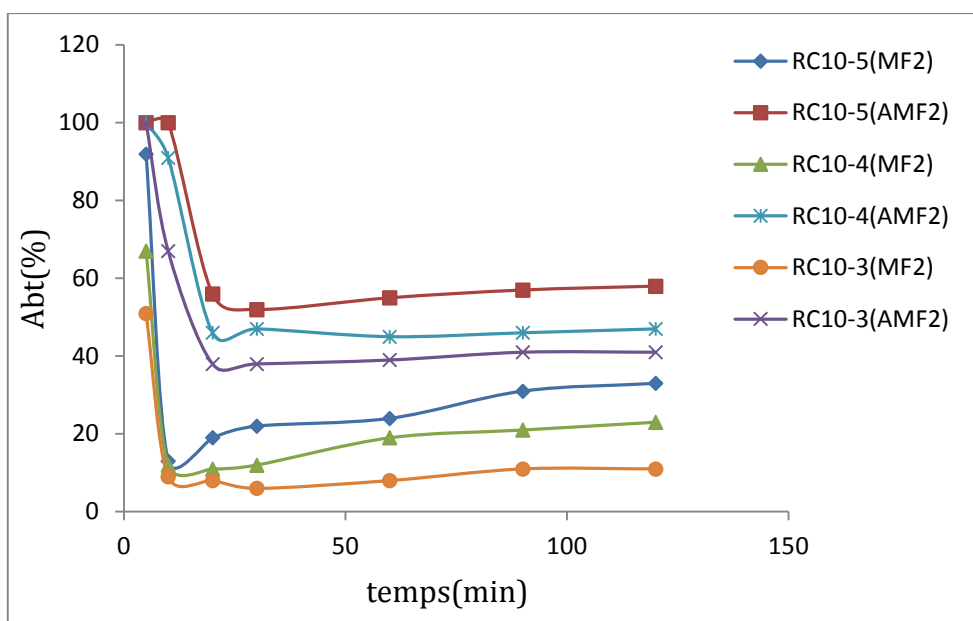
##### 1. Rouge de Crésol

Les résultats présentés par les figure IV-27et figure IV-28 montrent successivement les résultats obtenus lors de la filtration du RC à travers les MF1, MF2, AMF1et AMF2.





**Figure IV-27.** Variation du taux de rétention de Rouge de crésol en fonction du temps pour les membranes MF1 et AMF1



**Figure IV-28.** Variation du taux de rétention de Rouge de crésol en fonction du temps à travers les membranes MF2 et AMF2

Le taux de rétention maximum enregistré est de 40% (figure IV-28) après 5 minutes de traitement en utilisant la membrane MF1. Après, elle diminue petit à petit jusqu'à une valeur constante de rétention (7%). Tandis que, la filtration du rouge de crésol à travers la membrane MF2 enregistre un taux de rétention maximum de 89% puis il commence à diminuer jusqu'à une valeur de 9% ou il demeure stable.

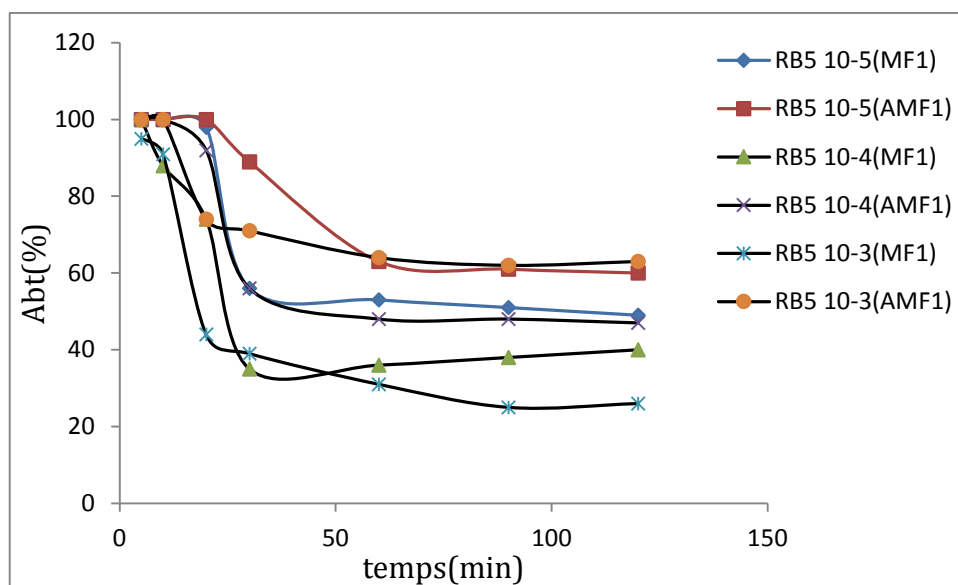
Par contre l'utilisation de membranes activées (AMF1 et AMF2) donne un taux d'élimination totale (100%) du rouge de crésol durant les premières minutes de traitement. La rétention commence à diminuer jusqu'à atteindre 50% pour les deux membranes AMF1 et AMF2.

Les résultats montrent que la rétention du RC est moins importante pour les deux membranes non activées, puisque la taille de la molécule de RC est petite par rapport aux pores des membranes céramiques. La rétention pourrait être attribuée l'adsorption sélective du rouge de crésol sur la surface et dans les pores des membranes. Une rétention moyenne est obtenue pour cette dernière molécule, due aux l'absence des interactions des charges entre les membranes chargées et le RC non chargé, à un pH de la solution d'alimentation de 6.46.

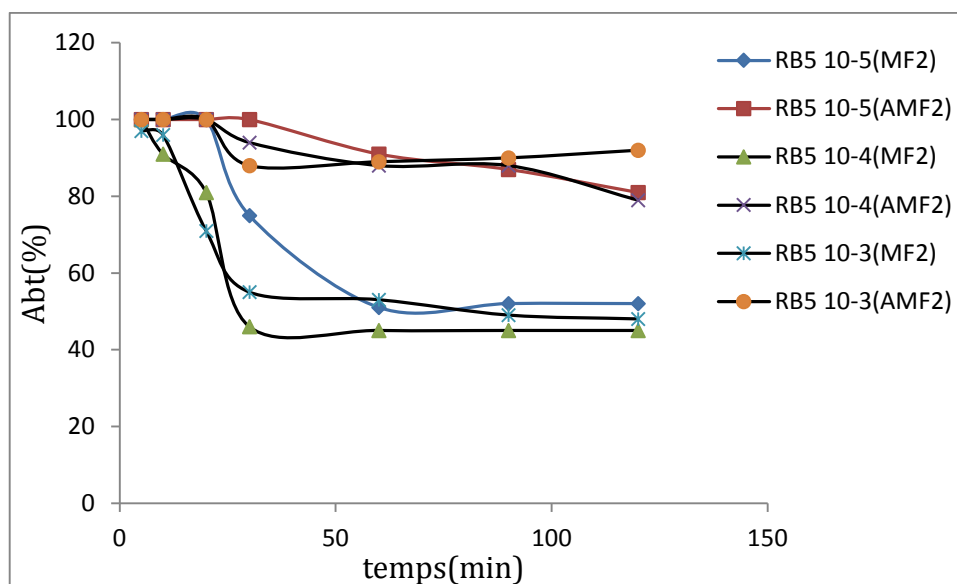
#### IV.2.2. 1.3. Colorants anioniques

##### 1. Réactive black5

Les figure IV-29 et figure IV-30 montrent successivement les résultats obtenus lors de la filtration du RB5 à travers les MF1, MF2, AMF1 et AMF2.



**Figure IV-29.** Variation du taux de rétention de Réactive black5 en fonction du temps à travers les membranes MF1 et AMF1



**Figure IV-30.** Variation du taux de rétention de Réactive black5 en fonction du temps à travers les membranes MF2 et AMF2

Le taux de rétention maximum enregistré est de 100% (figure IV-20 et 30) durant 20 minutes de traitement en utilisant la membrane MF1. Après, elle diminue petit à petit jusqu'à une valeur constante de rétention (33%). Tandis que, la filtration du RB5 à travers la membrane MF2 enregistre un taux de rétention maximum de 100% puis il commence à diminuer jusqu'à une valeur de 43% ou il demeure stable.

Par contre l'utilisation de membranes activées (AMF1 et AMF2) donne un taux d'élimination totale (100%) du rouge de crésol durant les premières minutes de traitement. La rétention commence à diminuer jusqu'à atteindre 88% pour AMF2 et 74% pour AMF1.

Les résultats montrent que la rétention du RB5 est moins importante pour les deux membranes non activées, puisque la taille de la molécule de RB5 est petite par rapport aux pores des membranes céramiques. La rétention pourrait être attribuée à l'interaction électrostatique entre le matériau et l'ion chargé et à l'adsorption sélective du rouge de crésol sur la surface et dans les pores des membranes. L'activation des membranes céramiques améliore la capacité d'élimination du colorant. Ceci est dû aux interactions entre matériaux (AMF1, AMF2) et l'ion du RB5 chargé négativement. Une rétention moyenne est obtenue pour cette dernière molécule, due aux interactions des charges entre les membranes chargées négativement et le  $RB5^{4-}$  chargé, à un pH de la solution d'alimentation de 7.89.

2. Acide Orange7

Les figure IV-31 et figure IV-32 montrent successivement les résultats obtenus lors de la filtration du RB5 à travers les MF1, MF2, AMF1 et AMF2.

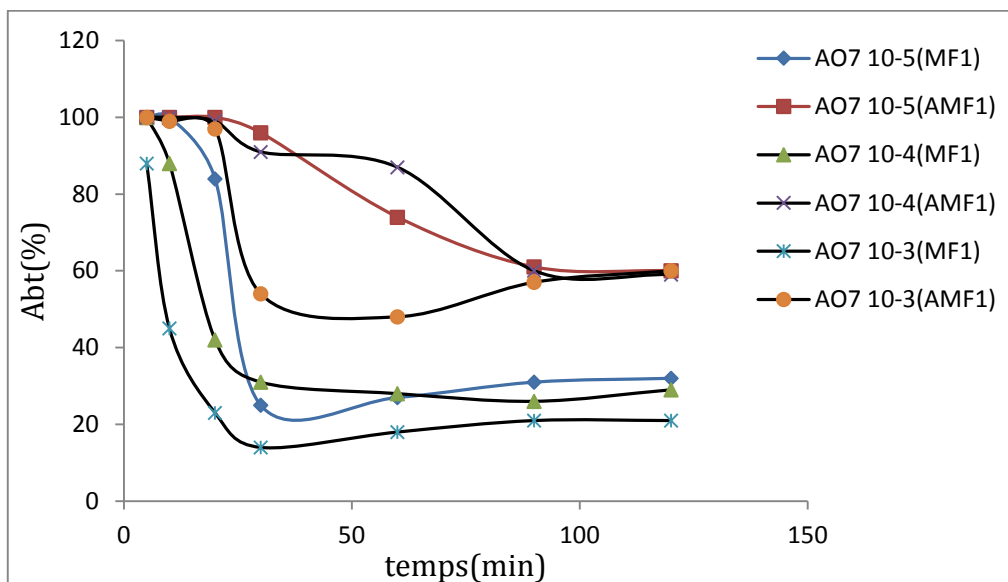


Figure IV-31. Variation du taux de rétention de l'Acide orange7 en fonction du temps à travers les membranes MF1 et AMF1

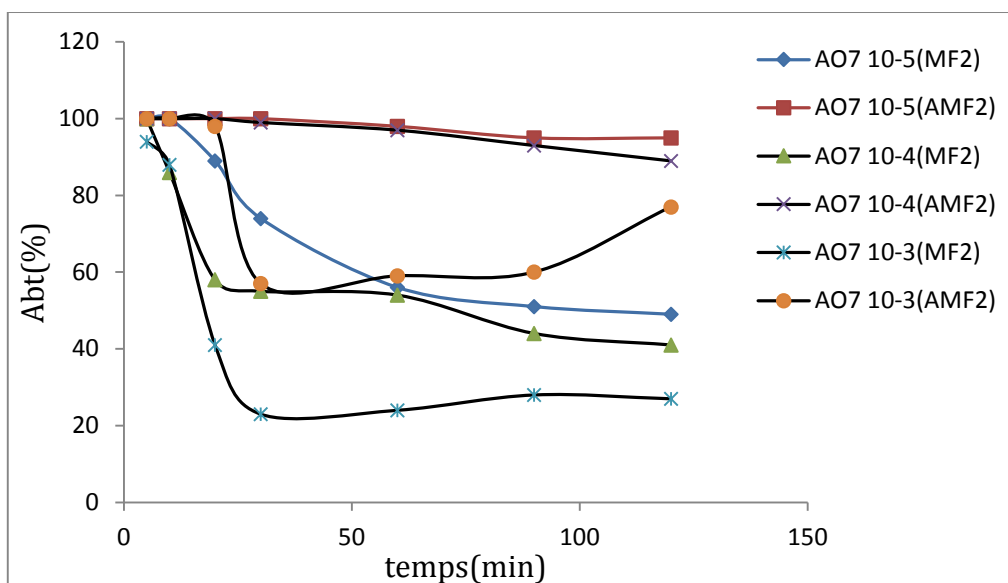


Figure IV-32. Variation du taux de rétention de Acide orange7 en fonction du temps à travers les membranes MF2 et AMF2

Le taux de rétention maximum enregistré est de 100% (figure IV-31 et 32) durant 20 minutes de traitement en utilisant la membrane MF1 pour la concentration  $10^{-5}M$ . Après, elle diminue

petit à petit jusqu'à une valeur constante de rétention (33%). Tandis que, la filtration du RB5 à travers la membrane MF2 enregistre un taux de rétention maximum de 100% puis il commence à diminuer jusqu'à une valeur de 43% où il demeure stable.

Par contre l'utilisation de membranes activées (AMF1 et AMF2) donne un taux d'élimination totale (100%) du rouge de crésol durant les premières minutes de traitement. La rétention commence à diminuer jusqu'à atteindre 88% pour AMF2 et 74% pour AMF1.

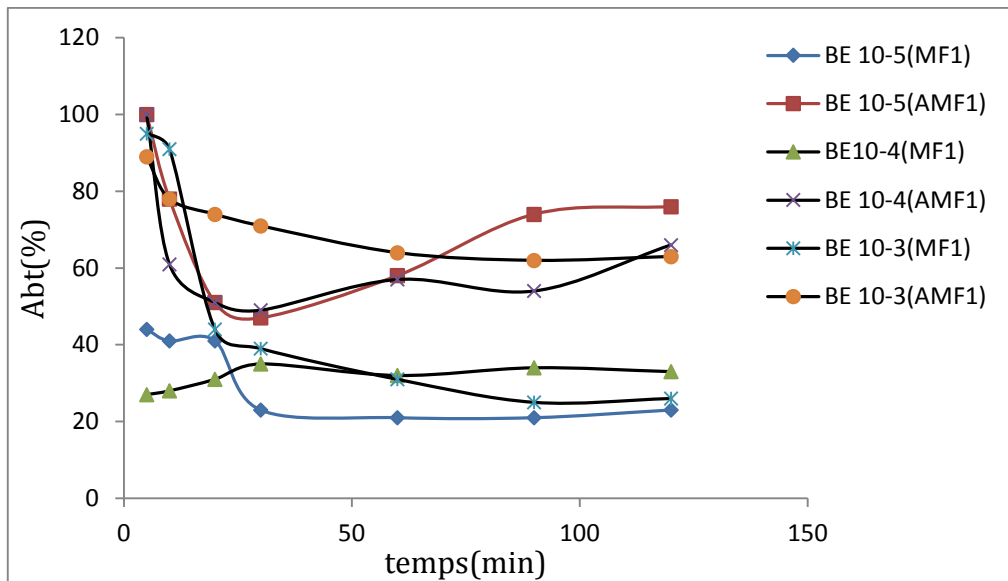
Les résultats montrent que la rétention d'AO7 est moins importante pour les deux membranes non activées, puisque la taille de la molécule d'AO7 est petite par rapport aux pores des membranes céramiques. La rétention pourrait être attribuée à l'interaction électrostatique entre le matériau et l'ion chargé et à l'adsorption sélective du rouge de crésol sur la surface et dans les pores des membranes. L'activation des membranes céramiques améliore la capacité d'élimination du colorant. Ceci est dû aux interactions entre matériaux (AMF1, AMF2) et l'ion de l'AO7 chargé négativement. Une rétention moyenne est obtenue pour cette dernière molécule, due aux interactions des charges entre les membranes chargés négativement et l'AO7<sup>-</sup> chargé, à un pH de la solution d'alimentation de 7.18.

### 3. Bleu d'Evans

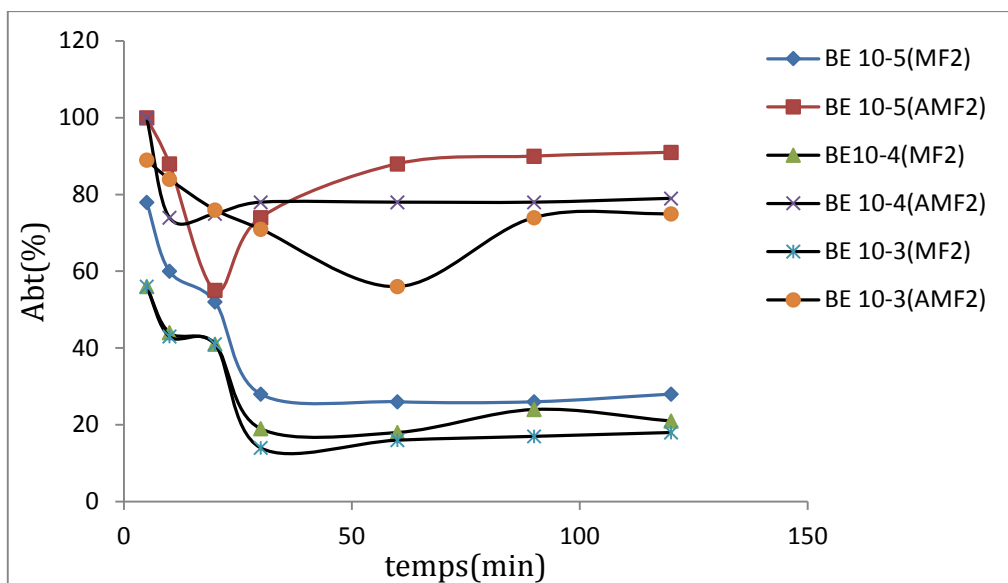
On constate d'après les figures IV-33 et IV-34 que le taux de rétention est 100% durant 10min de traitement en utilisant les membranes AMF1 et AMF2.

En utilisant la membrane MF1, le taux de rétention enregistre 45% après 5 min de traitement. En suite, il diminue brusquement jusqu'à une valeur de 28% après 120 min de filtration. On remarque que la rétention varie d'une façon non monotone, dans le cas de membrane MFi, le minimum est (17%) enregistré après 120min, le maximum (60%) enregistré dans les première 5min.

On observe que la rétention du bleu d'Evans est moins importante pour les quatre membranes, vraisemblablement causée par les interactions électrostatiques entre la membrane et la solution colorée de BE. Puisque la taille de la molécule de BE est petite que les pores des membranes, la rétention est attribuée à l'adsorption sélective de BE<sup>4-</sup> (pH= 7.42 > P<sub>IE</sub>) par les membranes chargés négativement.



**Figure IV-33.** Variation du taux de rétention de Bleu d'Evans en fonction du temps pour les membranes MF1 et AMF1



**Figure IV-34.** Variation du taux de rétention de Bleu d'Evans en fonction du temps à travers les membranes MF2 et AMF2

#### IV.2.2.2. Influence de la concentration sur la rétention des colorants

La figure IV-35 illustre l'influence de la concentration en fonction de la concentration des colorants étudiés. Il s'avère que les rétentions sont généralement diminuées avec la concentration. Pour la FM1 on remarque que la rétention diminue avec l'augmentation de la concentration puis augmente, mais à des taux de rétention au-dessous de 50%. Les

membranes activées ont des rétentions environ de 100% pour tous les colorants. En déduire que la concentration à une influence plus ou moins important sur la rétention des colorants.

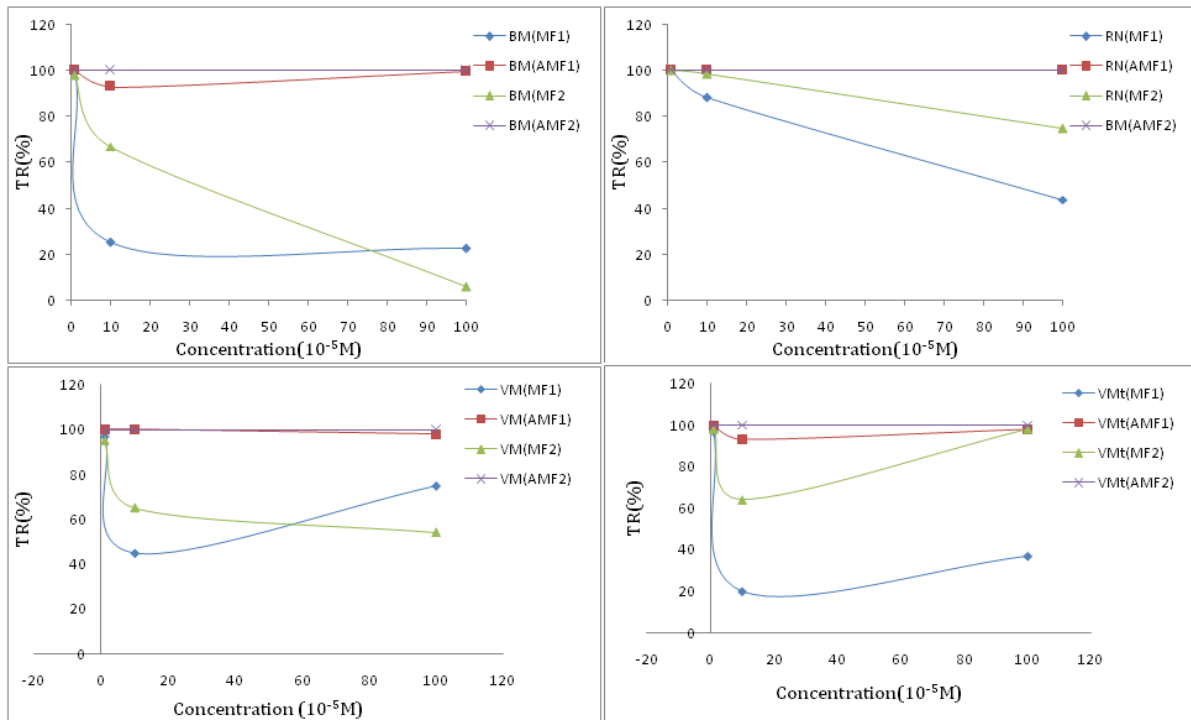


Figure IV-35. Influence de la concentration sur la rétention des colorants cationiques

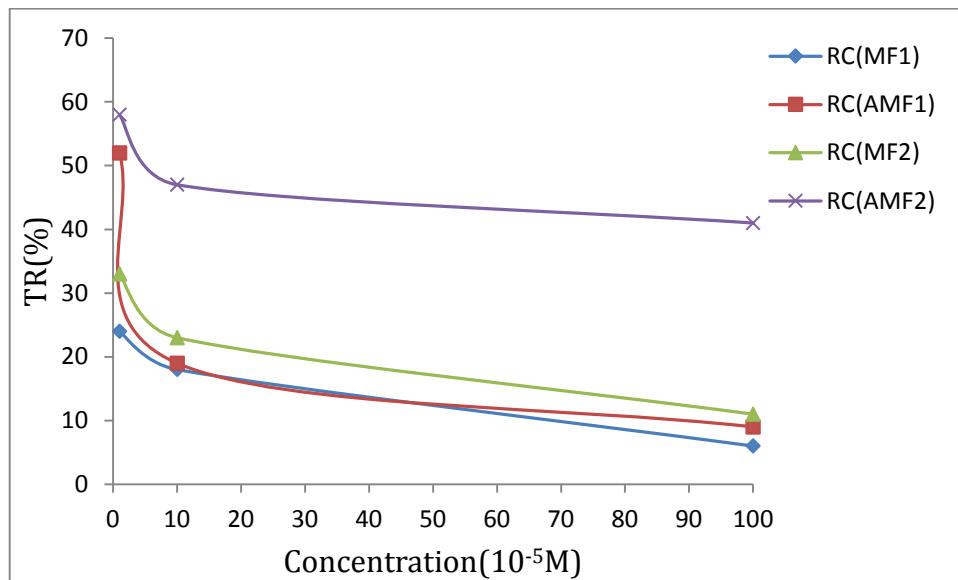
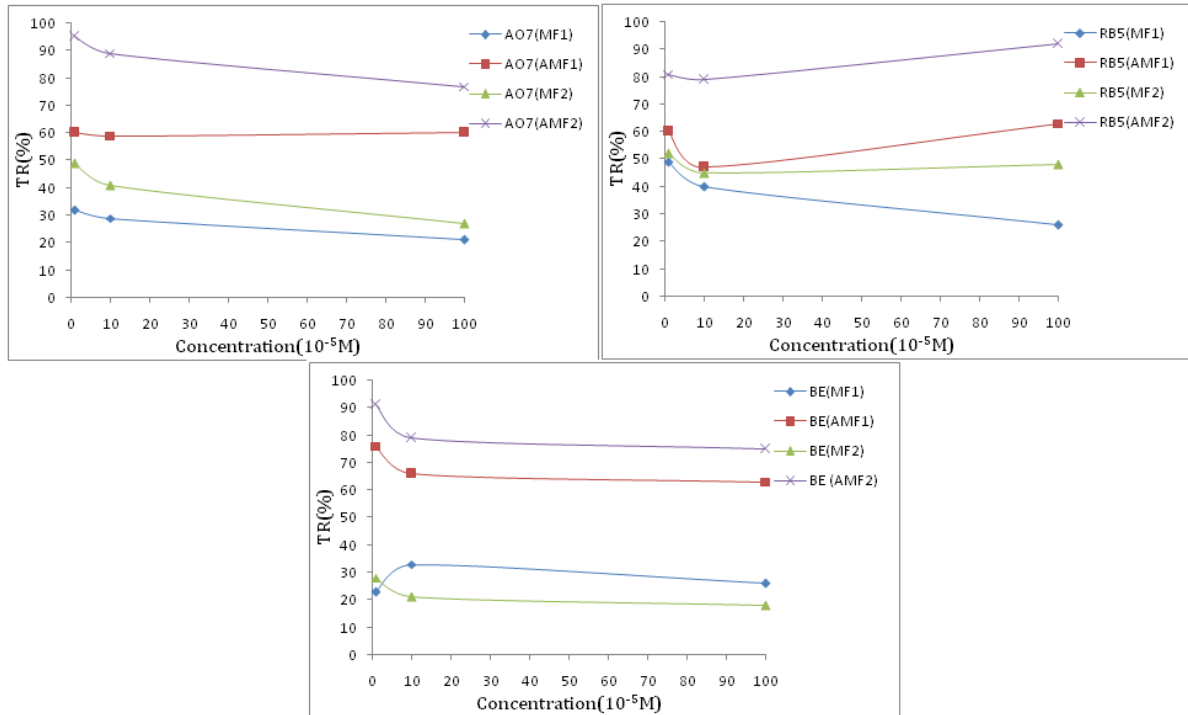


Figure IV-36. Influence de la concentration sur la rétention des colorants neutre



**Figure IV-37.** Influence de la concentration sur la rétention des colorants anionique

Les rétentions ( $\Delta P = 4$  bar) sont représentées en fonction de la concentration en colorants. Les rétentions diminuent bien avec l'augmentation de la concentration. Les positions relatives de chaque rétention sont de plus en accord avec les valences des différents ions et le signe de la charge des membranes. Une bonne rétention pour les colorants cationiques due à la formation de la double couche électrique aux surfaces des membranes chargées négativement, la moindre rétention des colorants anioniques due aux adsorption sélective des anions à la surfaces des membranes chargée négativement.

#### IV.2.2.3. Variation du flux de perméat des colorants

Les figures IV-38 et IV-39 représentent la variation du flux des solutions colorées en fonction du temps à travers les membranes MF1, MF2, AMF1 et AMF2 à une pression de 4 bars durant 2 heures.



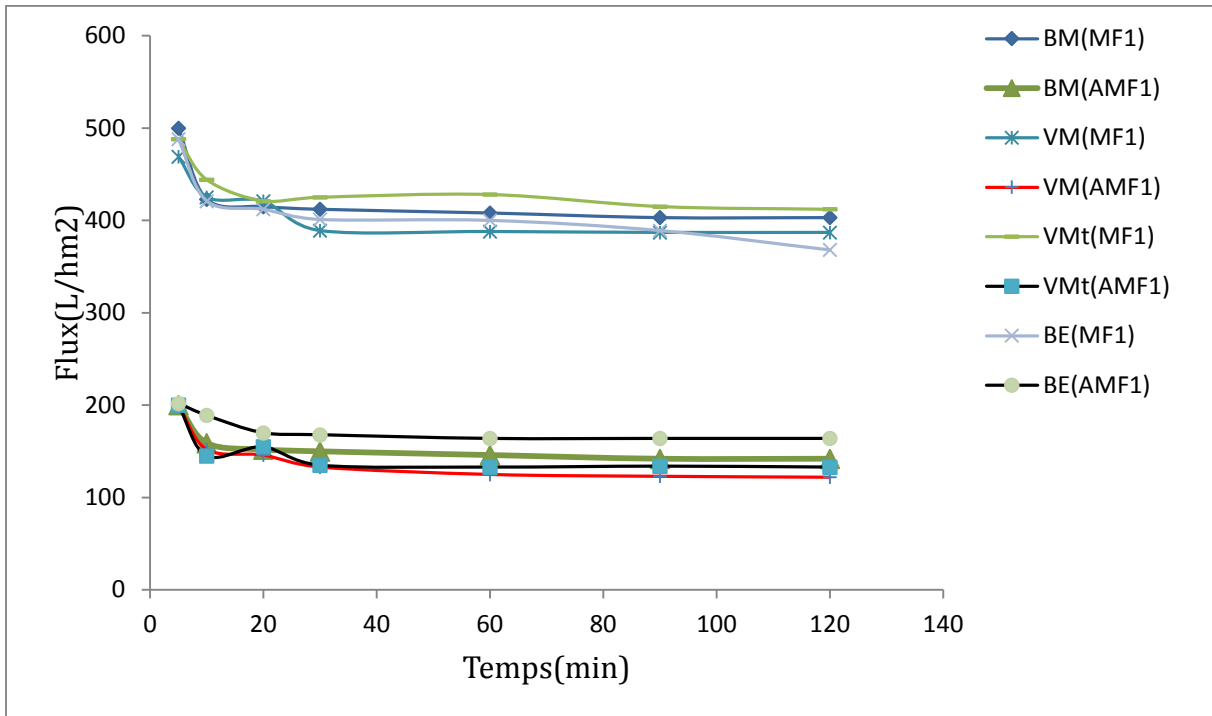


Figure IV-38. Variation du flux de perméat en fonction du temps à travers les membranes MF1 et AMF1

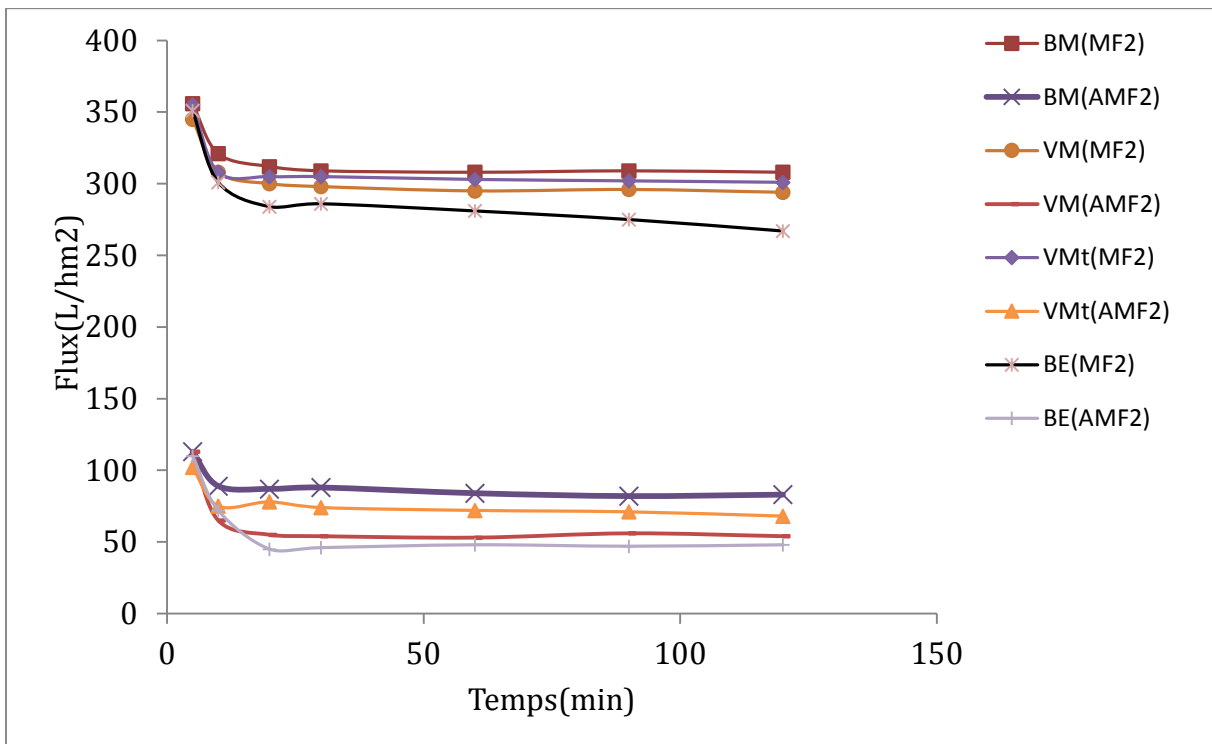


Figure IV-39. Variation du flux de perméat en fonction du temps à travers les membranes MF2 et AMF2

Les courbes exhibent une diminution du flux de perméat des solutions colorées en fonction du temps de traitement à travers les différents tessons utilisés puis une stabilité du flux jusqu'à la fin de l'expérience. La chute de flux peut être expliquée par le colmatage des pores et la formation d'une couche qui empêche l'écoulement à travers les membranes avec le temps. On note que les membranes MF1 et MF2 ont une perméabilité très élevée par rapport aux AMF1, AMF2. La différence du flux de perméat entre ces membranes due à la différence de la taille des pores. Il devrait être noté que le flux de perméat à travers tous les membranes suit l'ordre : BM > VMt > VM > BE. Elle est liée directement au taux de rétention de ces colorants.

### IV.2.3. Etudes des métaux lourds

#### IV.2.3.1. Tests de filtration des métaux lourds

La détermination des propriétés des ces trois solutions polluées rassemblées dans le tableau IV.4. La rétention calculée par l'équation (IV).

**Tableau IV.4.** La masse moléculaire, pH et la concentration des métaux étudiés.

| Métaux  | Masse moléculaire (g/mol) | pH   | Concentration (mg/L) |        |        |
|---------|---------------------------|------|----------------------|--------|--------|
| Cadmium | 112.41                    | 6.9  | 1.124                | 11.241 | 112.41 |
| Zinc    | 65.41                     | 6.83 | 0.654                | 6.541  | 65.41  |
| Chrome  | 51.99                     | 6.46 | 0.52                 | 5.199  | 51.99  |

Les expériences ont été effectuées sur des solutions contenant les éléments ( $ZnCl_2$ , Cd  $(NO_3)_2$ ,  $K_2CrO_4$ ). Ces solutions ont été préparées dans de l'eau distillée (conductivité  $\approx 1 \mu S/cm$ ) à la température ambiante. Les concentrations des cations  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$  ont été mesurées par spectrophotométrie d'absorption atomique. Des mesures du pH ont été effectuées utilisant un compteur pH model PHSJ-3F. Un conductimètre model DDSJ-308A, a été employé pour mesurer la conductivité du perméat.

#### 1. Taux de rétention de Cadmium

Les résultats de la variation du taux de rétention des ions  $Cd^{2+}$  sont figurés par le tableau IV.5 à travers les membranes MF1, MF2, AMF1 et AMF2.

L'équation suivants donnant l'absorbance  $A$  en fonction de la concentration du cadmium est :  $A=45.337*C$ , avec un coefficient de régression  $R^2=0.9973$ . Cette équation est utilisée pour calculer la concentration du perméat.

**Tableau IV.5.** Variation du taux de rétention de cadmium en fonction du temps en utilisant les membranes MFi et AMFi

| temps<br>(min) | MF1                |                                |                    | MF2                |                                |                    | AMF1               |                                |                    | AMF2               |                                |                    |
|----------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|
|                | rétention(%)       |                                |                    | rétention(%)       |                                |                    | rétention(%)       |                                |                    | rétention(%)       |                                |                    |
|                | 10 <sup>-3</sup> M | 10 <sup>-4</sup> M<br>[151,28] | 10 <sup>-5</sup> M | 10 <sup>-3</sup> M | 10 <sup>-4</sup> M<br>[151,28] | 10 <sup>-5</sup> M | 10 <sup>-3</sup> M | 10 <sup>-4</sup> M<br>[151,28] | 10 <sup>-5</sup> M | 10 <sup>-3</sup> M | 10 <sup>-4</sup> M<br>[151,28] | 10 <sup>-5</sup> M |
| 0              | 0                  | 0                              | 0                  | 0                  | 0                              | 0                  | 0                  | 0                              | 0                  | 0                  | 0                              | 0                  |
| 5              | 64.07              | 99,8                           | 100                | 75.2               | 99,97                          | 100                | 98.5               | 100                            | 100                | 100                | 100                            | 100                |
| 30             | 63.21              | 99,78                          | 100                | 74.18              | 99,94                          | 100                | 99.3               | 100                            | 100                | 100                | 100                            | 100                |
| 60             | 56.24              | 98,9                           | 100                | 71.23              | 99,11                          | 100                | 97.23              | 100                            | 100                | 100                | 100                            | 100                |
| 90             | 35.01              | 97,64                          | 100                | 69.47              | 97,99                          | 100                | 98.1               | 100                            | 100                | 100                | 100                            | 100                |
| 120            | 32.2               | 97,46                          | 99.2               | 66.21              | 97,64                          | 98.3               | 98.25              | 100                            | 100                | 100                | 100                            | 100                |

Le taux d'élimination du cadmium est très important pour tous les membranes. Ce taux est compris dans un intervalle de 32.2% à 100%.

Les tests de filtration réalisés sur les membranes activées AMF1 et AMF2 donnent une élimination totale durant tous le temps de traitements. Par contre la membrane MF1, la rétention est de 99.8% dans les 10 premières minutes de filtration et commence à diminuer petit à petit jusqu'à 97.46% après 120min de traitement. Ainsi, le test réalisé sur la membrane MF2 donne un taux de rétention varié de 99.79% à 5 min jusqu'à une valeur de 97.46% à la fin de l'opération de filtration.

## 2. Taux de rétention de Zinc

Les résultats de la variation du taux de rétention de perméat de Zn<sup>2+</sup>, représenter dans le tableau IV.6 à travers les membranes MF1, MF2, AMF1 et AMF2.

L'équation suivants donnant l'absorbance  $A$  en fonction de la concentration du Zinc est :  $A=35.042*C$ , avec un coefficient de régression  $R^2=0.9421$ . Cette équation est utilisée pour calculer la concentration du perméat.

**Tableau IV.6.** Variation du taux de rétention de Zinc en fonction du temps en utilisant les membranes MFi et AMFi

| temps<br>(min) | MF1                |                                |                    | MF2                |                                |                    | AMF1               |                                |                    | AMF2               |                                |                    |
|----------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|
|                | rétention(%)       |                                |                    | rétention(%)       |                                |                    | rétention(%)       |                                |                    | rétention(%)       |                                |                    |
|                | 10 <sup>-3</sup> M | 10 <sup>-4</sup> M<br>[151,28] | 10 <sup>-5</sup> M | 10 <sup>-3</sup> M | 10 <sup>-4</sup> M<br>[151,28] | 10 <sup>-5</sup> M | 10 <sup>-3</sup> M | 10 <sup>-4</sup> M<br>[151,28] | 10 <sup>-5</sup> M | 10 <sup>-3</sup> M | 10 <sup>-4</sup> M<br>[151,28] | 10 <sup>-5</sup> M |
| 0              | 0                  | 0                              | 0                  | 0                  | 0                              | 0                  | 0                  | 0                              | 0                  | 0                  | 0                              | 0                  |
| 5              | 36.21              | 64,83                          | 100                | 65.21              | 95,41                          | 100                | 97.91              | 99,93                          | 100                | 99,96              | 100                            | 100                |
| 30             | 25.41              | 64,83                          | 99.3               | 62.13              | 89,29                          | 100                | 96.13              | 99,93                          | 100                | 99,96              | 100                            | 100                |
| 60             | 28.23              | 60,24                          | 98.12              | 61.54              | 89,29                          | 99.25              | 95.74              | 99,91                          | 100                | 99,97              | 100                            | 100                |
| 90             | 27.1               | 52,75                          | 97.1               | 61.23              | 89,29                          | 98.63              | 95.82              | 99,92                          | 100                | 99,95              | 100                            | 100                |
| 120            | 22.1               | 52,75                          | 92.5               | 60.88              | 89,29                          | 98.57              | 95.39              | 99,94                          | 100                | 99,93              | 100                            | 100                |

Les tests de filtration réalisés sur les membranes activées AMF1 et AMF2 donnent un taux d'élimination d'environ 99.96% durant le temps de traitement. Par contre pour la membrane MF1, la rétention est de 64.83% pendant 40min de filtration et elle commence à diminuer petit à petit jusqu'à une valeur de 52.76% après 120min de traitement. Pour la membrane MF2, le taux de rétention enregistre un maximum de 95.41% après 5min et il diminue graduellement jusqu'à atteindre 89.29% à la fin de l'opération de filtration.

### 3. Taux de rétention de Chrome

Cette partie concerne l'élimination des ions de chromate hexavalent Cr(VI). Les résultats de la variation du taux d'élimination des ions de chromate, sont regroupés dans le tableau IV.7 à travers les différentes membranes

L'équation suivante donnant l'absorbance  $A$  en fonction de la concentration du Chrome est :  $A=593.69*C$ , avec un coefficient de régression  $R^2=0.9973$ . Cette équation est utilisée pour calculer la concentration du plomb dans le perméat.

**Tableau IV.7.** Variation du taux de rétention de Chrome en fonction du temps en utilisant les membranes MFi et AMFi

| temps<br>(min) | MF1                |                    |                    | MF2                |                    |                    | AMF1               |                    |                    | AMF2               |                    |                    |
|----------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|                | rétention(%)       |                    |                    | rétention(%)       |                    |                    | rétention(%)       |                    |                    | rétention(%)       |                    |                    |
|                | 10 <sup>-3</sup> M | 10 <sup>-4</sup> M | 10 <sup>-5</sup> M | 10 <sup>-3</sup> M | 10 <sup>-4</sup> M | 10 <sup>-5</sup> M | 10 <sup>-3</sup> M | 10 <sup>-4</sup> M | 10 <sup>-5</sup> M | 10 <sup>-3</sup> M | 10 <sup>-4</sup> M | 10 <sup>-5</sup> M |
| 0              | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  |
| 5              | 56.21              | 64.5               | 100                | 65.21              | 97,41              | 100                | 100                | 100                | 100                | 100                | 100                | 100                |
| 30             | 49.32              | 63.56              | 99.3               | 62.13              | 88,29              | 100                | 100                | 100                | 100                | 100                | 100                | 100                |
| 60             | 47.21              | 60,4               | 98.12              | 61.54              | 89,29              | 99.25              | 100                | 100                | 100                | 100                | 100                | 100                |
| 90             | 46.25              | 58,75              | 97.1               | 61.23              | 89,29              | 98.63              | 100                | 100                | 100                | 100                | 100                | 100                |
| 120            | 47.28              | 57,75              | 92.5               | 60.88              | 89,29              | 98.57              | 100                | 100                | 100                | 100                | 100                | 100                |

D'après les résultats obtenus, on peut observer que la filtration du Chrome à travers les membranes activés AMF1 et AMF2 engendre une élimination totale (100%) du Chrome quelque soit la concentration.

On note que ces membranes activée (AMF1 et AMF2) sont plus performant que les membranes MF1 et MF2. Parce que ce dernier enregistre un taux de rétention du chrome 100% durant 120 min de traitement. Tandis que le taux d'élimination des ions Cr<sup>6+</sup> en utilisant le membrane MF1 commence à diminuer progressivement de 64% jusqu'à atteindre 57.75% à la fin de l'expérience.

Les résultats obtenus montrent que la filtration par les membranes synthétisées constitue un moyen efficace pour la récupération des métaux lourds en basant sur les taux de rejets élevés obtenus pour les trois métaux. Leur rétention dépend du pH du milieu et la concentration utiliser mais varie très peu avec l'utilisation de différentes membranes.

La supériorité de taux d'élimination par les membranes activés par rapport à celui concernant les autres, s'explique par la différence de la densité de charge de l'interface et la sélectivité de ces membranes. Du débit à la fin des essais le pH subit que de très légères variations de +/- 0.8 unités de pH.

Ces résultats montrent que l'utilisation des techniques de caractérisation des micropores peut effectivement identifier et quantifier plus précisément les mécanismes responsables de la séparation.

#### **IV.2.3.2. Variation du flux de perméat des solutions contenant des traces métalliques en fonction du temps**

D'après l'étude de la perméabilité des différentes membranes vis-à-vis les métaux lourds on remarque que l'allure des courbes est tout à fait semblable à celle observée pour la variation du flux de perméat des solutions colorées. Une diminution du flux en fonction du temps de traitement pour tous les membranes, puis une stabilité du flux jusqu'à la fin de l'expérience. La chute du flux peut être expliquée par le colmatage des pores et la formation d'une couche qui empêche l'écoulement à travers les tessons avec le temps. Il est important de mentionner que le flux de perméat à travers les membranes MF1 et MF2 est très élevé par rapport aux membranes AMF1 et AMF2.

#### **IV.2.4. Etudes des rejets liquides réels**

Après traitement physico-chimique ou biologique, l'effluent caractérisé par une forte DCO ne peut dans la plupart des cas être rejeté en milieu naturel. En effet, les effluents qu'ils soient rejetés en milieu naturel ou dans une station d'épuration communale, doivent respecter des normes en DCO de plus en plus strictes. La limite de rejet dans les effluents industriels est fixée à  $120 \text{ mg.L}^{-1}$  [50, 134].

On a effectué un traitement de quelques effluents des rejets liquides industriels par les membranes céramiques en mesurant le flux, le pH, la DCO et la conductivité. Les rejets traités sont regroupés dans le tableau IV.8.

**Tableau IV.8.** Caractéristique des rejets industriels.

| Effluent   | Conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) | pH   | DCO ( $\text{mgO}_2/\text{L}$ ) |
|--|--|------|---------------------------------|
| BOOM (bonneterie)<br>ex ECOTEX                               | 1534                                     | 7.19 | 8000                            |
| Teloise (conservation<br>des légumes et fruits)<br>ex ENAJUC | 2480                                     | 7.48 | 2400                            |
| Rejet laiterie<br>(GIPLAIT)                                  | 2497                                     | 6.58 | 6400                            |
| LEM (lait écrémé<br>modifié)                                 | 2397                                     | 7.9  | 376                             |
| Tanneries (RT)   | 4760                                     | 6.25 | 3280                            |
| Conserverie d'olive  | 1833                                     | 8.4  | 1800                            |

#### IV.2.4.1. Réduction de la DCO

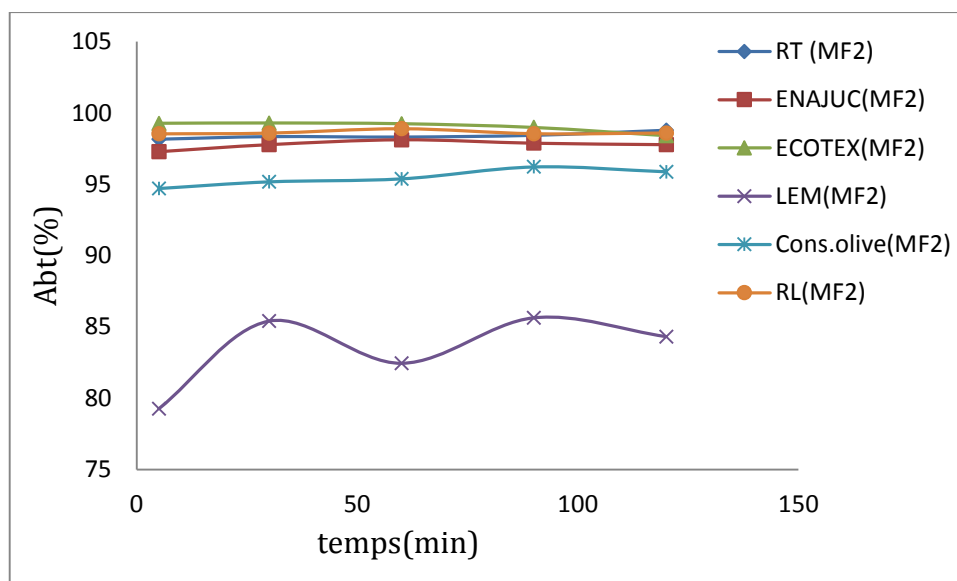
La demande chimique en oxygène (DCO) apprécie la quantité de dioxygène (en mg/L) consommée par les matières existantes dans l'eau dans des conditions opératoires définies. En fait, la mesure correspond à une estimation des matières oxydables présentes dans l'eau, quelle que soit leur origine organique ou minérale [136].

L'analyse des rejets est réalisée sur un pilote de filtration à une pression 4 bar, on utilisant les membranes tubulaire. Les résultants sont présentés dans le tableau IV.9. Les résultats obtenus exhibent une nette diminution de la DCO des rejets en fonction du temps.

**Tableau IV.9.** Evolution de la DCO des quatre rejets en fonction du temps de filtration.

| t(min) | DCO (mg O <sub>2</sub> /L) |      |        |      |        |      |      |     |             |      |      |      |
|--------|----------------------------|------|--------|------|--------|------|------|-----|-------------|------|------|------|
|        | RT                         |      | ENAJUC |      | ECOTEX |      | LEM  |     | Cons, Olive |      | RL   |      |
|        | AMF2                       | MF2  | AMF2   | MF2  | AMF2   | MF2  | AMF2 | MF2 | AMF2        | MF2  | AMF2 | MF2  |
| 0      | 3280                       | 3280 | 2400   | 2400 | 8000   | 8000 | 376  | 376 | 1800        | 1800 | 6400 | 6400 |
| 5      | 16                         | 60   | 34     | 65   | 47     | 58   | 28   | 78  | 38          | 94   | 57   | 95   |
| 30     | 24                         | 53   | 35     | 61   | 45     | 56   | 26   | 56  | 46          | 87   | 54   | 92   |
| 60     | 33                         | 51   | 33     | 53   | 51     | 61   | 21   | 66  | 54          | 83   | 58   | 88   |
| 90     | 41                         | 46   | 41     | 58   | 58     | 81   | 23   | 54  | 50          | 68   | 59   | 94   |
| 120    | 42                         | 35   | 42     | 61   | 52     | 87   | 25   | 59  | 48          | 74   | 60   | 92   |

La figure IV-40 montre l'évolution du taux d'abattement de la DCO des rejets en fonction du temps en utilisant la membrane MF2.

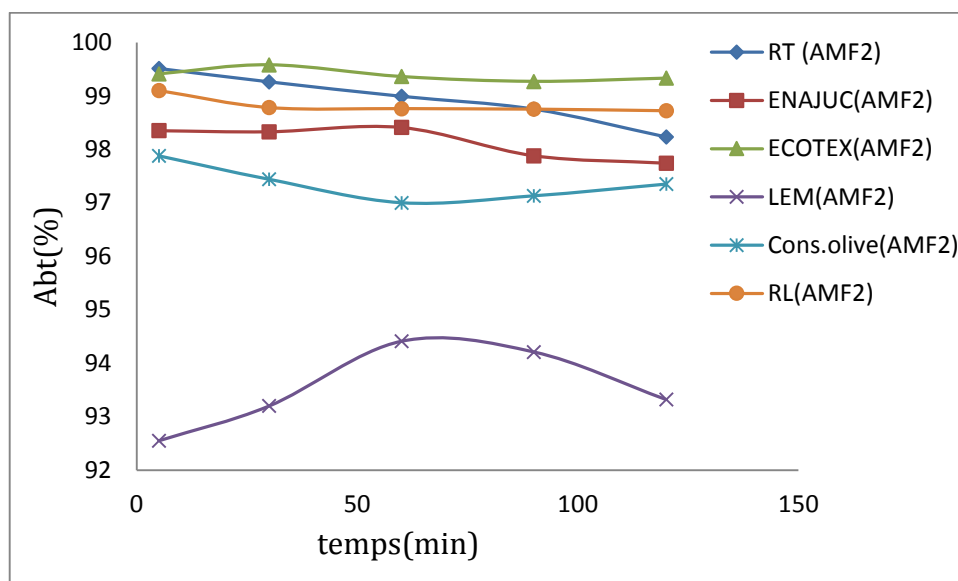


**Figure IV-40.** Variation du taux d'abattement de la DCO du perméat des rejets en fonction du temps à travers la membrane MF2

On observe que la demande chimique en oxygène diminue en fonction du temps après 5min de traitement. La diminution de la DCO est d'environ 98% pour le rejet d'ECOTEX, 98.5% pour RT, 95% pour ENAJUC et 85% pour le rejet LEM. Au delà les valeurs de la DCO atteint le minimum pour les différentes rejets. Les valeurs obtenues se trouvent dans la gamme admissible (inférieur à 120mg/L) [50].



La figure IV-41 illustre la variation du taux d'abattement de la DCO en fonction du temps des quatre rejets en fonction du temps pour la membrane AMF2.



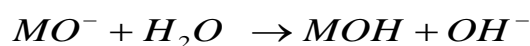
**Figure IV-41.** Variation du taux d'abattement de la DCO du perméat des rejets en fonction du temps à travers la membrane AMF2

L'allure des courbes est tout à fait identique à celle observée pour la variation de la DCO à travers la membrane MF2. Le taux d'élimination de la DCO atteint 99% pour le rejet de RT, 98.5% pour ENAJUK, 99.3% pour ECOTEX et 92.2% pour le rejet LEM. Ces résultats confirment l'efficacité de ces membranes au traitement des effluents liquides. La plupart des travaux montrent que les membranes utilisées en traitement des eaux usées retiennent une partie de la matière organique [1, 6].

#### IV.2.4.2. Etude du pH des rejets

Les résultats de l'étude du pH des différents rejets étudié sont représentés dans le tableau IV.10.

On remarque que généralement le pH augmente avec le temps à travers les deux membranes jusqu'à une certaine valeur et se stabilise. Cette élévation du pH confirme des interactions entre les électrolytes et les interfaces des membranes, expliqués par Jolivet J.P [116]. On observe seulement pour le rejet CONS.OLIVE que le pH diminue puis se stabilise. Cette diminution de pH due au changement de la charge des membranes selon le pH de la solution. Dans se cas la charge sera négative [139], d'où l'équation suivantes :



**Tableau IV.10.** Evolution du pH des rejets en fonction du temps de filtration.

| t(min) | pH   |      |        |      |        |      |      |      |             |      |      |      |
|--------|------|------|--------|------|--------|------|------|------|-------------|------|------|------|
|        | RT   |      | ENAJUC |      | ECOTEX |      | LEM  |      | Cons, Olive |      | RL   |      |
|        | AMF2 | MF2  | AMF2   | MF2  | AMF2   | MF2  | AMF2 | MF2  | AMF2        | MF2  | AMF2 | MF2  |
| 0      | 6.25 | 6.78 | 7.48   | 7.12 | 7.19   | 7.43 | 7.9  | 7.98 | 8.4         | 8.2  | 6.58 | 6.75 |
| 5      | 6.75 | 6.79 | 7.19   | 7.21 | 7.25   | 7.23 | 7.19 | 7.21 | 7.89        | 7.92 | 6.89 | 6.94 |
| 30     | 6.87 | 6.88 | 7.28   | 7.28 | 7.28   | 7.28 | 7.28 | 7.28 | 7.78        | 7.68 | 7.28 | 7.28 |
| 60     | 7.05 | 7.23 | 7.45   | 7.38 | 7.45   | 7.38 | 7.45 | 7.38 | 7.75        | 7.72 | 7.45 | 7.38 |
| 90     | 7.14 | 7.31 | 7.59   | 7.59 | 7.59   | 7.59 | 7.59 | 7.59 | 7.76        | 7.78 | 7.59 | 7.59 |
| 120    | 7.13 | 7.29 | 7.68   | 7.61 | 7.68   | 7.61 | 7.68 | 7.61 | 7.71        | 7.78 | 7.68 | 7.61 |

**IV.2.4.3. Etude de la conductivité des rejets**

Les résultats de l'étude de la conductivité des différents rejets étudiés sont représentés dans le tableau IV.11.

**Tableau IV.11.** L'évolution de la conductivité des rejets en fonction du temps de filtration.

| t(min) | Conductivité ( $\mu\text{S/cm}$ ) |      |        |      |        |      |      |      |             |      |      |      |
|--------|-----------------------------------|------|--------|------|--------|------|------|------|-------------|------|------|------|
|        | RT                                |      | ENAJUC |      | ECOTEX |      | LEM  |      | Cons, Olive |      | RL   |      |
|        | AMF2                              | MF2  | AMF2   | MF2  | AMF2   | MF2  | AMF2 | MF2  | AMF2        | MF2  | AMF2 | MF2  |
| 0      | 4760                              | 4760 | 2480   | 2480 | 1534   | 1534 | 2397 | 2397 | 1833        | 1833 | 2497 | 2497 |
| 5      | 4614                              | 4701 | 2393   | 2422 | 1324   | 1427 | 2107 | 2281 | 1689        | 1742 | 2204 | 2375 |
| 30     | 4660                              | 4700 | 2395   | 2411 | 1378   | 1433 | 2122 | 2297 | 1704        | 1734 | 2212 | 2389 |
| 60     | 4678                              | 4714 | 2400   | 2413 | 1398   | 1451 | 2132 | 2298 | 1711        | 1758 | 2357 | 2325 |
| 90     | 4721                              | 4725 | 2403   | 2428 | 1406   | 1453 | 2129 | 2301 | 1754        | 1781 | 2351 | 2387 |
| 120    | 4723                              | 4733 | 2402   | 2437 | 1403   | 1453 | 2187 | 2300 | 1750        | 1798 | 2357 | 2400 |

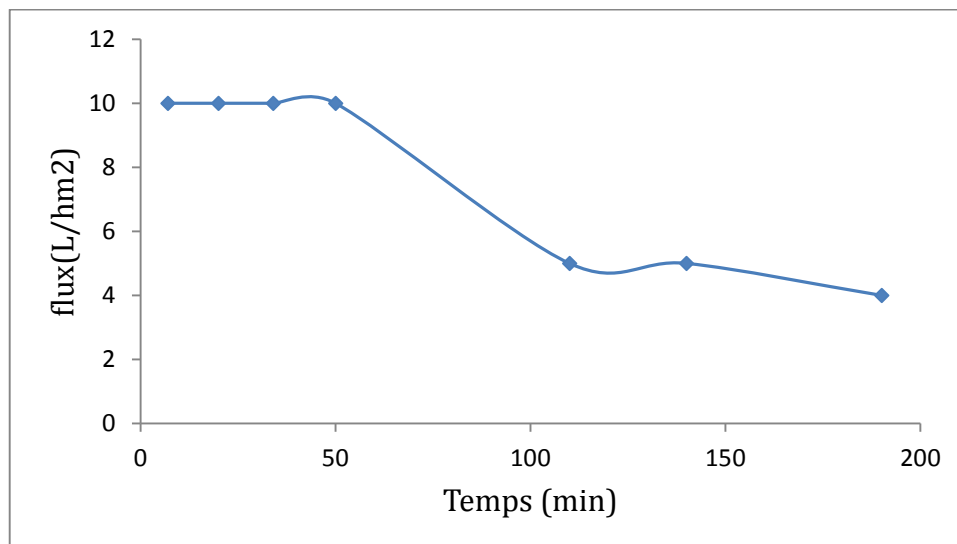
On constate une variation instable de la conductivité, elle commence à diminuer durant les premières minutes de traitement. Ensuite, elle augmente graduellement mais ne dépasse pas la valeur initiale. Cette diminution est expliquée par la réduction des éléments majeurs tels que les ions de sodium, calcium...etc présent dans les effluents liquides.

### IV.3. Régénération des membranes

Les résultats de l'étude ont montré que :

- le colmatage est en grande partie provoqué par la matière organique (MO) ;
- la recirculation du perméat, telle qu'elle est effectuée actuellement, semble déconseillée. En effet, la recirculation de l'agent nettoyant mélangé aux éléments décolmatés risque de recréer un dépôt de surface et faire pénétrer les molécules colmatantes dans la structure poreuse de la membrane. Il faut donc, pour avoir une meilleure efficacité (gain de 40 % dans les conditions testées), réaliser un nettoyage avec passage unique de l'agent nettoyant dans les membranes et avec les "vannes perméat" fermées (pas de filtration simultanée).

Les figures suivantes présenteront la variation du flux de perméat en fonction du temps pour lait écrémé 1/3 et le flux de l'eau déminéraliser après nettoyage.

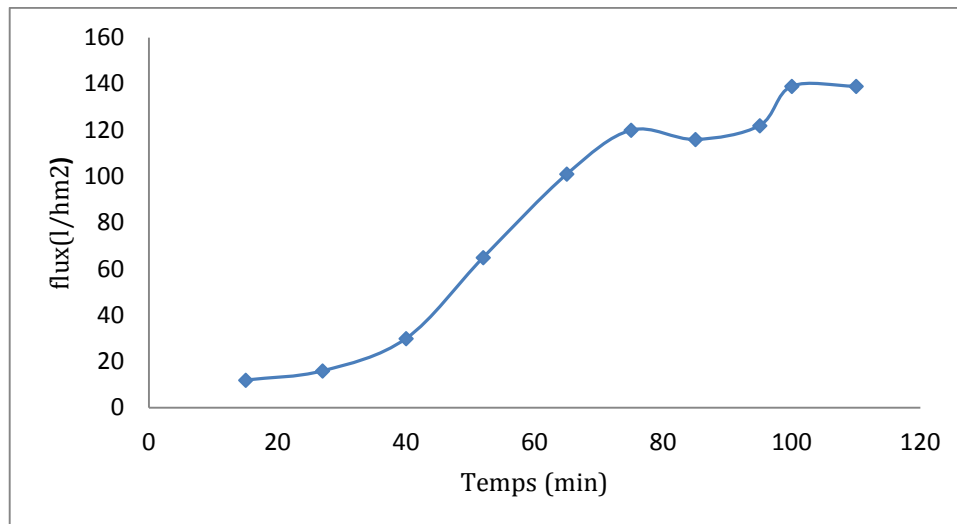


**Figure IV-42.** Variation du flux de perméat en fonction du temps du lait écrémé 1/3 à 2 bar à travers la membrane AMF1

On remarque que le flux diminue avec le temps, puis se stabilise. La chute de flux due au colmatage de la membrane par l'accumulation des graisses contenues dans le lait écrémé.

On a procédé à un nettoyage à l'aide de l'Ultrasil10, pour régénérer la membrane.

La figure IV-43 montre l'évolution du flux de perméat en fonction du temps de nettoyage.



**Figure IV-43.** Variation du flux de perméat en fonction du temps de nettoyage à 2 bar à travers la membrane AMF1

On constate que l'utilisation de l'ultrasil10 est très efficace pour le nettoyage des membranes céramique. L'ultrasil10 permet une récupération de la perméabilité de la membrane et un abattement de la matière minérale et organique intermédiaires.

## CONCLUSION

Cette présente étude a pour objectif, la synthèse et l'utilisation des membranes céramiques et leurs applications dans la filtration des rejets liquides.

Nous avons divisé notre étude en trois parties:

La première partie est consacrée à l'élaboration des membranes tubulaire et leurs caractérisations par les différentes méthodes à savoir :

- L'analyse thermogravimétrie (ATG) couplée à une analyse calorimétrique différentielle (DSC) pour suivre l'évolution de la perte en masse de l'échantillon en fonction de la température.
- La diffraction des rayons X pour permettre la détermination des phases cristallines présente.
- Le microscope électronique à balayage (MEB) pour donner des informations sur la morphologie du tesson.
- L'infrarouge des couches filtrantes pour établissent les positions des cités actives qui peuvent se manifester en présence des électrolytes et informer sur leur densité de charges.

La deuxième partie a consisté l'étude de la perméabilité et la caractérisation des propriétés électriques des deux membranes (AMF1 et AMF2). Les résultats montrent que l'activation peut effectivement améliorer la porosité des membranes qui sont chargées négativement en générale, la membrane AMF2 est super chargée avec un potentiel zêta environ 45mV en valeur absolue, Le coefficient de potentiel d'écoulement s'annule pour un pH voisin de 3 correspondants au point isoélectrique de la membrane.

Dans la troisième partie, nous avons étudié les performances de filtration des solutions salines, des solutions colorées, des métaux lourds et des rejets liquides réels. Les tests de filtration, de type tangentiel sont réalisés sur des membranes (MF1, MF2, AMF1 et AMF2) et sous une pression de 4 bar.

Les résultats obtenus sont:

1. La perméabilité des membranes est de l'ordre MF1 (135 L/hm<sup>2</sup>bar) >MF2 (97 L/hm<sup>2</sup>bar) >AMF1(58 L/hm<sup>2</sup>bar) > AMF2(39 L/hm<sup>2</sup>bar). Le flux de perméat diminue en fonction du temps pour toutes les membranes, avec une stabilité du flux vers la fin de l'expérience. Le FRV égal à 2, soit 10 L d'eau d'alimentation, on obtient 5.1 L de perméat et 4.9 L de concentrât.

2. Le pH augmente avec le temps pour tous les perméats récupérés jusqu'à atteindre un optimum puis une stabilisation. Cette augmentation du pH confirme les interactions entre les solutions ioniques et l'interface des membranes utilisées.
3. Les résultats de la rétention des sels (NaCl, MgSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>) montrent que Les rétentions diminuent bien avec la concentration. Les positions relatives de chaque rétention sont de plus en accord avec les valences des différents ions et le signe de la charge des membranes.
4. Le taux de rétention des colorants cationiques a atteint 100%, durant le temps de traitement pour toutes les membranes, et le taux d'élimination des colorants anioniques est moins important.
5. L'élimination des métaux lourds à travers les membranes activés (AMF1, AMF2) montent un taux de rétention de 100% durant le temps de filtration vis-à-vis du cadmium, zinc et du chrome. Par contre les membranes (MF1, MF2) sont moins performantes que les membranes activées.
6. L'étude des performances d'une membrane céramique pour la diminution de la DCO, montre l'efficacité de ces membranes au traitement des effluents liquides. On constate que la réduction de la DCO est supérieure à 90% pour tous les rejets. Les valeurs obtenues se trouvent dans la gamme admissible (inférieur à 120mg/L)

Les résultats obtenus montrent que la filtration par les membranes céramiques constitue un moyen efficace pour l'élimination des colorants (bleu de méthylène, vert de méthyle, rouge neutre et vert malachite), la récupération des métaux lourds (cadmium, zinc et le chrome) et la réduction de la DCO. La rétention dépend du pH du milieu et varie très peu avec l'utilisation des différentes membranes.

La régénération des membranes utilisées est possible par un simple nettoyage par la moyenne de l'Ultrasil10.

Cette étude a montré aussi que la modification peut réellement améliorer les performances de filtration. L'utilisation des résultats obtenus pour modélisation du transport à travers les membranes.

## **BIBLIOGRAPHIES**

- [1] C. Grégorio et P. Marie badot ; traitement et épuration des eaux industrielles polluées (procèdes membranaire, bioadsorption et oxydation chimique) (2008).
- [2] A. Larbot, J.A. Alary, C. Guizard, L. Cot, J. High Technol. Ceram. 3 (1987) 143.
- [3] L. Cot, C. Guizard, A. Larbot, First international conference on Inorganic membranes, F-Montpellier, ICIM 5 (1989) 44–51.
- [4] P. Sidheswaran, A.N. Bhat, Indian J. Chem. 36A (1997) 672–676.
- [5] A.Vergnes, M. Nobili, P. Delord, L. Cipelletti, R.J.P. Corriu, B. Boury, Auto-organisation in silica-based organic–inorganic gels obtained by sol–gel process, J. Sol–Gel Sci. Technol. 26 (2003) 621–624.
- [6] B. Castelas, M. Maurin, Potabilisation des eaux pollue´es par ultrafiltration ste´rilisantes, l\_Eau, l\_Industrie, les Nuisances 85 (1984) 49–51.
- [7] F. MEINCK, J.STOOF et H. KOHLSCHUETTER– Les eaux usées industrielles. Masson éd., Paris (1977).
- [8] Mémento technique de l'eau. Sté Degrémont. Ed. Technique et Documentation, Paris (1989).
- [9] S. Banvolgyi, Kiss I, Bekassy-Molnar E, Vatai G. Desalination 198 (2006) 8.
- [10] P. Brandhuber, Amy G. Desalination 117(2006) 1.
- [11] T. Urase, Oh JI, K. Yamamoto. Desalination 117(1998) 11.
- [12] D. Gohen, HM. Conrad. Desalination 117(1998) 19.
- [13] MB. Baig, AA. Al Kutbi. Desalination 117(1998) 149.
- [14] B. Gyia, G. Chagneau. G. Bablon. Tanghe N. Desalination 147(1998) 69.
- [15] LD. Nghiem, Al. Schafer, M. Elimelech, Environ Sci Technol 38(2004)1888.
- [16] WR. Bowen, B. Cassey, P. Jones, DI. Oatley. J Membrane Sci 242(2004)211.
- [17] J. Nourtila-Jokinen, A. Kuparinen, M. Nystrom. Desalination 119(1998) 11.
- [18] Manttari M, Pihlajamaki A, Nystrom M. Desalination 149(2002)131.
- [19] F. Lipnizki. Desalination 199(2006)159.
- [20] P. Mafrat, E. Béliard, Genie industriel alimentaire. Tech. & doc, tome ii, Lavoisier(1992).
- [21] H.P.Hsieh, *Inorganic Membranes for Separation and Reaction*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, Netherlands (1996).
- [22] K. Boussu, B. van der bruggen, A. volodin, C. Ja. van haesendonk, delcour, van dert meeren p, vandecasteele c. Desalination 191(2006)245.
- [23] Y. Zhao, yuan q. J membrane sci 279(2006)453.
- [24] P. Aptel, P. moulin, F. Quemeneur , coordinateurs : les cahiers du Cem, n° 2. Micro et ultrafiltration : conduite des essais pilotes- traitement des eaux et effluents(2002).

- [25] Me. Hernandez Rojas, bioréacteur à membranes immergées pour le traitement d'eaux usées domestiques : influence des conditions biologiques sur les performances du procédé. Thèse de l'institut national polytechnique de Toulouse (2006).
- [26] R. Van kaam, Bioréacteur à membranes immergées pour le traitement d'eaux usées domestiques : influence des conditions de filtration et l'hydrodynamique sur les performances du procédé. Thèse de l'institut national polytechnique de toulouse (2005).
- [27] B. Tansel, Bao wy, Tansel in. Desalination 129 (2000)7.
- [28] A.Chougui, amélioration d'un tesson argileux par des ajoutés d'oxydes et leur application dans le traitement des effluents liquides. Mémoire de magister. Université de Mostaganem, 2009.
- [29] A. Gald, G Bablon. G. Turner. J. Franchet. Protais JC. Desalination 117(1998) 149.
- [30] B. Chaufer, M. Rabiller-Baudry, Bouuen A, Labbé JP, Quémerais A, Langmuir 16(2000) 1852.
- [31] T. Tsuru, M. Miyawaki, H. Kondo, T. Yosshioka, M. Ascada, Sep Purif Tech 32(2003)105.
- [32] M. Pontié. et coll., *Les techniques séparatives à membranes – Théorie, applications et perspectives*, Paris : Union Internationale pour les applications de l'électricité(2001) 212.
- [33] C. Anselme., Jacobs E.P., *Ultrafiltration*, In: Water Treatment Membrane Process, Chapitre 10, McGraw-Hill(1996) 88.
- [34] A. Maurel, Techniques séparatives à membranes : osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, microfiltration tangentielle – Considérations théoriques, in Techniques de l'Ingénieur (1993)1-24.
- [35] M.Y. Jaffrin, L.H. Ding, Couvreur Ch., Khari P., *Effect of ethanol on ultrafiltration of bovine albumin solutions with organic membranes*, In: Journal of Membrane Science no.124/(1997) 233-241.
- [36] M.R. Wiesner, and S. Chellam "*Mass Transport Considerations for Pressure-Driven Membrane Processes in Potable Water Treatment*, In Journal American Water Works Association, 83(1) (1992) 88-92.
- [37] G. Belfort., R.H. Davis, A.L. Zydney, *The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration*, In: Journal of Membrane Science, no.96/(1994) 1-58.
- [38] P. Fievet, A. Szymczyk, Chapitre 4 : Caractérisation des membranes poreuses porteuses de charges, Les cahiers du CFM n° 4 « Membranes et Electrochimie », Editeur AMD, sous presse.
- [39] C. Guizard, , G. Rios, , Transport and fouling phenomena in liquid phase separation with inorganic and hybrid membranes in Burggraaf, A.J., Cot, L., (Eds.) *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, Netherlands (1996)569-618.
- [40] H. Helmholtz, Wied. Ann, Studien über electrische Grenzschichten (Études sur les couches électriques limites) Physik, nouvelle série, t. VII (1879) 337.
- [41] D.L. Chapman, Phil. Mag, A contribution to the theory of electrocapillarity 25 (6) (1913) 475-481.
- [42] O. Z. Stern, Electrochem, 30 (1924) 508.



- [43] D.C. Grahame, Effects of dielectric saturation upon the diffuse double layer and the free energy of hydration of ions, *J. Chem. Phys.*, 18 (1950) 903.
- [44] F. Duclert, Etude de divers phénomènes de colmatage limitant l'écoulement de l'eau à travers une membrane minérale microporeuse ; Thèse, Université de Montpellier II, (1990).
- [45] S. Chevalier, Modélisation mathématique des mécanismes de séparation en nanofiltration ; Thèse, Université de Bordeaux I, (1999).
- [46] R. J. Hunter, Zeta potential in colloid science: principles and applications; Academic press, San Diego. (1981).
- [47] R. J. Hunter, Foundations of Colloid Science, Oxford Science Publications, (1987).
- [48] V. Sasidhar, E. Ruckenstein, Anomalous effects during electrolyte osmosis across charged porous membranes, *J. Colloid Interface Sci.* 85 (1982) 332.
- [49] J. Lyklema, Fundamentals of interface and colloid science; vol II, Solid-Liquid Interfaces, Academic Press. (1995).
- [50] Décret exécutif n° 06-141, définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels. Du 19 avril (2006).
- [51] N. Seffaj, S.A. Younsi, M. Persin, M. Cretin, A. Albizane, A. Larbot. Préparation de membranes à base d'argiles naturelles. *Ceram. Int.* 31 (2005) 205-210.
- [52] A.Julbe, D.Cot (IEM), F.Cellier, D.Hittner. Membranes ultra-microporeuses en silice pour la purification de He (Framatome-ANP) Enveloppe Soleau N° 212971 du 6-12-2004, et brevet Framatome/CNRS est cours de dépôt.
- [53] A. Belouatek, A.Ouagued, M. Belhakem, A. Addou. Filtration performance of microporous ceramic supports. *J. Biochem. Biophys. Methods* 70 (2008) 1174–1179.
- [54] A. Belouatek, N. Benderdouche, A. Addou, A. Ouagued, N. Bettahar. Preparation of inorganic supports for liquid waste treatment. *J Microporous Mesoporous Mater* (2005) 85:163–8.
- [55] S.Caillere, S. Henin, M. Ratureau, *Minéralogie des Argiles*, Tomes I et II, 2ème édition Masson et Cie (1982).
- [56] J.Yvon, P.Garin, J.F. Delon, J.M.Cases, Valorisation des argiles kaolinitiques de Charente dans le caoutchouc naturel, *Bull. Minéral.* (1982)105.
- [57] D. Njopwouo, *Minéralogie de la fraction fine des matériaux argileux de Misséllélé et de Mussaka (Cameroun) utilisables dans le renforcement du caoutchouc naturel*, *Ann. Fac. Sci. Chim.*(1988) 1(2).
- [58] A. PAUL, *Cours de Chimie Physique*. Paris : Bordas. (1992) 506.
- [59] S. Hong et G. Messing: "Anisotropic Grain Growth in Boria doped Diphasic Mullite Gels", *J. Eu. Ceram. Soc.* (1999) 19.
- [60] D. Amutharani et F.D. Gnanam, "Low temperature pressure less sintering of sol-gel derived mullite", *Material Science and Enginnering A264* (1999) 254-261,.

- [61] W. M. Carty, "The colloidal nature of kaolinite", *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 77,(1999) 72-76,.
- [62] N. Soro, Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite, Thèse de l'université de Limoges, France (2003).
- [63] G. Sposito, "The surface chemistry of soils", Oxford University Pres, Oxford, (1984) 277.
- [64] Z. Zhou et W. D. Gunter, "The nature of the surface charge of kaolinite", *Clays and clay minerals*, Vol. 40, N° 3, (1992) 365-368.
- [65] E.Tombàcz, Z.Libor, E.Illés, A.Majzik et E.Klumpp, "The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles", *Organic Geochemistry*, Vol. 35, (2004) 257-267,.
- [66] G. Sposito, "Surface reactions in natural aqueous", *Colloidal Systems, Chimia*, Vol. 43, (1989) 169-176.
- [67] A. Kraepiel M. L., K. Keller et F. Morel M. M., "A model for metal adsorption on montmorillonite", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 210,(1999) 43-54,.
- [68] B. W. Derjaguin et L. Landau, "Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes", *Acta Physiochim. URSS*, Vol.14,(1941) 633-662.
- [69] E. J. W. Verwey et J. G.Overbeek, "Theory of the stability of lyophobic colloids", Elsevier Publishing, , Amsterdam (1948) 216.
- [70] R. A.Alvarez-Puebla, Jr. D. S.Dos Santos, C. Blanco, J. C. Echeverria et J. Garrido, "Particle and surface characterization of a natural illite and study of its copper retention", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 285, (2005) 41-49.
- [71] Sei J., "Etude de matériaux de dimensionnalité réduite. Relation structure-propriétés dans des kaolinites naturelles de Côte d'Ivoire", Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, (1998).
- [72] H. Salmang, H. Scholze, R. Telle, *Keramik*, Springer vollst. Neubearb. unterw. Aufl. Edition, chapitre 7-5 (2006).
- [73] A. Hoppe, Herstellung von Fußbodenfliesen mittels Schnellbrand,*Baustoffindustrie* 2 (1987) 56-58.
- [74] H.-G. Bittner, H. Weber u. a., *Moderner Schnellbrand bei baukeramischen Erzeugnissen*, Ziegelindustrie International 45 (1992) 374-382.
- [75] R. Stevens, *Zirconia and zirconia ceramics*, 5eme ed. USA New York: Magnesium Electron (1986) 51.
- [76] D.C. Bradley, and P.Thornton, in : *Comprehensive Inorganic Chemistry* (Pergamon, New-York, (1973) chap.33.
- [77] M.L. Veiga Blanco, M. Vallet Regi Mata, A. Arjona, and Gutiérrez Ríos E., *An. Química* 218 (1980).
- [78] J. Chevalier, *Etude de la propagation des fissures dans une zircone 3Y-TZP pour applications biomédicales*, thèse, , INSA de Lyon, (1996) 161.

- [79] K. Tanabe, T. Yamaguchi, K. Akiyama, A. Mitch, K. Iwabuchi, and Isogai K., in: Proc. 8th Int. Congr. On Catalysis, Berlin, 1984, (Dechema, Frankfurt am Main, 1984) vol.2, p.601.
- [80] T. Yamaguchi, Appl. Catal. 61 (1990) p.1.
- [81] V. Pârvulescu, S. Coman, Pârvulescu V.I., P. Grange, and G. Poncelet, J. Catal. 180 (1998) p.66.
- [82] J.CHRETIEN, Essai de caractérisation des sables en tant que squelette minéral du sol. Ann. agron. (1971) 22 (6) p.615-654.
- [83] M.A. Misdag, R. Charik and G. Blondiaux, Characterisation of stainless steel materials using experimental and calculational methods. Radiat. Phys. Chem. 49, (1997) p.195-205.
- [84] H. Abdizadeh, Élaboration et caractérisation de composites duplex : composites laminaires tri-couches à base d'alumine, Thèse de doctorat, Lyon, France, (1997).
- [85] P. Manno, P. Moulin, J.C. Rouch, M. Clifton and A. Aptel, Mass transfer improvement in helically wound hollow fibre ultrafiltration modules yeast suspensions, Sep. Purif. Technol., 14 (1998) p.175–182.
- [86] D. Quenard, P. Kalifa, Pardo, Mesure du facteur de formation et de la perméabilité dans des pâtes de ciment, Thème de recherche OA9 du L.C.P.C, CSTB, Paris, février, (1999) p.24.
- [87] C. Picard, A. Larbot, E. Tronel-Peyroz, R. Berjoan, Membranes céramiques hydrophobes pour le dessalement. Solid State Sc., 6 (2004) p.605.
- [88] P. Narong, A.E. Jame, Efficiency of ultrafiltration in the separation of whey suspensions using a tubular zirconia membrane, Desalination 219 (2008) p.348–357.
- [89] C. Guizard, A. Julbe, A. Larbot, L. Cot, Nanostructures in sol–gel derived materials. Application to the elaboration of nanofiltration membranes, Key Eng. Mater. 61/62 (1991) p.47–56.
- [90] J. Etienne, A. Larbot, A. Julbe, L. Cot, A microporous zirconia membrane prepared by the sol–gel process from zirconyl oxalate, J. Membr. Sci. 86 (1994) 95.
- [91] A. Julbe, C. Guizard, A. Larbot, L. Cot, A. Giroir-Fendler, The sol–gel approach to prepare candidate microporous inorganic membranes for membrane reactors, J. Membr. Sci. 77 (1993) p.137–153.
- [92] R. Vacassy, C. Guizard, V. Thoraval, L. Cot, Synthesis and characterisation of microporous zirconia powders. Application in nanofiltration characteristics, J. Membr. Sci. 132 (1997) p.109–118.
- [93] S. Benfer, U. Popp, H. Richter, C. Siewert, G. Tomandl, Development and characterization of ceramic nanofiltration membranes, Sep. Purif. Technol. 22/23 (2001) p.231–237.
- [94] B. Lucile ; A. Larbot (Directeur de thèse) ; Elaboration de nouvelles géométries tubulaires de membranes céramiques. Application à la réduction du colmatage
- [95] Larbot, A., Ceramic processing techniques of support systems for membrane synthesis in Burggraaf, A.J., Cot, L., (Eds.) Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology, Elsevier Science B.V., Amsterdam, Netherlands, (1996) p.119-139.

- [96] N. Das, Maiti, H.S., Formation of pore structure in tape-cast alumina membranes – effects of binder content and firing temperature, *Journal of Membrane Science*, (1998)140, p.205-212.
- [97] D. Lafarga, A. Lafuente, Menéndez, M., Santamaria, J., Thermal stability of  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / $\alpha$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mesoporous membranes, *Journal of Membrane Science*, (1998) p.147-173.
- [98] G.W. Brindley, J. Lemmatize. *Chemistry of clay and clay minerals*. Newman. England: Longman scientific and technical, (1987) p.319.
- [99] G.W. BRINDLEY, M.NAKAHIRA. The kaolinite-mullite reaction series: I Survey of outstanding problems. II Metakaolin. IV The high temperature phase. *Journal of American Ceramic Society*, (1959) vol. 42, p311-324.
- [100] G.W.BRINDLEY, J. H.SHARP, J.H. PATTERSON, A. NARAHARI. Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes. *American Mineralogy*, (1967) vol. 52, p201-211.
- [101] DIETZEL et TOBER, Sur l'oxyde de zirconium et les systèmes binaires de l'oxyde de zirconium (Ber. Dts. Keram. Ges., t.30, 1953, p.71-82.
- [102] L. gremillard, relation microstructure-durabilité dans une zircone biomédicale. Thèse docteur . l'institut national des sciences appliquées de lyon 2002.
- [103] R.C. Garvie, R.H. Hanninck, R.T. Pascoe, *Ceramic Steel?*, *Nature*, (1975) vol. 258 p. 703- 4.
- [104] W. Lee, S. Kang, H. Shin Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors, *Journal of membrane Science*, (2003) p.216, 217-227.
- [105] F. Hamzaoui & N. Bettahar. *Cristallographie cours et exercices*, Elbayane Alger (2001). Lee et al. 2003, Huang et al. 2000, Reid et al. 2004).
- [106] Bhave, R.R. (Ed.), *Inorganic Membranes: Synthesis, Characteristics and Applications*, Van Nostrand Reinhold, New York, NY, USA, (1991).
- [107] C. Guizard, G.Rios. Transport and fouling phenomena in liquid phase separation with inorganic and hybrid membranes in Burggraaf, A.J., Cot, L., (Eds.) *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, Netherlands (1996) p.569-618.
- [108] A.H. Bannoud, *Desalination*, 93 (1993) p.545.
- [109] P.Börgardts, Krischke, W., Trösch, W., Brunner, H., Integrated bioprocess for the simultaneous production of lactic acid and dairy sewage treatment, *Bioprocess Engineering*, 19 (5), (1998) p.321-329.
- [110] L. Ricq, S.Narcon, Reggiani, J.-C., Pagetti, J., Streaming potential and protein transmission ultrafiltration of single proteins in mixture:  $\beta$ -lactoglobulin and lysozyme, *Journal of Membrane Science*, (1999)156, p.81-96.
- [111] J. Schaep, B.V.D. Bruggen, C. Vandecasteele, D. Wilms, Influence of ion size and charge in nanofiltration, *Sep. Purif. Technol.* 14 (1998) p.155–162.
- [112] F. Durand-Dastes. *Les eaux douces. Abondance. Sécheresse et conflits* (collection « Planète verte écosystèmes »). Paris : Rageot éditeur (1922).

- [113] L.A. Marascuilo, M. McSweeney, Nonparametric and distribution-free methods for the social sciences, Brooks/Cole Publishing Company, Monterey, CA, (1977).
- [114] Yen-Che Chianga,b, Yi-Zhe Hsuba,b, Ruoh-Chyu Ruaana,b,\*, Ching-Jung Chuangb,c, Kuo-Lun Tungb,c Nanofiltration membranes synthesized from hyperbranched polyethyleneimine.
- [115] J. M. M. Peeters, J. P. Boom, M. H. V. Mulder, Strathmann H. U., Retention measurements of nanofiltration membranes with electrolyte solutions, *Journal of Membrane Science* (1998) 145, 199-209,.
- [116] A. Giovannie. Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Elément de céramurgie et de technologie.(1980) 277-286.
- [117] J.P. Jolivet; De la solution à l'oxyde ; InterEdition / CNRS Editions, (1994).
- [118] M. Bagane, S. Guiza, Ann. Chim. Sci. Mater. 25 (2000) 615.
- [119] F. Perineau, J. Molinier, A. Gaset, Water Res. 17 (1983) 559.
- [120] B. Van der Bruggen, J. Schaep, D. Wilms, C. Vandecasteele Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration.
- [121] M. Sarkar, S. Poddar, Spectral studies of methyl violet in aqueous solutions of different surfactants in supermicellar concentration region, *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 55 (1999) 1737–1742.
- [122] R. Sabat´e, M. Gallardo, A. de la Maza, J. Estelrich, A Spectroscopy study of the interaction of pinacyanol with *n*-dodecyltrimethylammonium bromide micelles, *Langmuir* 17 (2001) 6433–6437.
- [123] BfR (2007) Collection and pre-selection of available data to be used for the risk assessment of malachite green residues by JECFA – Summary report / August 24, 2007.
- [124] Gouranchat, C. Le vert de malachite en aquaculture (État des connaissances et perspectives). Étude bibliographique École nationale vétérinaire ENVT, Nantes, France, (2000) p.152.
- [125] Health Canada (2005) Malachite green chloride and leucomalachite green – risk assessment for the occurrence of residue levels up to 2 ppb in an aquaculture facility – November 2005.
- [126] S. Srivastava, Sinha R. & Roy D. Review: Toxicological effects of malachite green. *Aquatic Toxicology* (2004) 66, 319-329.
- [127] NTP Technical Report on the toxicity studies of malachite green chloride and leucomalachite green (CAS Nos. 569-64-2 and 129-73-7) administered in feed to F344/N rats and B6C3F1 mice. June 2004 NIH Publication No. 04-4416 U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service National Institutes of Health. [[http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/ST\\_rpts/tox071.pdf](http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/ST_rpts/tox071.pdf)].
- [128] EFSA (2005a) Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food on a request from the Commission to Review the toxicology of a number of dyes illegally present in food in the EU. (Question number EFSA-2005-082) *The EFSA Journal* 263, 1-73.

- [129] M. Meireles, A. Bessieres, I. Rogissart, P. Aimar, V. Sanchez, An appropriate molecular size parameter for porous membranes calibration, *J. Membr. Sci.* 103 (1995) 105.
- [130] Hyperchem, Release 3 for Windows, Molecular Modelling System, Hypercube, Inc. and Autodesk, Inc., Waterloo, Ontario, (1993).
- [131] J. Buffle. Calculation of the surface concentration of the oxidized metal during the stripping step. in the anodic stripping techniques and its influence on speciation measurements in natural waters, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (1981) 125, 273-294.
- [132] L. Sigg, W. Stumm, P. Behra. *Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*.pp 391.(MASSON).Paris (1992).
- [133] M. Fiala, G. Cahet, G. Jacques, J. Neveux, M. Panouse. Fertilisation de communautés phytoplantoniques. I. Cas d'un milieu oligotrophe : Méditerranée nordoccidentale, *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, (1976) 24, 2, 151-163.
- [134] G. Fisher, Gersonde R., Wefer G. Organic carbon, biogenic silica and diatom fluxes in the marginal winter sea-ice zone and in the polar front region: interannual variations and differences in composition, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, (2002) 49, 1721-1745.
- [135] M.D. Afonso, R. Borquez, Review of the treatment of seafood processing waste-waters from the fish meal industry, *Desalination* 142 (2002) 29–45.
- [136] J. RODIER l'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. Dunod, BORDAS, Paris (1984).
- [137] J. Rodier, C. Bazin, J.P. Broutin, P. Chambon, H. Champsaur, L. Rodi, L'ANALYSE DE L'EAU, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 8<sup>e</sup> édition, DUNOD. (1996).
- [138] R.J. Hunter; *Zeta potential in colloid science: principles and applications*; Academic press, San Diego, (1981).
- [139] R. ZANATI' Etude des céramiques monolithiques et laminaires à base de Ce- TZP' zircone' Thèse soutenue à l'I.N.S.A. de Lyon (2000).
- [140] Washburn E. W., 1921, The dynamics of capillary flow, *Phys. Rev.* 17, 273.
- [141] B. Van Der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele, *Environ. Sci. Techn.* 37(17) (2003) 3733-3738.
- [142] C. Anselme, E.P. Jacobs, *Water treatment membrane processes*, McGraw Hill, New York, (1996) p. 401-1087.
- [143] Gao, H.; Liu, Y.; Zeng, G.; Xu, W.; Li, T.; Xia, W., *J. Hazard. Mater.*, 150 (2007) 446-452.
- [144] Karthikeyan, T, Rajgopal, S, Miranda, L. R., *J. Hazard. Mater.*, 124 (2005) 192-199.
- [145] A. Maurel, *Osmose Inverse et Ultrafiltration – Technologie et Applications*, Tech. Ing. J 2 796 (1988)
- [146] K. Scott, *Handbook of Industrial Membranes*, 1st ed. Elsevier, UK, 1995
- [147] A.L. Ahmad, N. Ibrahim, Automated electrophoretic membrane cleaning for dead-end microfiltration and ultrafiltration, *Sep. and Purif. Tech.* 29.2 (2002) 105-112

- [148] X. Chai, T. Kobayashi, N. Fujii, Ultrasound-associated cleaning of polymeric membranes for water treatment, *Sep. and Purif. Tech.* 15.2 (1999) 139-146
- [149] N. P. De Souza, O. D. Basu, Comparative analysis of physical cleaning operations for fouling control of hollow fiber membranes in drinking water treatment, *J. of Memb. Sci.* 436 (2013) 28-35
- [150] P. Aimar, *Filtration Membranaire – Mise en OEuvre et Performances*, *Tech. Ing. J* 2 793 (2006).
- [151] A. Chougui, K. Zaiter, A. Belouatek, B. Asli, Heavy metals and color retention by a synthesized inorganic membrane, *Arabian Journal of Chemistry* (2014) 7, 817–822.