



UNIVERSITE  
Abdelhamid Ibn Badis  
MOSTAGANEM

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique**

**UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM**

**FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DE L'INFORMATIQUE**

**DEPARTEMENT DE CHIMIE**



UNIVERSITE  
Abdelhamid Ibn Badis  
MOSTAGANEM

## **THESE**

En vue de l'obtention du

**GRADE DE DOCTORAT EN SCIENCES**

**SPECIALITE : CHIMIE**

**OPTION : CHIMIE**

**Modification de la texture argileuse par des oxydes et leur application dans le traitement des rejets industriels**

**Présentée Par : ZAITER KHALED**

Soutenue le **13/03/2016** devant le jury composé de:

**Président: Pr Benderdouche Nouredine**

**Examineur: Pr Tabti Boufeldja**

**Examineur : Pr Allali Hocine**

**Rapporteur: Pr Belouatek Aissa**

**Université de Mostaganem**

**Université de Tlemcen**

**Université de Tlemcen**

**Université de Mostaganem**

## *Dédicace*

Je dédie ce travail de thèse de Doctorat en science

❖ A Mon Père.

❖ A Ma mère et mes frères.

❖ A Mon épouse et ma Famille.

❖ Et pour l'université algérienne

❖ *En fin Aux Martyres de l'Algérie.*

*Entre le possible et l'impossible nous pouvons mesurer la volante des hommes.*

## Remerciement

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur **Belouatek Aissa**, mon Directeur de thèse d'avoir bien voulu diriger ce travail. C'est grâce à ses qualités humaines et scientifiques que j'ai pu mener à bien ce travail. J'ai apprécié beaucoup ses précieux conseils, son soutien permanent, ses encouragements et sur tout la pertinence des jugements et le bien fondé de ses suggestions, qu'il trouve ici le témoignage de ma sincère reconnaissance.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur le Professeur **Benderdouche Nouredine** vice-recteur à l'université Abdelhamid Ibn Badis d'avoir bien accepté de présider ce jury.

Je suis honorée de la présence de Monsieur le professeur **Tabti Boufeldja** et Monsieur le Professeur **Allali Houcine** de l'université de Tlemcen d'être membre de ce jury et je les remercie d'avoir accepté d'examiner ce travail de thèse.

Mes sincères remerciements s'adressent aussi à professeur **Murielle rabiller Braudry** et professeur **Szymczyk Anthony** à l'université de rennes1 pour ses innombrables conseils et aides scientifiques, qu'ils ont bien voulu m'en prodiguer, de m'avoir accepté dans leur laboratoire de recherche pour la réalisation de cette thèse.

J'adresse aussi mes profonds remerciements à mes amis et collègues de l'université de Mostaganem et de centre universitaire de Relizane pour leur soutien moral et encouragements en exception Boujana Med , Guendouze Houari, Aoussi Abdeslam, mensour mankoure, Asli Boubakre, CHougui Abk et Chemrak Amine, Belakhdar Med;Belkasem Abk. et Dr boudali Brahimi

Mes plus grands remerciements s'adressent à toute l'équipe du laboratoire pour leur aide, leur compréhension, leur tolérance et leur sympathie.

Je n'aurai pas suffisamment de mots pour qualifier la patience et le courage de mon père et ma mère et mon épouse, qui ont eu à supporter mes longues absences et partager mes soucis. Que toute ma belle famille trouve ici l'expression de mes plus vifs remerciements pour leur soutien permanent et leur encouragement.

## Résumé

Dans cette étude on a présenté l'importance de l'eau dans la vie humaine ainsi que sa pollution par des éléments toxiques. La possibilité de traiter et de préserver l'environnement a conduit à l'application des procédés de traitement par la filtration membranaire inorganique. Le kaolin comme matériau principale de cette étude membranaire est utilisé comme matière première dans la synthèse des membranes inorganiques.

On a préparé des membranes à des températures différentes à 1150°C et 1050°C, mélangées avec l'oxyde d'alumine ainsi que l'oxyde de zirconium.

Les membranes sont symbolisées par MCK1, MCK2 et MLS. Pour améliorer les performances de ces membranes et la porosité accessible. On a préparé une couche mince à base d'alkoxydes d'alumine par la méthode sole gel (MCKA1, MCK2 et MLSA). Après caractérisation de ces membranes par des techniques d'analyses telle que MEB, ATG, RX, IF rouge et la caractérisation par un zêta mètre pour la mesure de la charge ou les propriétés électrique des membranes.

On a réalisé des tests de filtration de l'eau de robinet pour étudier les grandeurs de filtration et mesurer les paramètres des membranes inorganiques telles que la perméabilité, le flux, le FRV, le pH et la conductivité.

L'application des ces membranes dans le traitement des colorants, les sels, les métaux lourds et les rejets à différentes concentrations ( $10^{-3}M$ ,  $10^{-4}M$  et  $10^{-5} M$ ) ont données des résultats importants. On a trouvé que les membranes MCKA1 et MCKA2 donnent un taux de rétention de 100% des métaux lourds. Par contre le taux de rétention varie entre 42,12% à 97,45% en utilisant les MCK1 et les MCK2. Le taux de rétention des solutions salines est faible (11,86% à 67,45%) à travers la membrane MCKA2. Le taux de rétention des colorants varie selon le colorant utilisé et la concentration de la solution. Les membranes MCKA2 ont donné des résultats meilleurs que les membranes MCKA1.

## **ABSTRACT**

In this study we presented the importance of water in human life and its pollution by toxic elements. The possibility of Treaty and to preserve the environment has led to the application of treatment processes by inorganic membrane filtration. Kaolin as the primary material of this membrane study is used as starting material in the synthesis of inorganic membranes

membranes were prepared at different temperatures to 1150 ° C and 1050 ° C, mixed with aluminum oxide and zirconium oxide.

The membranes are symbolized by MCK1, MCK2 and MMS. To improve the performance of these membranes and the accessible pores. a thin film was prepared based on alumina alkoxides by the sole gel method (MCKA1, MCK2 and MLSA). After characterization of these membranes by analysis techniques such as SEM, ATG, RX IF red and characterization by the zeta meter for measuring the load or the electric properties of the membranes.

Were carried tap water filtration tests to study the filtration variables and measuring the parameters of inorganic membranes such as permeability, flow, FRV, pH and the conductivity.

The application of these membranes in the treatment of dyes, salts, heavy metals and releases at different concentrations (10<sup>-3</sup> M, 10<sup>-4</sup> M and 10<sup>-5</sup> M) were given significant results. It was found that the MCKA1 MCKA2 membranes and give a retention rate of 100% heavy metals. By against the retention rate ranges from 42.12% to 97.45% using MCK1 and MCK2. The saline retention rate is low (11.86% to 67.45%) through the membrane MCKA2. Le dye retention rate varied according to the dye used and the concentration of the solution. The MCKA2 membranes have yielded better results than membranes MCKA1.

## ملخص:

في هذا البحث قمنا بطرح مشكل تلوث الحياة والبيئة عامة وتأثيرها في الحياة الإنسانية إن إمكانية معالجة وحماية المحيط البيئي قادتنا إلى طرح حلول وطرائق تؤدي إلى معالجة هذه المياه الملوثة والتقليل من تلوثها، والطريقة الأنجع والأفضل التي ارتأينا دراستها هي التصفية عن طريق الأغشية اللاعضوية (المعدنية). إن اختيار نوعية "الكاولن" كنوعية ترابية (طين) كأنموذج في استخلاص هذه الأغشية وتطبيقها في معالجة المياه سيسمح لنا بالتقدم في هذه الإشكالية.

تمت معالجة المياه بأربعة أنواع من الأغشية، وكذا التحضير الحراري الذي كان تحت درجتين مختلفتين هما على التوالي 1050C و 1150C، على غرار استخدام مؤكسدات كأوكسيد الألمنيوم وأوكسيد الزركونيوم.

وترميز الأغشية كان كالتالي : MCK1. MCK2.MLS.MLSA

من أجل تحسين مميزات الأغشية والمسامات النفاذية حضرنا طبقة رقيقة بمادة ألكوكسيد الألمنيوم بطريقة "الوصول

جال" من أجل تحضير MCKA1. MCKA2. MLSA.

وبعد دراسة الخصائص المعدنية ثم الأغشية بتقنيات التحاليل التالية : IRTF.RX. ATG. MEB، والخصائص الكهربائية بواسطة جهاز قياس الشحنة الكهربائية للأجسام.

لقد أجرينا فحوصات تجريبية لترشيح مياه الحنفية حتى يتسنى لنا دراسة مقادير الترشيح وقياس وسائط الأغشية اللامعدنية لا سيما النفاذية، التدفق، معامل الإرجاع الحجمي، PH والناقلية وتطبيق هذه الأغشية في معالجة المياه الملونة، المالحة، المعادن الثقيلة ومياه الصرف الصحية والصناعية بتركيزات مختلفة  $10^{-3}$  مول/ل و  $10^{-5}$  مول/ل تحصلنا من خلالها على نتائج مهمة.

وجدنا كذلك أن الأغشية من نوع MCKA1، 2MCK تعطي 100% تحجز المعادن الثقيلة بمختلف التراكيز

بنسبة 100% باستعمال الأغشية، إلا أنه MCK1، MCK2 تغير نسبة الحجم من 42.12% و 97.45%.

أما المحاليل المالحة فكانت نسبة الحجز ضعيفة ومحصورة بين 11.86% و 6.45% مع الأغشية MCKA2.

أما فيما يخص المحاليل الملونة فتتغير نسبة الحجز حسب الملون المستعمل وتركيز المحلول.

وفي الأخير الأغشية من نوع MCKA2 كانت نتائجها مقارنة مع الأغشية MKCA.

في هذه الدراسة طرحنا أهمية المياه في الحياة اليومية للإنسان ومشكل تلوثها بالعناصر السابقة ومعالجتها بالأغشية المعدنية المستخلصة من الكاولن

Introduction générale .....	1
<i>Chapitre I : Etude bibliographique</i>	
<i>I.1. Effets et traitement de la pollution de l'eau</i> .....	4
I.2. généralités sur les procédés à membranes .....	8
<i>I.3 Membranes</i> .....	10
I.3.1. Différentes familles de membranes .....	10
I.3.2. les différentes générations de membranes .....	12
I.4. les modules .....	15
I.4. définition des procédés à membranes à partir des forces à l'origine du transfert de matière. .....	18
I.4.1. transfert sous l'action d'un gradient de concentration .....	19
I.5.2. osmose .....	19
I.5.3. transfert sous l'action d'un gradient de potentiel électrique .....	19
I.5.4. électrodialyse .....	20
I.5.5. électro-osmose .....	20
<i>I.5.6. transfert sous l'action d'un gradient de pression</i> .....	20
I.5.7. microfiltration et ultrafiltration .....	20
I.5.8. nanofiltration .....	21
I.5.9. osmose inverse .....	21
<i>I.6. modes de filtration et transfert de matière</i> .....	24
I.6.1. modes de filtration .....	25
I.6.3.. transfert de solvant .....	26
<i>I.6.4. transfert de soluté</i> .....	27
I.6.5. exclusion stérique .....	28
I.6.6. exclusion ionique en ultrafiltration (UF) .....	29
I.6.7. exclusion ionique en NF – effet donnan .....	30
<i>I.6.8. facteurs limitant le transfert de matière</i> .....	31

I.6.9. polarisation de concentration en MF, UF : modèle du fil polarisation de concentration ...	33
I.7. polarisation de concentration et interactions électrostatiques .....	35
I.7.1. équation de NERNST-PLANCK étendue .....	35
I.7.2. colmatage irréversible .....	35
I.7.4 formation de gel .....	37
I.7.5. théories de la pression osmotique .....	38
I.7.6. comment agir sur les facteurs limitant les flux .....	39
I.7.7. prétraitement préventif du fluide .....	40
I.7.8. gestion du dépôt colmatant .....	41
I.7.9. gestion curative de la filtration : de colmatage physique par retrofiltration .....	41
I.7.10. gestion préventive de la filtration tangentielle .....	42
I.8. Origine de la charge de surface d'une membrane .....	45
I.8.1. Double couche électrique .....	45
I.8.2. Potentiel zêta et point isoélectrique .....	48
I.8.3. Potentiel d'écoulement .....	48
I.8.4. Polarisation de concentration .....	52
I.8.5.. Propriétés des membranes vis-à-vis d'un fluide .....	58
I.9. Les argiles .....	60
I.9.1. Propriétés et applications .....	61
I.9 2. Structure cristalline des argiles .....	61
I.10. Classification des minéraux argileux .....	65
I.11. Le kaolin. ....	66
I.11.5. La boehmite .....	74
I.12. Les méthodes de caractérisation .....	78

### *Chapitre II : préparation des membranes*

II. Elaboration des membranes céramiques .....	83
II. 1. Préparation de la couche activée. ....	83
II.1.1. Application des membranes inorganiques dans l'étude de filtration .....	83
II.1.2. l'étude des grandeurs de filtration .....	84

### *Chapitre III : description des techniques d'analyse*

III.1. La caractérisation des membranes céramique .....	97
III.1.1. Méthode d'analyse .....	97

III.1.1.1. Analyse par infra-rouge .....	97
III.1.1.2. Analyse par diffraction des rayons X .....	99
<i>III.1.1.3. Analyse thermique gravimétrique (ATG) et calorimétrique à balayage différentiel (DSC) .</i>	<i>101</i>
III.1.1.4. Le spectre de RX d'alumine cuit et cru .....	102
III.1.1.5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) .....	103
III.2. La caractérisation électrique .....	108
III.2. 1. Mesure de transmembranaire .....	109
III.2. 2. Potentiel d'écoulement tangentiel sur membrane tubulaire .....	109
III. 2.3. Présentation de l'expérience .....	116
III. 2.5. étude de la charge électrique .....	116
III. 2.6. étude de potentiel d'écoulement. ....	116
<i>III. 2.5. Mesure de potentiel zêta de la membrane .....</i>	<i>117</i>
III. 2.7. L'Influence de courant d'écoulement et potentiel d'écoulement .....	120
III. 2.8. L'influence de la conductance .....	123
<i>III. 2.9. L'influence du gap .....</i>	<i>125</i>
III. 2.10. L'influence d'effet électro- visqueux .....	126
III. 2.11. L'influence de la résistance membranaire .....	127

#### *Chapitre IV : tests de filtration des effluents liquides*

IV.1. Traitement des solutions colorées .....	129
<i>IV.1.1. Tests de filtration des colorants .....</i>	<i>129</i>
IV.2. L'application des membranes dans le traitement des colorants .....	135
IV.2.1. Teste de filtration des colorants .....	135
IV.2.2. La filtration de la solution de colorant bleu de méthyle .....	139
IV.2.3. Teste de filtration avec Le vert de méthyle.....	139
IV.2.4. La filtration de la solution rouge Neutre .....	147
IV.2.5. La filtration avec la solution de rouge de crésole .....	150
IV.2.6. La filtration de la solution de Le Bleu d'Evans .....	153
<i>IV.2.7. La filtration de la solution de rouge Congo .....</i>	<i>156</i>
IV.2.3. Le traitement des eaux usées .....	159
IV.2.4. Tests de filtration des eaux usées et urbaines .....	161
<i>IV.2.5. Caractérisation des eaux usées par la filtration des membranes .....</i>	<i>161</i>
IV.2.6. Traitement des métaux lourds .....	167
IV.2.6.1. Le Zinc .....	167

<i>IV.2.6.2. Le Plomb</i> .....	167
IV.2.7. Tests de filtration des métaux lourds .....	169
IV.2.8. La filtration de solutions salines .....	180
Conclusion générale .....	190
Recueil de publication .....	/
<i>Références</i> .....	/

## **Introduction Générale**

L'industrie si variée produit beaucoup des déchets qui polluent l'eau et par conséquent détruit l'équilibre écologique [1].

La contamination des eaux par des polluants, principalement au niveau de la qualité, elle est le résultat de l'utilisation massive des polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle, qui peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement quand ils sont rejetés sans traitement préalable.

Pour réduire l'impact de cette pollution plusieurs méthodes sont utilisées :

- La précipitation des métaux lourds est depuis longtemps la technique la plus utilisée [2, 3],
- L'utilisation de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels abondants, c'est le cas du charbon actif et des zéolithes naturelles ou synthétiques, des cendres volcaniques et aussi des argiles [4, 5],
- La technique de filtration des effluents par les membranes est utilisée dans les opérations de séparation et de concentration. Elles sont moins coûteuses par rapport aux procédés traditionnels [6, 7], et contribuent à l'amélioration d'autres techniques de séparation par couplage de procédés. Des espèces de ces membranes, à base de matériaux, sont caractérisées par une excellente tenue mécanique, thermique et chimique, mais aussi par une facilité d'utilisation et une grande durée de vie. Toutefois, un support macroporeux est indispensable pour soutenir une membrane céramique pour assurer une bonne résistance mécanique [8, 9].

Parmi les méthodes séparatives les plus récentes et les plus prometteuses figurent les techniques de filtration membranaire. Durant les dix dernières années, l'utilisation des procédés de séparation membranaire a connu un fort développement dans des secteurs industriels tels que la production

d'eau potable ou le traitement d'effluents industriels. De ce fait, de nombreuses études visant à développer ces techniques « propres » sont actuellement mises en œuvre. Parmi les différents procédés membranaires, la filtration par membrane céramique est celle qui est apparue récemment sur le marché. Les membranes utilisées dans ce procédé possèdent des pores dont le diamètre moyen est de l'ordre du nanomètre.

Elles permettent de séparer des ions, les cations ainsi que des molécules de faible masse molaire (inférieure à quelques centaines de g / mol).

La capacité d'une membrane de filtration à retenir certaines espèces chimiques va dépendre non seulement des effets stériques liés aux tailles relatives des pores de la membrane et des espèces cibles, mais également des interactions, notamment électrostatiques, entre les espèces chargées présentes en solution (ions, tensio-actifs...) et la surface de la membrane elle-même chargée lorsque celle-ci est mise au contact d'un milieu polaire tel qu'une solution aqueuse.

La génération de la charge de surface peut provenir de plusieurs phénomènes. Dans le cas des membranes organiques, la charge superficielle peut provenir de la présence sur les chaînes de polymère constituant la membrane, de groupements fonctionnels possédant des propriétés acides (fonctions carboxyliques, sulfoniques...) ou basiques (fonctions amines). Les membranes inorganiques, élaborées à base d'oxydes métalliques comme l'alumine ou le dioxyde de titane, possèdent en surface des groupements amphotères capable de s'ioniser positivement ou négativement selon le pH de la solution. Enfin, quelle que soit la nature de la membrane, une charge de surface peut apparaître en raison de l'adsorption à la surface de la membrane d'espèces chargées présentes dans la solution et présentant une affinité particulière pour le matériau membranaire (on parle alors d'adsorption spécifique).

- Il est indispensable, pour comprendre et maîtriser la sélectivité d'une membrane poreuse, de déterminer non seulement ses caractéristiques structurales (taille de pore moyenne, distribution de la taille des pores, tortuosité...) mais aussi ses caractéristiques électriques de surface telles que son potentiel électrocinétique.

Ainsi, on propose dans ce présent travail d'évaluer d'une part l'élaboration des membranes céramiques à base de kaolin modifié par l'oxyde d'aluminium et l'oxyde de zirconium.

et d'autre part leur application dans le traitement des rejets liquides. Cette thèse s'organise ainsi en quatre chapitres, décrits comme suit:

Le première partie présente une recherche bibliographique, décrivant quelques traitements des eaux par procédés de filtration membranaire, des argiles et leurs propriétés, en particulier le kaolin, ainsi

que la boehmite et l'alumine alpha qui sont à l'origine de l'oxyde d'aluminium et de l'oxyde de zirconium.

La deuxième partie fait l'objet de la préparation des membranes qui sont de type différent,

- Des tests de filtration à travers des membranes notés par *MCK1*, *MCK2*, *MCKA1* et *MCKA2* à base de kaolin d'oxyde d'alumine et d'oxyde de zirconium.
- La variation des paramètres tels que la rétention, le flux, le pH et la conductivité, le FRV en fonction du temps ont été étudiées.

La troisième partie est dédiée ainsi à la caractérisation des membranes par les analyses RX, IRTF, ATD, MEB et la caractérisation de la charge électrique mesurée par un zéta mètre. Cette dernière méthode présente l'avantage de pouvoir estimer les grandeurs électriques d'écoulement de la membrane.

La quatrième partie de notre étude est consacrée à l'étude des membranes et leur applications dans le traitement de décoloration des solutions de six colorants à différentes concentrations variables, des solutions des métaux lourds et les solutions salines, ainsi que, les mesures de la DCO des rejets liquides la variation de flux, du pH et du taux de rétention de chaque solution.

Enfin, nous avons terminé le manuscrit par une conclusion générale.

## **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 3 parties :

La première partie présente les procédés à membranes et leurs applications, notamment dans le traitement des eau.

La deuxième partie sera consacrée aux caractéristiques physico-chimiques et La charge électrique du la surface membranaire.

Enfin, la troisième partie traite les effluents globaux de l'industrie, dont nous allons exposer l'origine et les caractéristiques puis les traitements classiques par le procédé de filtration à membrane.

### **I. Effets et traitement de la pollution de l'eau**

Les problèmes liés à l'environnement en particulier ceux concernant la pollution chimique et biologique de l'eau, sont devenus une préoccupation majeure pour l'ensemble de la population et une priorité pour les autorités publiques [10].

Il existe diverses sources de pollution de l'eau. Une des plus importantes reste son utilisation à grande échelle au niveau industriel.

Diverses techniques de traitement sont utilisées, on peut citer :

- l'épuration biologique (ou biodégradation).

- les traitements physico-chimiques (comme la coagulation, la filtration membranaire, l'adsorption ou encore l'oxydation chimique)

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-chimique et biologique.

Lorsqu'une eau est polluée et qu'une action de dépollution s'avère nécessaire, il s'agit de choisir la filière d'épuration la plus adaptée pour atteindre les objectifs.

Les différentes étapes d'une filière d'épuration peuvent se résumer comme suit :

- traitement préliminaire ou prétraitement (physique et mécanique et physico-chimique),
- traitement secondaire ou épuration (chimique et biologique),
- traitement tertiaire ou traitement de finition (physique et biologique),
- traitement des boues formées (décharges contrôlées, valorisation ou incinération).

Les matières en suspension peuvent être récupérées par décontraction ou floculation ; les matières colloïdales sont séparables par coagulation – floculation ; les métaux solubles dans l'eau peuvent être éliminés par précipitation et les molécules (ou ions) solubles par des procédés d'extraction. L'acidité peut être diminuée par neutralisation ; les sels d'acides sont concentrés par osmose inverse. Pour décolorer les effluents, on peut utiliser un oxydant comme l'ozone ou un adsorbant comme de la tourbe ; le charbon actif enlève les odeurs ; et la stérilisation peut se faire par traitement ultraviolet. A priori, il existe donc un large éventail de méthodes envisageables renouvelable. Elle fait actuellement l'objet d'une exploitation concurrentielle entre les besoins de la population, ceux de l'agriculture et de l'industrie qui se disputent une disponibilité limitée.

Pour conclure il faut retenir que les techniques biologiques d'épuration sont efficaces et simples dans leur utilisation. Couplées à des méthodes physico-chimiques, elles permettent d'obtenir d'excellents résultats et le recours à ce type de technique dépend fortement de la biodégradabilité des rejets industriels. De plus, les techniques biologiques d'épuration sont nombreuses et de conception différente : procédés aérobies par boues activées, lagunage naturel, lits bactériens, épuration anaérobie de méthanisation...etc. il est clair que les biotechnologies ont apporté de nouvelles méthodes in situ à la dépollution des eaux par voie biologique (biofiltration, bio disque a culture fixée) mais elles sont souvent relativement coûteuses pour certains types d'application, et manquent de sélectivité [11-14].

## **I.1. Caractérisation des eaux usées**

L'eau est une denrée de plus en plus rare en Algérie et de moins en moins. La pollution des eaux de surface et souterraines est possible par les rejets d'eaux usées tant domestiques qu'industrielles ainsi que par l'utilisation d'engrais et de pesticides en agriculture.

La pollution risque de constituer, à court terme, un risque de pénurie d'eau accentué imposant la nécessité de protéger cette ressource contre toute altération et utilisation irrationnelle.

On reconnaît de plus en plus l'intérêt des espaces verts en milieu urbain et périurbain pour la protection de l'environnement, le cadre de vie, les activités de loisir et la production. Les villes qui souhaitent accroître leurs plantations de forêts, d'espaces verts ou d'arbres d'agrément en zone urbaine ou en périphérie mais qui ne veulent pas gaspiller leurs maigres ressources d'eau douce pour l'irrigation pourraient recycler les eaux usées à cette fin.

La caractérisation des eaux usées industrielles dépend d'une multitude de paramètres liés à la production, au nettoyage,... etc.

En termes de volume et de type de polluants, les effluents industriels présentent le plus souvent une charge importante et un risque de dysfonctionnement structurel et fonctionnel des réseaux d'assainissement et des dispositifs de traitement des eaux usées. Ces risques sont d'autant plus grands que les industries sont localisées en amont du réseau d'assainissement.

Les principaux polluants transitant dans les eaux usées d'origines industrielles sont :

Les métaux toxiques.

- Les matières colorées.
- Les toxines organiques.
- Les huiles et graisses.
- Les sels et la pollution organique.

Le terme eaux résiduaires ou usées regroupe

### **I.1.1. Définition des eaux usées**

Les eaux usées comme étant des eaux ayant été utilisées pour des usages domestiques, industriels ou même agricole, constituant donc un effluent pollué et qui sont rejetées dans un émissaire d'égout. Les eaux usées regroupent les eaux usées domestiques (les eaux vannes et les eaux ménagères), les eaux de ruissellement et les effluents industriels (eaux usées des usines).

### **I.1.2. Les eaux usées domestiques**

Les eaux usées domestiques comprennent les eaux ménagères (eaux de toilette, de lessive, de cuisine) et les eaux vannes (urines et matières fécales), dans le système dit « tout-à-l'égout ». Les eaux usées domestiques contiennent des matières minérales et des matières organiques. Les matières minérales (chlorures, phosphates, sulfates, etc.) et les matières organiques constituées de

composés ternaires, tels que les sucres et les graisses (formés de carbone, oxygène et hydrogène, mais aussi d'azote et, dans certains cas, d'autres corps tels que soufre, phosphore, fer, etc.).

### **I.1.3. Les eaux usées urbaines**

Les eaux usées urbaines comprennent les eaux usées domestiques et les eaux de ruissellement (eaux pluviales, eaux d'arrosage des voies publiques, eaux de lavage des caniveaux, des marchés et des cours) Les eaux qui ruissellent sur les toitures, les cours, les jardins, les espaces verts, les voies publiques et les marchés entraînent toutes sorte de déchets minéraux et organiques : de la terre, des limons, des boues, des silts, des sables, des déchets végétaux (herbes, pailles, feuilles, graines, etc.) et toute sortes de micropolluants (hydrocarbures, pesticides venant des jardins, détergents utilisés pour le lavage des cours, des voies publiques, des automobiles, débris microscopique de caoutchouc venant de l'usure des pneumatiques des véhicules . Plomb venant du plomb tétra éthyle contenu dans l'essence, retombées diverses de l'atmosphère, provenant notamment des cheminées domestiques et des cheminées d'usines.

### **I.1.4. Eaux usées industrielles**

Tous les rejets résultant d'une utilisation de l'eau autre que domestique sont qualifiés de rejets industriels. Cette définition concerne les rejets des usines, mais aussi les rejets d'activités artisanales ou commerciales : blanchisserie, restaurant, laboratoire d'analyses médicales, etc. La variété des eaux usées industrielles est très grande. Certains de ces eaux sont toxiques pour la flore et la faune aquatiques, ou pour l'homme. Il faut bien distinguer les eaux résiduaires et les liquides résiduaires de certaines industries. Les eaux résiduaires sont celles qui ont été utilisées dans des circuits de réfrigération, qui ont servi à nettoyer ou laver des appareils, des machines, des installations, des matières premières ou des produits d'une usine, ou qui ont servi à retenir des poussières de fumées ; elles peuvent contenir des substances chimiques utilisées au cours des fabrications. Les liquides résiduaires sont des liquides résultant des fabrications ; c'est le cas des solutions de produits chimiques, des solutions de sous-produits, c'est le cas des liquides acides provenant de la vidange des cuves de décapage des métaux, les rejets industriels peuvent donc suivre trois voies d'assainissement :

- ils sont directement rejetés dans le réseau domestique ;
- ils sont prétraités puis rejetés dans le réseau domestique ;
- ils sont entièrement traités sur place et rejetés dans le milieu naturel.

### **I.1.5. Origine des eaux usées**

Selon Eckenfelder, les eaux usées proviennent de quatre sources principales :

- 1- Les eaux usées domestiques ;

- 2- Les eaux usées industrielles ;
- 3- Les eaux de pluie et de ruissellement dans les villes ;
- 4- Le ruissellement dans les zones agricoles

Les eaux usées urbaines contiennent des matières minérales et des matières organiques. Ces contaminants peuvent être quantifiés par le biais des mesures des concentrations en métaux lourds (cuivre, zinc, plomb, cadmium), des matières en suspension totale (MEST), des solides dissous totaux (SDT), des composés nitrogènes et phosphatés, des composés ammoniacaux (N-NH<sub>4</sub>).

Des procédés d'assainissement permettant d'atténuer ces contaminants existent particulièrement l'épuration des eaux résiduaires des ménages et de l'industrie avant le rejet dans les milieux récepteurs. Dans la perspective de développement durable pour un environnement sain, beaucoup des techniques de traitement peuvent être mise en œuvre. Parmi ces techniques, la filtration par membrane est un procédé de séparation très intéressant.

## **I.2. généralités sur les procédés à membranes**

### **I.2.1. Filtration comme solution de procédés.**

Le transport sélectif de substances à travers les membranes a été abordé pour la première fois par les naturalistes [11] et concerne initialement les phénomènes de dialyse et d'osmose. Les premières allusions connues aux phénomènes membranaires remontent cependant au dix-huitième siècle. Philippe de La Hire (1640-1718) est le premier observateur ayant immergé dans l'eau un récipient rempli d'une solution, et fermé par une membrane en vessie de porc, constatait qu'elle gonflait et même finissait par éclater. Au cours de ses leçons de physique expérimentale, en 1748, l'Abbé Jean Antoine Nollet (1700-1770) a été le premier physicien à suggérer l'existence de forces de part et d'autre des membranes pour expliquer le transfert du solvant par osmose [12]. En 1861, le chimiste Ecossais Thomas Graham (1805-1869) a procédé à sa première expérimentation sur le phénomène de dialyse en utilisant des membranes synthétiques [13].

Les membranes modernes de filtration notamment les membranes microporeuses ont été découvertes par Zsigmondy (1880-1919) [14]. A partir de 1911, F. Donnan (1870-1956) étudie les équilibres et les potentiels de membranes [15]. En 1924, Collander montre que le passage des substances à travers des membranes poreuses dépend de leur masse moléculaire [16].

En 1930, des membranes en cellophane ou en nitrate de cellulose ont été utilisées au laboratoire pour la filtration sélective de solutions aqueuses et l'étude des solutions diluées, où le perméat a été dilué par rapport à la solution d'alimentation [17]. Le processus d'osmose inverse a été initié vers le début des années 1950 par Reid et ses collaborateurs à l'université de

Floride (U.S.A) [17], mais l'essor des technologies membranaires n'a réellement eu lieu qu'au début des années 1960 avec les études sur le dessalement menées par Loeb et Sourirajan à l'université de Californie à Los Angeles (U.S.A) et qui ont abouties à la réalisation des premières membranes asymétriques d'osmose inverse à base d'acétate de cellulose [17]. Ces membranes constituent les bases modernes pour le développement de l'osmose inverse et de l'ultrafiltration [18].

Les efforts et le progrès menés au début des années 1960, pour le développement des membranes d'osmose inverse (OI) puis d'ultrafiltration (UF), ont donné naissance, au début des années 1990, aux membranes de nanofiltration (NF) [16-18]. Durant ces dernières années, l'osmose inverse est devenue une méthode clé pour le dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres, et a réussi à concurrencer la distillation [17] grâce à un cout de production très compétitif.

Depuis près de 30 ans les procédés à membranes se sont largement implantés dans l'industrie et de nombreuses applications existent pour la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse [19]. Depuis une dizaine d'années, le traitement des effluents de différentes industries, dont le traitement des eaux s'est développé avec ces mêmes techniques, propres, sobres et sûres, compatibles avec le développement durable et outre le traitement des eaux à potabiliser, L'UF, la NF et l'OI ont trouvé des applications importantes pour le contrôle de la pollution [17] la minimisation des rejets et le recyclage des fluides à des fins de réutilisation, hors contact alimentaire, au sein des usines [20].

Les efforts et le progrès menés au début des années 1960, pour le développement des membranes d'osmose inverse (OI) puis d'ultrafiltration (UF), ont donné naissance, au début des années 1990, aux membranes de nanofiltration (NF) [21]. Durant ces dernières années, l'osmose inverse est devenue une méthode clé pour le dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres, et a réussi à concurrencer la distillation grâce à un cout de production très compétitif.

### **I.3. Membranes**

#### **I.3.1. Différentes familles de membranes**

Les membranes permsélectives sont actuellement classées en quatre catégories (tableau I.1), correspondant à leur structure, au mécanisme de transport et à leur domaine d'utilisation [22].

Tableau I.1. Les différents types de membranes permsélectives.

<b>Membranes</b>	<b>Matrice</b>	<b>Mécanisme</b>	<b>Procédé</b>
<i>Microporeuses</i>	Pore 0.1 à 1010 µm	Filtration	Microfiltration

<i>Homogène et composites</i>	dense	Solution-diffusion	Perméation de gaz osmose inverse pervaporation
<i>Ioniques</i>	Dense ou microporeuse	Charge fixe	Electrodialyse
<i>Anisotropes Asymétriques</i>	Couche dense ou ultra-microporeuse	Solution-diffusion Filtration ou mixte	Osmose inverse Ultrafiltration Dialyse

### **I.3.1.1. Membranes microporeuses**

Connues depuis longtemps, il existe une grande variété de ce type de membranes. Les premières étaient de natures organiques (principalement en acétate de cellulose puis progressivement en polysulfone (PSU) et polyethersulfone (PES)), puis sont apparues des membranes minérales (fibre de verre, carbone, carbone-zircone, alumine-alumine  $\alpha$  ou  $\gamma$ , inox-zircone) et enfin des membranes hybrides organo-minérales [23]. Les membranes microporeuses comportent des pores. La couche filtrante (ou peau active) mince (0,1 à 1 nm) et poreuse (diamètre des pores de 2 nm à 10  $\mu\text{m}$ ) est déposée sur un support épais (100 à 200 nm) beaucoup plus solide et très poreux [22-23]. En première approche, on peut considérer que la séparation s'y effectue selon un mécanisme strictement analogue à la filtration classique: une particule est retenue ou traverse la membrane selon que sa taille est supérieure ou inférieure au diamètre des pores . Leur domaine d'application est la microfiltration.

### **I.3.1.2. Membranes anisotropes ou asymétriques**

Ce sont des membranes préparées en une seule étape à partir du même matériau présentant une taille de pores et un volume poreux croissants de la surface filtrante à la face externe [24] (figure I.1).

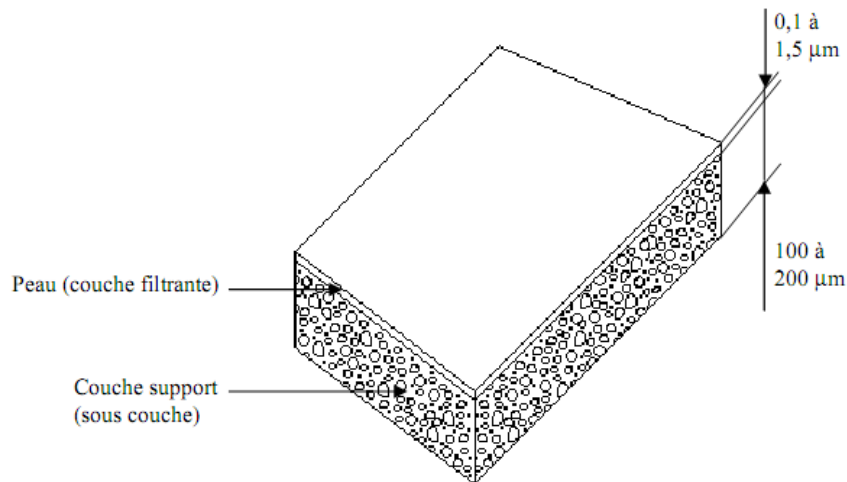


Figure I.1. Schéma d'une membrane anisotrope [24]

### I.3.1.3. Membranes composites

Ce sont des membranes à structure asymétrique qui se distinguent des précédentes par le fait que la couche mince sélective, à fine taille de pores, repose sur un support microporeux dont le rôle est d'assurer à l'ensemble de bonnes propriétés mécaniques. Ces deux matériaux peuvent être constitués de matériaux différents. Les membranes spirales d'UF, de NF et d'OI, telles que celles utilisées au cours de ce travail, relèvent généralement de cette catégorie.

### I.3.1.4. Membranes ioniques

Ces membranes présentent une densité de charges électriques importante. En présence d'une solution diluée d'électrolyte, une membrane ionique a tendance à exclure tous les ions de même signe que les charges fixes, la concentration interne et le nombre de transport de Cisco-ions sont extrêmement réduits. La membrane se comporte comme un conducteur ionique sélectif aux cations (membrane cationique) ou aux anions (membrane anionique) (tableau I.2). Par contre, lorsque la concentration de la solution externe augmente, la membrane perd sa sélectivité en raison de l'écrantage des charges par la force ionique qui annule toutes les interactions électrostatiques. L'application principale des membranes ioniques est l'électrodialyse, dont le principe repose sur un transport sélectif des contre-ions. Leurs performances sont fonction de quatre propriétés principales :

- Forte permselectivité : la membrane doit être perméable aux contre-ions, mais aussi imperméable que possible aux co-ions et au solvant (eau).
- Conductivité élevée : la perméabilité aux contre-ions sous une différence de potentiel donnée doit être aussi grande que possible.
- Résistance mécanique et stabilité dimensionnelle : elles doivent être suffisantes, malgré une tendance au gonflement naturellement élevée dans les solutions d'électrolytes.

- Stabilité chimique et thermique : les membranes doivent fonctionner dans un domaine de pH allant de 1 à 14, en présence d'agents oxydants et d'agresseurs chimiques ou biochimiques et à des températures de l'ordre de 50°C.

Tableau I.2. Principaux types de charges fixes utilisées dans les membranes ioniques.

Membranes cationiques	Membranes anioniques
• Sulfonique	• Alkyl-ammonium
• Phosphorique	• Phosphonium
• Carboxylique	• Sulfonium
• Arsenite	

Par certains aspects, liés à la présence de charges de surface, les membranes de nanofiltration ressemblent à ces membranes denses d'électrodialyse, bien que la présence de pores ou non dans les membranes de NF soit sujet à controverse.

### I.3.2. Différentes générations de membranes

La première génération de membranes synthétiques hydrophiles était à base de dérivés de cellulose. Par la suite, de nombreux polymères organiques ont été utilisés comme matériaux de base : polyamides, polyacrylonitriles et plus récemment, polysulfone et polyethersulfone ou polymères fluorés. La grande diversité des matériaux employés dans leur fabrication a permis un élargissement des utilisations potentielles. Citons, notamment l'obtention d'une meilleure résistance aux agents acides, basiques ou aux solvants organiques.

#### I.3.2.1. Membranes organiques

Elles représentent 80% des membranes industrielles. Les premières membranes synthétiques furent élaborées en matériaux organiques sur le modèle d'une membrane asymétrique. Ces membranes qui présentent une large gamme de tailles de pores (quelques nanomètres à 20 µm) et de nature chimique (acétate de cellulose, polysulfone, polyethersulfone, polyamides aromatiques) (figures I.2 et I.3) [25-28] ont contribué largement au développement des technologies membranaires. Toutefois, leurs propriétés restent limitées pour les raisons suivantes :

- Résistance thermique limitée.
- Sensibilité aux pH extrêmes et aux solvants.
- Durée de vie moyenne (1 à 6 ans).
- Sensibilité au colmatage par les composés organiques.

En raison de leur résistance thermique et mécanique, parfois insuffisantes, elles sont remplacées, pour certaines applications par des membranes minérales qui restent plus coûteuses et n'ont des applications qu'en MF et UF faute de matériaux disponibles pour la NF et l'OI.

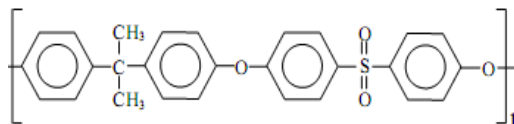


Figure I.2. Structure dupolysulfone

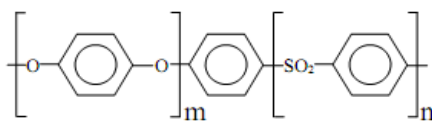


Figure I.3. Structure de la polyethersulfone

### I.3.2.2. Membranes minérales (inorganiques).

Les membranes minérales possèdent une stabilité thermique, mécanique et chimique plus élevée par rapport aux membranes organiques [29-30]. Elles sont constituées d'une ou plusieurs couches de granulométrie et de porosités différentes déposées sur un support macroporeux assurant la résistance mécanique à la pression. Parmi les performances de ces membranes on peut citer :

- Bonne tenue thermique (au-delà de 300°C).
- Résistance mécanique élevée et l'absence de phénomène de compactage.
- Forte inertie à l'égard des solvants organiques et des milieux corrosifs (large gamme de pH et de température).
- Bonne stabilité vis-à-vis des attaques microbiologiques et aptitude à la désinfection.
- Durée de vie importante (10 à 15 ans). Elles peuvent être en argile, silicate, alumine, zircon ou graphite [31-32].

L'inconvénient majeur réside dans leur fragilité et aussi dans leur coût élevé à l'achat, comparativement aux membranes organiques. L'utilisation industrielle des membranes minérales se limite actuellement à l'ultrafiltration et à la microfiltration (MF), souvent de solutions chargées en matières en suspension ou particulièrement visqueuses. Elles restent encore du domaine de la curiosité de laboratoire concernant la nanofiltration car on n'arrive pas à abaisser les seuils de coupure en dessous d'environ 1000 g mol<sup>-1</sup> à l'heure actuelle.

### I.3.2.3. Membranes organo-minérales et les membranes fonctionnelles

La voie la plus fréquente pour la préparation des membranes composites est celle du dépôt d'un polymère organique sur un support minéral, par adsorption puis réticulation ou par greffage [25-28] Les membranes résultantes présentent des performances de sélectivité supplémentaires

grâce à la fonctionnalisation des surfaces minérales. Diverses voies de recherches ont déjà été explorées pour améliorer les propriétés fonctionnelles des membranes minérales. Parmi celles-ci, on peut citer

- Le greffage de groupements organiques à la surface d'une membrane minérale qui aboutit à la réalisation de membranes fonctionnelles destinées à des applications spécifiques de séparation (hétéropolysiloxanes, polyphosphazènes )
- La séparation de phases tridimensionnelles à porosité variable et contrôlée pour des utilisations comme catalyseurs ou tamis moléculaires. [29]
- Le dépôt de polymères organiques conducteurs [29]
- Le dépôt ou greffage de polymères chargés et/ou complexants des ions métalliques [30-33].

Un autre processus consiste à inclure le polymère organique dans la matrice minérale [29]. On obtient dans ce cas des performances plus spécifiques comme :

- Une meilleure résistance aux fortes pressions.
- Une meilleure résistance à l'abrasion.
- Une bonne sélectivité.

#### **I.4. Modules**

Les membranes sont incorporées dans un dispositif appelé module (Tableau I.3). Celui-ci se répète en un certain nombre d'exemplaires disposés selon divers arrangement dans une unité [30]. Les différentes mises en œuvre des procédés à membrane se distinguent principalement par la géométrie de la surface membranaire : plane, tubulaire ou spiralée [31].

Tableau I.3. Caractéristiques des différents types de modules [34].

caractéristiques	Fibres creusées	Spirales	plans	céramiques
Capacité M2/M3	15000	900	250	300 +
Résistance au colmatage	Faible	Moyenne	bonne	Très bonne
Cout de fabrication (Dollar/m2)	50-200	300-1000	1000-3000	3000-12000
Perte de charge parasite	Peuvent êtres problématique	moyenne	faible	Faible
Utilisation limite a un type spécifique de membranes	Oui	non	non	Oui

##### **I.4.1. Module plan**

Ce type de module (figure I.5) est le plus simple et le plus ancien conçu sur le modèle du filtre presse. La solution d'alimentation circule le long de la membrane déposée sur des plaques

poreuses. L'assemblage des plaques peut être vertical ou horizontal. Ce type d'installation est intéressant car peu coûteux et facile à mettre en place.

#### I.4.2. Module spirale

La membrane plane semi-perméable est enroulée en spirale autour d'un support souple (figure I.4). La solution d'alimentation entre à l'une des extrémités du rouleau et passe axialement à travers la membrane. Le perméat est recueilli par une tubulure centrale [35]. Ce système permet d'augmenter la surface filtrante par rapport au module plan sans augmenter de façon importante le volume de l'installation d'où un système particulièrement compact. C'est le module le plus fréquent en UF, NF et OI dans l'industrie laitière. Bien que fonctionnant en tangentiel, la vitesse de recirculation  $y$  est généralement faible (de l'ordre de  $0.1$  à  $0.5 \text{ m s}^{-1}$ ). Ces modules sont généralement montés en fuseau (figure I.5).

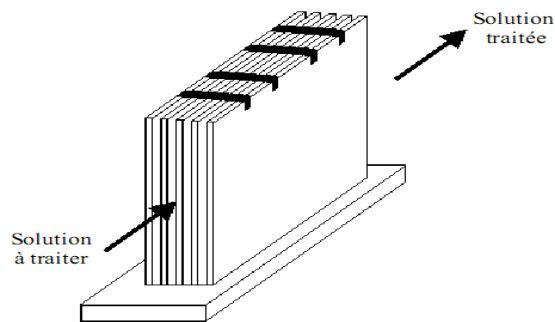


Figure I.4. Module plan [35]

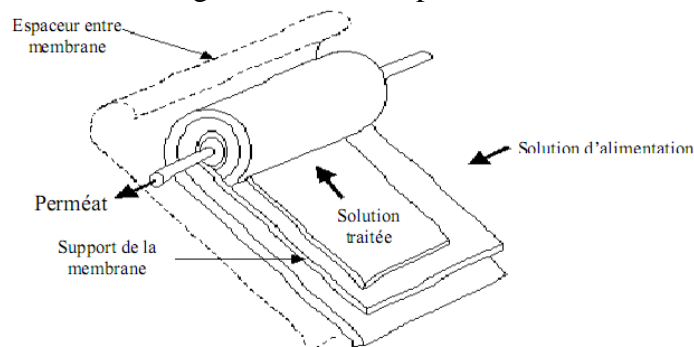


Figure I.5. Module spirale [35]

#### I.4.3. Module tubulaire

Ce type de module (figure I.6) est constitué de tubes creux poreux de 10 à 25 mm de diamètre sur lesquels est fixée la membrane semi-perméable. La couche active de la membrane peut être soit à l'intérieur du tube soit à l'extérieur du tube d'où la solution d'alimentation circule soit à l'intérieur soit à l'extérieur du tube. L'inconvénient de ce type de module est d'être peu compact et d'être relativement cher par suite du nombre élevé de raccords qu'il nécessite.

L'avantage est de pouvoir être nettoyé facilement, ce qui le rend intéressant dans l'industrie alimentaire lorsque les fluides sont chargés en matières en suspension ou sont très visqueux.

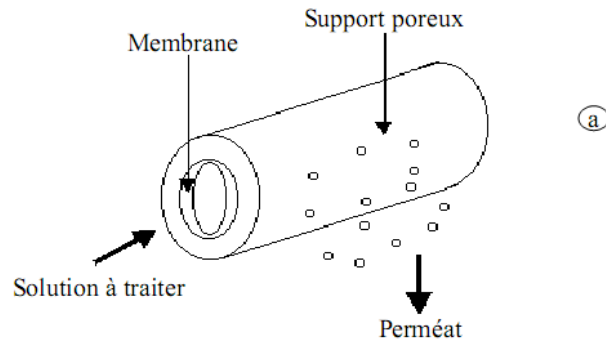


Figure I.6 : Membrane tubulaire[35]

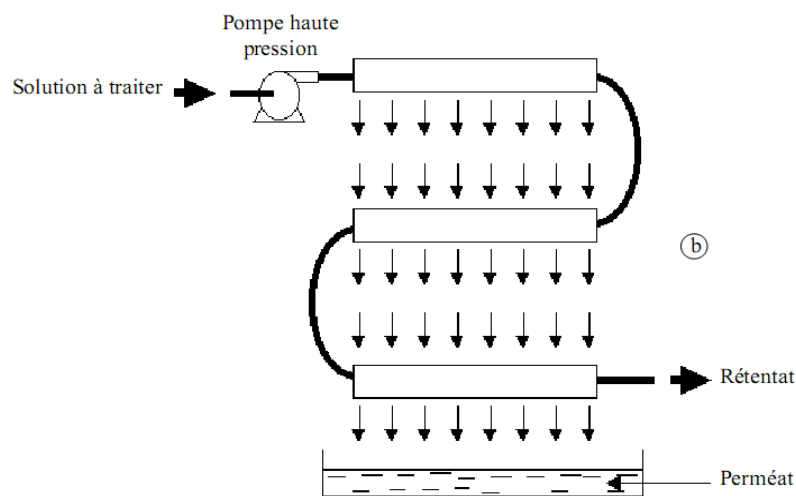


Figure I.7. Agencement de Modules tubulaires[35]

#### I.4.4. Module fibres creuses

Ce module utilise des membranes qui se présentent sous forme de fibres creuses (figures I.8 et I.9) de diamètre compris entre quelques  $\mu\text{m}$  et quelques mm. La solution d'alimentation circule soit à l'extérieur des fibres et le perméat est récupéré à l'intérieur (module d'osmose inverse Du Pont de Nemours, traitement d'eau), soit à l'intérieur des fibres et le perméat est récupéré à l'extérieur des fibres (module d'ultrafiltration Amicon) [35]. L'avantage de ce système est d'être excessivement compact. L'inconvénient d'un tel système est d'être assez difficile à nettoyer ce qui peut poser certains problèmes pour son utilisation dans l'industrie alimentaire d'où peu d'applications industrielles.

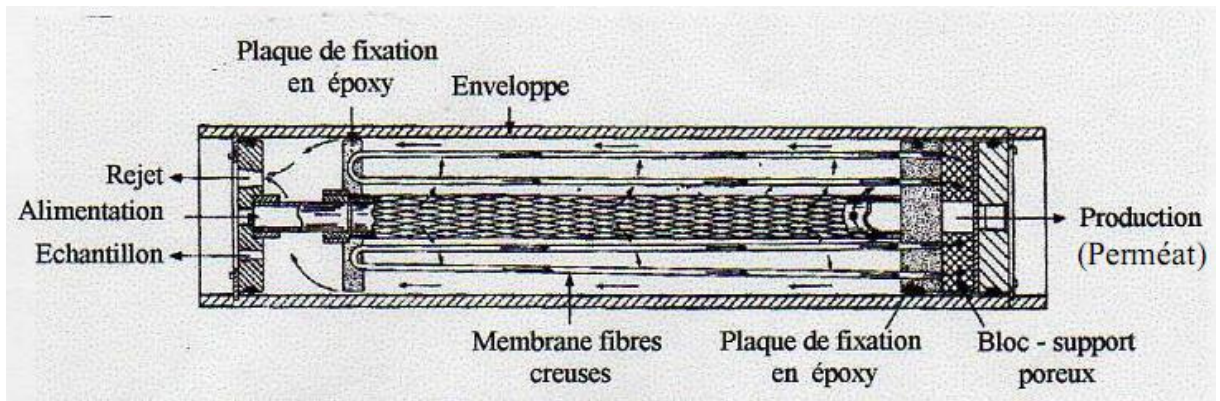


Figure I.8. Module fibres creuses d'osmose inverse [36]

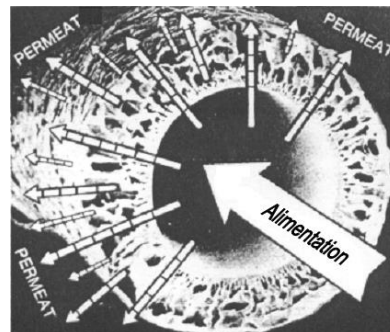


Figure I.9. Ecoulement du fluide à travers une fibre creuse [37]

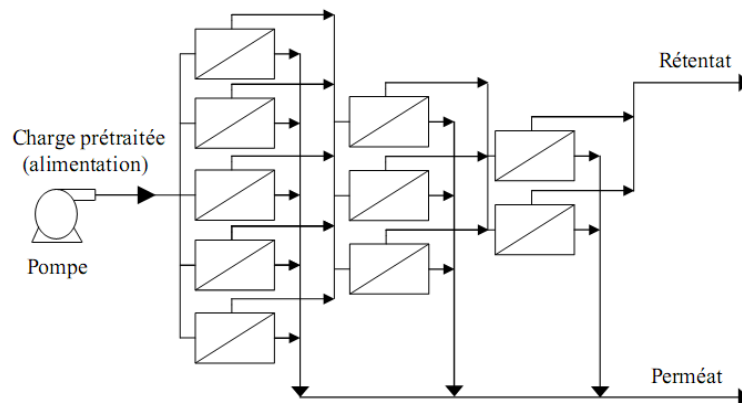


Figure I.10. Disposition des modules d'osmose inverse en série rejet (montage en fuseau) [37].

### I.5. définition des procédés a membranes a partir des forces a l'origine du transfert de matière

Le transfert sélectif de matière à travers les membranes se fait sous l'action de forces généralisées qui ont pour origine un gradient de potentiel chimique (dû à la différence de concentration), un gradient de potentiel électrique ou un gradient de pression selon la technique concernée (tableau I.4).

Tableau I.4. Classification des techniques membranaires selon leur force motrice [38]

Gradient de pression	Gradient de concentration	Gradient de potentiel électrique
Microfiltration	Pervaporation	Electrodialyse
Ultrafiltration	Séparation de gaz	Electro-osmose
Nanofiltration	Dialyse	
Osmose inverse	Osmose	
Piézodialyse		

#### **I.4.1. Transfert sous l'action d'un gradient de concentration**

Toute différence de concentration de part et d'autre de la membrane provoque une différence de potentiel chimique. Selon la perméabilité de la membrane vis-à-vis des solutés, on peut obtenir un transfert du solvant seul du milieu dilué vers le milieu concentré (osmose), ou un transfert des solutés du milieu concentré vers le milieu dilué (dialyse).

#### **I.5.1. Dialyse**

La dialyse est un transfert sélectif du soluté à travers une membrane sous l'action d'un gradient de concentration. On peut distinguer :

- la dialyse moléculaire qui s'effectue à travers des membranes microporeuses et dont la principale application est l'hémodialyse.
- la dialyse ionique qui s'effectue à travers une membrane échangeuse d'ions.

#### **I.5.2. Osmose**

L'osmose est un transfert de solvant à travers une membrane semi-perméable (ou dense), sous l'action d'un gradient de concentration, entre des solutions situées de part et d'autre de la membrane. Le flux de solvant va du compartiment le moins concentré vers le plus concentré.

#### **I.5.3. Transfert sous l'action d'un gradient de potentiel électrique**

Un champ électrique provoque, en solution, le transport des espèces chargées : ions minéraux ou molécules ionisées. Le transfert du soluté à travers une membrane dense ne peut être effectif que si celui-ci est susceptible de se solubiliser dans la membrane.

#### **I.5.4. Electrodialyse**

L'électrodialyse est une technique qui permet un transfert sélectif des composés ioniques à travers une membrane sous l'action d'un champ électrique. Le but de l'opération est en général d'extraire les sels contenus dans l'eau. Les électrodialyseurs sont construits suivant un montage de type filtre-pressé qui comportent alternativement des compartiments de concentration et de dilution. Les sels contenus dans l'eau à traiter sont transférés, sous l'action du champ électrique, des compartiments de dilution vers les compartiments de concentrations. On obtient alors d'un côté une saumure sur concentrée et de l'autre une eau épurée. Il est possible de choisir la salinité finale de l'eau traitée qui est fonction du courant imposé et du temps de séjour dans l'appareil. C'est la première technique à membrane utilisée pour la potabilisation

des eaux faiblement saumâtres (années 1960) car le coût énergétique de l'électrodialyse, qui est directement fonction de la quantité de sel à éliminer, n'est pas trop élevée.

#### **I.5.5. Electro-osmose**

L'électro-osmose, qui est un phénomène parasite en électrodialyse, correspond à un transfert de solvant à travers une membrane, sous l'action d'un champ électrique. Il correspond en fait à un phénomène d'électrophorèse inversé : charge fixe et solvant mobile.

#### **I.5.6. Transfert sous l'action d'un gradient de pression**

Les différentes techniques utilisées au cours de ce travail relèvent de cette catégorie (tableau I.5, Figure I.10). Une différence de pression de part et d'autre de la membrane aura essentiellement pour effet d'accroître le transfert du solvant. Si le soluté n'est pas retenu par la membrane, il peut être entraîné par le flux convectif. Par ailleurs, si le flux convectif est faible, le soluté peut diffuser sous la seule action du gradient de concentration. Les pressions hydrostatiques appliquées à la microfiltration, ultrafiltration et nanofiltration sont modérées (1 à 20 bar) et sont très élevées en osmose inverse (20 à 100 bar) car dans ce cas il faut combattre la pression osmotique naturelle des solutés qui s'oppose à la pression appliquée.

#### **I.5.7. Microfiltration et ultrafiltration**

Les membranes utilisées sont microporeuses, leur sélectivité est fonction de la taille des particules à séparer. La distinction entre l'ultrafiltration et la microfiltration repose sur la taille des particules ou macromolécules filtrées. La microfiltration concerne la séparation de particules micrométriques ou submicroniques (0,1 à 10  $\mu\text{m}$ ), alors que l'ultrafiltration concerne plutôt la séparation de particules de taille comprise entre 1 à 100 nm (Tableau I.5 ; figure I.11). Il faut noter que le procédé d'ultrafiltration est un procédé de séparation relativement ancien. Il est en effet utilisé dans les laboratoires, en particulier de biologie, pour des concentrations et des purifications de protéines depuis le début du siècle [39]. Ce procédé est aussi utilisé pour le traitement d'effluents et plus récemment, préparation d'eau potable [39]. La microfiltration permet une décontamination parasitaire et bactérienne de l'eau, ainsi que l'extraction des oxydes métalliques et les particules colloïdales [40] mais pas l'élimination des virus. La MF est également utilisé pour l'épuration bactérienne du lait et la séparation micelles de caséines/protéines solubles [41,42].

#### **I.5.8. Nanofiltration**

La nanofiltration est une technique intermédiaire entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Les premières membranes de nanofiltration fabriquées à l'échelle industrielle au début des années 1990 étaient obtenues par attaque chimique et dégradation de membranes initialement destinées à l'osmose inverse. La nanofiltration est particulièrement adaptée pour éliminer les molécules

organiques dissoutes et pour l'extraction des ions multivalents (calcium et magnésium), les ions monovalents étant fortement transmis [43,44].

### I.5.9. osmose inverse

Si l'on applique une pression du côté de la solution la plus concentrée en soluté, c'est-à-dire dans le sens inverse du passage normal du solvant, on inverse le phénomène d'osmose.

La pression transmembranaire appliquée (PTM) doit dans ce cas dépasser la différence de pression osmotique ( $\pi$ ) du soluté entre le rétentat et le perméat pour assurer un transfert positif à travers la membrane (figure I.11) [45-46]. L'osmose inverse peut donc être définie comme un procédé de séparation en phase liquide qui permet l'élimination d'un solvant (eau dans la plupart des cas) d'une solution par perméation sélective à travers une membrane sous l'action d'un gradient de pression [47]. Hormis le dessalement des eaux de mer ou fortement saumâtres, qui nécessite une disposition des modules en série rejet (figure I.13), pour lesquelles la production mondiale d'eau potable par osmose inverse est de six millions de m<sup>3</sup>/jour, l'osmose inverse est utilisée pour la concentration de jus de fruits ou de liquides alimentaires, la désalcoolisation de la bière, dans l'industrie pharmaceutique et pour le traitement d'effluents liquides de l'industrie nucléaire [48-51]. La figure I.12 illustre la différence attendue pour le traitement de solutions salines entre UF et OI.

Tableau I.5. Caractéristiques et applications des techniques à membranes[39]

Procédés	Type de membrane	Force motrice	Mécanisme et séparation	Régime de transport	Domaine d'application
<b>Microfiltration</b>	Symétrique microporeuse R <sub>pores</sub> = 0,1 à 10 $\mu\text{m}$	Différence de pression 0,1 à 2 bar	Tamassage dû aux pores et adsorption (Effet tamis)	Macropores	Stérilisation Filtration Clarification M > 106g/mol
<b>Ultrafiltration</b>	Asymétrique microporeuse 100 < R <sub>pores</sub> < 10 <sup>3</sup> Å	Différence de pression 1 à 5 bars	Tamassage et capillarité Convection J = L. $\Delta$ P (Effet tamis)	Mésopores	Filtration des macromolécules 106 > M > 103g/mol
<b>Nanofiltration</b>	Asymétrique ou composite R <sub>pores</sub> = 10 à 20 Å	Différence de pression 5 à 30 bars	Convectif diffusionne J = A( $\Delta$ P - $\sigma\Delta\pi$ ) (Effet tamis + effet Donnan)	Micropores	Dessalination partielle de l'eau Séparation de molécules 200 > M > 100g/mol

<b>Osmose Inverse</b>	Membrane à peau superficielle asymétrique (dense) Absence de pores	Différence de pression 20 à 100 bars	Solubilisation diffusion $J = A(\Delta P - \Delta \pi)$	Moléculaire	Filtration des sels microsolutés $M < 100 \text{ g/mol}$
<b>Dialyse</b>	Membrane symétrique microporeuse $R_{\text{pores}} = 0,1 \text{ à } 10 \text{ nm}$	Différence de concentration	Diffusion	Moléculaire	Séparation des sels microsolutés en solution avec des macromolécules
<b>Electrodialyse</b>	Membrane échangeuse d'anions et de cations	Différence de potentiel électrique	Fonction de taille et charge des particules	Moléculaire	Dessalement des solutions ioniques
<b>Séparation des Gaz</b>	Polymères homogènes ou poreux	Différence de pression ou de concentration	Solubilisation Diffusion	Moléculaire	Séparation des mélanges gazeux

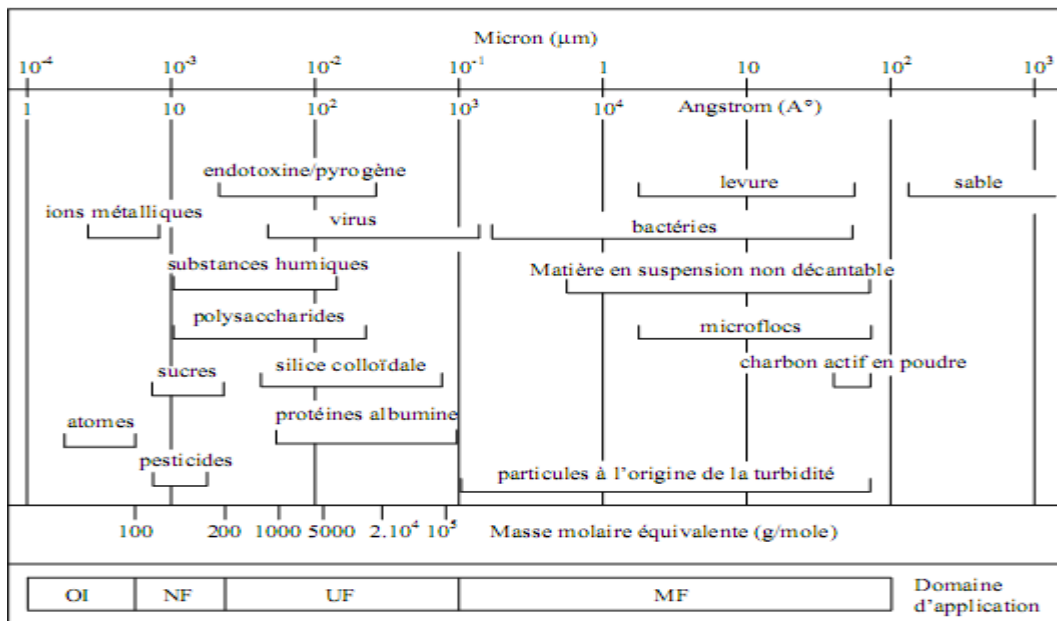


Figure I.11. Domaines d'application des différentes techniques à membranes [51]

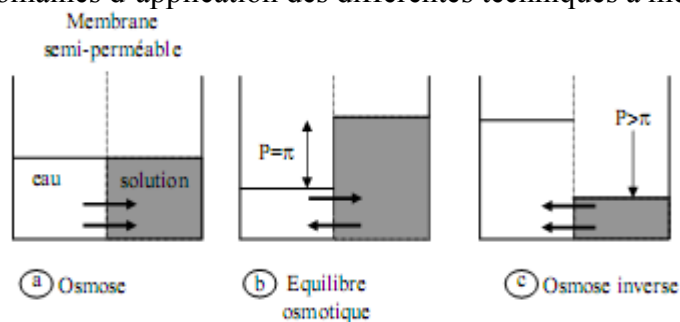


Figure I.12. Principe de l'osmose inverse [47]

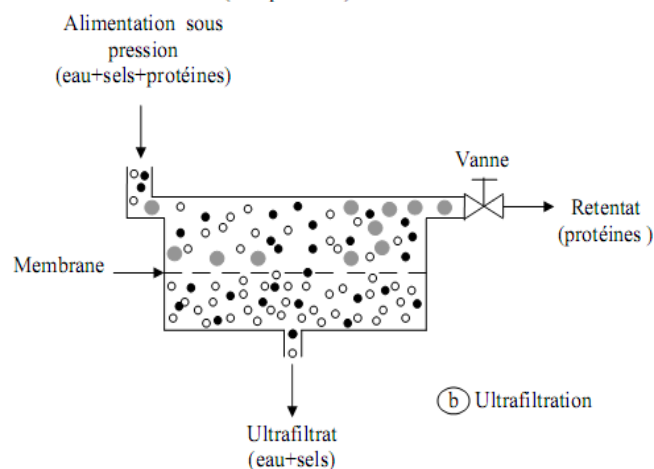
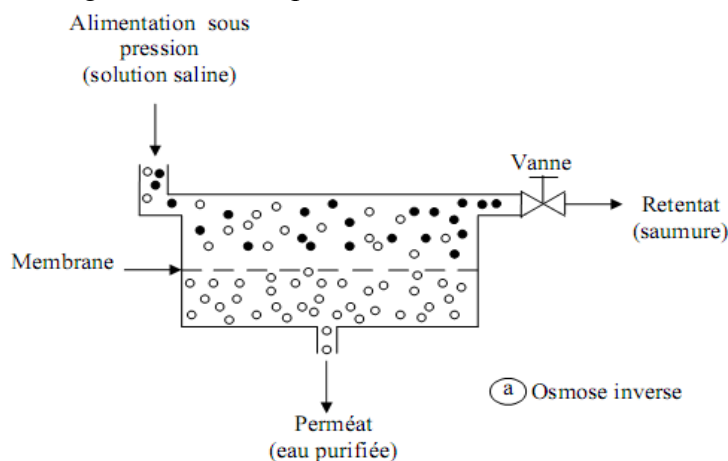


Figure I.13. Comparaison entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration [46]

## I.6. Modes de filtration et transfert de matière

### I.6.1. Modes de filtration

La membrane peut être définie comme étant un film mince séparant deux phases et formant une barrière sélective pour le transport des matières [52]. Lors d'une filtration par membrane, le fluide est séparé en deux parties de concentrations différentes (figure I.14): le perméat qui traverse la membrane et le rétentat, qui contient les espèces retenues par la membrane. Les avantages des procédés membranaires par rapport aux autres techniques de séparation sont nombreux :

- La séparation est généralement réalisée à température ambiante et sans changement de phase, comparativement avec la distillation, ce qui permet un gain énergétique important. Ces procédés sont donc sobres (économie d'énergie).
- La flexibilité du système modulaire, qui est adapté à un fonctionnement en continu, évite les cycles de régénérations comme pour les résines échangeuses d'ions après la saturation des sites.
- Ces procédés ne nécessitent pas l'emploi d'additifs chimiques, en dehors des phases de nettoyage, ce qui évite l'obtention de boues toxiques dont la gestion est difficile et par conséquent

réduit l'encombrement de la charge polluante. Ces procédés sont donc propres (respect de l'environnement).

- Procédés performants dont les flux de perméat obtenus sont importants bien qu'ils puissent être améliorés par une gestion optimisée
- Procédés surs, dans la mesure où conditions de production, nettoyage et désinfection sont bien maîtrisés. Les opérations de filtration peuvent fonctionner en régime discontinu ou continu, en mode filtration frontale ou tangentielle.

En mode frontal (figure I.14 a), le flux d'alimentation arrive dans la direction perpendiculaire à la surface de la membrane. Les particules solides et les solutés sont retenus à la surface et leur dépôt entraîne une superposition de couches qui vont progressivement provoquer la formation d'un gâteau, ce qui provoque une diminution importante du flux de perméation et exige un nettoyage périodique efficace. En filtration tangentielle, le fluide à traiter circule parallèlement à la membrane (figure I.14b). Sous l'action de pression de part et d'autre de la membrane (pression transmembranaire, PTM), une partie du fluide traverse la membrane, c'est le perméat. Au fur et à mesure de la filtration, le rétentat, contenant les particules et solutés de taille supérieure au diamètre des pores, est récupéré en sortie. Le flux d'alimentation crée un écoulement turbulent qui chasse les particules de la surface de la membrane diminuant ainsi leur effet colmatant et augmentant donc le flux de Perméation grâce à l'érosion provoquée par la circulation tangentielle.

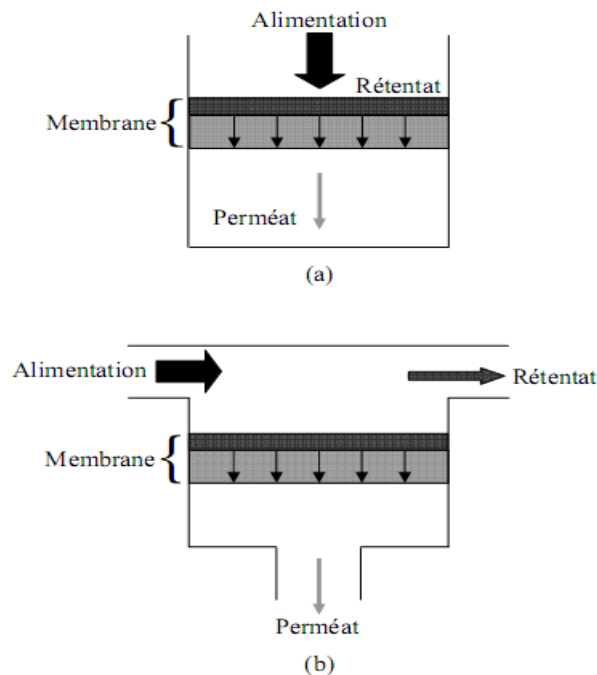


Figure I.14. Schématisation de la filtration frontale (a) et tangentielle [52]

### I.6.2. Transfert de matière et sélectivité

Les mécanismes qui régissent le transfert de matière à travers un milieu poreux sont en grande partie conditionnés par la dimension des pores de ce milieu. Dans le cas d'une membrane poreuse, ce sont les pores de plus faible section, ceux de la couche active, qui contrôlent le transfert global de matière. Pour les solutés neutres, mécanisme de transfert de matière sous l'effet de la pression est essentiellement convectif en MF et UF. Pour les membranes de NF et d'OI, il devient nécessaire de tenir compte de la pression osmotique générée par les petites molécules, partiellement (NF) ou totalement (OI) retenues, pour évaluer le transfert du solvant. Quant au transfert des solutés, il sera régi par d'autres facteurs. La charge, les propriétés d'hydratation en solution et les interactions physico-chimiques éventuelles avec la paroi de la membrane (adsorption, répulsion électrostatique) sont des facteurs d'autant plus importants que le rayon de pore décroît (UF, NF) et deviennent même prépondérants en l'absence de pores (OI, solubilisation/diffusion dans la matrice polymère).

Les mécanismes du transfert de matière et la sélectivité qui en résultent ne sont donc pas les mêmes en UF, NF et OI.

### I.6.2. Transfert de solvant

La loi de Darcy, qui régit l'écoulement d'un liquide à travers un lit poreux perméable, relie le flux de perméation  $J$  qui s'écoule à travers la membrane, la pression Transmembranaire PTM, la viscosité

dynamique  $\mu$  (Pa.s) du perméat et la résistance hydraulique  $R_m$  ( $m^{-1}$ ) de la membrane :

$$J = \frac{PTM}{\mu \times R_m} \quad (\text{Eq. I.1})$$

La perméabilité  $L_p$  de la membrane dépend de la structure de la peau active et du perméat, elle est déterminée par la relation :

$$L_p = \frac{1}{\mu \times R_m} \quad (\text{Eq. I.2})$$

$$J = L_p \times PTM \quad (\text{Eq. I.3})$$

Dans les cas de la NF et de l'OI l'accumulation de solutés à la surface de la membrane crée une pression osmotique opposée à la PTM. La pression efficace exercée vaut alors  $(PTM - \sigma \Delta \pi)$  avec  $\sigma$  le coefficient de réflexion de Staverman (sans dimension, compris entre 0 et 1) :

$$J = L_p (PTM - \sigma \Delta \pi) \quad (\text{Eq. I.4})$$

Avec

$\sigma$  représente la sélectivité de la membrane.

$\sigma = 0$  : membrane totalement perméable au soluté ( $Ret = 0$ )

$\sigma = 1$  : membrane complètement rétentive ( $Ret = 1$ )

Pour une concentration faible du soluté, la pression osmotique d'une solution est donnée par l'équation de Van'tHoff [53-56] :

$$\Delta\pi = RT\Delta C = RT (C_m - C_p) \quad (\text{Eq. I.5})$$

Avec :

- $C_m$  et  $C_p$  : concentrations en solutés ( $\text{mol. m}^{-3}$ ) à la surface de la membrane et dans le perméat, respectivement.
- $R$  : constante des gaz parfaits ( 8.32, SI).
- $T$  : Température ( $^{\circ}\text{K}$ ).

### I.6.3. Transfert de soluté

Pour les séparations en phase liquide, on parle communément de rétention pour décrire la capacité d'une membrane à retenir un soluté ou à en autoriser la perméation [47]. Le taux de rétention d'un soluté est défini comme suit :

$$\text{Ret} = 1 - \text{Tr} = 1 - \frac{C_p}{C_R} \quad (\text{Eq. I.6})$$

Avec :

- $\text{Ret}$  : taux de rétention (%).
- $\text{Tr}$  : transmission.
- $C_p$  : concentration du soluté dans le perméat.
- $C_R$  : concentration du soluté dans le rétentat.

La rétention est dite observée ( $\text{Robs}$ ) car elle mesurée à partir de la concentration dans le rétentat ( $C_R$ ), lorsqu'elle est mesurée à partir de la concentration à la surface amont de la membrane, c'est-à-dire en remplaçant  $C_R$  par  $C_m$  dans l'équation (I.6), elle est nommée rétention intrinsèque ( $\text{Rint}$ ). Cette dernière n'est pas mesurable contrairement à  $\text{Robs}$  et est déduite à partir de modèles de transfert. La rétention des solutés est régie par 2 effets prépondérants dont l'intensité respective

sera fonction des propriétés physico-chimiques des membranes, des caractéristiques du soluté et de leurs interactions:

- La taille des solutés par rapport à la taille des pores de la membrane
- La charge des solutés par rapport à celle de la membrane dans le cas de soluté ionique.

### I.6.4. Exclusion stérique

Le modèle d'exclusion stérique a été développé par Ferry (1936) et suppose que seules les molécules de rayon  $r_s$  inférieur au rayon de la membrane  $r_p$  sont susceptibles de traverser la membrane. On définit le facteur  $\lambda$ , rapport du rayon du soluté «  $r_s$  » sur le rayon du pore «  $r_p$  » :

$$\lambda = \frac{r_s}{r_p}$$

(Eq. I.7)

Si  $\lambda > 1$  : la membrane retient totalement les solutés.

Si  $\lambda < 1$  : le soluté peut passer à travers les pores et est partiellement retenu

En considérant que dans un rayon de pore  $r_p$  cylindrique, les molécules se répartissent dans un cylindre de rayon  $r_p - r_s$  et en appliquant cette règle d'exclusion stérique à un écoulement de poiseuille, la relation de Ferry conduit à:

$$Ret = [2(2 - \lambda)]^2 = [1 - (1 - \lambda)^2]^2 \quad (\text{Eq. I.8})$$

L'équation de Ferry ne s'applique que pour des valeurs de  $\lambda$  comprises entre 0,13 et 0,80. Son utilisation nécessite la connaissance du rayon du soluté « $r_s$ » qui peut être pris égal au rayon de Stokes ou au rayon hydrodynamique, souvent connu à 20% près dans le cas de molécules comme les protéines, d'où une certaine difficulté à l'utiliser de façon prévisionnelle.

La relation de Ferry n'est valable que si on suppose que le milieu filtrant a des propriétés uniformes avec des pores droits, longs, cylindriques, lisses et de diamètre uniformes ; le fluide est newtonien (viscosité constante) ; le transport du solvant à travers la membrane suit la loi de Poiseuille ; le soluté est une particule sphérique indéformable sans interactions avec le matériau. Il faut également pouvoir négliger la diffusion devant la convection (transfert par convection pure) ; la présence du soluté dans le pore n'entraîne aucune modification du profil d'écoulement de ce dernier ; les forces de friction entre le soluté et la paroi du pore sont négligeables ; le blocage mécanique des pores est négligeable ; la longueur du pore est supérieure au rayon du pore (pas d'effet de bord) ; rayon pore et rayon soluté sont constants [57,58].

### **I.6.5. Exclusion ionique en ultrafiltration (UF)**

Le modèle Mixed Ionique Stérique Exclusion (MISE) en UF de protéines est une évolution du modèle de Ferry pour prendre en compte les interactions électrostatiques membrane/soluté dont lequel Chaufer et al. (1991) ont établi une relation empirique entre la rétention du soluté chargé et la force ionique (I) de la solution :

$$Ret, \text{ observée} = Ret, \text{ stérique}_s + \alpha I^{-1/2} \quad (\text{Eq. I.9})$$

Avec  $\alpha$  un paramètre ajustable lié aux interactions électrostatiques membrane / soluté modulables en fonction de l'environnement physico-chimique du soluté chargé

Les conditions aux limites s'établissent comme suit :

- $I \rightarrow \infty, \alpha I^{-1/2} \rightarrow 0$  La densité de charge du soluté diminue en raison de l'accumulation d'une double couche électrique de contre-ions à la surface du soluté. L'épaisseur de cette double couche électrique est proportionnelle à  $I^{-1/2}$  (notion liée à la longueur de Debye,  $\kappa^{-1}$ ). Cette double couche est très fine et très dense d'où un écrantage efficace des charges de surface et une

taille « petite » du soluté car une partie de la double couche est solidaire du soluté chargé dans ses déplacements. •  $I \rightarrow 0$  (dilution infinie),  $\alpha \cdot I^{-1/2}$  augmente La densité de charge du soluté est maximum. Dans ce cas il y a accumulation d'une double couche électrique de contre-ions à la surface du soluté chargé. Cette double couche est épaisse et peu dense d'où un écrantage négligeable des charges de surface du soluté assortie d'une taille de soluté très importante (« sphère de solvation »).

Le modèle CDE [59] a proposé une mise en équation différente de ce modèle basé sur la convection-diffusion- et la migration électrophorétique.

#### **I.6.6. Exclusion ionique en NF – effet donnan**

L'effet Donnan est un des mécanismes observés pour la rétention de sels lors de la déminéralisation de solutions concentrées d'électrolytes au moyen de membranes de NF chargées. Prenons l'exemple d'une membrane chargée négativement (cas de la majorité des membranes de NF commerciales) pour expliciter ce phénomène :

- La perméabilité sélective à un seul type d'ions est en grande partie due au phénomène de répulsion électrostatique entre membrane et soluté tous les deux chargés. En effet, pour une membrane cationique, les anions fixés sur la matrice polymère sont en équilibre (pour assurer l'électroneutralité obligatoire de la membrane) avec les cations mobiles (contre-ions). De ce fait, les anions libres contenus dans l'électrolyte(co-ions) sont fortement exclus par la membrane qui malgré l'électroneutralité est capable d'exprimer une répulsion électrostatique vis à vis de ses co-ions. Ce rejet est appelé exclusion de Donnan ou effet Donnan par référence aux résines d'échange d'ions pour lesquelles ce mécanisme a été mis en évidence initialement.

- L'exclusion ionique crée une différence de potentiel électrique entre la membrane et la solution diluée adjacente : le potentiel de Donnan. Du fait de la concentration des charges fixes négatives, comparativement plus grande dans la membrane, les cations de la solution (contre-ions) sont eux fortement attirés par la membrane et la traversent. Puisque l'électroneutralité est requise en tout point de la membrane et de la solution (rétentat et perméat), la transmission de co-ions est indispensable. Ce sont les co-ions électrophorétiquement les plus mobiles, autrement dit ayant un rapport charge électrostatique / taille le plus élevé qui sont transmis dans le perméat car ils sont également les moins repoussés par la membrane. Avec l'effet Donnan, la transmission du co-ion augmente quand les interactions électrostatiques sont faibles, c'est à dire si :

- La charge de la membrane diminue.
- La charge du co-ion diminue.

- La charge du contre-ion augmente.
- La force ionique du rétentat, augmente.

Une illustration spectaculaire de l'effet Donnan est la rétention négative du co-ion le moins chargé lors de la filtration d'un mélange complexe à moins 2 co-ions de mobilité différente. Cette propriété est à l'origine de la sélectivité des membranes de NF vis à vis des ions monovalents et divalents.

### I.6.7. Facteurs limitant le transfert de matière

Lors de la filtration d'un solvant pur, le flux de perméat  $J$  est linéaire avec la variation de la PTM, par contre lors de la filtration de solutés et au-delà d'une certaine valeur de PTM et n'y a plus de linéarité entre PTM et  $J$  et le flux atteint une valeur limite maximum ( $J_{lim}$ ) pour laquelle une augmentation de PTM ne conduit plus à une augmentation du flux (figure I.15). Cette diminution du flux s'explique principalement par l'accumulation de matière au voisinage de la membrane classiquement expliquée à partir de 2 phénomènes:

- la polarisation de concentration pour des espèces dissoutes formant une couche limite.
- le colmatage (dépôt de matière, irréversible) pour des espèces formant une couche concentrée plus ou moins dense. On peut distinguer 2 types de colmatage, le colmatage réversible et le colmatage irréversible :

- Le colmatage réversible s'élimine dès l'arrêt de la PTM et peut être simplement éliminé après rinçage à l'eau de la membrane. D'une certaine façon ce colmatage est assimilable à la polarisation de concentration.
- Le colmatage irréversible est défini comme la matière restée accumulée à la membrane après rinçage et qui nécessite un nettoyage chimique. Différents modèles ont été établis pour prendre en compte ces phénomènes.

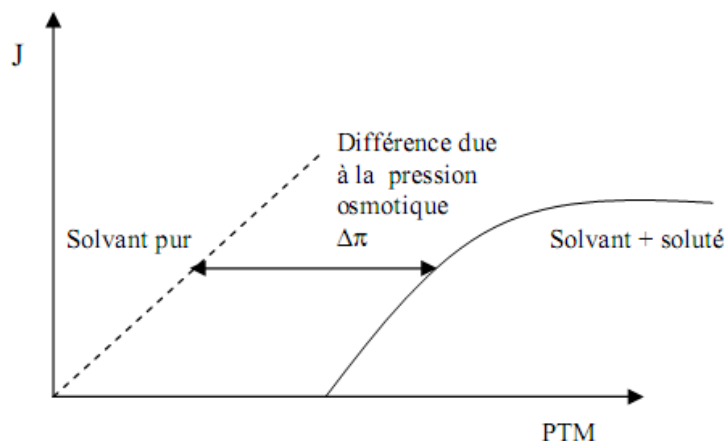
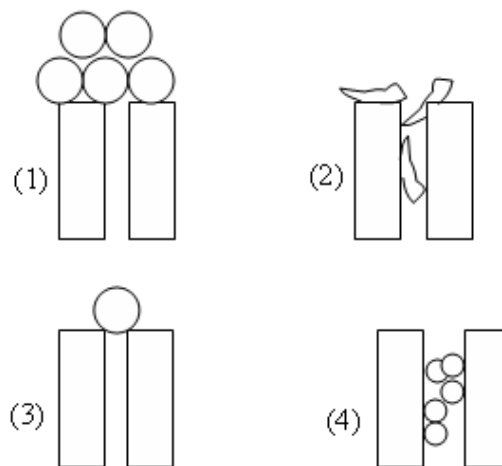


Figure I.15. Pression osmotique en présence d'un soluté retenu par la membrane.[60]

A flux nul, la différence entre les 2 courbes est le résultat de la pression osmotique. Plus la pression appliquée est élevée, plus le phénomène de polarisation est important, ce qui se traduit sur le graphique par un écart entre les courbes de plus en plus grand [60,].

Les phénomènes responsables du colmatage d'une membrane peuvent se produire sur la surface externe de la membrane ou bien à l'intérieur des pores. On distingue en général les différents types de colmatage suivant [61-63]

- Par formation d'un gâteau **Figure.-a** : il s'agit d'un empilement de particules à la surface de la membrane ; ce type de colmatage par dépôt de surface est en général réversible [61, 64] c'est-à-dire qu'il peut être éliminé par rinçages à l'eau, on réalise ce lavage à contre courant.
- Par bouchage des pores **Figure.-b**: si la taille des particules est suffisamment faible par rapport à celle des pores, celles-ci vont rentrer à l'intérieur des pores et les boucher progressivement [61].
- Par adsorption **Figure.-c**: l'adsorption est un phénomène irréversible due aux interactions physico-chimiques entre le soluté et la membrane.
- Par blocage des pores **Figure.-d**: il s'agit d'une obstruction mécanique des pores conduisant à une diminution du nombre de pores disponibles de la membrane [61, 65].



**Figure I.16.** Différentes formes de colmatage (1)- formation d'un gâteau, (2)- bouchage des pores, (3)- adsorption, (4)- blocage des pores [62]

### I.6.8. Polarisation de concentration en MF, UF : modèle du film

Sous l'effet d'un gradient de pression entre le rétentat et le perméat, nous avons un flux dirigé depuis le cœur de la solution vers la membrane, c'est la convection. L'accumulation de

soluté près de la membrane engendre une différence de concentration sur une épaisseur  $\delta$  de quelques  $\mu\text{m}$  à quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ , correspond dans la couche dépoliarisation de concentration (figure I.17, figure I.18). La diffusion en sens opposé par rapport à la convection tend à ré-équilibrer les concentrations (figure I.18).

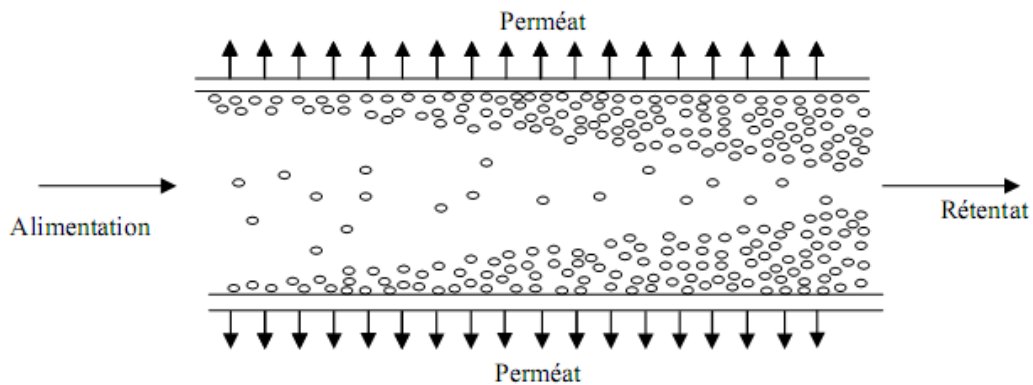


Figure I.17. Formation de la couche de polarisation [65]

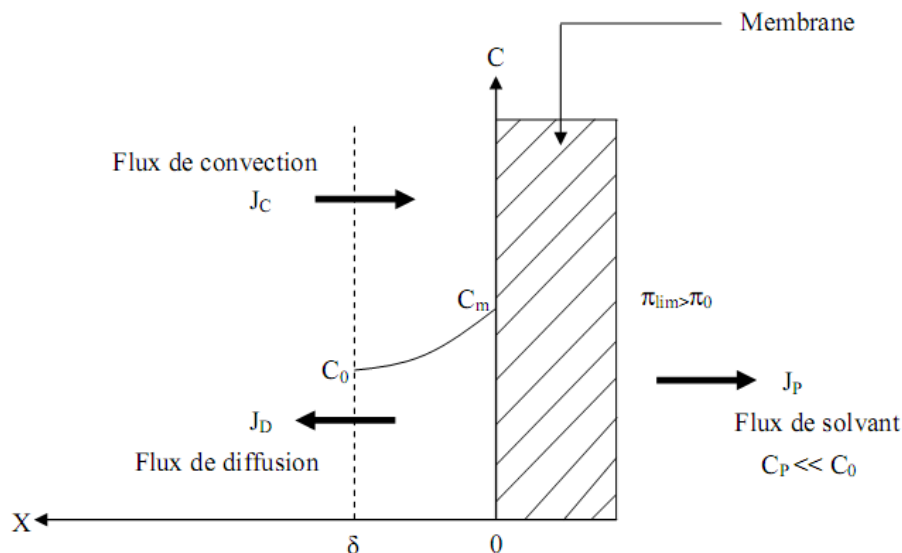


Figure I.18. Profil de concentration dans la couche de polarisation[65]

En supposant une rétention partielle pour le soluté, un coefficient de diffusion  $D$  du soluté constant sur toute la couche de polarisation et en se basant sur la loi de Fick [66], on peut écrire, pour tout point d'abscisse  $x$  ( $0 < x < \delta$ ) selon un axe perpendiculaire à la membrane, le bilan matière suivant :

### I.6.9. Polarisation de concentration et interaction électrostatique en UF, modèle CDE

Dans le cas de solutés chargés, le modèle du film n'est pas satisfaisant même en UF. Rabiller-Baudry et al. (2000), ont établi le modèle CEE (Convection diffusion Migration Electrophorétique) valable pour l'ultrafiltration d'une protéine chargée en solution (lysozyme) [61-66]. En plus de la convection et de la diffusion, CDE prend en compte les interactions électrostatiques, à l'entrée du pore, entre solutés et membrane « active » (c'est à dire soluté

chargé adsorbé sur la membrane). Le modèle est basé sur des paramètres mesurables qui sont le potentiel zêta de la membrane (potentiel de surface corrigé de l'écrantage des contre-ions solidaires de la surface, variable en fonction de l'environnement physico-chimique) et la mobilité électrophoretique du soluté (elle même variable en fonction de l'environnement physico-chimique). L'équation est la suivante :

$$JC_i - D \frac{dC_i}{dx} - \mu_i C_i \kappa \psi_z \exp(-\kappa(d-x)) = JC_p \quad (\text{Eq. I.10})$$

Avec  $\Psi_z$  potentiel zêta de la membrane active

$\mu$ , la mobilité électrophoretique du soluté.

Ce modèle met en évidence le rôle et l'importance des interactions électrostatiques sur le transfert d'entités chargées à travers la membrane. C'est une autre façon de mettre en équation l'exclusion de Donnan, en se basant sur des paramètres mesurables plutôt que sur des paramètres ajustables d'un modèle. C'est également une équation similaire dans sa forme à l'équation de Nernst-Planck étendu largement admise à l'heure actuelle pour exprimer les transferts de solutés chargés en NF.

## **I.7. polarisation de concentration et interactions électrostatiques.**

### **I.7.1. équation de NERNST-PLANCK étendue**

En NF le modèle le plus évolué à l'heure actuelle est basé sur l'équation de Nernst-Planck étendue. Elle considère l'exclusion de Donnan en amont de la membrane puis des interactions électrostatiques dans les pores. L'ensemble est couplé à la convection et la diffusion [67-68]. L'équation est la suivante :

$$JC_i - D \frac{dC_i}{dx} - (zFD/RT)C_i(d\psi_z/dx) = JC_p \quad (\text{Eq. I.11})$$

Avec

$z$  : valence de l'ion

$F$ : constante de Faraday (96500 C mol<sup>-1</sup>)

De nombreux travaux à l'heure actuelle sont basés sur cette équation dont la complexité de manipulation limite actuellement les possibilités de prévision dans les mélanges aussi complexe que peut l'être le lait ou un effluent.

### **I.7.2. colmatage irréversible**

Le colmatage est un phénomène d'accumulation de solutés à l'interface membrane / solution ou à l'intérieur des pores, il induit des modifications de perméabilité et de sélectivité de la membrane et correspond à plusieurs phénomènes :

- L'adsorption
- Formation de gel

- Le dépôt de matière par convection
- Blocage des pores

Si l'adsorption et le blocage des pores sont généralement irréversibles, la formation de gel et le dépôt de matière peuvent être soit réversible soit irréversible. Dans le cas d'un colmatage irréversible un nettoyage utilisant de produits chimiques s'avère indispensable. Le concept du flux critique introduit par Field et al., en 1995 [69-70] s'intéresse à la nature réversible ou irréversible du dépôt (voir plus loin).

### **I.7.2. Adsorption**

L'adsorption est un phénomène inévitable en filtration. Elle dépend de la nature de la membrane (matériau), des caractéristiques physico-chimiques des solutés et de leurs concentrations Aimar (1987) ainsi que de la nature de la phase aqueuse (pH, force ionique, nature des ions). L'adsorption intervient aussi bien à la surface de la membrane qu'à l'intérieur des pores. Les solutés adsorbés réduisent la section de passage du pore en créant ainsi une résistance hydraulique supplémentaire ( $R_a$ ) à la résistance de la membrane propre ( $R_m$ ). Avec l'augmentation de la PTM, le flux de perméat tend vers le flux limite  $J_{lim}$ . En combinant la loi de Darcy et le modèle des résistances en série dans le cas où seule l'adsorption existe, on obtient alors :

$$J_{lim} = \frac{PTM}{\mu \times (R_m + R_a)} \quad (\text{Eq. I.12})$$

Avec  $R_a$ , la résistance à l'équilibre

### **I.7.3. Dépôt a la surface de la membrane**

Lorsque la concentration des solutés dépasse le produit de solubilité, un dépôt de matière se forme en surface de la membrane, puis les solutés s'agrègent et peuvent éventuellement former un gel ou un dépôt de plus grande cohésion ou « gâteau ». Ce modèle a été étudié par Grace (1956) qui suppose que toutes les particules entraînées par convection vers la membrane s'accumulent pour former un dépôt statique « gâteau ». Dans le cas d'un gâteau incompressible, sa porosité et sa résistance sont indépendantes de PTM, ce qui semble peu vraisemblable pour un dépôt constitué de protéines à la structure « souple » comme peuvent l'être les micelles de caséines du lait. Grace (1956) propose 2 autres mécanismes de colmatage afin d'expliquer la formation du dépôt :

- Il suppose que chaque particule arrivant à la surface de la membrane bouche un pore et ne peut se déposer sur une autre particule, déposée antérieurement, c'est la loi de « blocage complet ».

- Il suppose aussi que chaque particule peut se déposer sur toute partie de la membrane cette loi est dite « blocage intermédiaire ».

Les modèles qui en découlent ne sont pas présentés ici car ils ne sont pas satisfaisant pour décrire le colmatage d'une membrane d'UF, NF ou OI de lait écrémé. Il est vraisemblable que cela vienne du fait que le colmatage est quasi-instantané (dans les 5 premières minutes l'essentiel du colmatage est établi) alors que les modèles sont fondés sur une cinétique « lente » d'établissement du colmatage.

#### I.7.4. Formation de gel

Lors de la filtration de solutions protéiques, la concentration dans la couche de polarisation peut atteindre leur concentration de gélification quand elle existe ( $C_g$ ) en particulier lorsque la rétention est élevée. Ce gel, qui a été observé lors de l'UF de lait écrémé dans un module transparent [71] présente des caractéristiques rhéologiques et mécaniques différentes de celles de la solution (figure I.19). Il peut être en partie réversible [71].

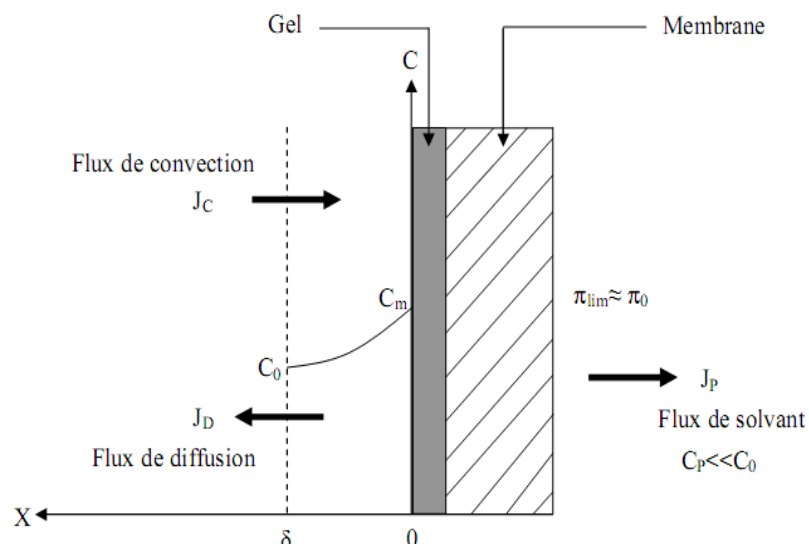


Figure I.19. Profil de concentration dans la couche de polarisation en présence d'une couche de gel [71]

Finalement, nous avons choisi de globaliser le colmatage sous 2 aspects uniquement. En tenant compte des résistances additionnelles dues à la couche de polarisation ( $R_{rev}$ ) et au colmatage irréversible (que ce soit par dépôt et/ou par adsorption,  $R_{irrev}$ ), la loi de Darcy, facilement utilisable, devient alors le modèle des résistances en série :

$$J = \frac{PTM}{\mu} \cdot \frac{1}{R_m + R_{rev} + R_{irrev}} \quad (\text{Eq. I.13})$$

#### I.7.5. Théories de la pression osmotique pour la NF et l'OI

Le modèle osmotique, considère la différence de pression osmotique induite par le gradient de concentration créé de part et d'autre de la membrane. Cette pression s'oppose généralement à la pression transmembranaire appliquée. Le flux de perméat s'écrit alors :

$$J = \frac{PTM - \Delta\pi}{\mu \cdot Rm} \quad (\text{Eq. I.14})$$

Où  $\Delta\pi$  est la différence de pression osmotique (bar) :

$$\Delta\pi = \pi \text{ rétentat} - \pi \text{ perméat} \quad (\text{Eq. I.15})$$

Au plan théorique, la pression osmotique  $\pi_i$  exercée par un soluté  $i$  à la concentration  $C_i$  peut être calculée à partir de l'équation de van't'Hoff :

$$\pi_i = RT C_i \quad (\text{Eq. I.16})$$

avec à 25°C:  $\pi_i$  en Pa ,  $R= 8.32$  SI,  $T= 298$  K et  $C_i$  en  $\text{mmol kg}^{-1}$

La pression osmotique du rétentat  $\pi$  rétentat est la somme des pressions osmotiques exercées par chaque soluté présent dans le rétentat. Il en est de même dans le perméat. Sachant que la pression osmotique n'est élevée que pour les solutés de faible masse molaire, la théorie de la pression osmotique ne trouve de justification qu'en NF et OI où les solutés de faibles masses sont partiellement ou totalement retenus et est souvent appliquée dans le cas du dessalement d'eau de mer et d'eaux saumâtres.

Cette approche peut sembler insuffisante dans le cas de milieu complexes où sont présents en proportions similaires les sels et petits solutés neutres (effets osmotiques attendus) et des macromolécules (colmatage irréversible attendu). Aussi, récemment, certains auteurs ont proposés de combiner la théorie de la pression osmotique et le modèle des résistances en série pour une meilleure description des phénomènes impactant le flux :

$$J = \frac{PTM - \Delta\pi}{\mu} \cdot \frac{1}{R_m + R_{rev} + R_{irrev}} \quad (\text{Eq. I.17})$$

Cette approche a permis, en particulier, de découpler les effets du colmatage irréversible d'une part et de la polarisation de concentration (réversible) et de la pression osmotique, d'autre part en NF et OI de fluides laitiers [72].

### **I.7.6. comment agir sur les facteurs limitant les flux**

Une géométrie des modules appropriée doit être choisie en fonction des fluides traités. Le Tableau I.3 montre que les divers types de configurations de membranes sont plus ou moins sensibles au colmatage, en particulier particulière: les modules fibres creuses sont les plus sensibles alors

que les modules plans sont les moins sensibles. A cet égard, il faut noter qu'il semble exister une relation entre l'inverse de la compacité des membranes et leur tendance au colmatage. Aussi, il apparaît que les configurations de membranes les plus résistantes au colmatage sont également les moins compactes.

Les conditions hydrodynamiques de la filtration ont également un impact déterminant conduisant au choix de la filtration tangentielle pour limiter au maximum les dépôts. Maintenir des vitesses aussi élevées que possible du côté rétentat favorise le cisaillement exercé au voisinage de la surface de la membrane, et limite le dépôt qui a tendance à être remis en suspension dans le rétentat/alimentation. Toutefois, les géométries des modules induisent des limites de vitesse, également en lien avec les puissances des pompes de recirculation. Les membranes tubulaires céramiques permettent les vitesses les plus élevées de plusieurs mètres par seconde (généralement 2 à 5 m s<sup>-1</sup>). Les modules spirales sont utilisés avec des vitesses de l'ordre de 0.1 à 0.5 m s<sup>-1</sup> c'est à dire en régime laminaire. Des turbulences locales sont alors générées par l'ajout d'espaceurs côté rétentat dans l'enroulement.

Malgré toutes ces précautions, dans le cas de milieux complexes, le colmatage est quasi-systématique. Le colmatage lié à la membrane par des interactions physico-chimiques fortes est généralement irréversible et ne peut être éliminé que par un traitement curatif post filtration : le nettoyage chimique [73-74]. Le cycle de nettoyage chimique des membranes se compose généralement de plusieurs étapes :

- Pré-rinçage à l'eau pour éliminer le colmatage réversible
- Nettoyage chimique avec différentes solutions chimiques spécifiques à chaque couple membrane/fluide filtré, avec des inter-rinçages à l'eau intermédiaires
- Désinfection pour tuer les micro-organismes (virus, bactéries, etc) et garantir la sécurité sanitaire des installations dans le cas des IAA.
- Post-rinçage à l'eau avant remise en production

Les conditions de nettoyage influent fortement sur la durée de vie des membranes qui est comprises entre 3 et 5 ans, la fréquence de nettoyage varie avec le couple membrane/fluide entre 2 fois par jour (IAA) et 1 fois par an (OI dessalement).

### **I.7.7. prétraitement préventif du fluide**

Le prétraitement du fluide, afin d'éliminer tout ou partie de ces molécules colmatantes est une solution envisageable pour un traitement préventif du colmatage. La stratégie générale de prévention du colmatage peut prendre les formes suivantes :

Elle consiste dans un premier temps à diminuer la concentration des particules et des gels dans la solution d'alimentation du module. Un prétraitement par filtration est presque toujours nécessaire pour la mise en œuvre de l'osmose inverse. En général on procède à une pré-filtration grossière par une technique conventionnelle ou par une cartouche de microfiltration frontale, mais on peut rechercher une rétention plus poussée des particules et des colloïdes par un procédé membranaire en filtration tangentielle : microfiltration, ultrafiltration voire nanofiltration en prétraitement de l'osmose inverse par exemple [75].

Dans un second temps on peut rechercher une meilleure gestion des colmatant potentiels solubles dans le fluide à traiter. L'ajustement de pH pour déplacer les équilibres de solubilité est un moyen d'action fréquemment utilisé en OI. Par exemple le pH est ajusté entre 5 et 6 pour favoriser la solubilité de sels susceptibles de précipiter (bicarbonates de calcium, bicarbonates de magnésium, sel de fer...). Cette méthode est généralement utilisée dans le dessalement des eaux de mer ou saumâtres par osmose inverse [76-77]. De même, on a souvent recours à l'ajout d'un agent anti-tartre (inhibiteur de précipitation) pour empêcher le dépôt de sels à la surface et dans la membrane. Dans le dessalement des eaux saumâtres par OI, l'injection d'héxamétaphosphate de sodium qui complexe les ions  $\text{Ca}^{2+}$  permet d'éviter leur précipitation sous forme de sulfate de calcium ( $\text{CaSO}_4$ ) [78].

Cette démarche ne permet cependant pas de s'affranchir de tous les problèmes liés au colmatage.

#### **I.7.8. Gestion du dépôt colmatant**

Le colmatage fortement adhérent à la membrane présente une forte cohésion due à des interactions physico-chimiques fortes avec celle-ci, qui ne peuvent pas être combattues par des effets mécaniques. C'est ce que nous appellerons « première couche » de colmatage dans la suite de ce paragraphe, qui ne doit pas être confondue avec « monocouche » adsorbée sur la membrane. Soulignons que la monocouche est la base du colmatage irréversible mais que la « première couche » peut être plus importante. Une autre partie du colmatage se présente sous la forme d'un dépôt construit au-dessus de la « première couche » décrite ci-dessus. La cohésion interne du dépôt est plus ou moins importante mais surtout il peut être lié plus ou moins fortement à la « première couche. Des actions préventives ou curatives peuvent alors être mises en place pour empêcher la formation

d'un dépôt devenu irréversible en cas d'interactions fortes.

Dans la pratique, l'hydrodynamique joue un rôle important sur la force liant la « première couche » et le dépôt et par suite la gestion des paramètres hydrodynamiques de la filtration permet de ne former qu'un dépôt réversible (notion de filtration en conditions sous-critiques) ou de créer

les conditions de déstabilisation de la partie réversible du dépôt (rétro-filtrations à intervalles réguliers). La vitesse de recirculation a un rôle limitant, déjà explicité ci-dessus, mais il est insuffisant de jouer sur ce seul paramètre, comme il sera expliqué un peu plus loin.

### **I.7.9. Gestion curative de la filtration : de colmatage physique par retrofiltration**

Il existe plusieurs stratégies qui peuvent être employées très régulièrement pour limiter le colmatage des membranes : elles sont basées sur la déstabilisation régulière des dépôts formés.

La technique de retrofiltration est une méthode physique de décolmatage à contre-courant qui consiste à inverser le sens de passage du perméat (inversion du flux de filtration) pour des fréquences qui varient de 10 à 40 secondes toutes les 45 minutes [79-81]. Le décolmatage à contre-courant est réalisé en augmentant la pression du perméat jusqu'à une valeur supérieure à la pression de l'alimentation / rétentat.

Le nettoyage mécanique avec une balle de mousse (uniquement pour les modules tubulaires et pour le colmatage dû à la matière organique naturelle des eaux de surface) [82].

### **I.7.10. Gestion préventive de la filtration tangentielle :**

#### **I.7.10.1. Concept du flux critique**

Lors de la filtration d'un solvant (eau) une augmentation de la pression transmembranaire (PTM) induit une augmentation de flux ( $J$ ) de perméat, proportionnelle à la PTM. En présence d'un soluté au delà d'une certaine pression (PTM limite) le flux ne varie plus est atteinte une valeur constante maximale correspondant au flux limite ( $J$  limite) qui est le maximum envisageable pour un couple fluide/membrane dans des conditions données de vitesse de circulation et de température. Les industriels ont longtemps travaillé et continuent de travailler à  $J$  limite pour assurer une productivité élevée, en particulier dans les opérations de concentration des fluides alimentaires.

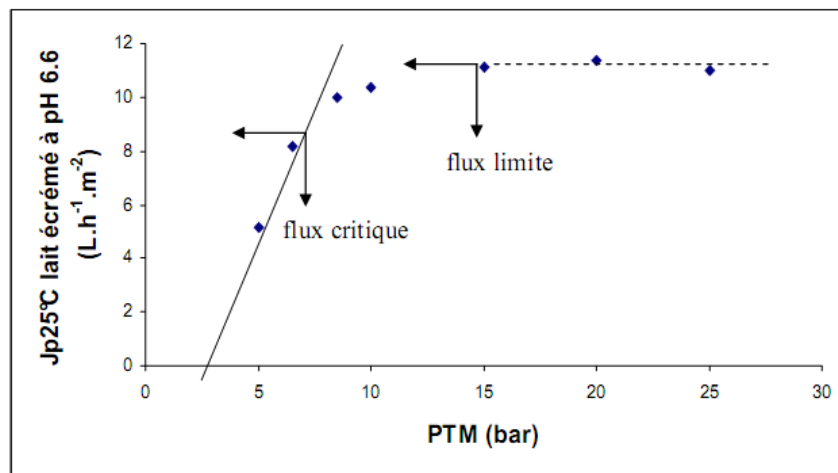
Il existe un autre flux, dont le concept a été introduit par Field et al, au début des années 90, qui marque la délimitation entre la formation d'un dépôt irréversible ou réversible [83].

La détermination de ce flux critique, lorsqu'il existe, peut se faire facilement à partir de la démarche suivante (Figure I.20). La représentation de  $J$  en fonction de PTM est linéaire en dessous du couple ( $J$  critique, PTM critique) correspondant aux conditions critiques de filtration. Ces conditions correspondent à la mise en place d'un dépôt irréversible lorsqu'il est prouvé qu'un hystérésis de flux existe en rediminuant la PTM après mise en place du dépôt [80-85].

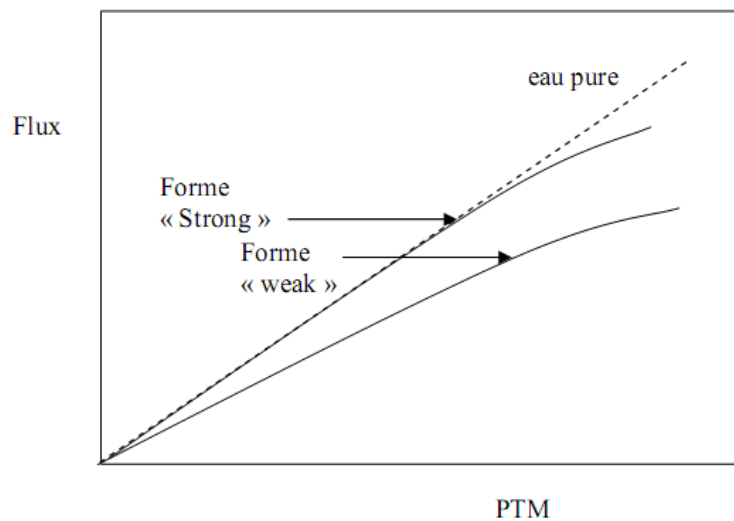
Deux formes de flux critique ont été proposées par Wu et al. (1999) (Figure I.21). La forme forte « strongform » existe si le flux de perméat de la solution ou de la suspension est identique au flux à

l'eau pure à la même PTM. Le flux critique est atteint quand le rapport entre la PTM et le flux commence à dévier de la linéarité. Cette forme est rencontrée en UF/MF dans le cas de solutions modèles : latex, silicates [80,84-88] et dans le cas d'une protéine pure diluée (BSA) à 1,5 g.L<sup>-1</sup>[89].

La forme faible « weakform » existe si le flux sous critique est linéaire avec la PTM mais inférieur au flux à l'eau pure à une PTM donnée. Cette forme est rencontrée en MF, UF et NF dans le cas de milieux complexes tels que les effluents divers (Boue activée, effluent de papeterie,...) [90-91] et les fluides laitiers[92-95].



**Figure I.20.** Flux de perméat de lait écrémé en fonction de la pression transmembranaire [91]



**Figure I.21.** Les deux formes possibles de flux critique [96].

Les auteurs préconisent la filtration en dessous de ce flux critique afin de faciliter la régulation des flux de production et de filtrer plus longtemps sans dérive des performances et donc sans nettoyer.

Le concept de la filtration en conditions sous critique est la déclinaison scientifique du procédé durable de filtration. Il a été peu étudié sur des milieux complexes jusqu'à maintenant [96], et généralement dans le cadre d'études fondées sur l'hydrodynamique et peu ou pas sur ces relations à l'environnement physico-chimique de la filtration, objet de notre travail de thèse.

#### **I.7.10.2. Limitation préventive du dépôt par un cisaillement additionnel en filtration dynamique**

De nouveaux procédés de filtration, regroupés sous l'appellation « filtration dynamique », sont apparus plus récemment [97-100]. Il s'agit de créer mécaniquement des cisaillements (vibrations) intenses au voisinage immédiat de la surface de la membrane grâce à un mouvement relatif additionnel du fluide à filtrer par rapport à la surface de la membrane.

Cette approche a été utilisée par la société New Logic Research pour commercialiser un type de module innovant : le module vibrant (VSEP). Dans ce type de module, les plateaux contenant les membranes des 2 cotés oscillent à des fréquences très élevées, créant ainsi une action de cisaillement qui détruit le dépôt formé à la surface de la membrane et maintient cette surface relativement « propre » [101], et de nouveaux modules expérimentaux sont décrits dans la littérature et ont été testés avec des fluides laitiers [102-103].

#### **I.7.10.3. Limitation préventive du dépôt par des ultra-sons**

La filtration tangentielle en présence d'ultra-sons a permis de mettre en évidence la possibilité de limiter la formation du dépôt en cours d'UF [104]. Cependant d'autres auteurs mentionnent que la combinaison des ultrasons avec la rétrofiltration est aussi efficace que le protocole de nettoyage chimique [105].

Il apparaît une fois encore qu'une approche spécifique doit être conduite en fonction du couple membrane/fluide filtré.

#### **I.7.10.4. Flux critique / flux limite et physico-chimie**

La majorité des études publiées sont purement hydrodynamiques [106]. Quelques rares études de variations de l'environnement physico-chimique montrent en UF que le flux critique dépend :

- de la force ionique
- du pH
- de la taille des particules colmatantes

On peut citer les exemples d'UF du latex à pH compris entre 6,4-7,1 en présence de KCl [107] et d'UF de caséinate et de protéines sériques à 50°C et pH compris entre 5,5 et 7,7 en présence de NaCl, de citrate et de CaCl<sub>2</sub> [108].

Dans le cas du lait écrémé (pH naturel 6,6 - 6,7), il y a quelques études de variations de l'environnement physico-chimique, mais dans des plages restreintes de pH et/ou de force ionique qui montrent que les caséines sont les responsables majeures de la limitation des flux [109-112]. Pour un pH compris entre 5,1 et 6,7, les variations des interactions électrostatiques impliquant les caséines contrôlent les variations des flux limites [113].

### **I.8. 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 (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 [114].

#### **I.8.1. 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 [115-118]. Le modèle le plus couramment utilisé est celui de Gouy-Chapman-Stern-Grahame (modèle GCSG) [119, 120]. Il consiste à distinguer deux couches parallèles à la surface : la couche compacte (ou couche de Stern) et la couche diffuse (figure I.22).

- **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 [121]. 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 solvaté 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 [121]. 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.22).

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 [122, 123].

- **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 [14] (équation 24). Ce paramètre est très utile pour estimer la portée des interactions électrostatiques.

$$\kappa^{-1} = \left( \frac{2 F^2}{\epsilon_0 \epsilon_r R T} I \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{Eq. I. 18})$$

F est la constante de Faraday,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide,  $\epsilon_r$  la constante diélectrique du solvant, R la constante des gaz parfaits, T la température et I la force ionique de solution donnée par :

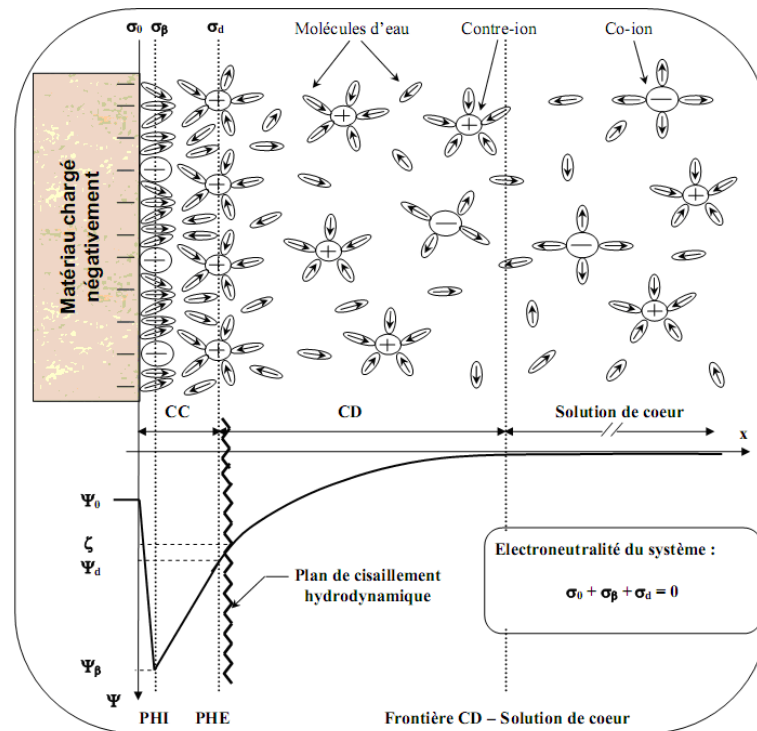
$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (c_i z_i^2) \quad (\text{Eq.I.19})$$

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 [124].

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 [121]).



PHI et PHE : plans de Helmholtz Interne et Externe respectivement [126]

**Figure I.22 : Représentation de la double couche électrique à l'interface solide-solution.**

**PHI : Plan d'Helmholtz Interne ; PHE : Plan d'Helmholtz Externe ; CC : Couche compacte ; CD : Couche diffuse ;  $\Psi_0$  : Potentiel de surface ;  $\Psi_\delta$  : Potentiel au PHI ;  $\Psi_d$  : Potentiel au PHE ;  $\zeta$  : Potentiel zêta.**

### I.8.2. Potentiel zêta et point isoélectrique

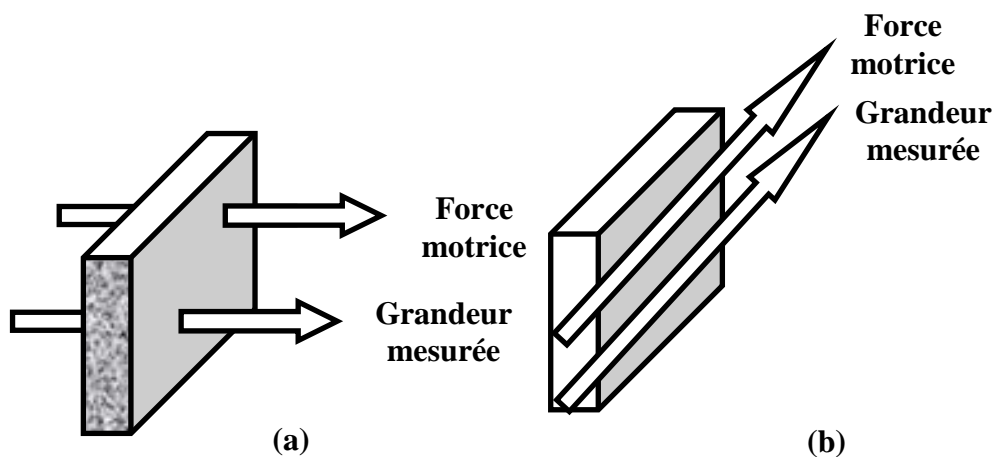
Lorsque la phase solide et la phase liquide sont mises en mouvement tangentiel l'une par rapport à l'autre, la couche compacte de la double couche électrique reste solidaire de la surface du matériau. Dès lors, les couches compacte et diffuse glissent l'une par rapport à l'autre. Le potentiel électrocinétique 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 [125]. Le potentiel zêta ( $\zeta$ ) est donc considéré comme une bonne approximation du potentiel régnant au niveau du PHE ( $\psi_d$ ) [126].

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 [124].

### I.8.3. 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 [127, 128, 129] ou tangentielles [128-130] 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.24). 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 [131].

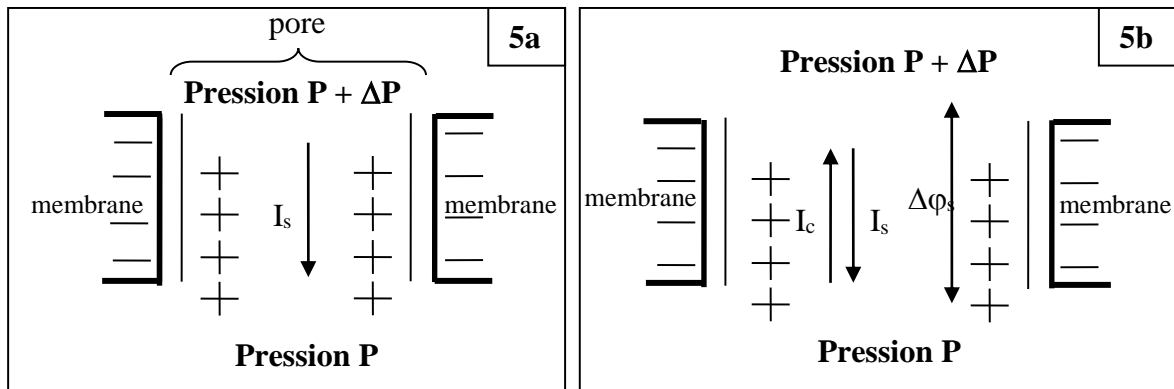
Lorsqu'une caractérisation quantitative des propriétés électriques de surface de la couche active d'une membrane est souhaitée, la structure asymétrique (multicouches) des membranes commerciales, peut se révéler handicapante et les mesures tangentielles constituent alors une alternative intéressante.



**Figure I.23 . Principe des mesures de potentiel d'écoulement (a) transversales et (b) tangentielles.[127]**

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.23.a).

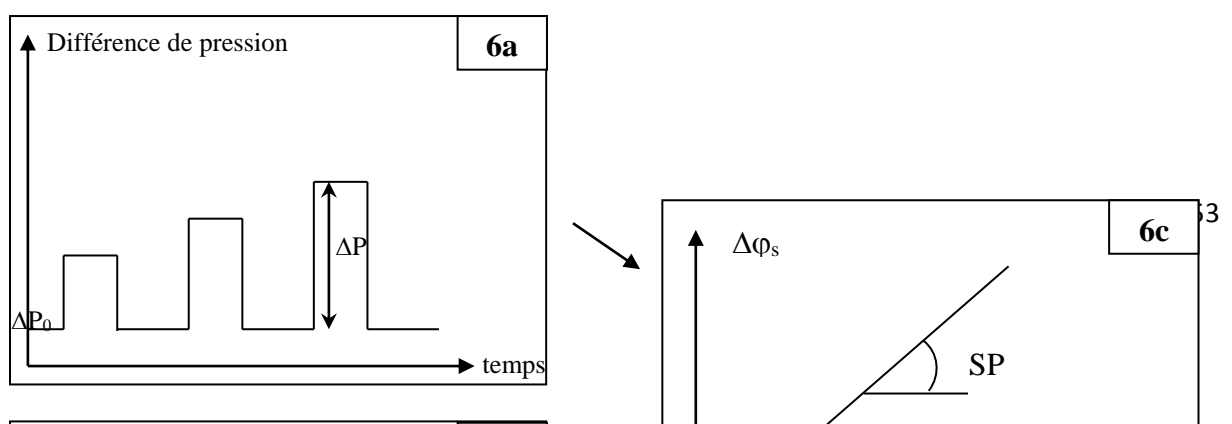


**Figure I.24. Origine du potentiel d'écoulement [132].**

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.24).

Une expérience type consiste à mesurer la différence de potentiel électrique instantanée s'établissant lorsqu'une surpression (SP) est appliquée sur l'une des faces de la membrane (figures. I.25 a et 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 ( $\Delta\phi_{ss}$ ). 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 ( $\Delta\phi_{ss}$ ) avec SP est linéaire (figure I.25). La pente de la droite ainsi obtenue représente le coefficient de potentiel d'écoulement (SP) :

$$SP = \frac{\Delta\phi_s}{\Delta P} \quad (\text{Eq. I 20})$$



**Figure I.25 : Représentation schématique d'une séquence de mesure du potentiel d'écoulement. ( $\Delta\varphi_{ss}$ ) : potentiel d'écoulement, SP : coefficient de potentiel d'écoulement [132].**

La figure 7 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.26). 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 hydroxyles 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.

pie =  
↙

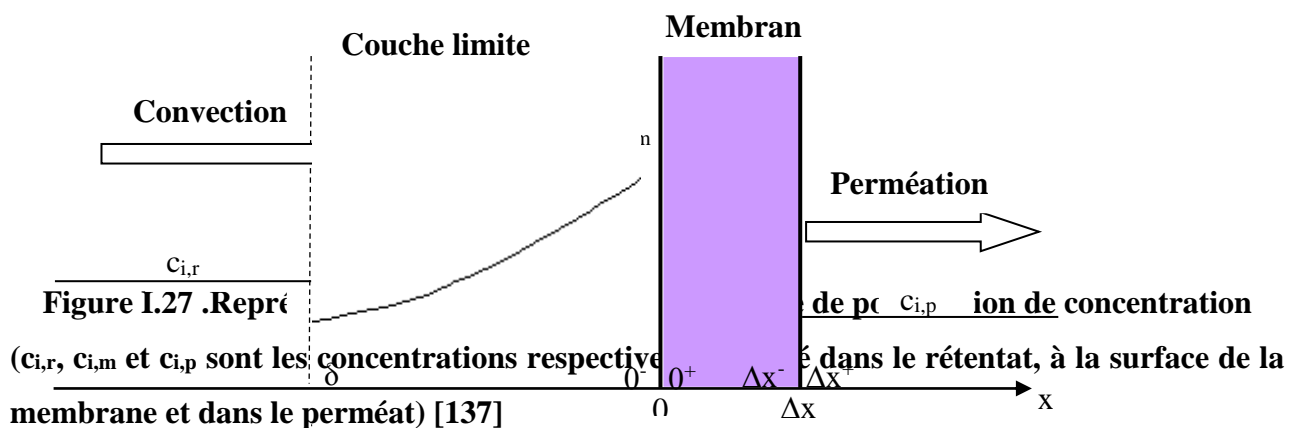
**Figure I.26. Coefficient de potentiel d'écoulement (SP) en fonction du pH ; KCl 0,006 mol L<sup>-1</sup>. Membrane UF Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> (seuil de coupure: 2 kD), TAMI Industries [133].**

En général, la complexité des solutions à traiter est telle que le colmatage observé est une combinaison des différents mécanismes énoncés ci-dessus.

L'analyse du colmatage en filtration sur membranes a fait et fait encore l'objet de nombreux travaux [125-131]. Ces derniers visent à maîtriser la formation du colmatage et ses conséquences sur les performances de filtration [134, 135]. Les recherches effectuées pour étudier ce phénomène trouvent notamment de nombreuses applications dans des secteurs industriels tels que les industries laitières, papetière ou le traitement des eaux.

#### I.8.4. Polarisation de concentration

Sous l'influence du gradient de pression transmembranaire, solutés et solvant sont entraînés par convection vers la membrane. Les solutés, partiellement ou complètement retenus, s'accumulent à la surface de celle-ci. Le gradient de concentration engendré entraîne un flux de diffusion du soluté, antagoniste, tendant à équilibrer les concentrations. A l'état stationnaire un profil de concentration est établi depuis la paroi sur une épaisseur  $\delta$  appelée épaisseur du film [136, 137] (figure.I.27). Ce phénomène inhérent aux procédés de séparation par membrane est appelé « polarisation de concentration » [138].



A partir d'un bilan de matière sur la tranche comprise entre les abscisses 0 et x, au sein de la couche de polarisation, le flux de soluté transféré à travers la membrane ( $J_s = J_v \cdot c_{i,p}$ ) peut s'écrire de la façon suivante (pour un soluté non chargé) [139]:

$$J_s = J_v c(x) - \frac{D dc(x)}{dx} = J_v c_{i,p} \quad (\text{Eq.I. 21})$$

où  $c(x)$  est la concentration du soluté en un point  $x$  situé dans la couche limite et  $D$  est son coefficient de diffusion.

L'intégration de l'équation précédente sur l'épaisseur de la couche limite en tenant compte des conditions aux limites  $c = c_{i,m}$  pour  $x = 0$  et  $c = c_{i,r}$  pour  $x = -\delta$  permet d'écrire [140] :

$$J_v = k \ln\left(\frac{c_{i,m} - c_{i,p}}{c_{i,r} - c_{i,p}}\right) \quad \text{avec} \quad k = \frac{D}{\delta} \quad (\text{Eq. I.22})$$

où  $k$  désigne le coefficient de transfert de masse qui dépend des conditions hydrodynamiques du système et des propriétés physico-chimiques de la solution. Ce coefficient peut être estimé à partir de la relation suivante :

$$k = \frac{D Sh}{d_h} \quad (\text{Eq. I. 23})$$

où  $d_h$  et  $Sh$  désignent respectivement le diamètre hydraulique de la section d'écoulement et le nombre de Sherwood.

Le diamètre hydraulique est donné par :

$$d_h = \frac{4S}{P} \quad (\text{Eq. I.24})$$

avec  $S$  l'aire de la section d'écoulement et  $P_w$  le périmètre mouillé.

Selon le régime d'écoulement, il existe différentes expressions pour le nombre de Sherwood. Celles-ci sont du type [140-141]:

- Pour un écoulement laminaire :

$$Sh = a Re^b Sc^c \left(\frac{d_h}{L}\right)^d \quad (\text{Eq.I.25})$$

- Pour un écoulement turbulent :

$$Sh = a Re^b Sc^c \quad (\text{Eq.I.26})$$

Dans les relations (11),  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  sont des coefficients semi-empiriques,  $L$  représente la longueur de la membrane,  $Re$  est le nombre de Reynolds caractérisant le régime d'écoulement et  $Sc$  le

nombre de Schmidt. Les nombres de Reynolds et de Schmidt sont des nombres adimensionnels définis respectivement par :

$$Re = \frac{v d_h \rho}{\eta} \quad (\text{Eq.I.27})$$

$$Sc = \frac{\eta}{\rho D} \quad (\text{Eq. I.28})$$

où  $v$  représente la vitesse de circulation de la solution d'alimentation et  $\rho$  sa masse volumique.

Diverses corrélations entre les nombres de Sherwood et de Reynolds ont été établies dans la littérature selon le type d'écoulement, la géométrie des modules et le type de soluté (quelques exemples sont rassemblés dans le tableau I.6).

**Tableau I.6 Facteurs semi-empiriques intervenant dans les corrélations entre les nombres adimensionnels de Sherwood, de Reynolds et de Schmidt [141].**

Régime d'écoulement	A	B	c	d	Conditions particulières	Auteur(s)
Laminaire	0,664	0,5	0,33	0,33	Géométrie plane $L < 0,0029d_h Re$	Grober
Laminaire	1,86	0,33	0,33	0,33	Géométrie plane $L > 0,0029d_h Re$	Graetz– Leveque
Turbulent	0,04	0,75	0,33	-	-	Dittus– Boelter
Turbulent	0,023	0,875	0,25	-	$1 < Sc < 1000$	Deissler
Turbulent	0,0096	0,91	0,35	-	$Sc > 1000$	Harriot – Hamilton

L'efficacité d'une membrane est caractérisée par sa capacité à retenir une espèce présente en solution. Elle est exprimée par une grandeur appelée taux de rejet. Cette grandeur représente le pourcentage d'espèce retenue par la membrane. Toutefois ce paramètre peut être défini de deux façons selon que l'on considère la concentration de l'espèce dans la solution d'alimentation ( $c_{i,r}$ ) ou au niveau de la surface de la membrane ( $c_{i,m}$ ).

On définit le taux de rejet observé ( $R_{obs}$ ) par :

$$R_{obs} = 1 - \frac{c_{i,p}}{c_{i,r}} \quad (\text{Eq.I.29})$$

Le taux de rejet intrinsèque ( $R_{int}$ ) est quant à lui défini comme suit :

$$R_{int} = 1 - \frac{c_{i,p}}{c_{i,m}} \quad (\text{Eq.I.30})$$

Le taux de rejet observé ( $R_{obs}$ ) rend compte du transfert du soluté dans la couche de polarisation et dans la membrane. Il dépend donc des conditions de polarisation. Le taux de rejet intrinsèque ( $R_{int}$ ) rend compte uniquement du transfert du soluté à travers la membrane (la membrane « réagit » directement à la concentration  $c_{i,m}$ ). Il est indépendant des conditions de polarisation et est donc caractéristique d'un couple « membrane-soluté ». Cette grandeur traduit la rétention réelle de la membrane.

L'équation (16) permet de relier les taux de rejet observé et intrinsèque en faisant intervenir le nombre de Peclet ( $Pe$ ) relatif à la couche limite :

$$R_{int} = \frac{R_{obs} \exp(Pe)}{1 - R_{obs}(1 - \exp(Pe))} \quad (\text{Eq.I.31})$$

avec

$$Pe = \frac{J_v}{k} = \frac{J_v \delta}{D} \quad (\text{Eq.I.32})$$

Le nombre de Peclet est un nombre adimensionnel qui exprime le rapport entre le flux de convection et le flux de diffusion à l'intérieur de la couche de polarisation.

Si  $Pe \gg 1$  : la convection est prépondérante dans la couche limite, la polarisation de concentration est favorisée et la rétention diminue.

Si  $Pe \ll 1$  : la diffusion diminue considérablement l'augmentation de concentration à la membrane. La polarisation de concentration est négligeable.

Dans les équations (29) et (30),  $R_{obs}$  et  $J_v$  sont des grandeurs mesurées expérimentalement tandis que  $k$  est calculé par les équations (31) et (32).

Dans le cas d'un électrolyte binaire, l'équation (17) reste valable en remplaçant le coefficient de diffusion du soluté neutre  $D$  par le coefficient de diffusion global de l'électrolyte  $D_{sel}$  qui est défini comme suit :

$$D_{sel} = \frac{(|z_1| + |z_2|) D_1 D_2}{|z_1| D_1 + |z_2| D_2} \quad (\text{Eq.I.33})$$

où  $D_1$  et  $D_2$  sont respectivement les coefficients de diffusion du cation et de l'anion, et  $z_1$  et  $z_2$  leur nombre de charge respectif.

Dans le cas de solutions contenant plus de deux ions la méthode analytique décrite ci-dessus devient inapte pour décrire le taux de rejet intrinsèque étant donné que les ions traversent la couche de polarisation avec différentes diffusivités ce qui rend difficile la description d'une diffusivité globale pour l'ensemble des ions [142]. Cependant les profils de concentration dans la couche de polarisation peuvent être déterminés numériquement à partir de l'équation de Nernst-Planck étendue exprimant le flux molaire d'un ion  $i$  ( $j_i$ ) :

$$j_i = -D_{i,\infty} \frac{dc_i}{dx} - \frac{z_i F c_i D_i}{RT} \frac{d\psi}{dx} + c_i J_v \quad (\text{Eq. I.34})$$

où  $\psi$  est le potentiel électrique local dans la couche limite.

Le flux molaire de l'ion  $i$  peut être relié à sa concentration  $c_i(\Delta x^+)$  à l'interface membrane-perméat (voir figure 10) par la relation suivante:

$$j_i = J_v c_i(\Delta x^+) \quad (\text{Eq. I.35})$$

A l'état stationnaire, aucun courant électrique global ne circule à travers la membrane, ce qui se traduit par la relation suivante :

$$F \sum_i z_i j_i = 0 \quad .(\text{Eq.I.36})$$

En combinant les trois équations précédentes, les gradients de concentration ionique et de potentiel électrique dans la couche de polarisation peuvent être exprimés comme suit :

$$\frac{dc_i}{dx} = \frac{J_v}{D_{i,\infty}} (c_i - c_i(\Delta x^+)) - \frac{z_i F c_i}{RT} \frac{d\psi}{dx} \quad (\text{Eq.I.37})$$

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{-\sum_i z_i D_{i,\infty} \frac{dc_i}{dx} + J_v \sum_i z_i c_i}{\frac{F}{RT} \sum_i z_i^2 c_i D_{i,\infty}} \quad (\text{Eq.I. 38})$$

Les équations (22) et (23) peuvent être résolues numériquement en utilisant les conditions aux limites:  $c_i = c_i(-\delta)$  pour  $x = -\delta$  et  $c_i = c_i(0^-)$  pour  $x = 0^-$  et en tenant compte de la condition d'électroneutralité dans la couche limite ( $\sum_i c_i z_i = 0$ ). Toutefois la solution numérique nécessite la connaissance d'un paramètre qui sera déterminé à partir des équations (9 ) et (11) sachant que  $\delta = \frac{D}{k}$ . Les valeurs de  $k$  varient en fonction de la diffusivité ionique et entraînent la variation de  $\delta$ .

Pour tenir compte de l'électroneutralité dans la couche limite, certains auteurs [142, 143]

supposent que le transport ionique est contrôlé par l'ion ayant le plus faible coefficient de diffusion, c'est-à-dire que l'épaisseur de cette couche est attribuée aux coefficients de transfert de masse et de diffusion de l'ion le plus lent. A l'inverse, d'autres auteurs [144] considèrent que l'épaisseur de la couche de polarisation est égale à celle correspondant à l'ion le plus rapide (avec le plus grand coefficient de diffusion).

Les taux de rejet intrinsèques des différents ions peuvent également être déterminés à partir de la méthode de variation de vitesse (VVM) [145]. Celle-ci consiste à déduire les taux de rejet intrinsèques en extrapolant les taux de rejet observés à une vitesse d'écoulement infinie (puisque l'épaisseur de la couche limite diminue lorsque la vitesse de circulation du fluide augmente en raison du cisaillement plus important à la surface de la membrane). En effet, on peut écrire à partir des équations (8), (14) et (15) :

$$\ln\left(\frac{1-R_{obs}}{R_{obs}}\right) = \ln\left(\frac{1-R_{int}}{R_{int}}\right) + \frac{J_v}{k} \quad (\text{Eq. I. 39})$$

Dans le cas d'un écoulement turbulent, on peut exprimer le coefficient de transfert de masse de la manière suivante à partir des équations (9), (11b), (12) et (13) :

$$k = a \rho^{(b-c)} \eta^{(c-b)} D^{(1-c)} d_h^{(b-1)} v^b \quad (\text{Eq.I. 40})$$

En introduisant l'équation (25) dans l'équation (24) on obtient :

$$\ln\left(\frac{1-R_{obs}}{R_{obs}}\right) = \ln\left(\frac{1-R_{int}}{R_{int}}\right) + K \frac{J_v}{v^b} \quad (\text{Eq.I.41})$$

avec 
$$K = \left(a \rho^{(b-c)} \eta^{(c-b)} D^{(1-c)} d_h^{(b-1)}\right)^{-1} \quad (\text{Eq.I. 42})$$

En mesurant les taux de rejets observés pour différentes vitesses de circulation tout en maintenant constant le flux volumique de perméat on peut accéder aux taux de rejet intrinsèques à partir des ordonnées à l'origine des droites obtenues en traçant  $\ln\left(\frac{1-R_{obs}}{R_{obs}}\right)$  en fonction de  $\frac{J_v}{v^b}$  pour chaque espèce i.

### **I.8.5. Propriétés des membranes vis-à-vis d'un fluide**

Une membrane peut être caractérisée vis-à-vis d'un fluide à traiter par sa perméabilité hydraulique, son seuil de coupure, son taux de rejet, sa sélectivité et sa charge de surface.

#### **I.8.5.1. Flux volumique et perméabilité hydraulique**

Le flux volumique de perméat est une mesure de volume de perméat par unité de temps et par unité de surface membranaire (le flux volumique est donc homogène en dimensions à une vitesse). On l'exprime généralement en litre par heure et par mètre carré de membrane. Le flux à l'eau pure

( $J_w$ ) est une caractéristique de la membrane qui est flux d'alimentation est parallèle à la surface de la membrane. Dans ce cas, on distingue, trois courants, la solution d'alimentation, le rétentat ou concentrat et le perméat. Il est à noter que la plupart des procédés de filtration mis en œuvre actuellement dans l'industrie utilisent le mode tangentiel.

$$J_w = \frac{P}{R_m \eta} \quad (\text{Eq.I. 43})$$

où  $\eta$  représente la viscosité dynamique de l'eau à la température considérée et  $R_m$  la résistance hydraulique (intrinsèque) de la membrane.

### **I.8.5.2. La perméabilité hydraulique (LP)**

Représente le flux volumique de perméat par unité de Pression. On l'exprime en litre par heure, par mètre carré de membrane et par unité de

Pression de travail. C'est une propriété intrinsèque de la membrane qui permet de comparer les matériaux entre eux (il est nécessaire de préciser la température à laquelle sont réalisées les mesures en raison de l'influence de celle-ci sur la viscosité du fluide). En l'absence de soluté (solvant pur) :

$$J_{wP} = L_p \cdot P \quad (\text{Eq.I. 44})$$

Si l'on considère que la membrane est un milieu poreux, la perméabilité  $L_p$  peut être reliée à la géométrie de pore considérée à partir de l'équation de Hagen-Poiseuille :

$$J_w = \frac{r_p^2}{8(X/A)} P \quad \text{géométrie cylindrique. (Eq.I. 45)}$$

$$J_w = \frac{r_p^2}{3(X/A)} P \quad \text{géométrie en feuillets (Eq.I. 46)}$$

où  $r_p$  représente le rayon de pore moyen (pores cylindriques) ou la demi-hauteur moyenne (pores « en feuillets ») des pores tandis que  $X/A_k$  représente le rapport de l'épaisseur sur la porosité de la membrane.

### **I.8.5.3. Le Facteur de réduction volumique (FRV) ou facteur de concentration volumique (FCV)**

Il désigne la même grandeur physique qui est définie comme le rapport du volume initiale de la solution d'alimentation sur le volume de rétentat à l'instant considéré (il s'agit donc d'une grandeur sans dimension)

### **I.8.5.4. Seuil de coupure**

Les membranes d'ultra- et de nanofiltration sont caractérisées par leur seuil de coupure. Il s'agit de la masse molaire de la plus petite molécule arrêtée à 90% (ou à 95% selon le fournisseur) par la membrane dans des conditions opératoires données. Il s'exprime généralement en Dalton (unité équivalente à des grammes par mole). Le seuil de coupure renseigne l'utilisateur sur la plage d'utilisation de la membrane mais sa valeur exacte ne doit être considérée qu'à titre indicatif. En

effet, les molécules ont des géométries variées et il est possible que des espèces de masse molaire inférieure au seuil de coupure soient retenues par la membrane, de même que des espèces de masse moléculaire légèrement supérieure la traversent. Il est donc important de retenir que le seuil de coupure est défini par rapport à un soluté donné. Par ailleurs, l'hétéroporosité (loi de distribution des pores suivant leur diamètre) des membranes peut être plus ou moins importante. On peut ainsi caractériser une membrane d'ultra- ou de nanofiltration, pour une séparation donnée, dans des conditions fixées, par une courbe de variation du taux de rejet d'un soluté en fonction de sa masse moléculaire .

#### **I.8.5.5. Sélectivité**

Il s'agit d'une grandeur sans dimension qui traduit l'aptitude d'une membrane à rejeter un soluté de type 1 plutôt qu'un soluté de type 2. On définit la sélectivité d'une membrane pour un composé 1 par rapport à un composé 2 comme :

$$S_{1/2} = \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{Eq.I. 47})$$

où  $T_i$  désigne le taux de transmission de l'espèce  $i$ .

Comme pour le taux de rejet, il est possible de raisonner sur les grandeurs observées (dépendant des conditions hydrodynamiques de filtration) ou sur les grandeurs intrinsèques (propres à la membrane).

### **I.9. Les argiles**

Les argiles sont utilisées par l'homme depuis des millénaires par la plupart des civilisations. Elles sont des matières premières minérales extrêmement abondantes à la surface de la terre. Souvent constituées de minéraux hydratés, les phyllosilicates proviennent généralement de l'altération des feldspaths et des minéraux ferromagnésiens des roches éruptives. Le processus d'altération est principalement régi par un mécanisme chimique sous l'effet de l'eau, des composés solubles de l'eau et de la température. L'utilisation des argiles dans les procédés céramiques nécessite de considérer les transformations thermiques et leurs transformations structurales. La nature et l'étendue des transformations structurales sont fortement conditionnées par la structure de phyllosilicates qui doit être connue avec précision.

L'argile est un constituant des terres grasses et molles en présence d'eau, et qui contiennent des particules fines dont la taille est inférieure à  $2\mu\text{m}$  [146]. La taille des particules d'argile résulte des mécanismes de désintégration physique ou mécanique des roches, et des transformations chimiques.

L'argile, matériau naturel qui contient habituellement des phyllosilicates (silicates en feuillets), est plastique à l'état humide et durcit par séchage ou chauffage. Elle peut également renfermer des minéraux qui n'induisent aucune plasticité (le quartz par exemple) et/ou de la matière organique : ce sont les phases associées [147].

### **I.9. 1. Propriétés et applications**

Les diverses applications des argiles sont liées à leurs propriétés spécifiques dont l'adsorption, l'échange d'ions et la nature de leurs surfaces. En France, les quantités d'argile utilisées annuellement par l'industrie sont de l'ordre d'un million de tonnes. 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.) [148-149].

### **I.9. 2. Structure cristalline des argiles**

#### **I.9.2.1. Maille élémentaire d'un phyllosilicate**

La structure d'un phyllosilicate peut être décrite par la translation dans les trois directions de l'espace d'une unité de volume élémentaire appelée maille cristalline. Celle-ci doit contenir tous les éléments constitutifs du phyllosilicate. Ainsi, la formule représentative de la structure, appelée "formule structurale" peut être établie.

### **I.9.2.2. Dimensions**

La plupart des phyllosilicates possèdent un réseau cristallin orthorhombique, monoclinique ou triclinique [147-150]. Les valeurs des paramètres  $a$  et  $b$  de la maille, déduites des analyses par diffraction des rayons X, avoisinent respectivement  $5\text{\AA}$  et  $9\text{\AA}$ . Ces valeurs dépendent des éléments occupant les sites octaédriques (coordination 6) et tétraédriques (coordination 4). Le paramètre  $c$  dépend de la nature du feuillet ( $\sim 7\text{\AA}$  pour les feuillets TO,  $\sim 9,5\text{\AA}$  pour les feuillets TOT), ainsi que de la taille des cations de compensation dans les différentes couches lorsqu'il y a des substitutions isomorphiques (substitutions entre éléments de même charge, de même géométrie et de taille comparable) ou diadochiques (substitutions entre éléments dont la charge, la géométrie, la taille ou l'électronégativité ne sont pas les mêmes) [151].

### **I.9.2.3. Substitutions**

Les cavités de la couche tétraédrique d'un feuillet contiennent essentiellement des ions silicium et les cavités de la couche octaédrique des ions aluminium ou magnésium. Cependant de nombreuses substitutions peuvent avoir lieu dans les différentes couches. Les ions silicium sont substitués par des cations trivalents. Les ions aluminium ou magnésium sont substitués par des ions monovalents tri- ou divalents.

Les substitutions introduisent un excès de charges négatives dans le feuillet. Cette charge est compensée par la présence de cations dans l'espace interfoliaire. Les substitutions sont dites isomorphes, car elles se font sans modification de la morphologie du minéral et les dimensions du feuillet restent quasi-inchangées. Une autre source de charge non équilibrée sur les minéraux argileux est la neutralisation incomplète des charges des atomes terminaux aux extrémités des couches, ainsi que des charges de bordure qui apparaissent lors de la rupture d'un cristal. Il existe alors un déséquilibre de charge électrique au voisinage des surfaces. Par conséquent, les particules argileuses auront généralement une charge négative à la surface. La densité de charge, souvent électronégative, est une des caractéristiques fondamentales des argiles. Des cations présents dans le milieu environnant viennent alors se localiser au voisinage du feuillet, en particulier dans l'espace interfoliaire, afin de compenser le déficit de charge. Ces cations ne font pas partie intégrante de la structure en couche et peuvent être remplacés, ou échangés, par d'autres cations présents en solutions et ils jouent un grand rôle sur les propriétés des argiles [152]. Pour mesurer la quantité de charge négative en surplus, la notion de capacité d'échange cationique (CEC) est utilisée, qui est une caractéristique importante dans la classification des argiles et une distinction essentielle par rapport aux milieux granulaires.

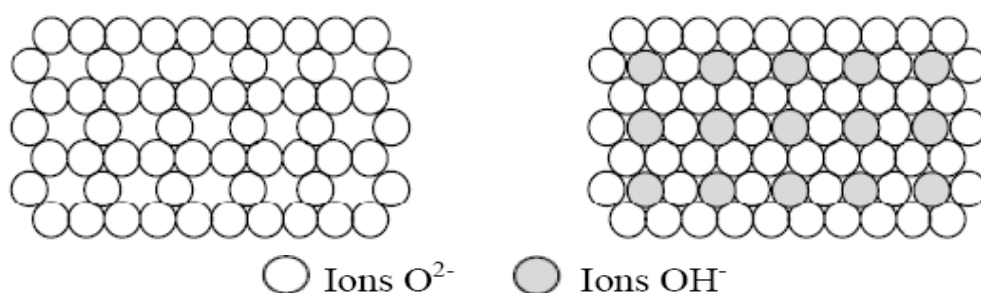
#### I.9.2.4. Arrangement bidimensionnel

Les minéraux phyllosilicates sont des minéraux lamellaires : leur structure est organisée en plans ioniques successifs. Macroscopiquement, la morphologie des cristaux est sous la forme de plaquettes peu épaisses et idéalement développées dans deux directions de l'espace [153]. Les phyllosilicates sont caractérisés par le fait que la trame silicatée s'étend d'une façon « infinie » dans un plan (001). Ainsi, tous les phyllosilicates se présentent sous la forme de cristaux aplatis et montrent la possibilité d'un clivage (001) [154]. La liaison chimique entre les éléments dans la structure cristalline d'un phyllosilicate est dite ionocovalente, car son énergie de liaison ne correspond pas exactement à une liaison covalente, ionique, hydrogène ou de Van der Waals. Cependant pour des raisons de simplification de la représentation de la structure, elle est considérée comme purement ionique.

La structure peut être représentée comme un assemblage bidimensionnel de deux types de formes géométriques : l'octaèdre et le tétraèdre. L'organisation mutuelle de ces éléments structuraux induit la formation de plans d'ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$  selon deux types d'arrangements :

- a) L'arrangement plan hexagonal d'ions  $O^{2-}$ ;
- b) L'arrangement plan compact d'ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$

La superposition d'un arrangement plan compact et d'un arrangement plan hexagonal délimite des cavités tétraédriques constituant une couche tétraédrique (figure I.26). La superposition de deux arrangements plans compacts forme des cavités octaédriques conduisant à une couche octaédrique (figure I.28) [155].



**Figure I.28.** (a) Arrangement plan hexagonal d'ions  $O^{2-}$  et (b) arrangement plan compact d'ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$  [153]

#### I.9.2.5. Types structuraux

Les phyllosilicates se présentent sous la forme d'empilements de feuillets, eux même composés de différents plans dits octaédriques et tétraédriques [156-157]. Le plan tétraédrique (T) est formé par

un réseau de tétraèdres d'oxygène se développant suivant le plan (*ab*), le plan octaédrique (O) est parallèle au plan tétraédrique. Il est formé par la mise en commun d'octaèdres d'oxygène et d'hydroxyles (Figure.I.28). Les tétraèdres partagent leurs trois oxygènes basaux pour former un réseau pseudo-hexagonal ou plan basal de feuillet. Le quatrième oxygène est orienté vers l'intérieur du feuillet, déterminant également un réseau pseudo-hexagonal. A l'intérieur des cavités de ce second réseau viennent s'insérer des groupements hydroxyles, le plan atomique ainsi formé étant commun à deux couches T et O. Les arrangements de ces feuillets donnent naissance à trois types de motifs dans lequel M est un cation bivalent ou trivalent [147]

### I.9.2.6. Le motif TO

La couche octaédrique est associée à une seule couche tétraédrique, le feuillet est dit de type 1:1. L'épaisseur du motif est d'environ 7Å. Sa composition est  $[M_{4-6}(OH)_2]^{6+}[Si_4O_{10}(OH)_2]^{6-}$ , c'est notamment le cas de la kaolinite.

### I.9.2.7. Le motif TOT

La couche octaédrique est disposée entre deux couches tétraédriques (Figure I.29), le feuillet est dit de type 2:1. L'épaisseur du motif est d'environ 10Å, comme dans le cas de la muscovite. Sa composition est  $[M_{2-3}]^{6+} [Si_4O_{10}(OH)_2]^{6-}$

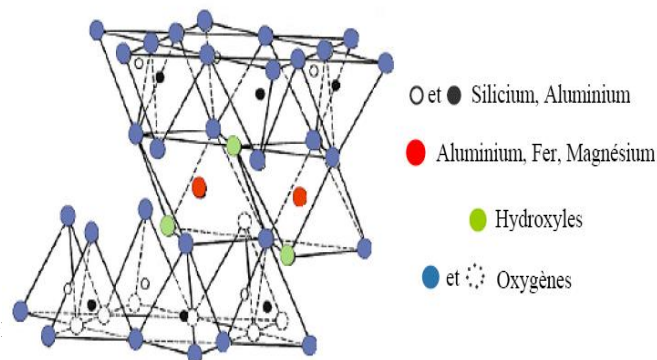


Figure I.29 : Représentation d'un feuillet silicaté 2:1 [158].

silicate 2:1 [158].

### I.9.2.8. Le motif TOT O

Une couche octaédrique libre s'associe à un motif TOT. L'épaisseur de l'ensemble est d'environ 14Å.

## I.10. Classification des minéraux argileux

Les minéraux argileux, dont la composition chimique est d'une grande diversité, peuvent être classés à partir de 3 critères (tableau 2) :

- La valeur de la charge interfoliaire par demi maille  $[O_{10}(OH)_2]$ . Elle est égale au bilan des substitutions isomorphiques dans le feuillet (remplacement de cations de charge différente créant un défaut ou un excès de charge dans le feuillet) ;
- La subdivision di- ou trioctaédrique ;

c) L'origine de la charge négative en excès (couche T et/ou O).

Il existe plusieurs types de phyllosilicates, les plus utilisés dans les compositions de matériaux ont soit une structure de type TO, soit une structure de type TOT. Ainsi le tableau 2 présente quelques minéraux argileux appartenant à ces deux types de phyllosilicates.

**Tableau I .7.** Classification de minéraux argileux fréquemment utilisés[158].

<b>Groupe</b>	Charge du feuillet	Nature de la couche octaédrique	feuillet	Exemple
<b>Kaolin Serpentine</b>	0	Dioctaédrique Trioctaédrique	1 :1	<i>Kaolinite</i> , nacrinite Amesite
<b>Mica</b>	1	Dioctaédrique Trioctaédrique	2 :1	<i>Muscovite</i> , paragonite Phlogopite, biotite

### **I.11. Kaolin**

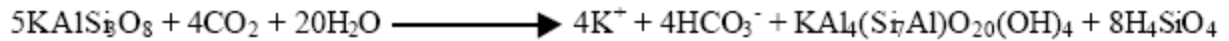
Le terme kaolin, d'origine chinoise, vient de "Kaoling", nom d'une colline située à proximité de Yaochao-Fu dans la province de Kiangsi, où cette matière blanche et plastique a été exploitée à partir de 210 avant Jésus-Christ. La plupart des argiles et minéraux argileux proviennent de la transformation de silicates primaires ou de roches volcaniques, sous l'influence de processus physiques et chimiques impliquant l'eau de la surface de l'écorce terrestre.

Certaines substances, une fois dissoutes dans l'eau, augmentent le caractère acide de celle-ci, accélérant ainsi la décomposition des minéraux primaires. Helgeson et Mackenzie, ont montré que la dissolution du gaz carbonique atmosphérique peut, lors de l'hydrolyse tripler les vitesses de décomposition des feldspaths potassiques et de formation de la kaolinite. Si le drainage de ces

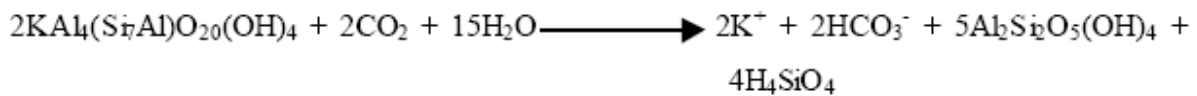
roches par l'eau est abondant, ce processus géochimique naturel conduit directement à la formation de la kaolinite suivant l'équation



En revanche, si le drainage est faible, le transfert de potassium est incomplet et il se forme de l'illite [84] selon la réaction



Lors d'un drainage ultérieur, cette illite peut poursuivre son hydrolyse, en expulsant le potassium, pour conduire alors à la kaolinite



Des réactions analogues permettent de décrire l'hydrolyse de l'albite (feldspath sodique) directement en kaolinite ou en un composé intermédiaire (montmorillonite sodique).

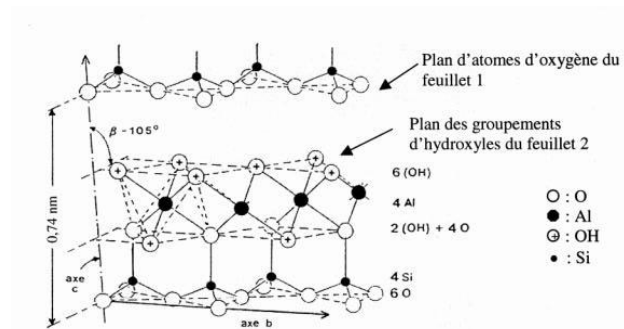
D'après [158-159], dans les mêmes conditions d'hydrolyse, la formation de kaolinite est dix fois plus rapide à partir de l'albite que des feldspaths potassiques. La stabilité chimique des autres roches formatrices de minéraux varie également au cours du temps. En règle générale, elle dépend de l'environnement de l'eau de surface, de la force des liaisons entre les cations et les atomes d'oxygène dans la structure du minéral et de l'état d'hydratation de ces cations. La stabilité d'un silicate est souvent d'autant plus élevée que le nombre de groupements  $\text{SiO}_4$  est grand. Elle varie pratiquement comme le rapport Si/O.

### **I.11.1. Traitement**

Compte tenu, de la sensibilité du processus de kaolinisation à la modification des niveaux de circulation hydrothermale, aux variations de température dans la masse granitique et aux hétérogénéités de composition du granite, un kaolin présente généralement des caractéristiques différentes dans un même gisement. Pour avoir un produit commercialisable, aux propriétés constantes, il faut donc lui faire subir après extraction toute une série de traitements, dont le principal est l'enrichissement.

Une matière première commercialisée sous l'appellation kaolin, satisfait généralement les conditions suivantes :

- rester blanc après cuisson à 1400°C ;
- présenter un diamètre modal maximum des grains (généralement de 20µm), qui n'excède pas 50-63µm ;
- contenir au moins 80% en poids de kaolinite.



**Figure I.30. Structure d'un minéral de type 1:1: cas de la kaolinite**

La kaolinite, de formule chimique  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , constitue un exemple représentatif de ce type de minéraux. En l'absence de défauts, sa maille cristalline élémentaire, qui contient deux motifs, appartient au système triclinique et son groupe spatial est  $C1$ . Ses paramètres cristallographiques [159] sont :

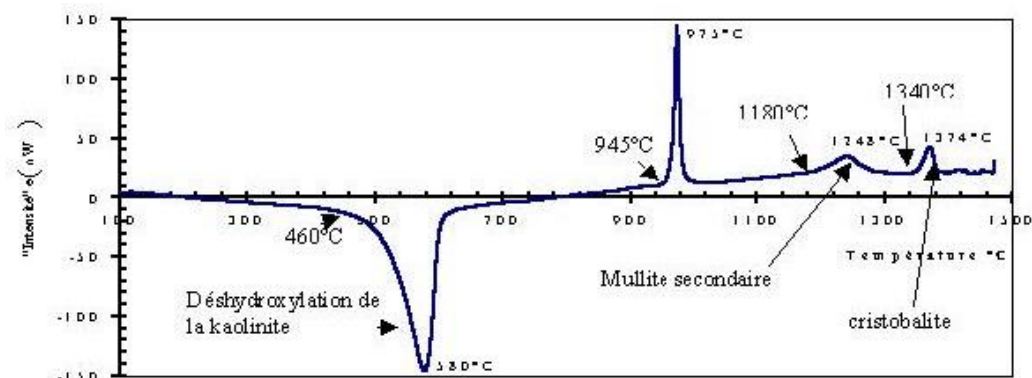
$$a = 0,5155 \text{ nm} \quad b = 0,8945 \text{ nm} \quad c = 0,7405 \text{ nm}$$

$$\alpha = 91,70^\circ \quad \beta = 104,86^\circ \quad \gamma = 89,82^\circ$$

### I.11.2. Transformation de la kaolinite pendant un traitement thermique :

#### I.11.2.1.. Phénomène thermique observés pendant Traitement thermique de la kaolinite

La kaolinite subit un certain nombre de phénomènes thermiques au cours d'un chauffage observables sur une courbe d'analyse thermique différentielle (figure I.31) Si les températures associées à ces différents événements sont bien connues et admises de tous, il n'en est pas de même, de la nature de certaines des transformations qui les accompagnent.



**Figure I.31. Analyse thermique différentielle d'un kaolin**

Le pic endothermique observé entre  $460^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$  est caractéristique de la déshydroxylation de la kaolinite. Il s'agit du départ de l'eau de constitution, suivant un mécanisme de diffusion [160], et de la formation d'un matériau amorphe appelé métakaolin. La transformation associée au pic exothermique observé au voisinage de  $950\text{-}980^\circ\text{C}$  fait l'objet d'un certain nombre de controverses liées aussi bien à son mécanisme qu'à la composition chimique de l'éventuelle phase cristalline

formée. Le faible pic exothermique observé vers 1200-1250 est généralement attribué à la formation de mullite dite secondaire. La formation de cristobalite est responsable d'un troisième pic exothermique détecté vers 1350°C.

### **I.11.3. Nature de la transformation observée vers 980°C :**

#### **I. 11.3.1. Dualité spinelle mullite**

La nature de la transformation exothermique du métakaolin observée vers 980°C a fait, et fait encore, l'objet de nombreuses études. Un grand nombre de techniques ont été utilisées pour caractériser ce phénomène (diffraction des rayons X, résonance magnétique nucléaire, microscopie électronique en transmission, spectroscopie infrarouge ...). Toutefois l'état quasi amorphe du matériau dans ce domaine de température rend l'interprétation des résultats souvent délicate. Trois phénomènes différents ont été ainsi proposés pour expliquer l'origine du phénomène exothermique :

- (i) formation d'une phase de structure spinelle et /ou nucléation de mullite [159]
- (ii) évolution de l'aluminium vers la coordinence VI la plus stable [160]
- (iii) extraction de silice amorphe.

Il s'agit en fait de trois aspects différents d'une même réalité. Ainsi selon Gualtieri et al [161-162], la kaolinite bien ordonnée, conduirait à une ségrégation entre des zones riches en silice et des zones riches en alumine. Ces dernières seraient à l'origine d'une phase intermédiaire de structure spinelle. Les matériaux très désordonnés conduiraient eux directement à la formation de mullite. Des vitesses de traitement thermique très faibles favoriseraient aussi la ségrégation au sein du métakaolin et la formation de la phase intermédiaire de structure spinelle. En revanche lors d'une montée en température rapide, la ségrégation restant très limitée, la mullite pourrait se former directement. Selon ce schéma, le rapport entre les quantités de phase de structure spinelle et de mullite formées pendant le phénomène exothermique dépendrait de l'importance de la ségrégation au sein du métakaolin. Les études réalisées sur d'autres produits à base de silice et d'alumine sont en accord avec l'hypothèse selon laquelle la présence de zones enrichies en alumine favorise la formation de la phase de structure spinelle. Ainsi, [163] ont pu montrer que la quantité de cette phase formée à partir d'un xerogel  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  augmente avec la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  du produit de départ. Par ailleurs, Lemaître et al [164] n'ont obtenu qu'une très faible quantité de phase de structure spinelle à partir de pyrophyllite ( $4\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ).

#### **I.11.3. Composition de la phase de structure spinelle formée.**

La composition chimique proposée pour la phase de structure spinelle formée à partir du métakaolin varie selon les auteurs. Brindley et Nakahira [165], qui ont été parmi les premiers à

identifier la présence de cette phase, ont conclu, comme d'autres après eux [166], à la présence 'un réseau cationique constitué de Al et Si. La composition proposée] était  $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ , valeur confirmée] en 1990 suite à une étude en microscopie électronique en transmission (MET) réalisée à partir d'un monocristal de kaolinite. Chakravorty et Ghosh après traitement chimique par NaOH, ont obtenu eux, la composition  $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  [167]

D'autres chercheurs ont identifié cette phase comme étant de l'alumine.

C'est notamment le cas de Leonard [168], qui a étudié la densité du produit de décomposition de a métakaolinite, de Percival et al. [169], qui ont analysé les bandes d'adsorption infrarouge de cette phase. L'hypothèse d'une alumine g ayant dissous un faible taux de silice est aussi fréquemment retenue (moins de 10 % pour Sonuparlak et al., de l'ordre de 8 % en poids ( $\text{SiO}_2 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pour Okada et al.[170].

#### **I.11.4. Mullite primaire et mullite secondaire**

##### **I.11.4.1. Mullite primaire**

La mullite formée à basse température à l'intérieur des feuillets des argiles est généralement dite primaire [170]. Elle se présente sous forme de petits cristaux aciculaires [171] Il s'agit d'une phase riche en aluminium ; des stoechiométries alumine-silice de 2 pour 144, voire même de 10 pour 145 ont été rapportées. Sa température de formation varie énormément selon les auteurs. Liu et al [172] n'ont observé des cristaux de 20-30 nm de mullite qu'après 4 heures de traitement à 1150°C alors que Lee et Moon [172] ont pu mettre en évidence par microscopie électronique en transmission avec filtre d'énergie la présence de cette phase dès 940°C. Les OH- résiduels encore présents au sein du métakaolin pourraient jouer un rôle primordial lors de la formation de cette mullite primaire.

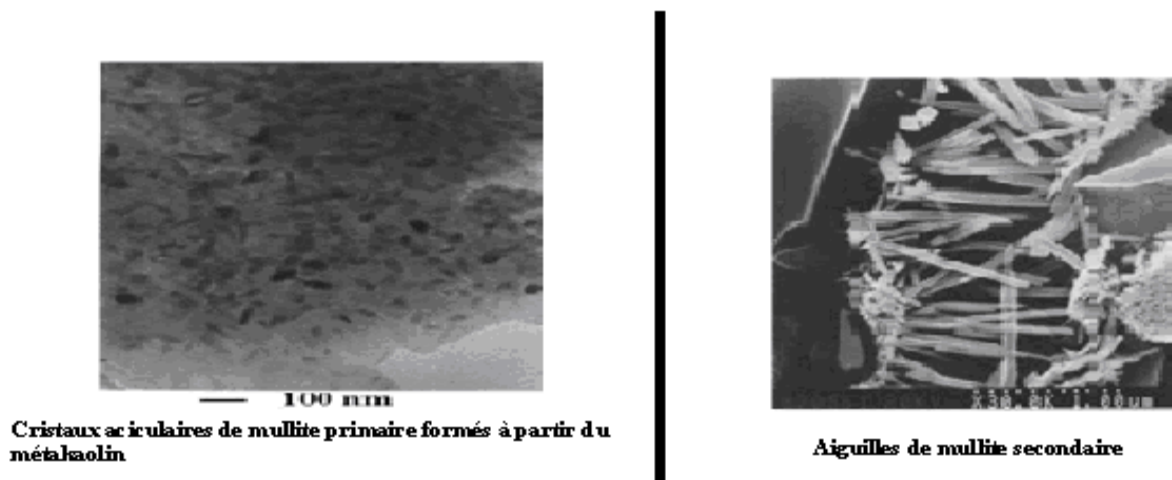
##### **I.11.4.2. Mullite secondaire**

A haute température, une autre forme de mullite apparaît dite secondaire. La différence entre cette dernière et la mullite primaire réside dans la morphologie et la taille des cristaux. Selon cet auteur, seules les aiguilles de mullite secondaire peuvent grossir et être observables au microscope optique, tandis que de mullite primaire est constituée d'agrégats de cristaux aciculaires de l'ordre de 100 Å. Même si Schüler [173] n'a détecté aucune différence entre les spectres de diffraction des rayons X de ces deux mullites, des différences d'absorption en infra-rouge ont été rapportées. Lorsque la température augmente, alors que les grains de mullite primaire croissent légèrement, ceux de mullite secondaire tendent à se dissoudre dans la phase vitreuse. Il a aussi été remarqué qu'en présence d'une abondante phase vitreuse, les grains de mullite primaire, restés intacts à haute température, pourraient servir de centre de nucléation pour la mullite secondaire. Chen et al [174]

ont montré, à partir de l'étude d'un mélange de kaolinite et d'alumine, que la formation de mullite secondaire diminue la quantité de phase vitreuse. Les mécanismes évoqués pour rendre compte de cette réaction sont les suivants :

- interdiffusion à l'état solide entre l'alumine et la silice;
- dissolution des phases riches en alumine par un liquide eutectique métastable, suivi d'une précipitation de la mullite .
- réaction entre les phases riches en alumine et les impuretés contenues dans la phase vitreuse riche en silice pour former un liquide transitoire, à partir duquel précipiterait la mullite

En présence de  $K_2O$  le premier liquide riche en impuretés peut apparaître dès  $985^\circ C$ .



**Figure I.32.a. Présentation de la mullite primaire et secondaire (image MEB) [173].**

#### **I.11.4.3. Ajout d'oxyde d'aluminium.**

Les premiers travaux sur la synthèse et les propriétés texturales des minéraux argileux modifiés inorganiques et similaires à celles des zéolites ont été réalisés par quelques laboratoires. A cause de leur grande performance et surtout leurs stabilités thermiques et dans une dynamique de recherches scientifiques pluridisciplinaires.

On présente essentiellement la modification de kaolin par l'ajout d'alumine avec des quantités différente pour augmenter la porosité, élaboré l'étude de la texture dans le traitement des effluents.

#### **I.11.4.4. Obtention de l'alumine- $\alpha$ .**

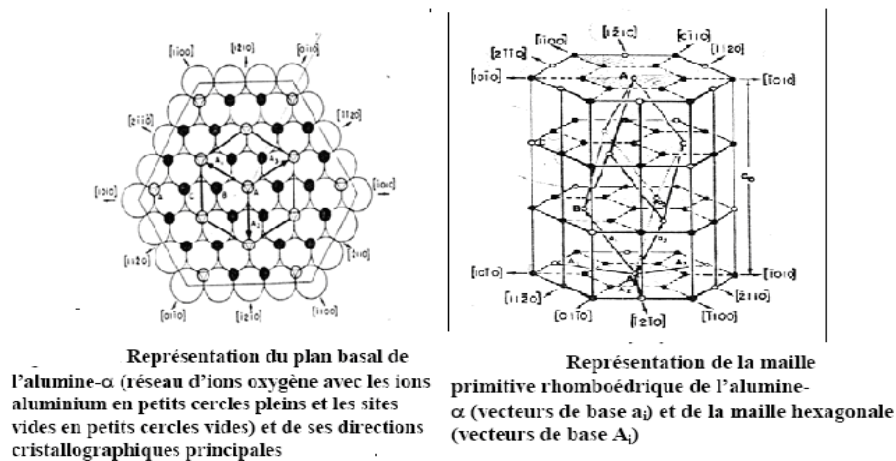
L'alumine est une céramique oxyde qui peut être utilisée sous sa forme mono- ou poly cristalline. Pour les applications industrielles ou pour les fibres, la production de monocristaux revient trop chère et coûte aussi en temps. On s'intéressera donc à la forme polycristalline [175].

#### **I.11.4.5. Présentation de l'alumine.**

Il existe une seule phase stable de l'oxyde d'aluminium : l'alumine- $\alpha$ . Cette alumine appartient au groupe d'espace  $R 3 c \bar{1}$  (ou encore  $D 6/3 d$ ) [176] car elle cristallise dans le système rhomboédrique dont elle possède la symétrie maximale du réseau. Toutefois, on décrit souvent la maille primitive grâce à une maille hexagonale et en introduisant les indices de Miller-Bravais hexagonaux. Sa

structure est décrite comme ayant des anions  $O^{2-}$  arrangés de manière hexagonale compacte avec des cations  $Al^{+3}$  occupant les  $2/3$  des sites octaédriques Figures 16 [177] Les sites vides de la sous structure de cations, sont utilisés pour définir les sommets de la maille unitaire. Les paramètres de cette cellule hexagonale unité sont :  $a_0 = 4,7589\text{\AA}$ ,  $c_0 = 12,951\text{\AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$ .

Le Tableau I.7 résume quelques propriétés physiques et mécaniques de l'alumine- $\alpha$  [177].



**Figure I.32.b. Structure d'alumine [177]**

La stabilité chimique et la résistance à l'oxydation sont des critères importants pour la sélection de matériaux travaillant sous air à des températures comprises entre 1000 et 1500°C. Comme toutes les céramiques oxydes, l'alumine- $\alpha$  offre une excellente résistance à l'oxydation mais en présence de silice, sa sensibilité vis à vis des impuretés et plus particulièrement des alcalins, limite son utilisation. Avant de regarder ses propriétés à haute température et les problèmes liés à la présence d'impuretés particulièrement pendant le fluage, intéressons-nous aux modes d'obtention de l'alumine- $\alpha$

**Tableau I.8. Propriétés de l'alumine- $\alpha$  poly-cristalline (>99,9%).**

<b>Température de fusion</b>	2053°
<b>Conductivité thermique</b>	35W/m.K
<b>Coefficient de dilatation thermique</b>	(25-1000°C) $7.8-8,1 \times 10^{-6}$
<b>Densité</b>	3,97 g/cm <sup>3</sup>
<b>Module d'Young</b>	380-410GPa
<b>Ténacité</b>	4MPa $\sqrt{m}$

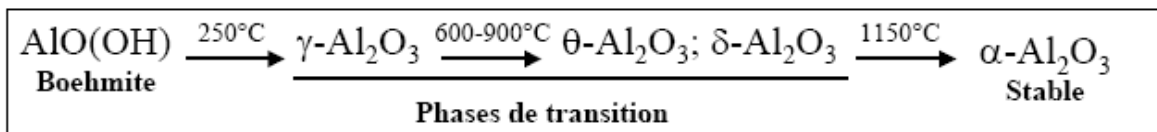
### I.11.5. Boehmite

#### I.11.5.1. Passage de la boehmite à l'alumine- $\alpha$

Les gels colloïdaux obtenus à partir d'alkoxydes d'aluminium sont formés en milieu acide et sont composés de particules de boehmite  $\text{AlO}(\text{OH})$ . Par exemple, le sol commercial de  $\text{AlO}(\text{OH})$  colloïdale, le  $\text{AL}_2\text{O}$  [178] comprend une suspension de pH proche de 4 à laquelle sont ajoutées des particules d'alumine- $\alpha$  de 50 nm de diamètre moyen (20 % en poids). Le fabricant donne aussi un pourcentage en poids pour les impuretés présentes de: 0,03 pour  $\text{SiO}_2$ , 0,0004 pour  $\text{Na}_2\text{O}$  et 0,0006 pour  $\text{CaO}$  garantissant ainsi un sol presque pur.

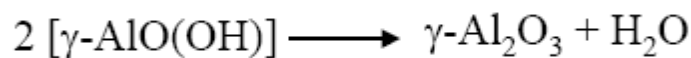
En général, un gel traité thermiquement se transforme en une phase solide plus stable. Cette évolution implique des modifications chimiques, des transformations cristallographiques de la matière solide et une réorganisation du réseau du solide ainsi que de la géométrie des porosités [179]. La formation de phases métastables peut avoir lieu (phase cristalline de transition ou phase vitreuse) avant la cristallisation de la phase thermo dynamiquement la plus stable.

En ce qui concerne la boehmite, les phases de transitions formées lors du chauffage sont généralement les suivantes :



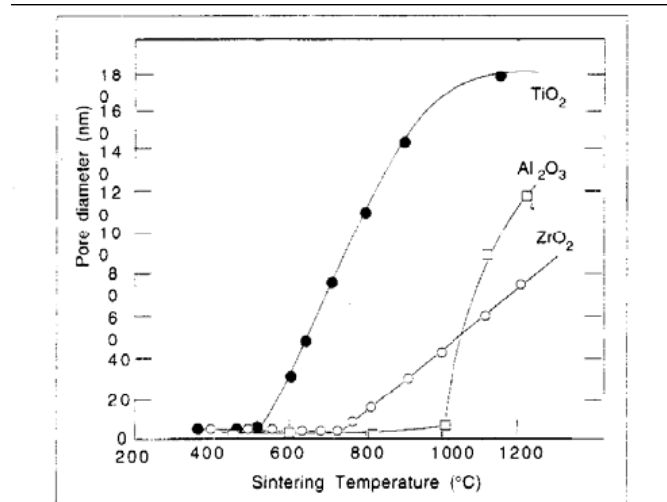
Les densités des alumines de transition (3,67, 3,58 et 3,65  $\text{g}/\text{cm}^3$  resp. pour  $\gamma$ ,  $\theta$  et  $\delta$ ) et de la boehmite (3,07  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) sont inférieures à celle de l'alumine- $\alpha$  (3,99  $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

Pendant la 1ère étape, lors de la formation de l'alumine de transition  $\gamma$ , il y a déshydratation de la boehmite ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ) par combinaison des groupes OH à la surface de chaque couche atomique suivant la réaction ci-dessous:



Cette déshydratation de la boehmite est topotactique, c'est-à-dire que la structure du cristal se transforme sans destruction de la morphologie du cristal d'origine. Les deux autres alumines de transition ( $\theta$  et  $\delta$ ) sont obtenues par réorganisation des cations et sont très similaires en structure. Elles sont aussi toutes deux, obtenues de manière topotactique mais avec des changements dans la structure de la porosité de manière à accommoder la densification.

En ce qui concerne la porosité, la perte d'eau de la 1ère étape du procédé d'obtention d'alumine- $\alpha$  a pour conséquence la striction du matériau. Le départ de ces feuillets d'eau laisse une porosité finement divisée. Petit à petit ces pores sont absorbés par de plus gros.



**Figure.I.33. Diamètre des porosités en fonction des températures de frittage pour des membranes céramiques base sol-gel [180].**

Cependant, la structure d'une céramique obtenue à partir d'un sol-gel dépend de la nature du cation dans le réseau solide. La Figure 17 [177] montre l'évolution de la taille de la porosité pour différents « matériaux sol-gel » (TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [181], en fonction de la température de frittage du matériau. La dimension des porosités reste très faible jusqu'à une certaine température de traitement thermique dépendant du matériau.

En ce qui concerne la phase stable d'alumine- $\alpha$ , dès que la nucléation devient possible, les grains d'alumine- $\alpha$  grossissent rapidement au détriment de la population initiale de cristallites d'alumines  $\theta$ , ce qui a pour conséquence un réseau de pores emprisonnés à l'intérieur de chaque grain d'alumine- $\alpha$ . Si en plus les alumines de transition proviennent de gels de boehmite, alors les pores sont aussi larges que les grains et sont incapables de stopper la migration des joints de grains quand l'alumine- $\alpha$  est formée vers 1100°C. Donc, après la transformation totale du gel en alumine- $\alpha$ , la microstructure du matériau consiste en un réseau vermiculaire dans lequel la porosité comme la phase solide sont continues et avec des réseaux de pores de la même taille que les grains d'alumine- $\alpha$ . C'est pourquoi un grand nombre de chercheurs ont travaillé sur le problème de densification du matériau toujours en utilisant de « faibles » températures de frittage. Pour ce fait, ils ont essayé d'influencer la transformation en alumine- $\alpha$ . D'après la littérature, l'alumine- $\alpha$  ne se forme pas avant que la phase de transition du précurseur atteigne une certaine taille. Il a aussi trouvé que la phase  $\alpha$  avait tendance à croître presque immédiatement après nucléation et que certains petits grains d'alumine- $\alpha$  étaient entourés par une phase d'apparence vitreuse. Pour lui, cela était lié à l'existence entre 2 cristaux de même composition mais de structures différentes, de quelque chose d'identique à un liquide eutectique comme cela se passe pour la silice pure. D'autres

personnes comme Hirayama [182] ont étudié les caractéristiques à hautes températures d'alumines de transition ultra-fines. Ils ont trouvé que pour ces petites particules (<100nm), la transformation en alumine- $\alpha$  à lieu à 1335°C au lieu de 1000°C.

Tableau I.9. Caractéristiques d'oxyde d'alumine

Noms	Synonymes formules	Structures. Cristal couleurs	Densité(Kg/d m <sup>3</sup> )	Temp. De fusion(C°)	Utilisations
	Alumine Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hexagonale incolore	3,965	2072	thermique
Oxyde D'aluminium	$\alpha$ Alumine (corindon)	Rhombique incolore	3,97	2015 ± 15	Electrique Biomédical Chimique, optique,
	$\gamma$ alumine	Cristalline Microscopique blanc	3,5 – 3.9		

### I.11.5.2. Etude de l'alumine

#### I.11.5.2.1. Description de l'alumine

L'alumine, lorsqu'elle est sous la forme anhydre a pour formule chimique Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, oxyde d'aluminium,. Elle présente un polymorphisme structural remarquable avec les variétés :

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ,  $\delta$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , $\theta$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [183],

$\kappa$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ,  $\epsilon$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ,  $\eta$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et  $\chi$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .

On la trouve à l'état naturel dans la bauxite, sous forme hydratée, mélangée à de l'oxyde de fer. On la trouve aussi comme minerai sous forme de corindon ( $\alpha$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). On la prépare généralement par déshydroxylation des oxyhydroxydes  $\gamma$ -AlO(OH) (boehmite) et  $\alpha$ -AlO(OH) (diaspore) ou des hydroxydes  $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub> (bayerite) et  $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub> (gibbsite).

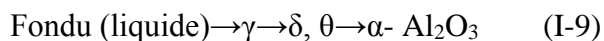
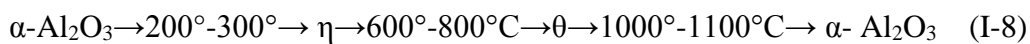
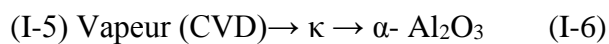
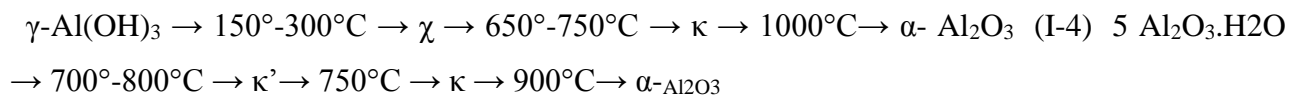
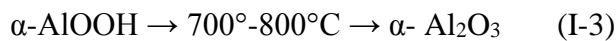
#### I.11.5.2.2. Différents états cristallographiques

Dans un article paru en 1998, Lévine et Brandon font une mise au point sur le polymorphisme de l'alumine et les séquences de transition entre les différentes phases [184]. L'alumine cristallise sous différentes formes, l'une stable ( $\alpha$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), les autres métastables ( $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\theta$ -,  $\kappa$ -,  $\epsilon$ -,  $\eta$ -, $\chi$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Elle existe aussi à l'état amorphe. Les phases métastables sont souvent considérées comme des alumines de transition (ou basse température). Les phases  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$  et  $\kappa$  sont observables sous forme d'alumine pure, tandis que les autres ( $\epsilon$ ,  $\eta$ ,  $\chi$ ) ne le sont qu'en présence d'ajouts tels que ZrO<sub>2</sub>, des silicates et des alcalins.

Les structures métastables des aluminés métastables peuvent être divisées en deux catégories avec l'arrangement des ions oxygène dans une structure cubique à faces centrées (CFC) ou hexagonal (HCP). C'est ensuite les différentes distributions des cations dans chaque structure qui donnent les différents polymorphes. Les structures d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fondées sur une structure cubique à faces centrées (CFC) d'oxygènes sont: gamma (γ, cubique), êta (η, cubique), thêta (θ, monoclinique), delta (δ, tétragonale ou orthorhombique), kappa (κ, orthorhombique), chi (χ, cubique), tandis que la structure fondée sur une structure hexagonale compacte (HCP) est représentée par α (trigonal)

### **I.11.5.2.3. Transformation des aluminés métastables**

La transformation des aluminés de transition est un sujet de recherche qui a déjà donné lieu à une grande production de littérature. Sous l'action de chaleur, γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suit une série de transformations polymorphiques. La séquence des transformations de phase peut varier selon la méthode d'élaboration du polymorphe, la présence des impuretés et des dopants [185]. Les intervalles de température donnés correspondant à la stabilité de la phase cristalline, sont approximatives et dépendent de plusieurs facteurs : degré de cristallinité, présence des impuretés dans le matériau de départ, et du traitement thermique appliqué.



## **I.12. Méthodes de caractérisation**

### **I. 12.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)**

#### **I. 12.1.1. Le microscope électronique à balayage**

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces signaux forment une image, dite électronique. Ils permettent aussi de déterminer la composition chimique de l'échantillon analysé ou l'une de ses phases. Les principales émissions sont de six types :

- les électrons secondaires,
- les électrons rétro-diffusés,
- les électrons Auger, les rayons "x",
- les radiations du bruit de fond,

- la cathode luminescence.

L'excitation de l'échantillon est produite par un faisceau d'électrons primaires accélérés, Provenant d'un filament de tungstène chauffé situé au sommet du canon à électrons. Illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises et les zones d'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi (minéral ou grain) très rapidement.

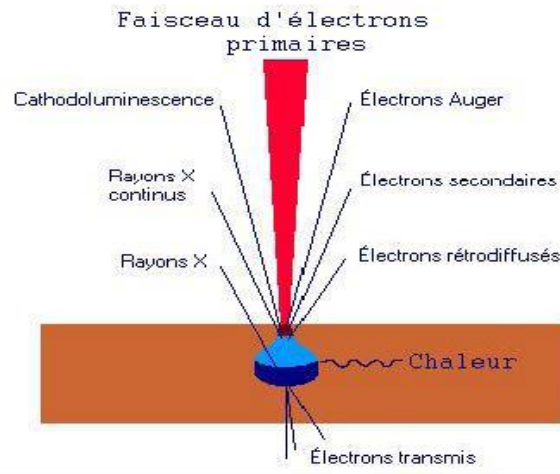


Figure .I.34. Illustration des zones d'interaction entre les électrons primaires et l'échantillon et les principales émissions produites

La détection d'électrons secondaires permet d'analyser la topographie de l'échantillon.

Les électrons rétro-diffusés indiquent la densité des phases minérales présentes, permettant la visualisation de minéraux sur un échantillon poli, notamment pour ceux ayant un numéro atomique élevé. Les rayons "x" permettent l'identification des éléments chimiques et l'évaluation de leur concentration. Le bruit de fond spectral provient d'électrons primaires ayant perdu, sous forme de rayons "x" presque toute leur énergie lors de diffusions inélastiques dans l'atome. La cathodoluminescence représente l'émission de photons d'énergie voisine de la lumière visible. Ces photons sont émis suite à l'absorption d'un électron primaire dans un trou créé par un électron déjà éjecté de l'orbitale. Les électrons Auger sont émis d'un atome lors de l'auto absorption d'un rayon "x" produit par ce même atome. Ces électrons proviennent toujours d'une couche électronique de plus faible énergie.

## I. 12.2. Diffraction des rayons X

### I. 12.2.1. Introduction

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde ( $0.1 < \lambda < 10\text{nm}$ ) sur un échantillon argileux orienté ou non. On a utilisé un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde est  $\lambda_{\text{Cu}_{K\alpha}} = 1,542 \text{ \AA}$ . Ce rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté.

La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par **la loi de Bragg** :

$$n\lambda = 2d_{\text{hkl}} \sin\theta \quad (\text{Eq .I.48})$$

où

**n** : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction ,

**$\lambda$** : longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm)

**d** : distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller  $h,k,l(\text{\AA})$  ,  **$\theta$**  : Angle de diffraction ( $^{\circ}$ ) La valeur de  $d_{\text{hkl}}$  dépend du paramètre de la maille et de mode de réseau

### **I. 12.2.2. Analyse thermogravimétrie (ATG)**

La chauffe 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 Thermo-Gravimétrique (ATG). L'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 ATD.

### **I.12.2.3. Analyse calorimétrique à balayage différentiel (Differential Scanning Calorimetry)**

#### **I.12.2.4. Analyse par la DSC.**

La DSC est une méthode d'analyse thermique qui consiste à élever la température d'un échantillon et d'une référence. La DSC mesure l'énergie nécessaire pour ramener la température de l'échantillon à celle de la référence lors des transformations. Avec cette technique, les deux réceptacles - l'un contenant l'échantillon à analyser, l'autre, vide, constituant la référence - sont séparés dans deux fours placés dans la même enceinte calorifique. La température des deux fours est élevée simultanément par la même quantité de calories fournies par les résistances

programmées de chauffage. Lorsqu'une transformation se passe, et selon qu'elle soit endothermique ou exothermique, l'échantillon absorbe ou dégage de l'énergie. Pour maintenir sa température équivalente à celle de la référence, le générateur de puissance lui fournit plus ou moins de puissance que celle fournie à la référence et cette différence d'énergie est enregistrée en fonction de la température ou du temps.

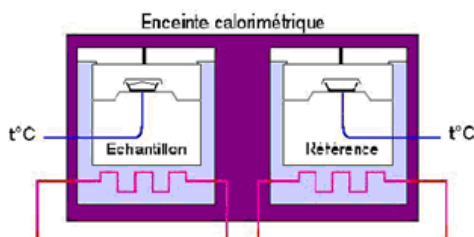


Figure I.35. Principe de l'analyseur par DSC

#### I.12.2.4. Analyse par spectrophotométrie ultraviolet visible /UV.

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 OPTIZEN 2120UV. C'est un spectrophotomètre 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:

$$A = \mu \cdot l \cdot c \quad . \text{ ( Eq. I.49)}$$

Avec :

**A** : densité optique, nombre sans dimension ;

**$\mu$** : coefficient d'extinction molaire ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ;

**l**: longueur de la cuve, dans notre cas  $l = 1 \text{ cm}$  ;

c: concentration de l'espèce à doser.

Les détecteurs de spectrophotomètre utilisés sont saturés pour une absorbance supérieure à certaines valeurs : il est donc nécessaire de diluer les échantillons les plus concentrés avant leur dosage

#### **I.12.2.5. Spectroscopie Infra rouge**

L'application de la spectroscopie pour l'identification des composés minéraux est beaucoup moins facile que dans le cas des substances organiques.

Cependant les produits inorganiques peuvent être caractérisés par leur spectre infra rouge dans lequel les vibrations intervenant dans la région  $4000-400\text{cm}^{-1}$  sont spécifiques des molécules et des groupes polyatomiques, et celle apparaissant dans la zone  $400\text{ cm}^{-1}$  à  $4000\text{cm}^{-1}$  sont plutôt liées au mode cristallin et caractérisent la géométrie du cristal.

## **II. Elaboration des membranes céramiques.**

On a mis au point quatre membranes céramiques cuites à des températures différentes. La première membrane monocouche (70% kaolin; 25% d'oxyde d'alumine et 5% de l'oxyde zirconium ) symbolisé par *MCK1* cuit à 1050°C. Une deuxième membrane *MCK2* synthétisée à partir de la même barbotine cuit à une température de 1150°C. L'activation de ces membranes est réalisée par l'ajout d'une couche mince, à base d'alkoxyde, dans le but d'améliorer les performances vis-à-vis les effluents liquides. Ces membranes sont engobées par le gel de l'alumine triéthoxyde pour obtenir des membranes (*MCKA1* et *MCKA2*) plus performantes.

### **II. 1. Préparation de la couche activée.**

On mélange dans un bêcher avec un rapport de 1 mole d'alkoxyde de l'alumine triéthoxyde avec 100 moles d'eau à un pH acide [1,5 - 3]. Le mélange est maintenu à une température de 80°C sous agitation pendant 24 heures par une méthode de sol gel.

Les membranes céramiques modifiées sont engobées par le gel formé et sont ensuite laissées à l'air libre pendant une journée. Celles qui sont activées sont cuites à une température déterminée.

1. Pour les membranes cuites à 1050°C (*MCK1*), ainsi que pour les membranes céramiques cuites à 1150°C (*MCK2*), la température est fixée à 870 C°.

Les membranes activées utilisés dans notre travail sont de nature inorganique. Leur fabrication nécessite l'étape suivante :

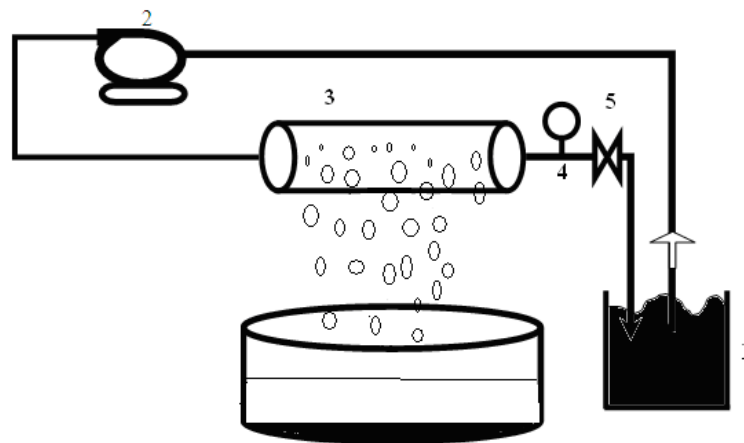
**La couche mince** : il s'agit d'une couche très mince à base **d'alumine triéthoxyde et de zircon** dont l'épaisseur varie de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres. L'engobage ou le dépôt de la couche sur la membrane pour préparer les membranes activées *MCKA1* et *MCKA2*.

#### **II.1.1. Application des membranes inorganiques dans l'étude de filtration.**

Les tests de filtration à travers les membranes céramiques modifiées *MCK1*, *MCKA1*, *MCK2* et *MCKA2* sont effectués à l'aide du même pilote de filtration représenté par la figure.II.34. Les

solutions d'alimentation sont de l'eau du robinet, des solutions de colorants (bleu de méthyle, rouge Congo, vert mythile, bleu de thymole, le bleu d'Evans, le rouge de crésole et le rouge neutre) à des concentrations variables entre  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  et  $10^{-5}$  mol/L ; des solutions de sels (NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  et  $\text{MgCl}$ ) à des concentrations variables entre  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  et  $10^{-5}$  mol/L, des solutions de métaux lourds (cadmium, plomb et zinc) et des rejets industriels et urbains.

Les tests de filtration sont basés sur l'évaluation des performances des membranes inorganiques par l'étude des grandeurs telle que le pH, le FRV (facteur de réduction volumique), la perméabilité, le flux, le taux de rétention et la DCO sont mesurés.



**Figure II.34.** Schéma de pilot de filtration

1) réservoir, 2) pompe centrifuge, 3) support céramique, 4) manomètre, 5) vanne de pression 6) perméat

## II.1.2. Etude des grandeurs de filtration.

Afin d'étudier la perméabilité des membranes inorganiques élaborées (MCK1, MCKA1, MCK2 et MCKA2), des tests de filtration sont réalisés à différentes pressions comprises entre 2bar à 5bar. Les résultats de la variation des flux, FRV, la perméabilité et le pH et la conductivité pour chaque membrane en fonction de la pression sont présentés par les figures suivantes.

### II.1.2.1. Perméabilité membranaire.

Les résultats obtenus de la perméabilité des membranes inorganiques MCK1 et MCK2 préparés avec l'eau du robinet à différentes pression sont présentés par les figuresII. 35-36

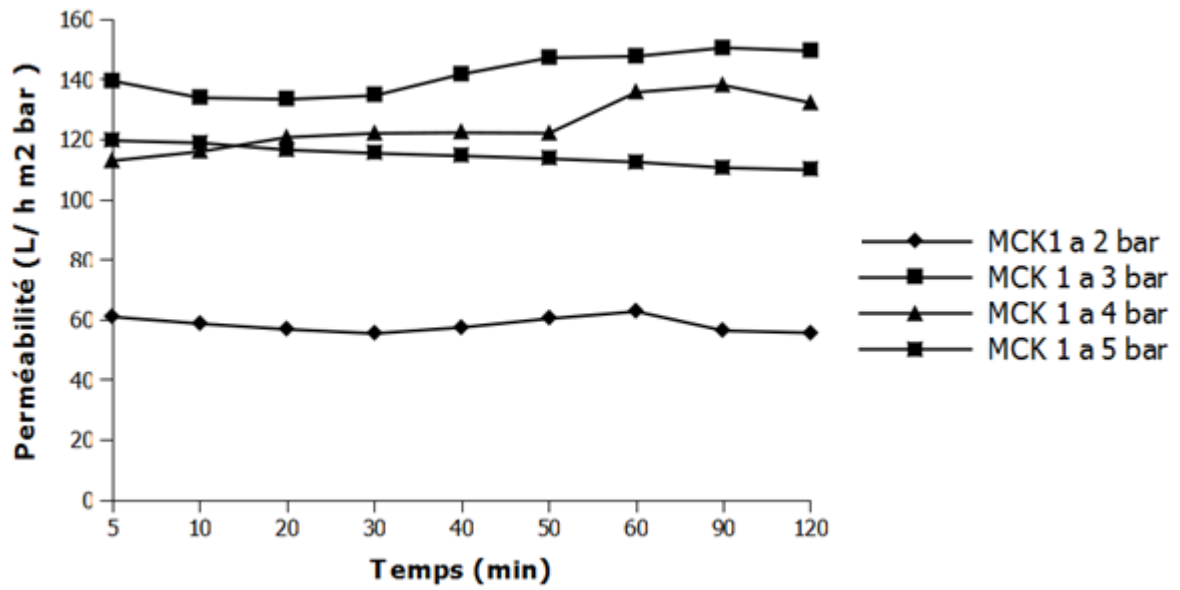


Figure II.35. Variation de la perméabilité de l'eau du robinet en fonction du temps à travers MCK1 à différentes pression

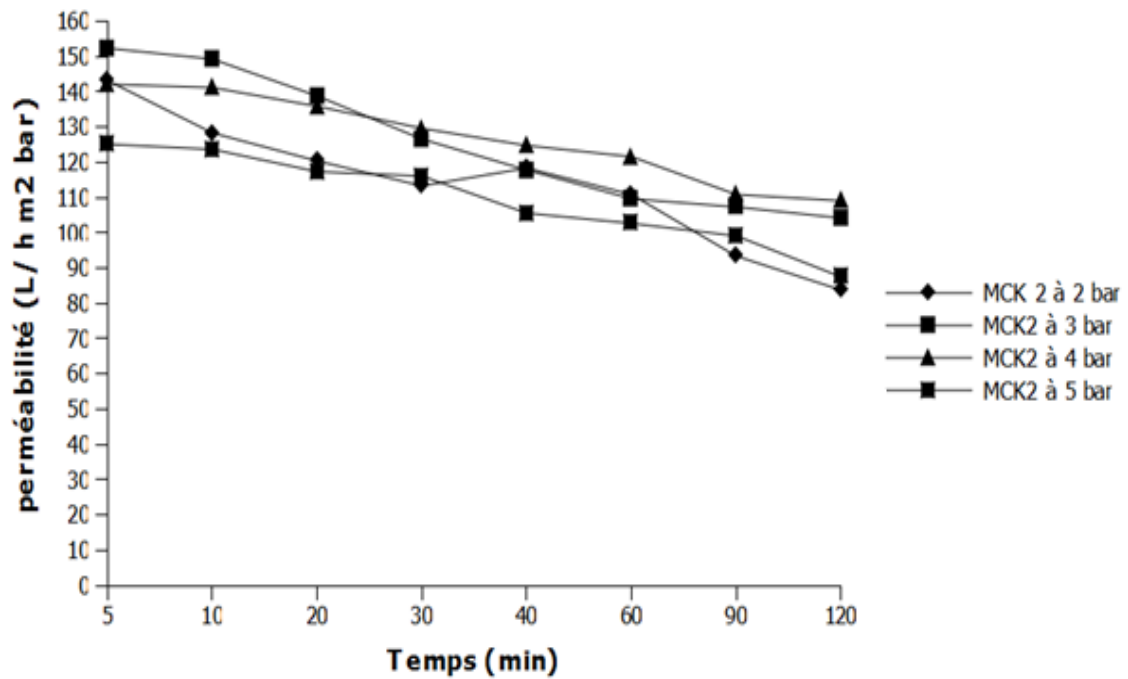


Figure II.36. Variation de la perméabilité de l'eau du robinet en fonction du temps à travers MCK2 à différentes pression

D'après les figures, on observe une valeur constante de la perméabilité de l'eau du robinet en fonction du temps pour les membranes MCK1 à différentes pressions. Pour 5 bars, on enregistre

une valeur de  $160 \text{ L/hm}^2 \text{ bars}$  durant 120 minutes. Tandis que pour les pressions (2 bars, 3 bars et 4 bars), la valeur est variable entre 115 et  $140 \text{ L/hm}^2 \text{ bars}$ . Cette dernière est due à la force appliquée sur la surface membranaire, ce que permet la formation de la double couche électrique qui donne la couche compacte assurant la diminution de la perméabilité durant 120 minutes.

Par contre, pour les membranes MCK2, nous remarquons une diminution importante de la perméabilité à différentes pressions, avec une valeur de  $60 \text{ L/hm}^2 \text{ bar}$ . Ce qui signifie que la formation de couche compacte est due à la morphologie de la structure membranaire et le traitement thermique par ce que la porosité du MCK2.

### II.1.2.2. Flux membranaire.

Les résultats obtenus de flux de l'eau du robinet à travers des membranes MCK1 et MCK2 sous différentes pressions sont présentés par les figures IV.37.38.

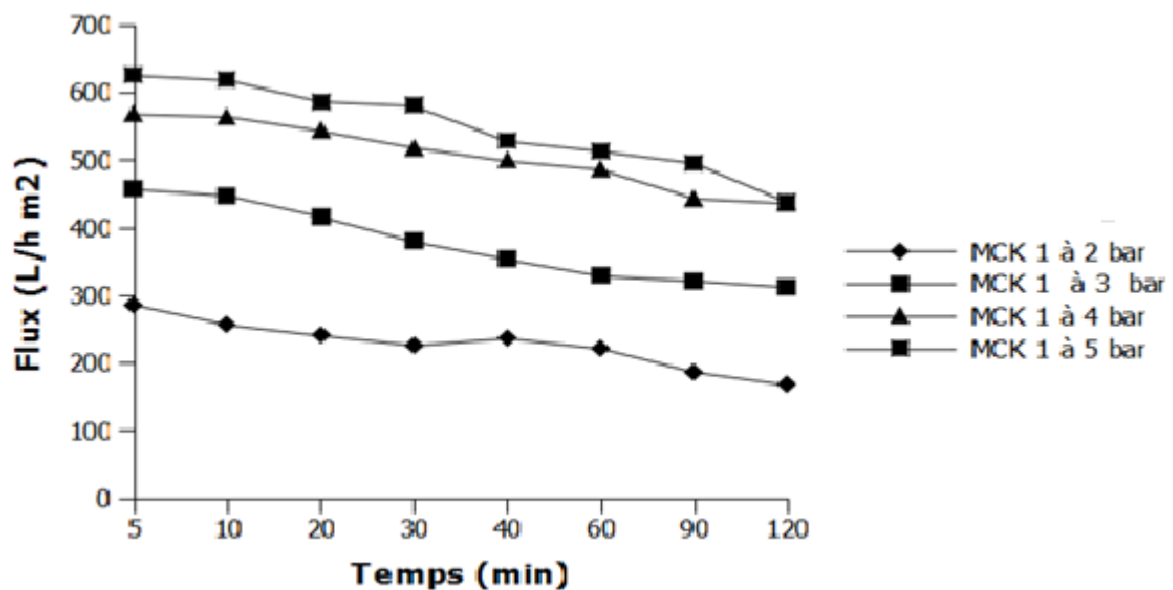


Figure II.37. Variation de flux de l'eau du robinet à travers de MCK1 sous différentes pression en fonction du temps.

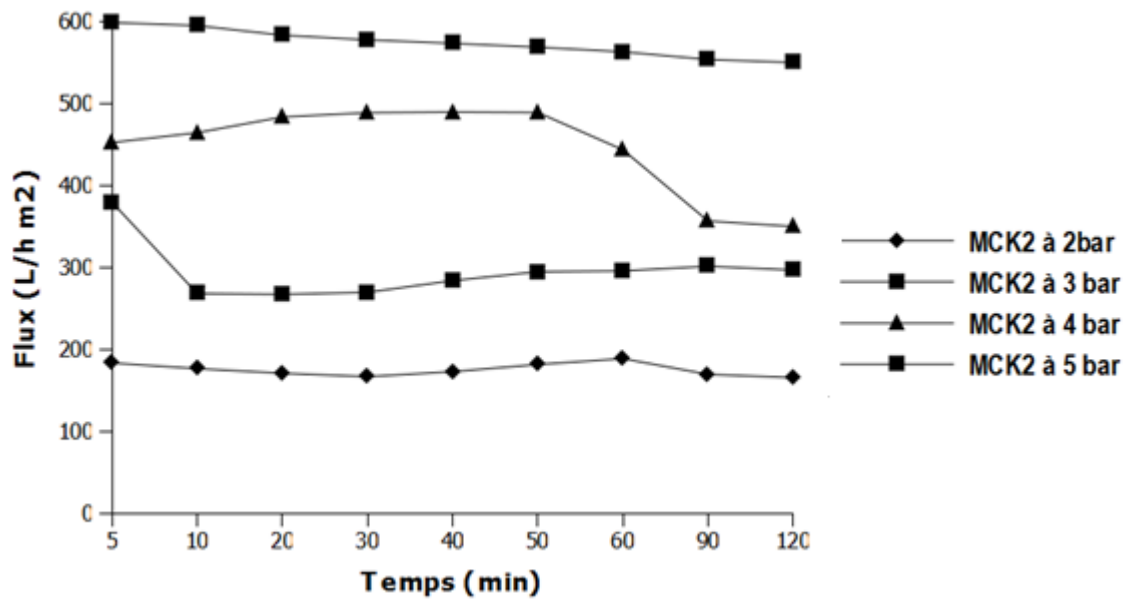


Figure II.38. Variation de flux de l'eau du robinet à travers MCK 2 à différentes pressions en fonction du temps

En utilisant les membranes MCK1, on remarque que le flux de l'eau du robinet reste presque constant durant 120 minutes de filtration à différentes pressions. Les flux varient de 186 L/ hm<sup>2</sup> à 600L/hm<sup>2</sup> quand la pression augmente.

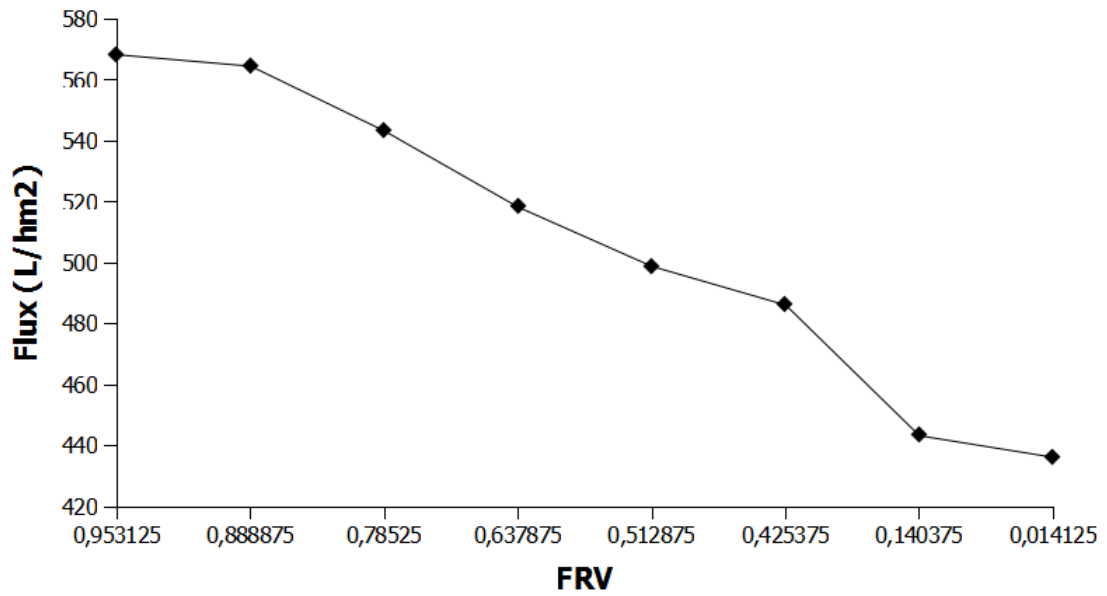
La même remarque pour la membrane MCK2, le flux augmente avec l'augmentation de pression.

D'après ces résultats, on note que la perméabilité de la membrane MCK1 est plus importante que celle de la membrane MCK2.

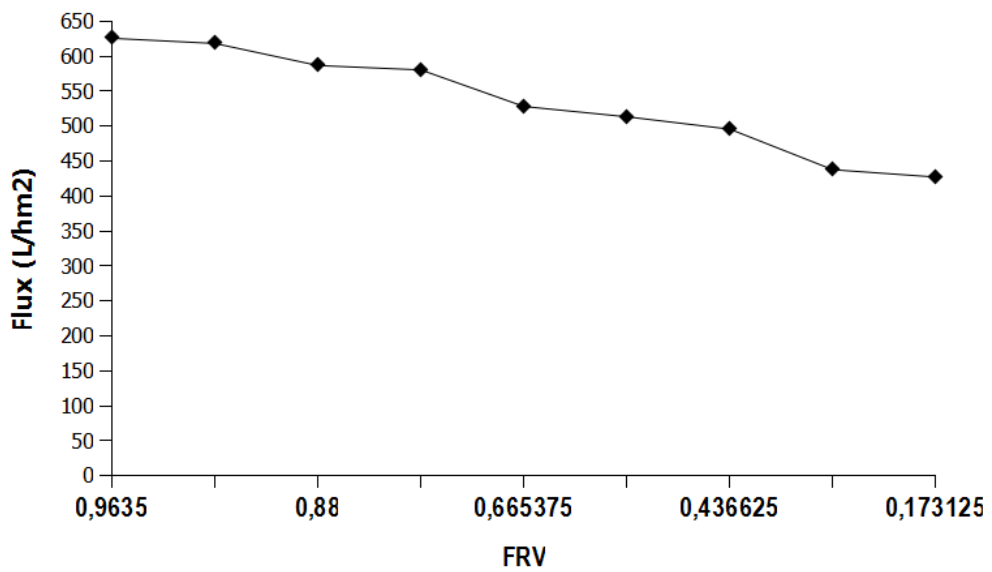
La valeur du flux augmente pour chaque pression avec un pas de 100 L/hm<sup>2</sup>. Par exemple pour 2 bars la valeur est de l'ordre de 300 L/hm<sup>2</sup> et de 630 L/hm<sup>2</sup> pour 5 bars. Ceci est dû à l'augmentation de la pression de filtration qui entraîne l'augmentation de la résistance hydraulique et qui assure l'augmentation de l'épaisseur de la couche de dépôt des particules (gel ou gâteau), et qui reste une propriété colligative (dépend du nombre d'entités qui sont présentes en solution, mais pas de leur nature) [187].

### II.1.2.3. Facteur de réduction volumique

Les résultats des tests de la variation de FRV facteur de réduction volumique en fonction du temps à travers les matériaux MCK1 et MCK2 à différentes pression sont présentes dans les figures II.39, 40, 41, 42, 43 et 44.

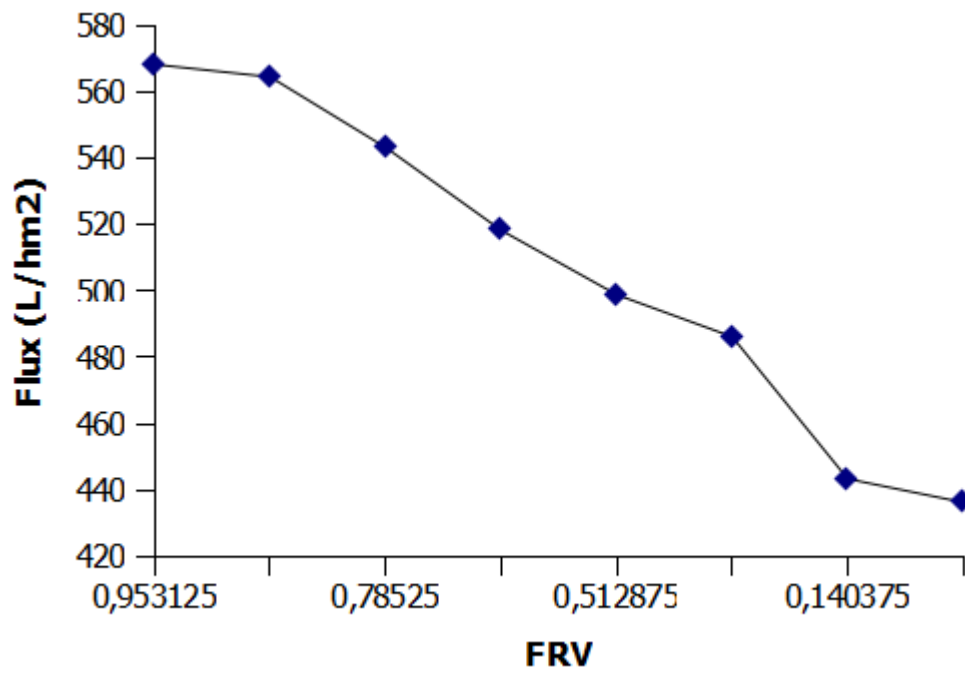


a) MCK1

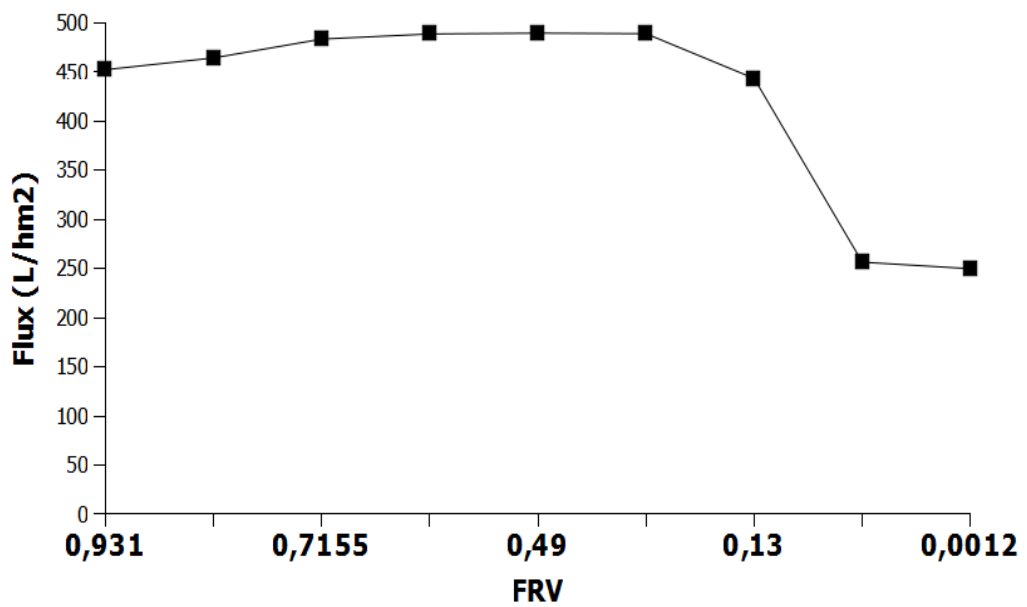


b) MCK2

Figure II.39. Variation de flux de l'eau du robinet à travers MCK1 et MCK2 en fonction du FRV à pression de **5bar** .

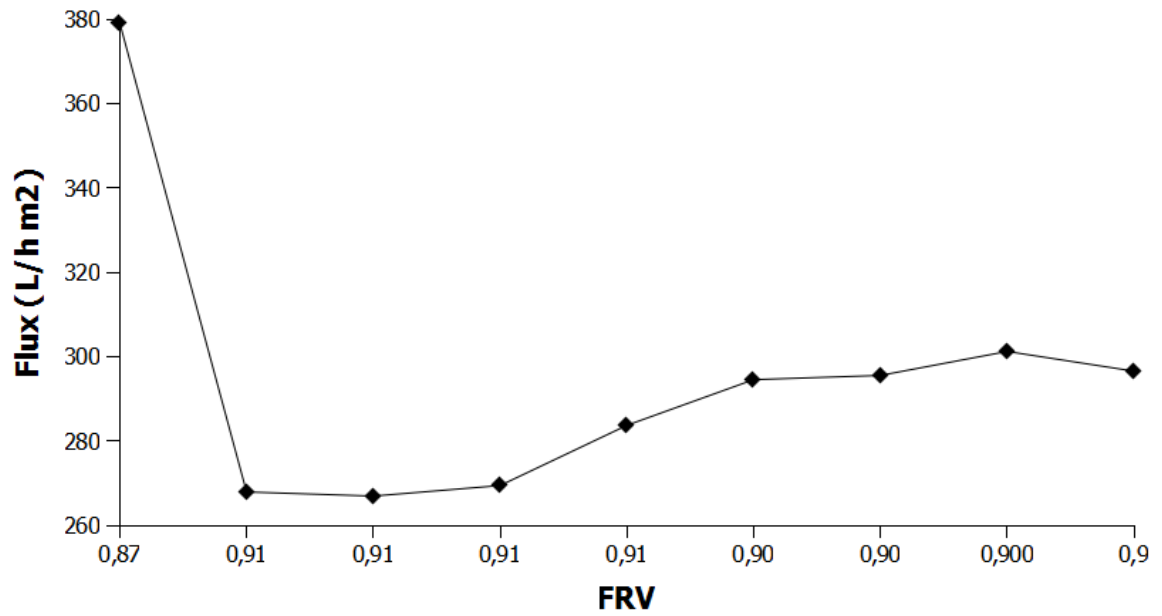


c) MCK1

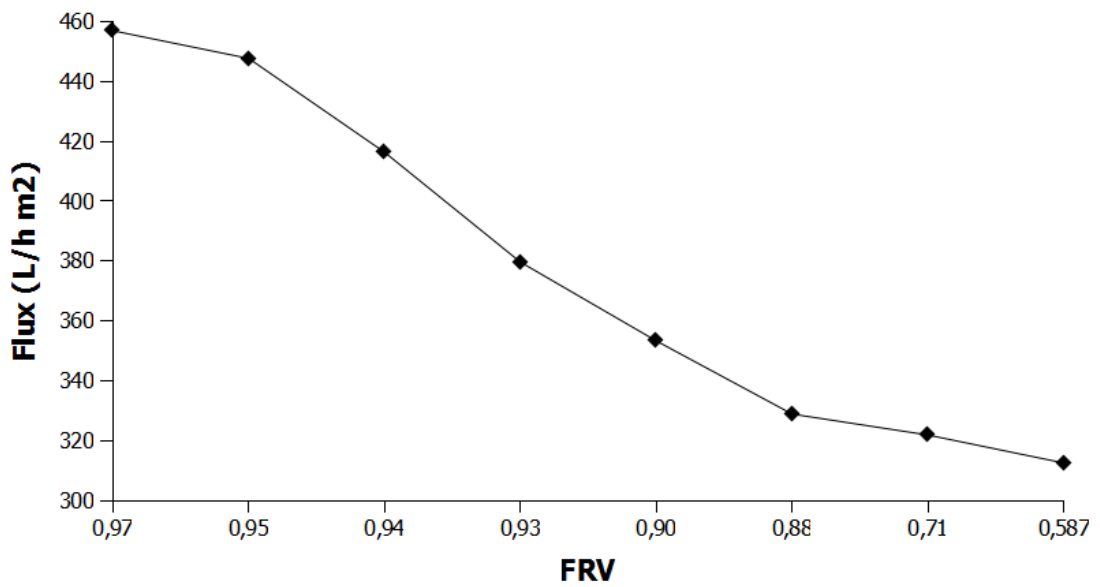


d) MCK2

Figure II.40. Variation de flux de l'eau du robinet à travers MCK1 et MCK2 en fonction du FRV à pression de 4bar.

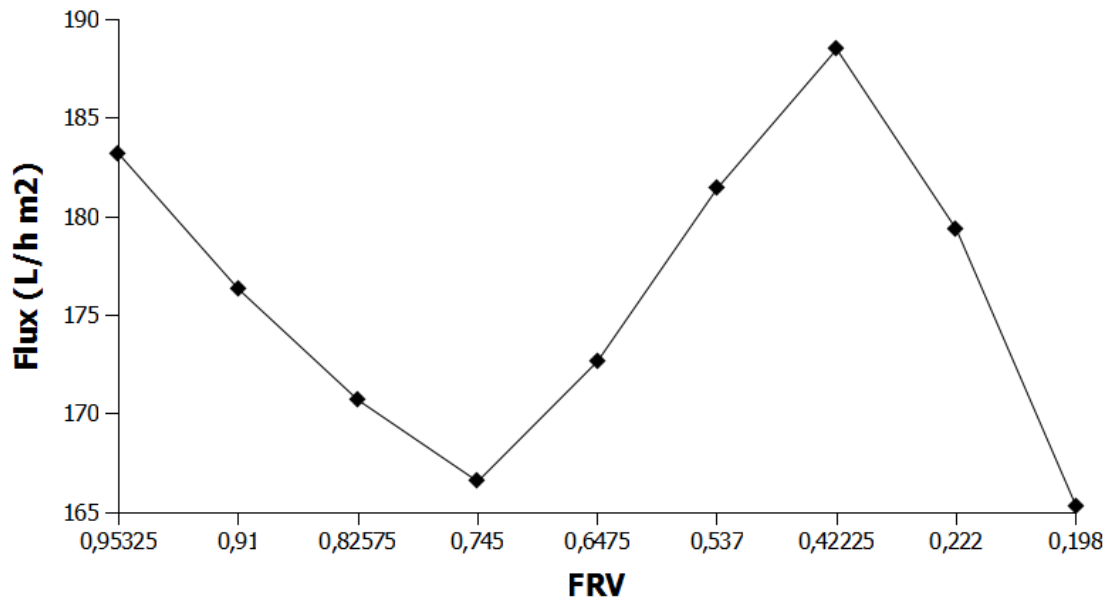


e) MCK1



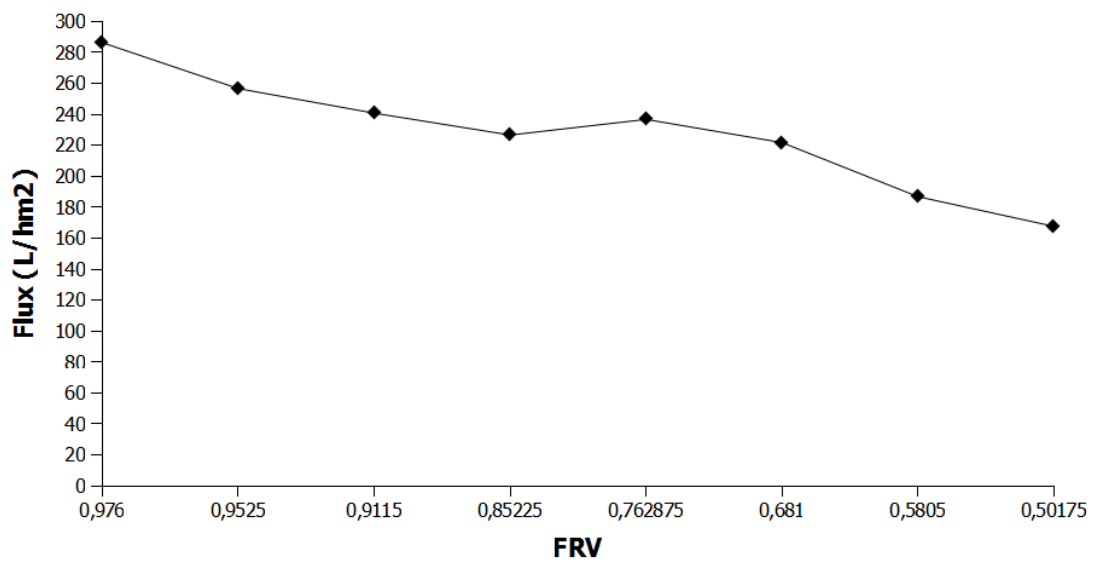
f) MCK2

Figure II.41. Variation de flux de l'eau du robinet à travers MCK1 et MCK2 en fonction du FRV à pression de 3bar.



g) MCK1

Figure II.42. Variation de flux de l'eau du robinet à travers MCK1 en fonction du FRV à pression de 2 bar.



h) MCK2

Figure II.43. Variation de flux de l'eau du robinet à travers en fonction du FRV à pression de 2 bar.

On remarque d'une façon générale que les valeurs de FRV pour les deux membranes MCK1 et MCK2 diminuent en fonction du temps et ne dépassent pas de la valeur de FRV =1 (comme valeur maximale).

Pour les MCK1 à 2 bar, la valeur reste constante et varie entre 0,98 et 0,95. Par contre, lorsqu'on augmente la pression, il y a une diminution importante jusqu'à 0,01 à 5 bar. Mais en utilisant les MCK2 la valeur de FRV diminue de 0,99 à 0,58 sous une pression du 2 bar et de 0,95 à 0,01 pour une pression à 5 bar.

Cette variation est interprétée d'une façon générale par la variation importante de flux volumique de perméat à travers les MCK1 et MCK2 en fonction des pressions appliquées. La diminution de FRV est assurée par l'accumulation de la matière (particules, molécules) au voisinage de la surface des MCK1 et MCK2. Ce qui donne un gradient de concentration qui s'installe à la surface des membranes. Donc, le comportement de l'alimentation sous l'action de la convection qui génère le flux de diffusion de la surface des membranes MCK1 et MCK2 vers la solution d'alimentation forme la couche limite, là où le flux de diffusion étant opposé au flux de convection de solution. Ce qui donne une importante augmentation du phénomène de polarisation de concentration avec le flux de Perméation, puisque plus d'espèces sont amenés au voisinage de la surface sous l'action du flux convectif avec les MCK1 et MCK2 [188].

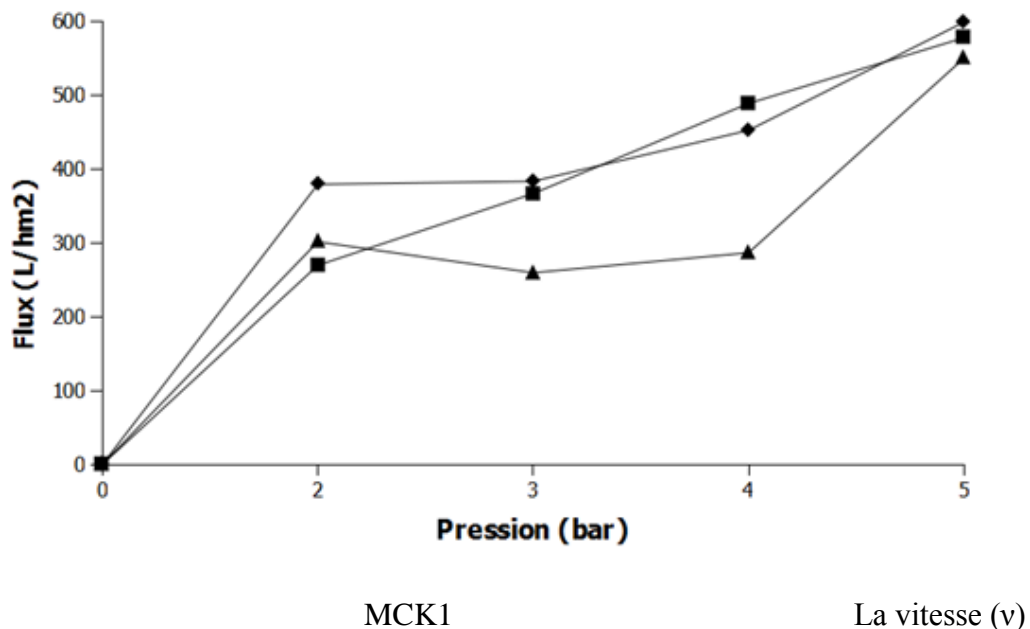


Figure II.44. Variation de flux de l'eau du robinet à travers MCK1 en fonction du FRV à pression de 2 bar

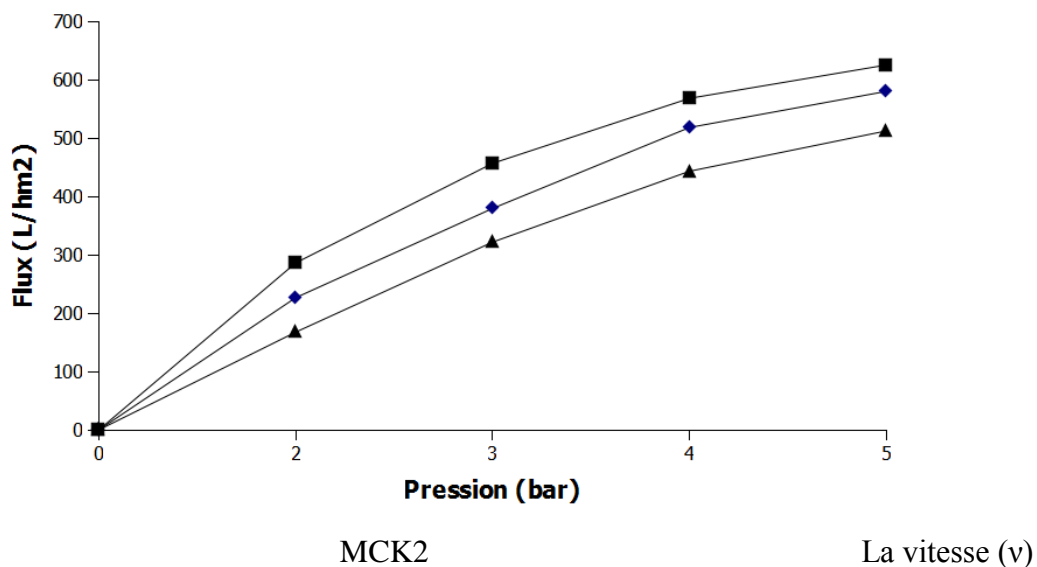


Figure II.45. Variation de flux de l'eau du robinet à travers MCK2 en fonction du FRV à pression de 2 bar

D'après les résultats, il apparaît que le flux des MCK1 et MCK2 augmente en fonction de la pression d'une façon linéaire. On enregistre une valeur de  $577.45 \text{ L/hm}^2$  à 2 bar en utilisant la MCK1 et  $587 \text{ L/hm}^2$  à 5 bar. Par contre à travers la MCK2, le flux est de l'ordre de  $516.32 \text{ L/hm}^2$  pour une pression de 2 bar et  $618 \text{ L/hm}^2$  à 5 bar. Cette expérience montre qu'au-delà d'une certaine pression de filtration, le flux ne varie plus linéairement avec la différence de pression transmembranaire appliquée [189]. Dans ce cas, on parle de la polarisation de la concentration, puisque il y a formation d'une couche (dépôt des gâteaux) au voisinage de la surface des MCK1 et MCK2 ; ce qui fait que cette concentration reste constante et le flux atteint une valeur limite.

Alors, une augmentation de la pression transmembranaire assure une augmentation de l'épaisseur de la couche au voisinage des membranes, provoquant l'augmentation de la résistance hydraulique. Cette augmentation de la résistance hydraulique de la filtration compense l'effet de la pression de telle sorte que le flux reste constant et la vitesse de circulation tangentielle de la solution d'alimentation est très élevée [190].

#### IV.1.2.4. Conductivité

L'étude de la variation de la conductivité des perméats en fonction du temps à travers les différentes membranes est représentée par les tableaux II.10 et 11.

Tableau II.10.Variation de la conductivité de l'eau du robinet en fonction du temps à travers les MCK1 à différentes pression

Temps (min)	à 2 bar	à 3 bar	à 4 bar	à 5 bar
	$\lambda$ ( $\mu\text{s/cm}$ )	$\lambda$ ( $\mu\text{s/cm}$ )	$\lambda$ ( $\mu\text{s/cm}$ )	$\lambda$ ( $\mu\text{s/cm}$ )
0	1116	1168	1198	1196
5	1139	1198	1358	1350
10	1180	1189	1239	1356
20	1159	1226	1198	1362
30	1166	1232	1173	1296
40	1270	1260	1138	1275
50	1161	1232	1129	1199
60	1167	1227	1168	1178
90	1175	1210	1119	1201
120	1172	1200	1120	1193

Tableau II.11.Variation de la conductivité de l'eau du robinet en fonction du temps à travers les MCK2 à différentes pression

Temps (min)	à 2 bar	à 3 bar	à 4 bar	à 5 bar
	$\lambda$ ( $\mu\text{s/cm}$ )	$\lambda$ ( $\mu\text{s/cm}$ )	$\lambda$ ( $\mu\text{s/cm}$ )	$\lambda$ ( $\mu\text{s/cm}$ )
0	1159	1138	1138	1126
5	1121	1440	1145	1221
10	1174	1298	1157	1212
20	1199	1260	1200	1120
30	997	1189	1223	1123
40	1204	1178	1246	1130
50	1199	1209	1225	1160
60	1197	1185	1239	1176
90	1189	1192	1249	1180

<b>120</b>	<b>1228</b>	<b>1193</b>	<b>1253</b>	<b>1113</b>
------------	-------------	-------------	-------------	-------------

La variation de la conductivité des perméats à travers les membranes MCK1 et MCK2 nous a permis d'assurer la capacité d'échange de la solution et la charge répartie avec les composants qui ont une influence sur cette grandeur.

Pour cette dernière, on remarque que pour les MCK1 à différentes pressions, la valeur de la conductivité est perturbée de 1355 $\mu$ s/cm à 1243 $\mu$ s/cm au début, mais ces valeurs seront atteintes pour chaque pression mise en application dans la filtration avec une diminution en fonction du temps. Ce qui assure l'échange entre la solution et les surfaces membranaires. La valeur minimale de la conductivité du perméat enregistrée, est de 1123 $\mu$ s/cm pour une pression de 4 bar. Par contre, en utilisant les MCK2 pour les différentes pressions, il y a presque des valeurs dans le même interval de 1198 à 1176  $\mu$ s/cm. Donc l'échange transmembranaire est important avec les MCK2 qu'avec les MCK1, et ceci est dû à leur porosité et leur diamètre.

#### **II.1.2.5. Variation de pH**

Les résultats de l'étude du pH des perméats de l'eau du robinet en utilisant les membranes MCK1 et MCK2 sous différentes pressions sont présentés par le tableau II.12.

Tableau II .12. Variation de pH de l'eau du robinet en fonction du temps à travers MCK1 et MCK2 sous différentes pressions.

<i>Temps (min)</i>	<i>pH de l'eau du robinet de MCK1</i>				<i>pH de l'eau du robinet de MCK2</i>			
	<b>2bar</b>	<b>3bar</b>	<b>4bar</b>	<b>5bar</b>	<b>2bar</b>	<b>3bar</b>	<b>4bar</b>	<b>5bar</b>
<b>5</b>	<b>8.42</b>	<b>8.41</b>	<b>7.86</b>	<b>8.24</b>	<b>8.47</b>	<b>8.39</b>	<b>8.4</b>	<b>8.46</b>
<b>10</b>	<b>8.18</b>	<b>8.5</b>	<b>8.46</b>	<b>8.31</b>	<b>8.29</b>	<b>8.46</b>	<b>8.47</b>	<b>8.4</b>
<b>20</b>	<b>8.05</b>	<b>8.5</b>	<b>8.46</b>	<b>8.31</b>	<b>8.31</b>	<b>8.42</b>	<b>8.49</b>	<b>8.45</b>
<b>30</b>	<b>7.79</b>	<b>8.49</b>	<b>8.49</b>	<b>8.37</b>	<b>8.32</b>	<b>8.4</b>	<b>8.44</b>	<b>8.46</b>
<b>60</b>	<b>7.65</b>	<b>8.49</b>	<b>8.48</b>	<b>8.36</b>	<b>8.37</b>	<b>8.49</b>	<b>8.44</b>	<b>8.46</b>
<b>90</b>	<b>7.8</b>	<b>8.42</b>	<b>8.48</b>	<b>8.4</b>	<b>8.36</b>	<b>8.48</b>	<b>8.47</b>	<b>8.5</b>

<b>120</b>	<b>8.12</b>	<b>8.48</b>	<b>8.41</b>	<b>8.42</b>	<b>8.39</b>	<b>8.47</b>	<b>8.42</b>	<b>8.52</b>
<b>180</b>	<b>8.39</b>	<b>8.50</b>	<b>8.47</b>	<b>8.4</b>	<b>8.41</b>	<b>8.49</b>	<b>8.43</b>	<b>8.49</b>

La variation du pH à travers les deux membranes est variable pour les différentes pressions.

On remarque que le pH varie de 7,8 à 8,5 à travers les deux membranes MCK1 et MCK2. Ceci due aux interactions matériaux soluté au niveau de la surface de contacte.

#### **II.1.2.6. Flux des perméats**

La variation de flux à travers les membranes synthétisées MCK1 et MCK 2 sous des pressions variables de 2 bars à 5 bars a donné les valeurs suivantes qui sont regroupées dans les figures II 50 et II 51.

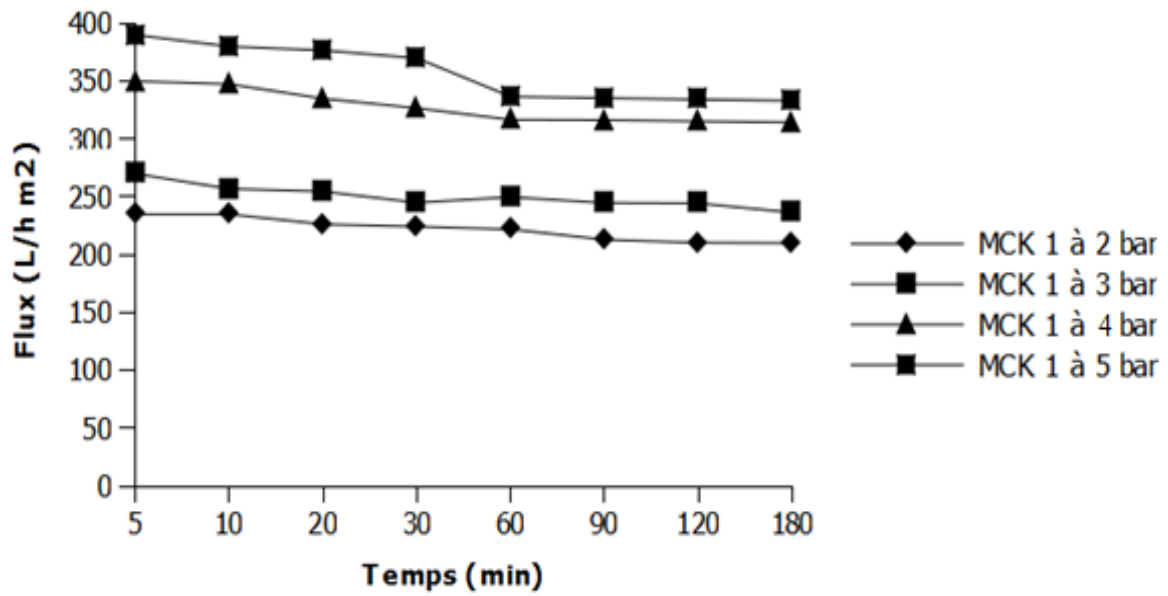


Figure II.50. Variation de flux de l'eau du robinet en fonction du temps à travers de MCK1 à différentes pressions.

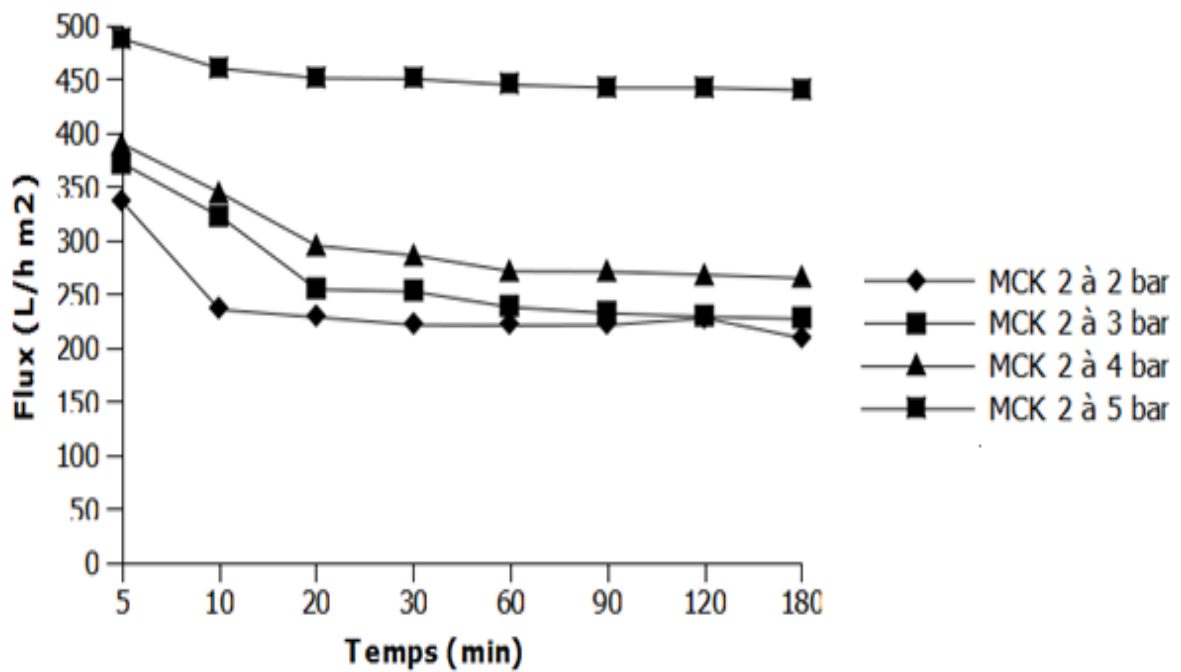


Figure II.51. Variation de flux de l'eau du robinet en fonction du temps à travers de MCK 2 à différentes pressions

On remarque que le flux est variable à travers les membranes MCK 1 et MCK 2 sous différentes pressions et augmente avec l'augmentation de la pression. L'allure des courbes du flux est la même pour les deux membranes MCK1 et MCK2. A 5 bar, le flux, en utilisant MCK1 et MCK 2, diminue de 398,531/hm<sup>2</sup> et de 489,35L/hm<sup>2</sup> d'une façon parabolique jusqu'à atteindre une valeur de 350 et 450 et demeure constant pour les deux membranes successivement. D'après les résultats, on observe que le flux à travers la membrane MCK2 est plus important que celle qui traverse la membrane MCK1.

### **III.1. Caractérisation des membranes céramique**

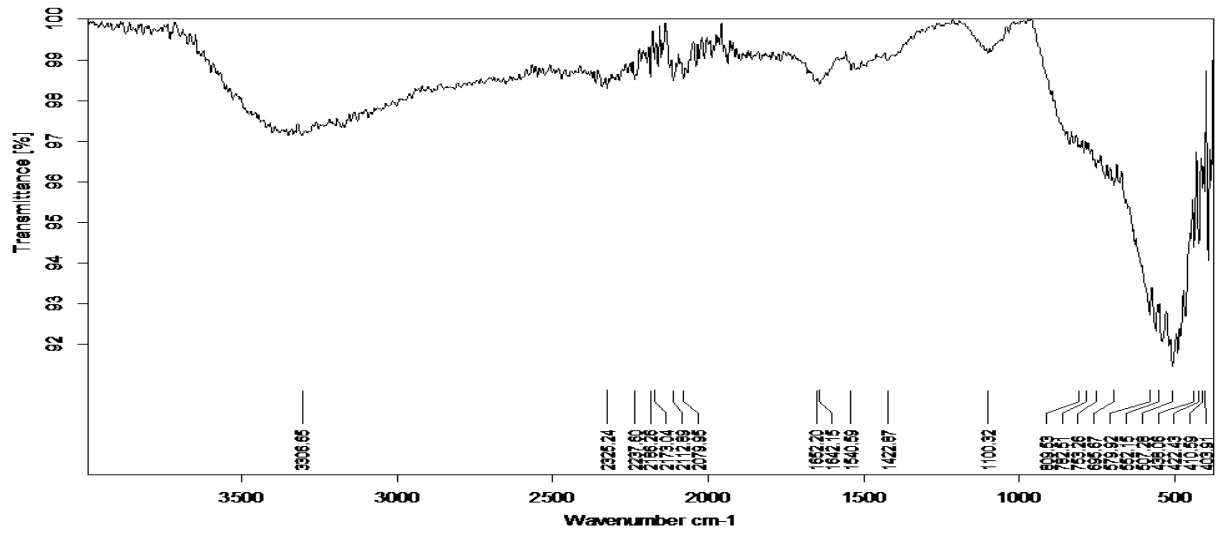
#### **III.1.1. Méthode d'analyse.**

##### **III.1.1.1. Analyse par infra-rouge**

La spectroscopie infrarouge consiste pour les minéralogistes un outil de caractérisation de la cristallinité des argiles par observation des intensités relatives des bandes de vibration des hydroxyles de structure.

Les figures représentent les spectres IR de notre échantillon argileux entre 400 et 4000 cm<sup>-1</sup>. On voit que dans ce domaine, que le nombre d'onde et les bandes de vibration caractéristiques de la membrane sont séparées en deux groupes :

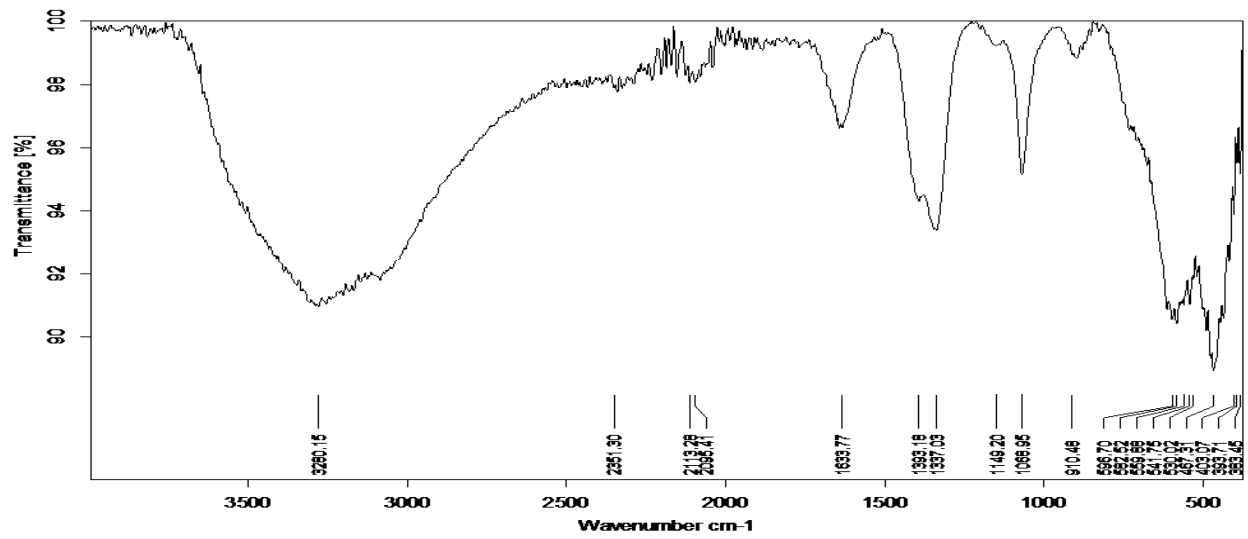
- Le premier groupe correspond aux bandes de vibration d'élongation des hydroxyles entre 3500 et 3000 cm<sup>-1</sup>.
- Le second groupe de vibration correspond aux bandes de vibration du réseau entre 1300 et 400 cm<sup>-1</sup> (mode d'élongation entre 1300 et 1000 cm<sup>-1</sup> et modes de déformation entre 800 et 400cm<sup>-1</sup>), et aux vibrations de déformations des hydroxyles qui se situent entre 950 et 900 cm<sup>-1</sup>



C:\Program Files\OPUS\_65\MEAS\Echantillon 03.1    Echantillon 03    Instrument type and / or accessory    06/04/2015

Seite 1 von 1

Figure III.52. Spectre infrarouge de la membrane MCK2 cru



C:\Program Files\OPUS\_65\MEAS\Echantillon E3.0    Echantillon E3    Instrument type and / or accessory    06/04/2015

Seite 1 von 1

Figure III.53. Spectre Infrarouge de MCK2 cuit a 1150C°

Un traitement thermique modéré de l'échantillon dans le spectrographe, en provoquant l'élimination de la large bande due aux vibrations d'élongation de l'eau, conduit à une meilleure résolution des vibrations d'élongation des hydroxyles structuraux et permet à nouveau une identification non ambiguë de kaolin. Les principales liaisons existantes dans la structure

chimique de la membrane sont identifiées, dont nous observons les groupements fonctionnels suivants :

Hydroxyles OH- à 3560, 3020  $\text{cm}^{-1}$

Liaisons Al-OH à 911  $\text{cm}^{-1}$

Liaisons Si-O à 1114, 1031, 1018  $\text{cm}^{-1}$

Liaisons Si-O-Al IV à 792, 752  $\text{cm}^{-1}$

Liaisons Si-O-Al VI à 538  $\text{cm}^{-1}$

Liaisons H<sub>2</sub>O à 1638  $\text{cm}^{-1}$

Notre échantillon est caractérisé par deux bandes de vibrations d'intensités presque égales et situées respectivement à 3000  $\text{cm}^{-1}$  (hydroxyles externes) et 3560  $\text{cm}^{-1}$  (hydroxyle internes). Elles caractérisent les élongations ou distorsions des OH.

De large bandes d'absorption de faible intensité centrées autour de 1337  $\text{cm}^{-1}$  de la membrane MCK2 cuit analysées sont attribuées à des molécules d'eau ou éventuellement aux autres radicaux constitutifs des aluminosilicates amorphes, l'eau d'hydratation étant déjà évacuée lors du chauffage pendant la préparation des échantillons.

Dans le spectre de bande entre 1200-500  $\text{cm}^{-1}$ , toutes ces bandes caractérisant une kaolinite sont également présentes et elles montrent des intensités relatives en bon accord avec celles bien connues pour le minéral [191]. La bande d'absorption sur l'intervalle 1200- 900  $\text{cm}^{-1}$  correspond à l'élongation des liaisons Si-O. La bande 911  $\text{cm}^{-1}$  est due à la déformation des OH liée à Al dans le kaolin.

### **III.1.1.2. Analyse par diffraction des rayons X**

L'analyse est réalisée à l'aide d'un diffractomètre utilisant la radiation monochromatique  $K\alpha_1$  du cuivre (1,5406 Å). Un compteur (PM 8203) enregistre un signal proportionnel à l'intensité du rayon diffracté. Dans l'ensemble du rayonnement diffracté, il sera possible de mesurer les angles  $2\theta$  pour chaque famille de plans réticulaires. Ceci nous permet de connaître les paramètres de la maille cristalline et de caractériser les phases cristallines de l'échantillon. Des raies de diffraction mal résolues et larges sont la marque d'une faible cristallinité (micro cristallinité) ou même d'une structure amorphe. L'analyse par diffraction des rayons X nous permet d'identifier les différentes phases minéralogiques contenues comme le kaolin et l'ajout d'alumine utilisée à une température de 1150°C.

Les figures présentent respectivement les spectres RX pour la membrane MCK 2

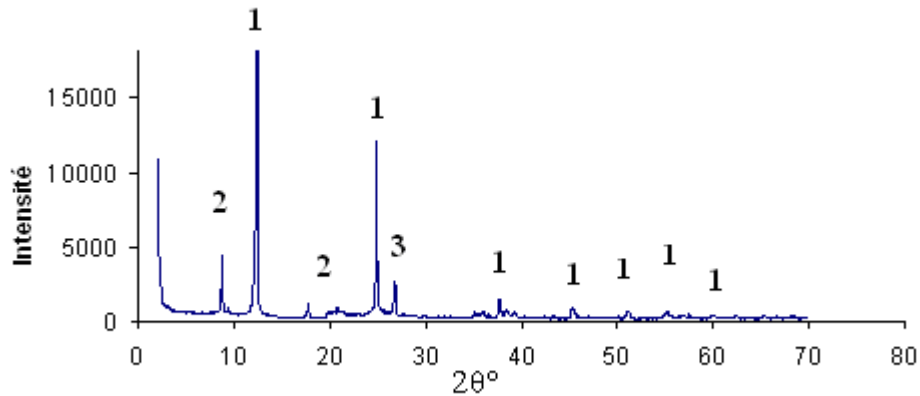


Figure III.54. Diffractogramme RX du MCK1 non traité thermiquement.

**1 : Kaolinite ; 2 : muscovite ; 3 : Quartz**

Le spectre de la figure III.54 montre qu'il s'agit d'un matériau bien cristallisé formé d'un mélange kaolin et alumine.

Le spectre de la figure III.54 montre qu'il s'agit d'un matériau bien cristallisé formé d'un mélange kaolin et alumine (5% en masse).

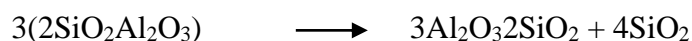
L'étude de ce diffractogramme révèle que :

Le kaolin est caractérisé par trois pics intenses : le premier est situé à 12,01, le deuxième à 24,15 et le troisième à 37,7 qui correspondent à la kaolinite.

- Le pic détecté à 9,18 Å et 17,89 correspond à la muscovite.

- Le pic situé à 27,57 Å est caractéristique du quartz.

Le Diffractogramme de poudre exploité à température (1150°C) est représenté par la figure 29. Le spectre indique l'influence de l'état cristallin sur la forme des raies de diffraction caractéristique du support S: 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 la phase polymorphique de l'alumine  $Al_2O_3$ , et  $Al_2O_3 \gamma$  cubique ainsi que 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 cristallise au sein de l'amorphe est désordonnée suivant le mécanisme suivant :



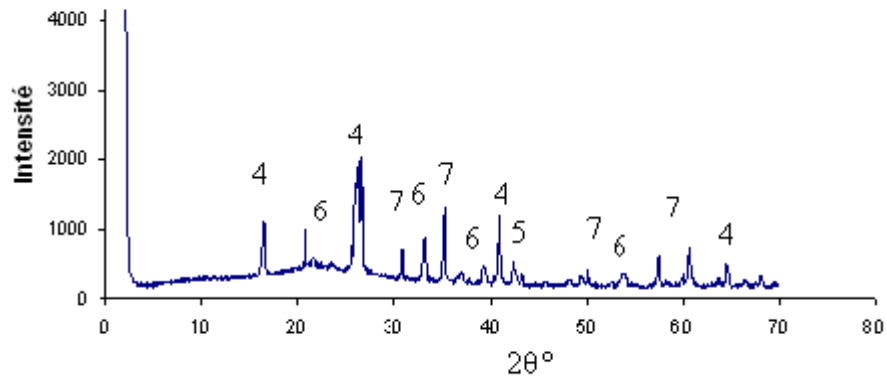


Figure III.55. Diffractogramme RX du MCK1 cuit.

4 : Mullite, 5 : Silice amorphe, 6 : alumine alpha, 7 : Alumine b

### III.1.1.3. Analyse thermique gravimétrique (ATG) et calorimétrique à balayage différentiel (DSC)

Le chauffage de la matière argileuse entraîne l'élimination des matières organiques, le départ de l'eau de constitution de certaines espèces minérales comme dans 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 thermo - gravimétrique (ATG) qui consiste donc à déterminer en fonction de la température les quantités de constituants volatils adsorbés ou combinés dans la matière. Les valeurs des pertes de masses apportent des informations importantes dans notre travail.

La DSC est une méthode d'analyse thermique. Le principe consiste à élever la température d'un échantillon et d'une référence. La DSC mesure l'énergie nécessaire pour ramener la température de l'échantillon à celle de la référence lors des transitions. Lorsqu'une d'elle se passe, et selon qu'elle soit endothermique ou exothermique, l'échantillon absorbe ou dégage de l'énergie. La figure 30

présente l'analyse thermique différentielle du membrane préparé.

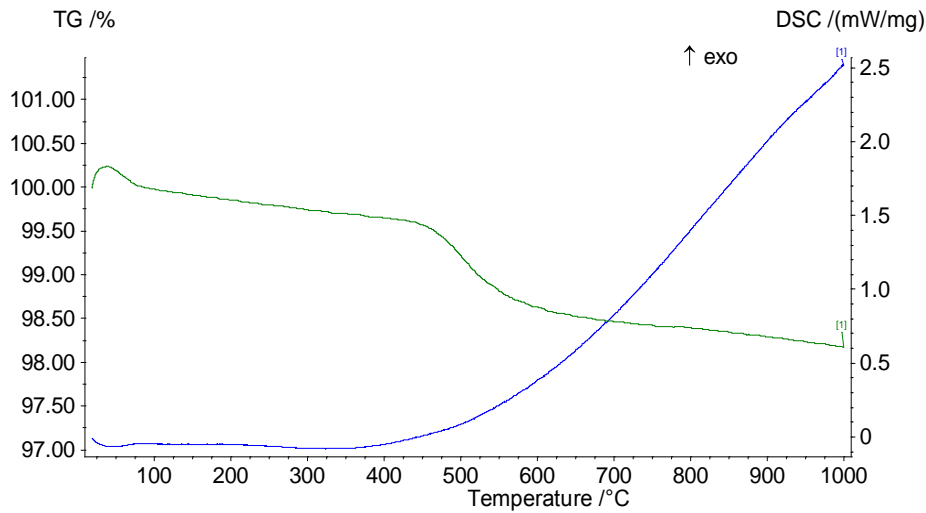


Figure III.56. Analyses thermiques gravimétrique et calorimétrique de la membrane MCK2

D'après cette figure, on remarque qu'il y'a une perte aux environs de 100°C corrélée à une perte de masse de 0,5%, due probablement à l'évaporation de l'eau physisorbée ou hygroscopique. La perte observée entre 300°C et 400°C correspond à la combustion des matières organiques résiduelles, et la perte de la masse relative à la dés hydroxylation de kaolin commence vers 400°C.

Une perte endothermique de 1,5% est observée entre 400°C et 600°C correspondant à une transformation allotropique des phases de kaolin, et l'élimination de l'eau de constitution

### III.1.1.3. Spectre de DRX de la couche activée cuite et crue

L'analyse DRX de la couche activée à base de trihydroxyde d'alumine préparée par le procédé sol-gel est donnée par les spectres suivants (Figure III.57 et III.58).

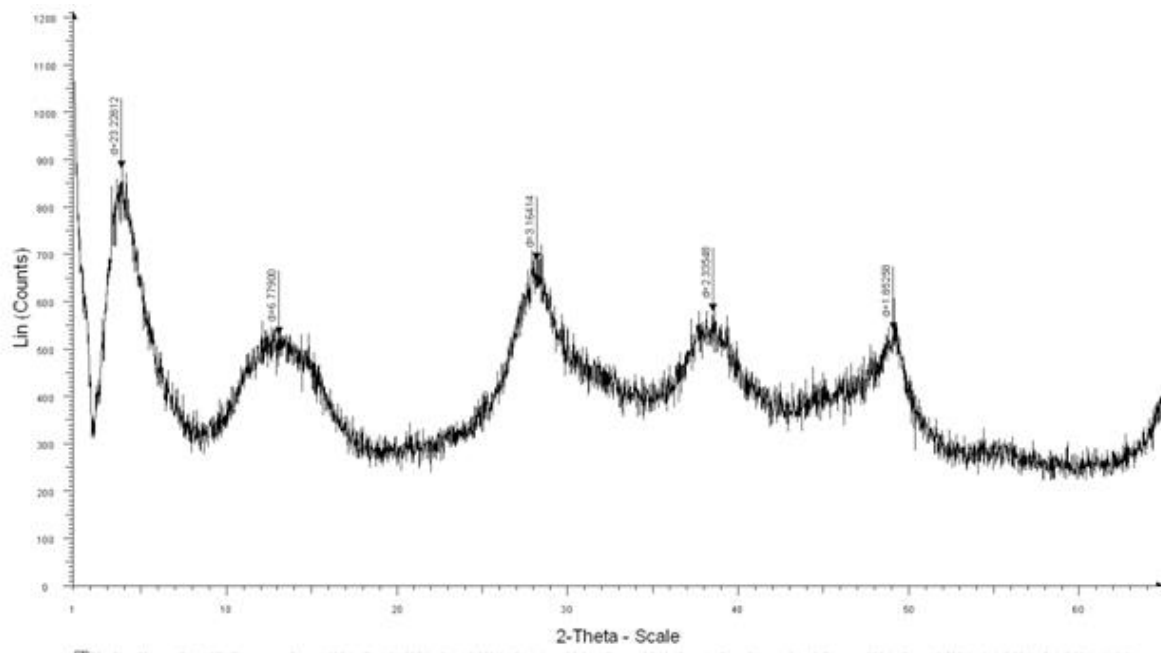


Figure III.57 Spectre IR de la couche d'activation de la membrane céramique avant traitement thermique.

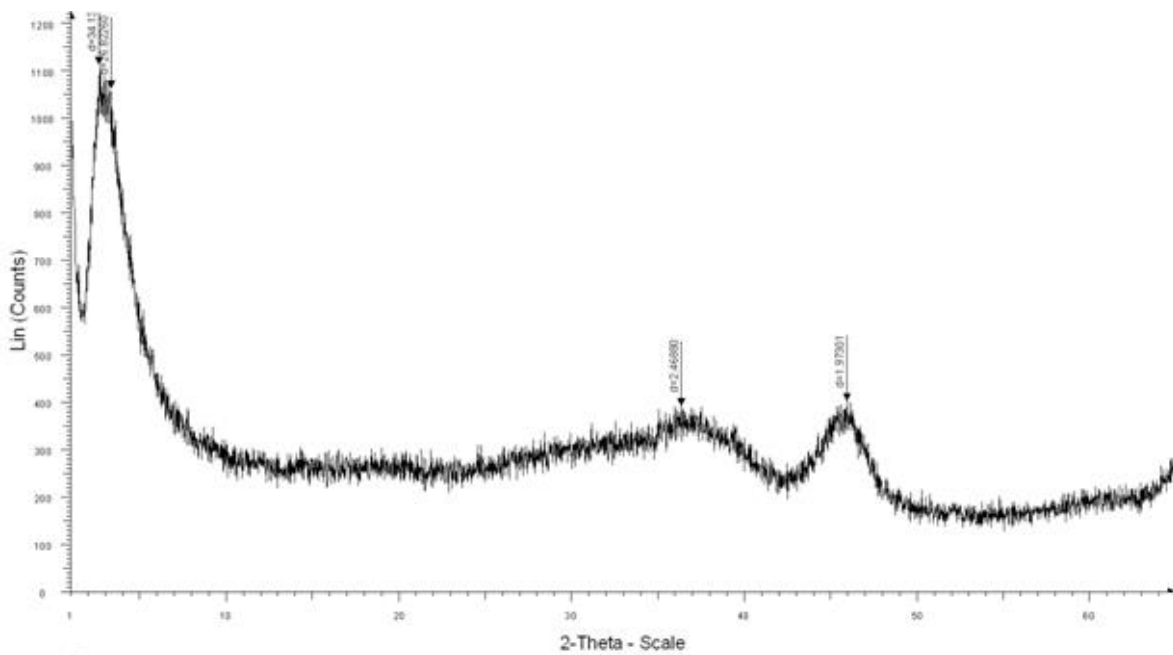


Figure III.58. Spectre IR de la couche d'activation de la membrane céramique après traitement thermique à T 870C°.

On observe dans les figures III.57 que la couche d'alumine traitée thermiquement se transforme en une série de transformations polymorphiques. Donc les températures de cristallisation de chaque phase sont stables, et à partir de la fiche ASTM d'alumine, on présente les pics de ces graphes. Il y

a une microstructure diphasique. Les deux phases identifiées sont la phase solution solide CFC, L'Al et la phase d'alumine Rhomboédrique  $\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  [192]. Les pics observés  $2\theta = 49$  et  $2\theta = 38$  présentent  $\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Tandis que, lorsque l'échantillon est thermiquement traité, on a uniquement deux phases avec des densités variables ( $d_{\text{hkl}} = 34,13$ ,  $2\theta = 2$  ;  $d_{\text{hkl}} = 26,82$ ,  $2\theta = 3$  ;  $d_{\text{hkl}} = 2.444$ ,  $2\theta = 37$  et  $d_{\text{hkl}} = 1,982$ ,  $2\theta = 46$ ). Les pics les plus intenses présentant la phase  $\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les valeurs  $2\theta$  comprise entre 2 et 3 donnent un solide plus cristallin, par contre les autres renferment un solide amorphe. Le changement du solvant de réaction nous a pas permis d'obtenir une phase cristalline suffisante pour une réalisation structurale par DRX.

#### **III.1.1.4. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)**

Les observations de la microstructure des kaolins par microscopie électronique à balayage représentées dans les figures III.57 et III.58 respectivement pour les températures de 1100 et 1150 °C sont faites directement sur des pastilles prises dans la direction perpendiculaire à la direction de pressage.

#### **III.1.1.5. Microstructure de membranes cuites à 1100 °C**

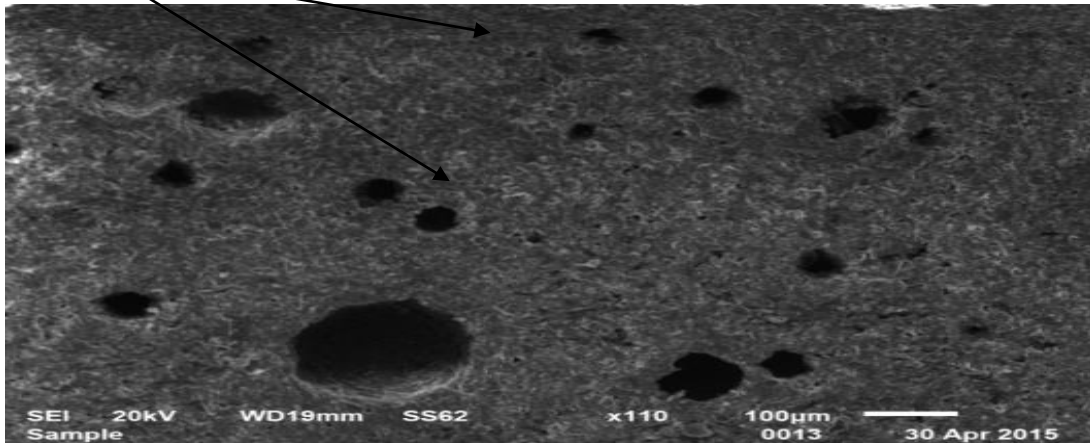
La microstructure de la membrane MCK 1 et MCKA1 montre une surface non homogène, les grains se regroupent en amas réalisant des ponts entre grains et cimentés par la phase amorphe due à la non formation de mullite. La porosité semble importante avec des formes hexagonales du 2  $\mu\text{m}$ . La structure de départ des kaolins n'est pas encore perdue [193]. Nous remarquons la présence de plaquettes de kaolinite à la surface. Les grains se regroupent pour former des amas sur lesquels il y a la phase amorphe qui joue le rôle de liant entre les grains de kaolin et d'alumine pour les MCK1. Une importante porosité est remarquée sur la surface assez homogène de ces échantillons. Les surfaces de la membrane activée est assez homogène, et la structure de départ n'est pas encore perdue. Nous le remarquons par la présence de plaquettes non encore transformées. Les grains tendent à s'agglomérer et à se souder les uns aux autres par la présence de phase amorphe. C'est le début de la densification de ces deux matériaux : la membrane et la couche activée.

#### **III.1.1.3. Microstructure de membranes cuites à 1150 °C.**

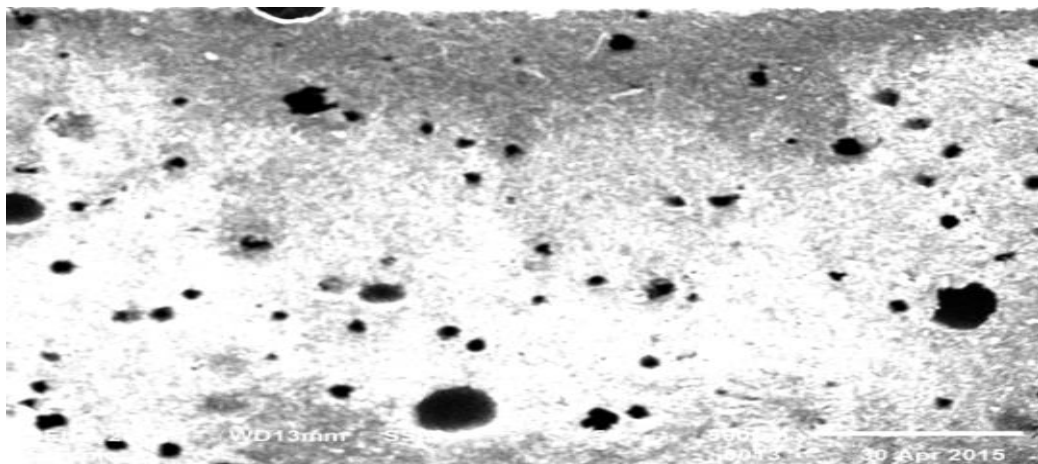
Les membranes MCK 2 et MCKA2 montrent une surface homogène. Nous remarquons aussi la présence de mullite qui s'est formée dans la microstructure avec des formes d'aiguille. Le kaolin avec l'alumine donnent des surfaces homogènes et la densification est plus importante par le fait

que les grains sont plus soudés par la présence de phase amorphe. Des pores de différentes formes apparaissent à la surface, leur existence peut être liée à la formation de cristaux de mullite de grande taille suite à un phénomène de dissolution-recristallisation via la phase liquide. L'échantillon se densifie, sa porosité diminue. Des aiguilles de mullite se voient à l'intérieur de l'échantillon. La MCKA1 montre une structure homogène, il y a présence de pores de 1  $\mu\text{m}$ . La porosité des membranes MCK1 est petite, et la forme circulaire règne sur toute la surface.

**PORES**



a) *Vue de profile*



b) *Vue de la surface*

Figure III.59. Image de MEB du la membrane MCK1 : a) vue profile ;b) vue surface

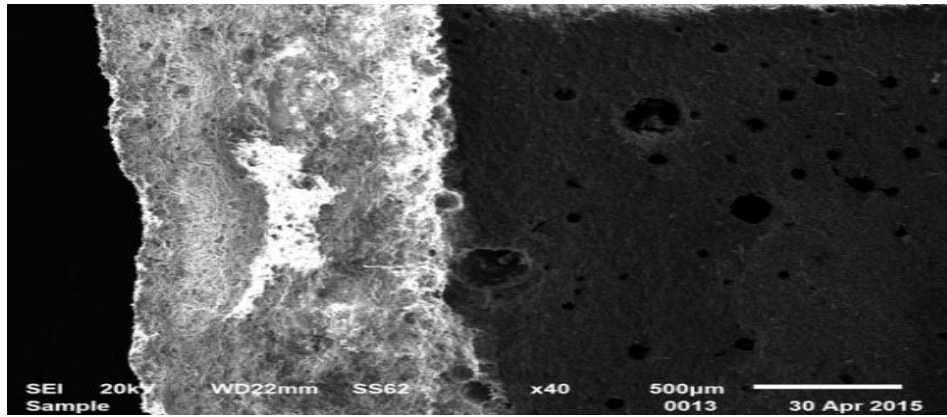
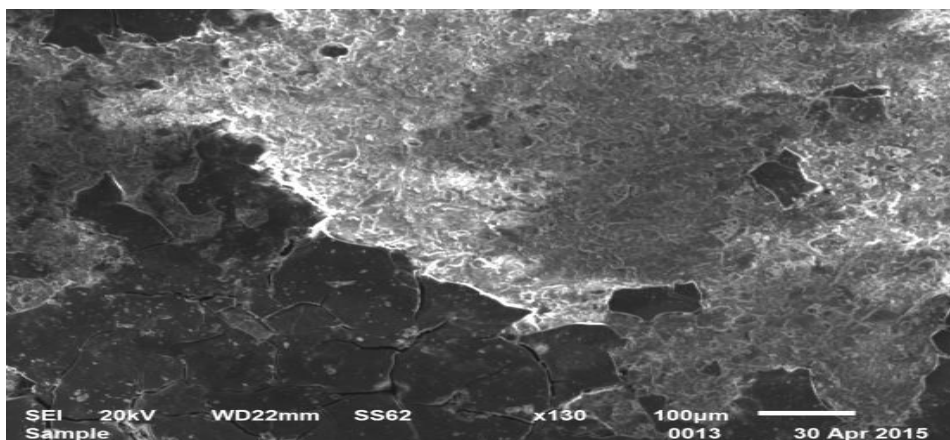
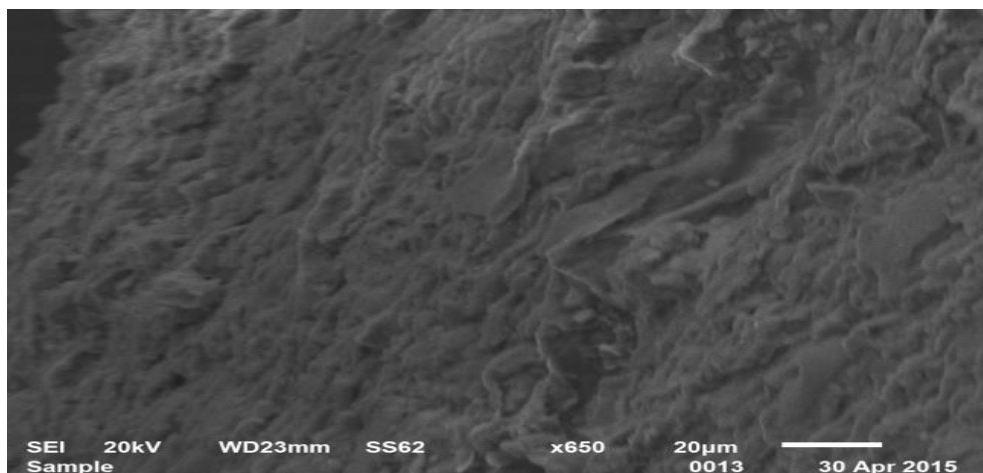


Figure III.60. Vue de la surface de la membrane activée MCKA1

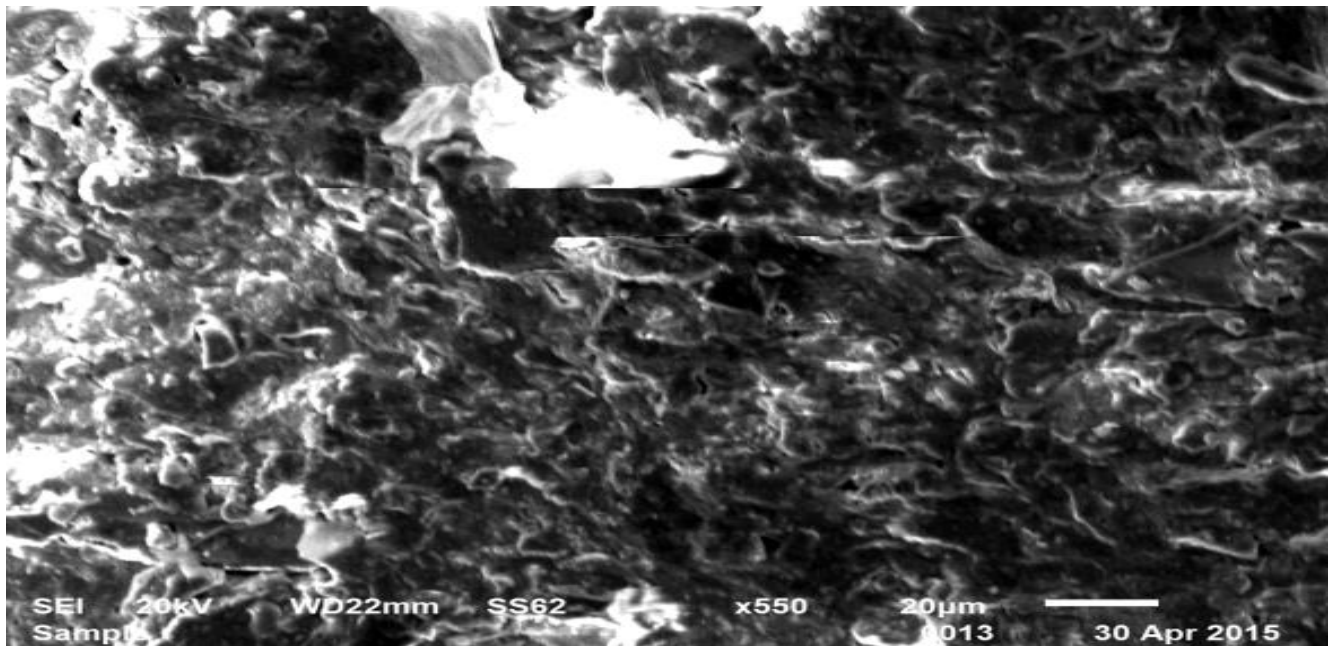


c) *Vue surface de la membrane CMK2*

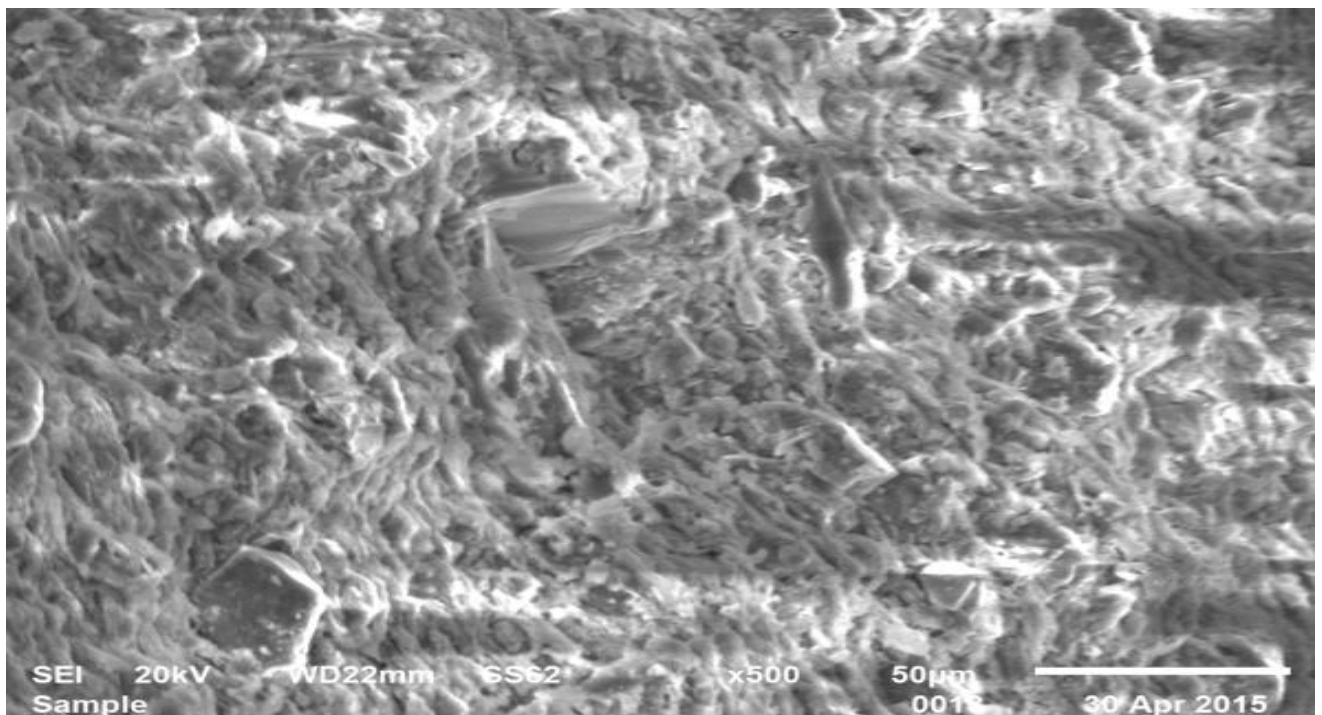


d) *Vue du profile de la membrane MCK2*

Figure III.61 .image de MEB de la membrane MCK2 : c) vue profile ;d) vue *surface*



*e) Vue de la surface de la membrane MCKA2*



*f) Vue du profile de la membrane MCKA2*

Figure III.62. Image du MEB de la membrane MCKA2 : e) vue profile ;f) vue surface

### III.2. Caractérisation électrique.

Parmi les méthodes séparatives les plus récentes et les plus prometteuses, figurent les techniques de filtration membranaire. Durant les dix dernières années, l'utilisation des procédés de séparation membranaire a connu un fort développement dans des secteurs industriels tels que la production d'eau potable ou le traitement d'effluents industriels. De ce fait, de nombreuses études visant à développer ces techniques « propres » sont actuellement mises en œuvre. Parmi les différents procédés membranaires, l'ultrafiltration est celui qui est apparu récemment sur le marché. Les membranes utilisées dans ce procédé possèdent des pores dont le diamètre moyen est de l'ordre du nanomètre. Elles permettent de séparer des ions ainsi que des molécules de faible masse molaire (inférieure à quelques centaines de g / mol).

La capacité d'une membrane de filtration à retenir certaines espèces chimiques va dépendre non seulement des effets stériques liés aux tailles relatives des pores de la membrane et des espèces cibles, mais également des interactions, notamment électrostatiques, entre les espèces chargées présentes en solution (ions, tensio-actifs...) et la surface de la membrane elle-même chargée lorsque celle-ci est mise au contact d'un milieu polaire tel qu'une solution aqueuse.

La génération de la charge de surface peut provenir de plusieurs phénomènes. Dans le cas des membranes organiques, la charge superficielle peut provenir de la présence, sur les chaînes de polymère constituant la membrane, de groupements fonctionnels possédant des propriétés acides (fonctions carboxyliques, sulfoniques...) [191] ou basiques (fonctions amines). Les membranes inorganiques, élaborées à base d'oxydes métalliques comme l'alumine ou le dioxyde de titane, possèdent en surface des groupements amphotères capable de s'ioniser positivement ou négativement selon le pH de la solution. Enfin, quelle que soit la nature de la membrane, une charge de surface peut apparaître en raison de l'adsorption à la surface de la membrane d'espèces chargées présentes dans la solution et présentant une affinité particulière pour le matériau membranaire (on parle alors d'adsorption spécifique).

Il est indispensable, pour comprendre et maîtriser la sélectivité d'une membrane poreuse, de déterminer non seulement ses caractéristiques structurales (taille de pore moyen, distribution de la taille des pores, tortuosité...) mais aussi ses caractéristiques électriques de surface telles que son potentiel électrocinétique.[192]

La sélectivité d'une membrane poreuse vis-à-vis d'un mélange de solutés résulte à la fois d'un effet tamis, c'est-à-dire d'une discrimination en fonction de la taille de l'espèce à retenir, et des interactions électrostatiques entre les solutés et la surface de la membrane.

Il est donc indispensable, pour comprendre et maîtriser la sélectivité d'une membrane poreuse, de déterminer des paramètres représentatifs des interactions membranaire / solution tels que le potentiel Zêta.

La potentielle électrocinétique (ou le potentiel Zêta) constitue une grandeur importante dans la caractérisation des propriétés électriques de surfaces membranaires puisqu'elle est représentative des interactions entre la membrane et les espèces chargées en solution.

Toutefois, cette grandeur ne peut être mesurée directement. Le potentiel Zêta doit être déterminé à partir d'autres grandeurs physiques qui sont mesurables.

Dans ce chapitre, on présente la méthode expérimentale permettant la détermination des grandeurs physiques liées au potentiel Zêta. Cette technique peut être classée en deux catégories selon le mode de mesure : transmembranaire ou tangentiel. [191-193].

#### **IV.3. 1. Mesure de transmembranaire.**

La technique du potentiel d'écoulement tangentiel peut être considérée comme une alternative permettant la détermination des propriétés électriques de surface de la couche membranaire et la couche active.

Cette technique peut être appliquée à la plupart des matériaux : organique ou inorganique, symétrique ou asymétrique, plan, tubulaire ou poreux.

#### **IV.3. 2. Potentiel d'écoulement tangentiel sur membrane tubulaire.**

##### **IV.3.2.1. Principe**

L'origine du phénomène du potentiel d'écoulement reste bien évidemment inchangée.

La méthode tangentielle consiste à appliquer un gradient de pression hydrostatique à travers un canal d'écoulement formé par deux membranes parfaitement identiques, positionnée l'une en face de l'autre et séparées par une entretoise. Ainsi, un courant d'écoulement  $I_s$  est créé dans le canal d'écoulement dû au déplacement des ions excédentaires dans la double couche électrique lorsqu'un gradient de pression est appliqué. Un courant de conduction  $I_c$  est généré par la différence de potentiel électrique résultant du déséquilibre de charge produit entre les extrémités de canal, par suite, un état stationnaire se traduisant par l'égalité des courants  $I_s$  et  $I_c$  est vite atteint ce qui assure la différence de potentiel d'écoulement tangentiel.[192]

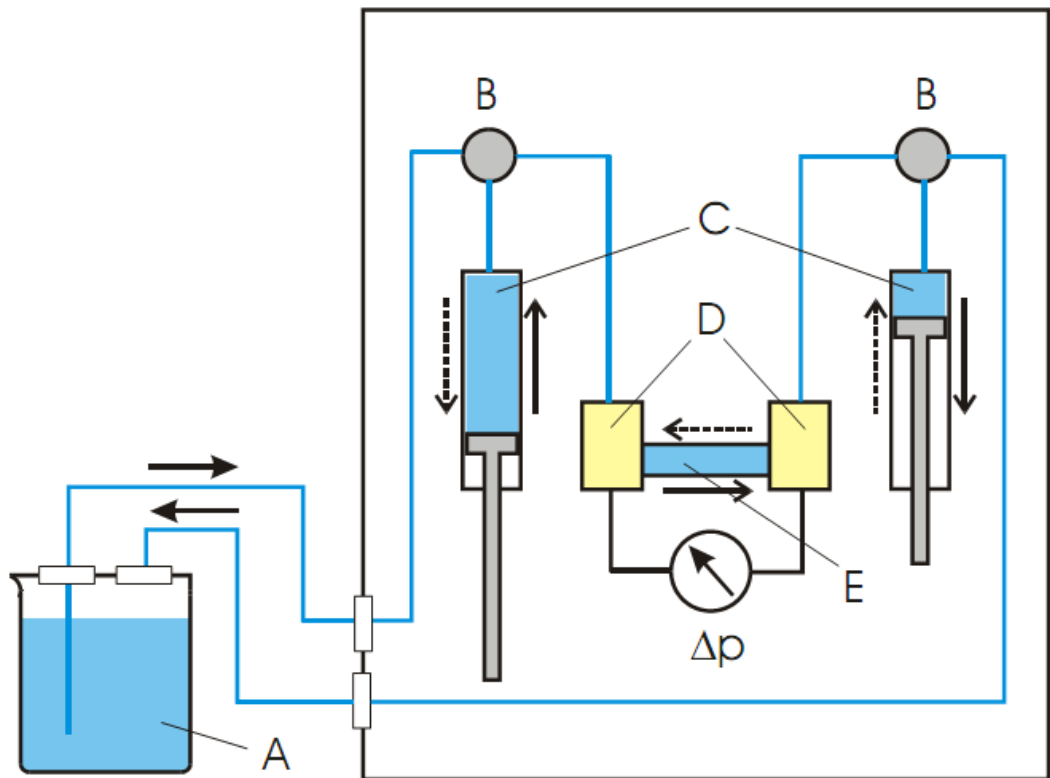


Figure III.60: Représentation Schématique d'un canal (E) d'écoulement et circulation d'électrolyte  
[194]

#### IV.3. 2. 2. Dispositif expérimentale

Les mesures de potentiel d'écoulement tangentiel ont été effectuées à l'aide d'un zêta- mètre de type **SurPASS SET-UP**.



Figure.III.61. Zétamètre de type SurPASS SET-UP [194]

Ce dernier mesure la différence de potentiel électrique induit par la mise en circulation d'une solution à travers un canal de géométrie parallélépipédique formé par une paire de membranes planes identiques. Le gaz utilisé est l'air pour pousser le liquide à travers le canal. Une différence de pression de 100 à 300 mbar peut être appliquée.

Le dispositif expérimental comprend :

1. 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 ( $\Delta\phi$ ).
2. Un capteur de pression différentiel.
3. Deux réservoirs contenant la solution d'étude.
4. Une vanne d'entrée et des vannes de distribution (pilotées par un micro-ordinateur) permettant de faire circuler la solution dans les deux sens.
5. Un conductimètre.
6. 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 III.62. Les composants de Zétamètre [194]

### III.2.1. Le mode opératoire

Les deux membranes formant le canal d'écoulement qui présentent la cellule qui est dans la Figure III.63 pour la mesure des grandeurs d'écoulements et la conductance. Une circulation de la solution d'étude à travers la cellule de mesure sous une différence de pression de 100 à 300 mbar est nécessaire dans le but d'atteindre un état stationnaire du système caractérisé par une stabilité du signal mesuré.

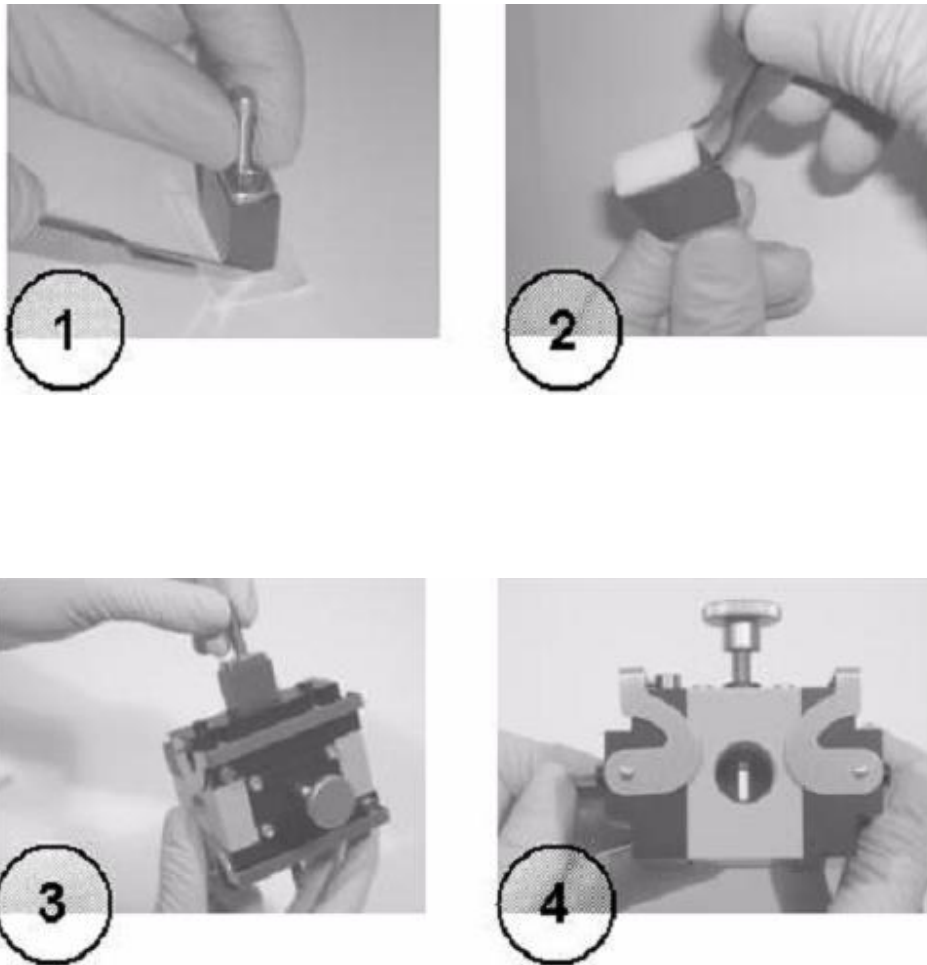


Figure III.63 .a : Présentation de l'emplacement de la membrane  
1 ;nettoyage de la cellule ;2 .emplacement de la résine pour colle la membrane  
3)collage la membrane sur la cellule en deux coté 4) fermeture de la pièce. [194]

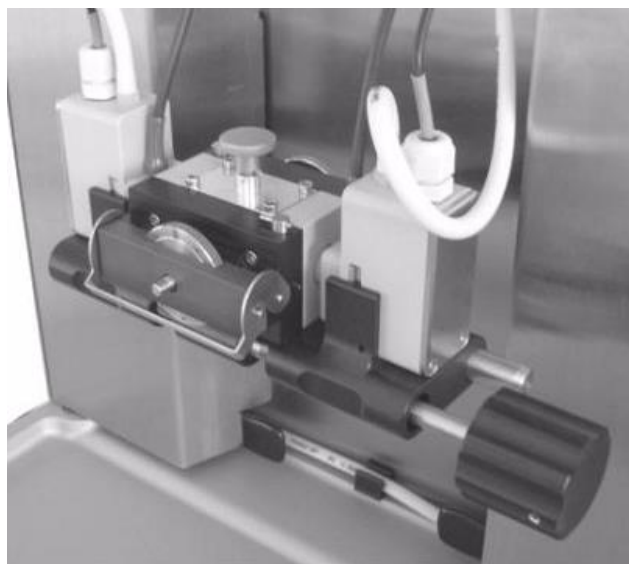


Figure III.63 .b : objet pour l'ajustement du gap [194]

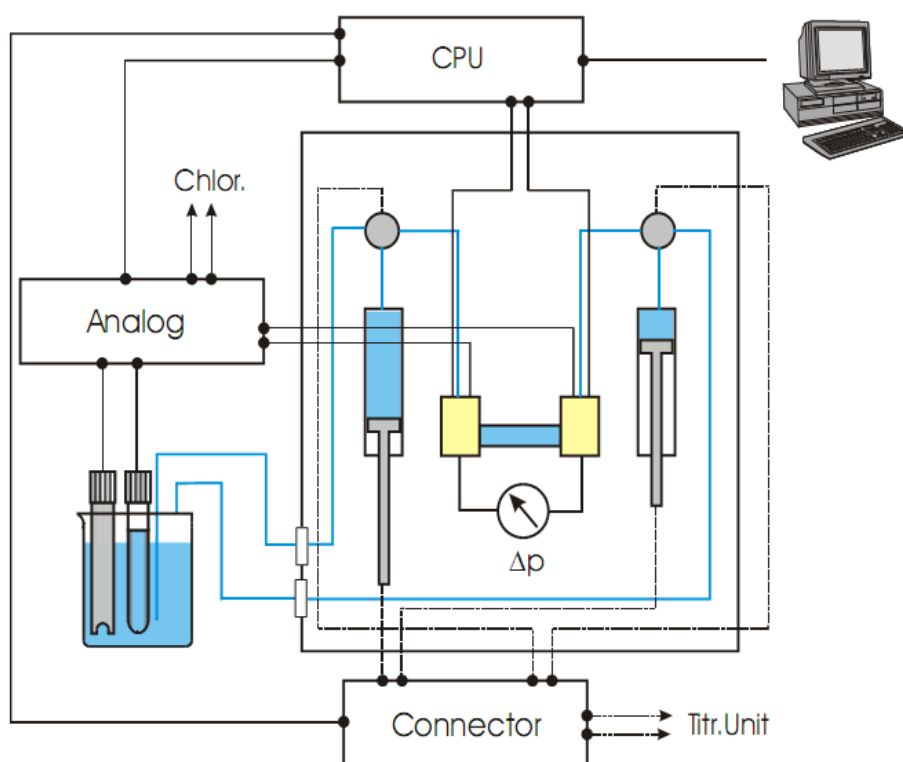


Figure III.64. Le schéma de fonctionnement de Zétamètre [194]

Ainsi le coefficient de SP est déterminé à partir de la pente de la droite de variation de la différence de potentiel d'écoulement, mesuré par les deux électrodes-fil placés de part et d'autre du canal

d'écoulement, en fonction de la différence de pression hydrostatique appliquée(p). Les mesures de la conductance totale du système membrane/canal/membrane sont effectuées à l'aide des quatre électrodes Ag/Agcl. Les électrodes spiralées sont utilisées pour injecter le courant et les deux fils Ag/Agcl servent à mesurer la différence de potentiel électrique résultant. [194].

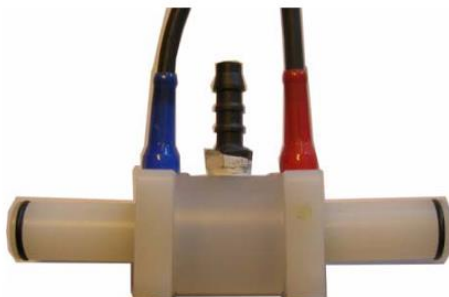


Figure III.65 l'objet qui assure le passage l'électrolyte de zétamètre [194]

### III.2.2. Membrane et solution utilisées

Les solutions utilisées pour la caractérisation des propriétés électriques de surface des membranes sont des solutions de chlorure de potassium préparées à partir de KCl déminéralisé et de l'eau distillée pure dans les conditions de travail sont données par le tableau III.10.

Tableau III.10. Caractéristiques des membranes testées.

Forme	MEMBRANE TUBULAIRE SOUS FORME PLAQUE
Solution	[KCl] = $10^{-3}$ M
pH de solution	2.5 - 9.5
La conductivité	130 – 140
T°C	20 – 25

Les valeurs de pH sont ajustées à l'aide d'une solution molaire d'acide chlorhydrique ou d'une solution d'hydroxyde de potassium.

La charge de la membrane céramique.

Le model expérimental permettant de relier les différentes grandeurs expérimentales mesurées telle que le potentiel d'écoulement la conductivité des pores donne des informations essentiellement qualitatives sur les propriétés électriques de la charge de l'interface membrane/ solution, signe de la charge et le point isoélectrique.

Dans le cas des membranes faiblement chargées et/ ou lorsque le rayon des pores est grand devant l'épaisseur de la double couche électrique (grand rayon électrique), le coefficient de potentiel d'écoulement peut être relié directement à la potentielle électrocinétique.

Dans le cas de la membrane fortement chargée et / ou lorsque le rayon de pore devient petit devant l'épaisseur de la double couche électrique le potentiel zêta, on le considère de la conduction de surface [195].

### **III.2.3. Présentation de l'expérience**

On fait marcher la machine zétamètre, après de la préparation de l'échantillon et le mettre dans la cellule, ainsi que la solution. On fait un rinçage par l'eau distillée pour l'appareil jusqu'à la stabilisation de la conductivité à une valeur de 130-140  $\mu\text{s}/\text{cm}$ .

Après, on lance l'expérience pour la titration ou l'équilibrage de la membrane dans un pH varié du 2.5 à 9.3, pour une durée de 3 heures.

Les résultats obtenus sont suivants les tests réalisés.

A l'état stationnaire, l'ensemble des phénomènes de transport à l'intérieur d'une membrane séparant deux solutions idéales d'un même électrolyte, à la même température et à la même pression mais à des concentrations et des potentiels électriques différents, peut être décrit par le couplage de deux débits et de forces transmembranaires. Dans ce cas, on a fait des études de ces phénomènes électriques.[196].

### **III.2.4. Etude du potentiel d'écoulement.**

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un analyseur électrocinétique (ou zétamètre) « **SurPASS SET-UP** », commercialisé par la société CAD Instruments et équipé d'une cellule de mesure pour membranes planes.

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 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 ; ainsi on utilise de l'air [195]. Les tests réalisés dans l'étude de la charge de la membrane céramique ont été faits en deux modes : par l'air et sous l'azote avec le pH varié du 2.5 à 9.3. Les résultats sont comme suit dans la figure III.66.

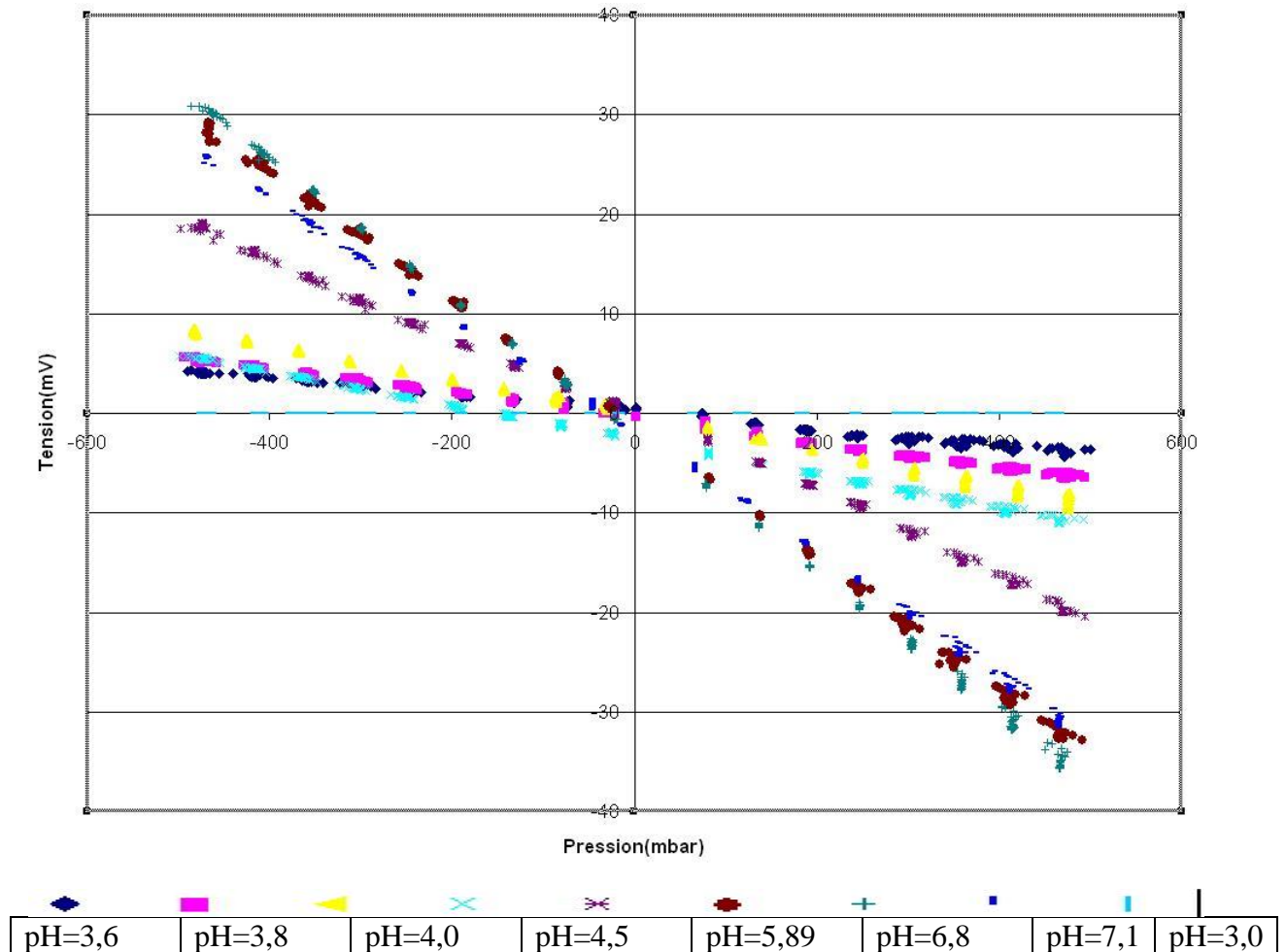


Figure III.66. Etude du potentiel d'écoulement (en mV) à la surface de la membrane en fonction de la pression (en mbar) appliquée pour une solution de chlorure de potassium à  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  à différents pH.

D'après la figure III.66, 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 et cationique d'une membrane [193]. La figure 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.66). Qui assure que le potentielle d'écoulement devient plus faible avec les milieux acides et augmente avec les solutions basiques, pour les pH supérieurs de 5,85 que le potentielle d'écoulement est importante

### III.2.5. Mesure de potentiel zêta de la membrane

Les analyses réalisées, sur notre membrane, nous a données les résultats suivants qui sont présentés dans les figures III.67.

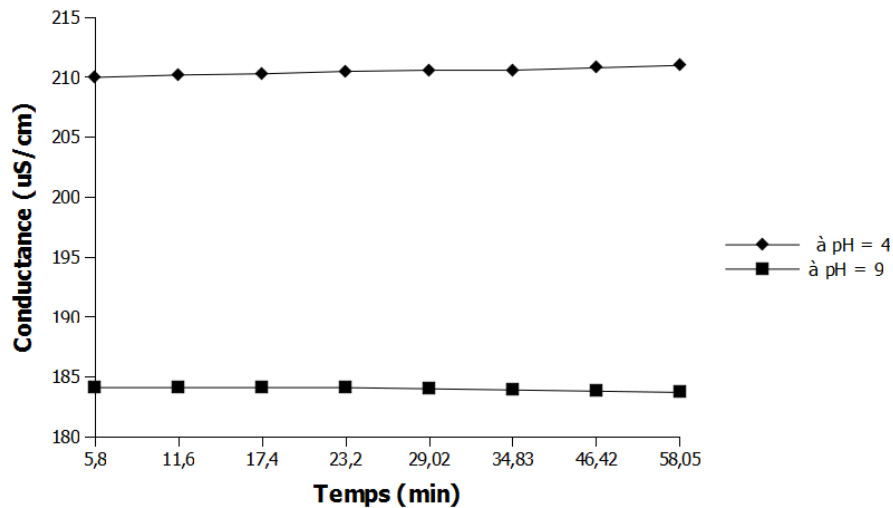


Figure III.67. Mesure de potentiel Zéta de la membrane dans le milieu acide (pH = 4) et basique (pH =9) en fonction de temps de traitement de l'appareil.

On remarque que le potentiel Zéta de la membrane MCK2 est variable en fonction du temps d'après le milieu de traitement qui soit acide ou basique. Les résultats montrent que la membrane est plus dense par la charge positive puisque le pH égale 4, et cette valeur augmente du PZ= 64,86 mV à 5,78 min au 86,43 mV après 58 minute, ce qui assure que la charge de la membrane est positive. Par contre, avec le milieu basique à pH = 9, le potentiel Zéta égale -38,73 mv à 5,78 minutes et arrive à la valeur de - 44,36mV après 58 minutes de traitement. Pour cette valeur, en déduit que la charge dans le milieu basique est négative.

Pour ces résultats après le test dans les milieux acide et basique, on déduit que la membrane porte deux charges négative et positive, avec une densité de la charge positive qui est très importante avec un rapport de ce que la charge positive fait deux fois la densité de la charge négative.

### III.2.6. Etude de la variation du potentiel Zéta.

La variation du potentiel Zêta de la membrane permet de déduire la charge de la surface de ce matériau. Les figures III. 68,69 et 70 donnent l'influence des paramètres étudiés sur le potentiel Zêta.

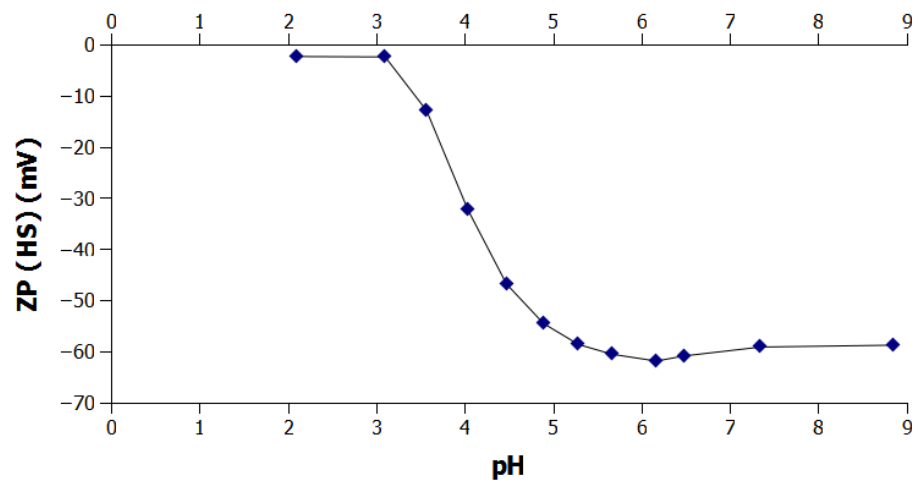


Figure.III.68. Variation de potentiel zeta (mV) en fonction de pH de la membrane céramique pour équilibrage de la charge

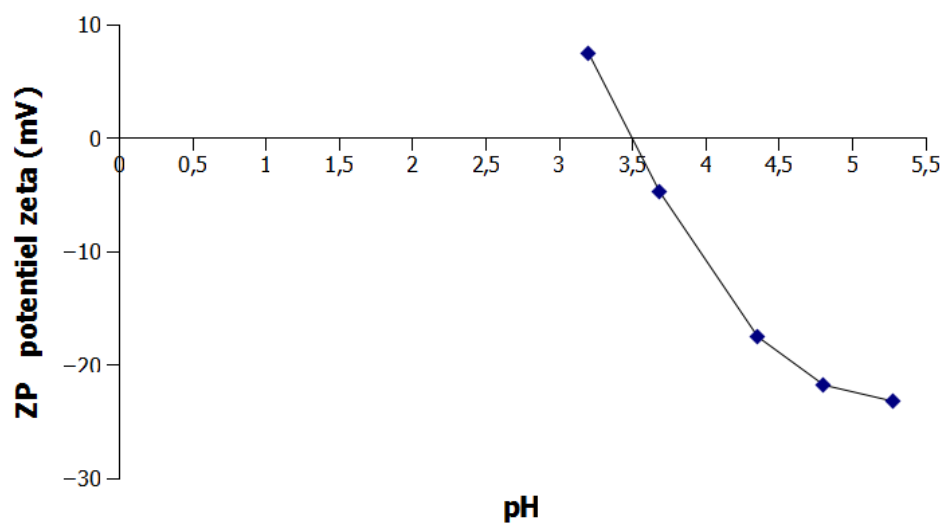


FigurE.III.69. Mesure du potentiel zêta dans un milieu acide et la détermination de point isoélectrique de la membrane

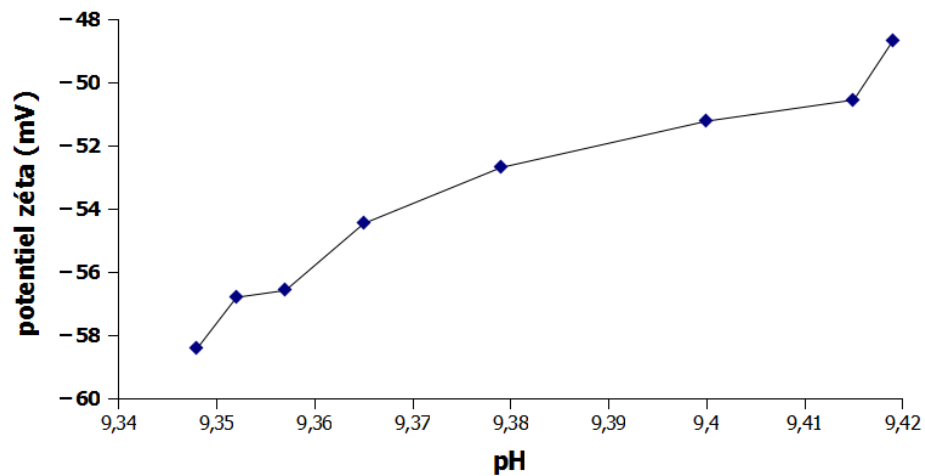


Figure. III.70. Mesure du potentiel zêta dans un milieu basique de la membrane céramique

D'après les figures. III.68-70, on remarque qu'au début, le potentiel *Zêta* était positif pour un pH égale 3.4 et PZ égale 9 mV, mais cette valeur va diminuer jusqu'à ZP= 0 mV pour un pH égale 3.5. Cette valeur présente le point de charge nul de la membrane(PCN). Ce que signifie que les interactions sont tous d'une nature électrostatique, et qui est une caractéristique importante de la surface de matériau. Pour déterminer le point isoélectrique de la membrane ou le pH pour lequel le potentiel *Zêta* s'annule, on a pour le pH= 4.5, le potentiel Zeta égale -20mV. Donc on déduire que le pH augmente et le PZ diminue est devient plus négatif.

La même chose, là où on fait l'injection de l'azote dans un milieu basique, on trouve que le potentiel zêta est négative (-50 mV) pour un pH égale 9,35 et pour un pH égale 9,38 le PZ égale -54 mV, donc la charge de la membrane céramique est négative.

Par contre, d'après les résultats en utilisant la membrane activée, le potentiel *Zêta* est positif à pH =4,115, PZ égale 65 mV et pour pH = 4,12, PZ égale 85 mV. Donc plus le pH augmente plus le potentiel *Zêta* augmente et devient positif et la charge de la surface plus dense.

### III.2.7. Influence du courant d'écoulement et du potentiel d'écoulement.

Pour introduire la notion de courant d'écoulement et du potentiel d'écoulement, on fait une étude du transport du soluté à travers la membrane sous l'action de gradient de concentration, ce qui permet d'obtenir les informations relatives aux propriétés électriques de la surface de matériaux membranaire. L'action des particules en solution soit des anions ou des cations à travers les pores

de la membrane par l'application de gradient de pression qui assure l'excès de charge qui est présent dans la partie mobile de la double couche électrique vers la partie la plus basse pression, qui crée le courant d'écoulement  $I_s$  qui est une accumulation des charges juste à la sortie des pores de la membrane. Les figures III.71-75 présentent la variation de ces deux grandeurs.

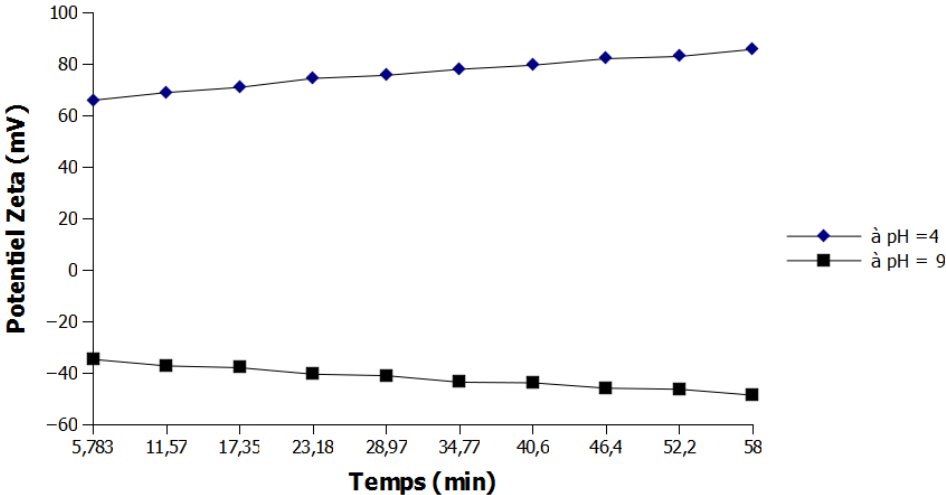


Figure III.71. Variation de potentiel d'écoulement de la membrane céramique en fonction de temps dans milieu pH égale 4 et pH égale 9.

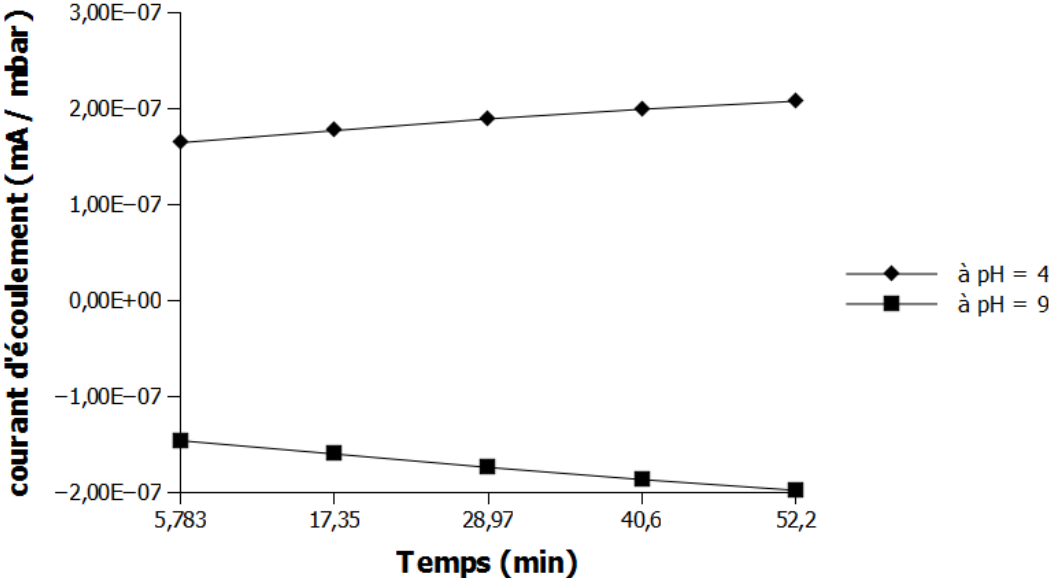


Figure III.72. Mesure de la variation de courant d'écoulement en fonction de temps pour la membrane céramique dans le milieu acide et basique.

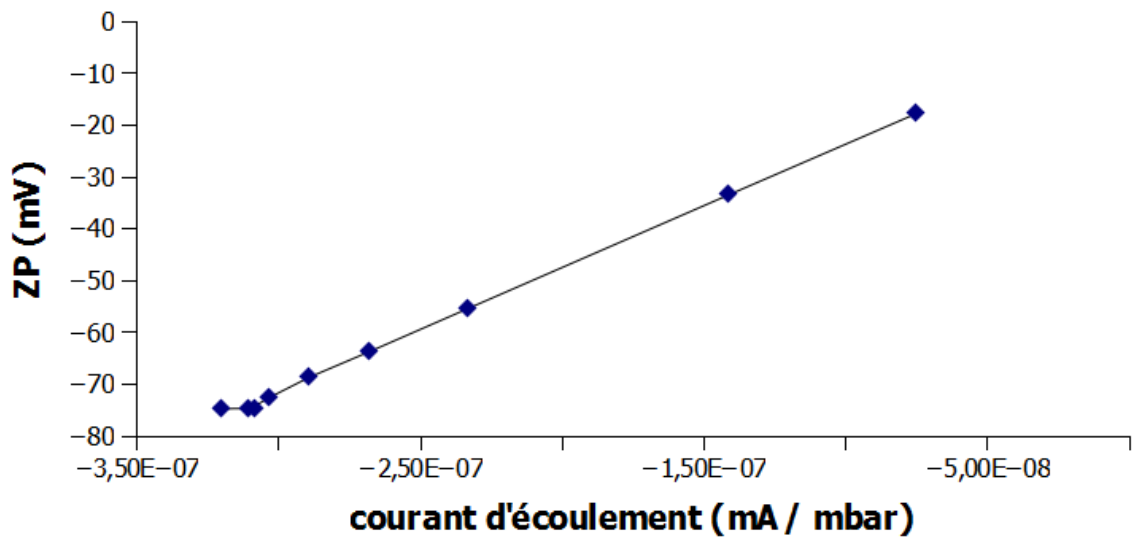


Figure III.73. Variation du potentiel zéta en fonction de courant d'écoulement pour la membrane céramique dans le pH égale 9

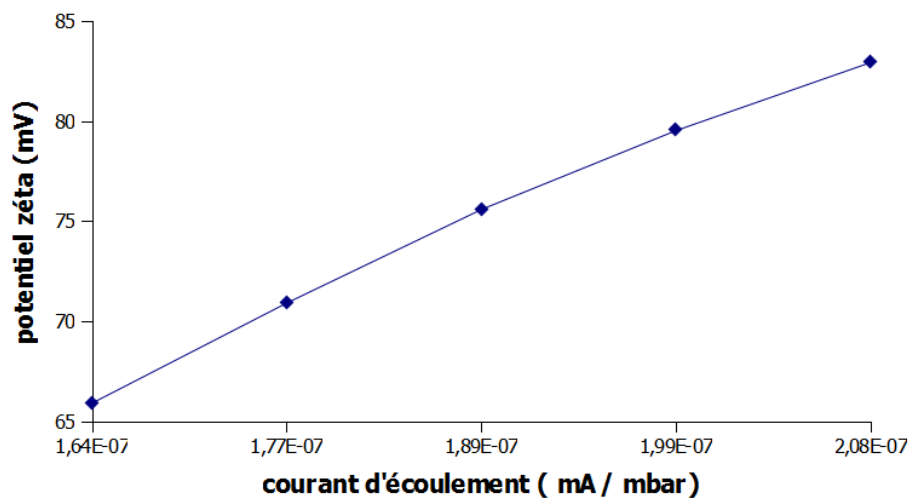


Figure III.74. Variation du potentiel zéta en fonction de courant d'écoulement pour la membrane céramique dans le pH égale 4

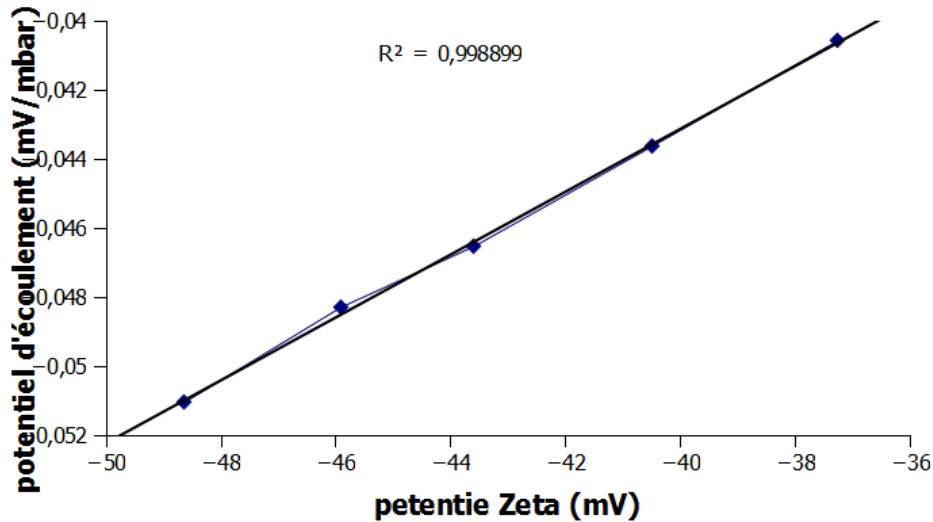


Figure III.75. Variation du potentiel d'écoulement en fonction le potentiel membranaire

On remarque, d'après les figures III.71-75, que le potentiel d'écoulement augmente en fonction de temps du 0.04 mV à 11,57 minute jusqu'au 0.055 mV/mbar pour 58 minutes pour un pH égale 9, et le courant d'écoulement prend la valeur de  $1,85 \text{ E-}07 \text{ mA/mbar}$  et attend au  $2^{\text{E-}07}$  après 52,2 minutes. Ces valeurs de potentiel et de courant d'écoulement assure la densité de la charge électrique qui existe à la surface du matériau membranaire qui est le potentiel *Zéta* avec la valeur variable entre,  $-70 \text{ mV/mbar}$  à  $-20 \text{ mV/mbar}$ . Par contre, pour la solution pH égale à 4, on a enregistré une diminution de potentiel d'écoulement du  $-0,04$  au  $-0,05 \text{ mV/mbar}$  après 58 minutes et l'accumulation des charge dans les pores donne un courant de  $-1,5\text{E-}07$  au  $-2,00\text{E-}07$ se qui assure l'augmentation de potentiel *Zéta* de  $68\text{mV/mbar}$  au  $83 \text{ mV/mbar}$ ; deaprès ces résultats on remarque que les potentiels d'écoulement sont symétriques, ce qui assure que le potentiel de diffusion est annule ainsi que, et la charge la plus accessible est positive malgré que la charge négative existe.

### III.2.8. Influence de la conductance.

Pour ce paramètre, l'excès de charge présent dans la double couche électrique met la solution à l'intérieure du pore plus conducteur que celui qui se trouve à l'extérieur du pore. La

différence entre la conductance à l'intérieur du pore et la solution externe est appelée conductivité ou conductance de surface, qui est dû à la présence de la charge excédentaire dans la double couche électrostatique. Elle reflète la mobilité des charges dans la double couche électrique.

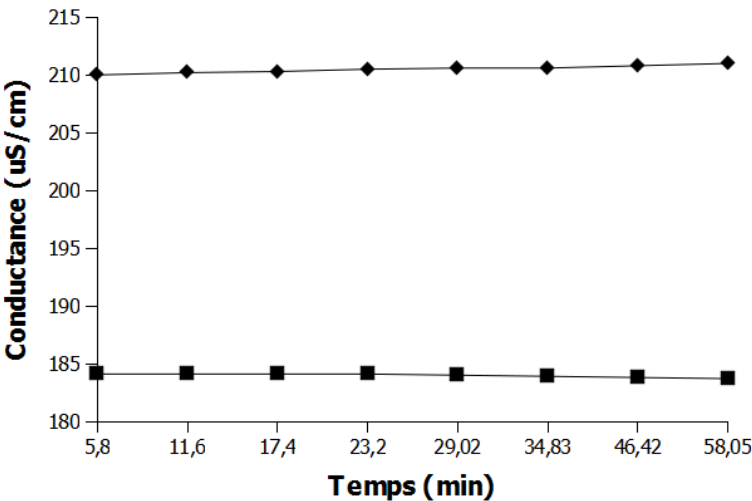


Figure III.76. Variation de la conductance en fonction de temps avec les solutions à pH égale 4 et pH égale 9.

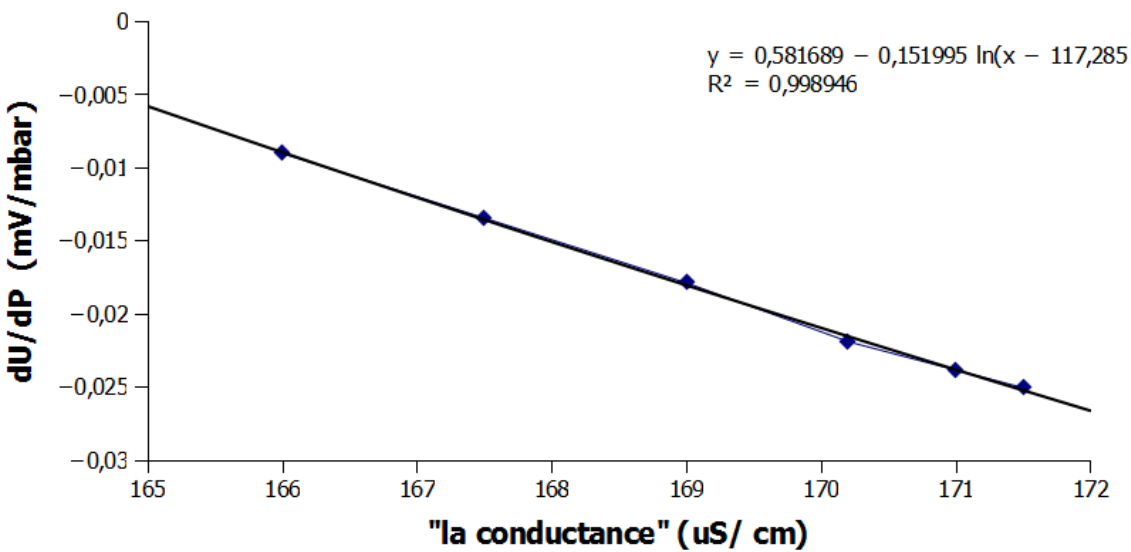


Figure III.77. Influence de potentiel d'écoulement sur la conductance au cours de l'équilibrage de la membrane céramique

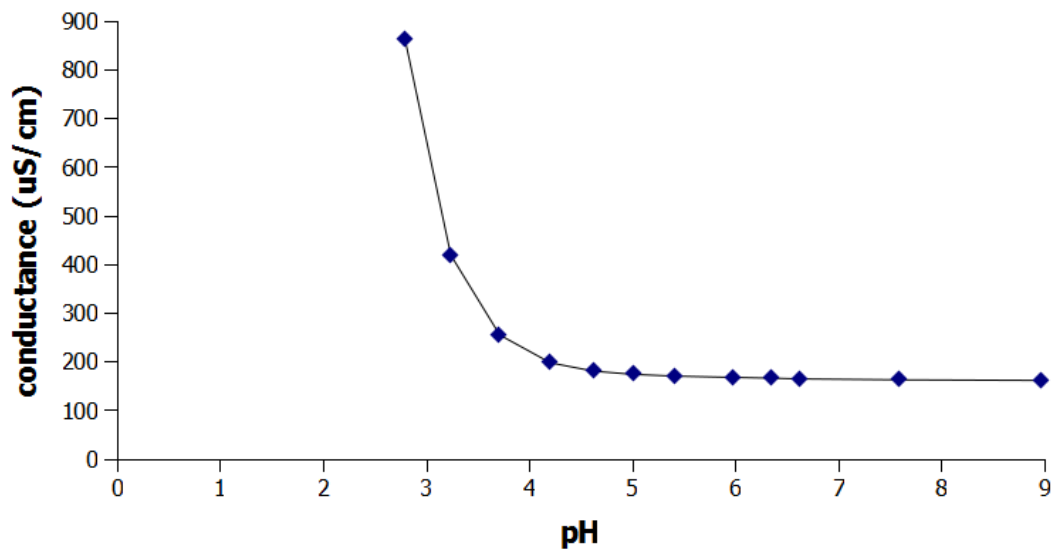


Figure III.78. Influence de pH sur la conductance pour l'équilibrage de la membrane

On observe d'après ces figures *III.76-78*, que les valeurs de la conductance sont variables en fonction de pH de la solution. On trouve, avec le pH = 4, la conductance est de 250  $\mu\text{S}/\text{cm}$  et qui reste constante pour toute la période du test. On remarque la même chose avec la solution basique pour un pH égale à 9, la conductance égale 185  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Puisqu'il y a un lien avec l'échange, il perturbe le potentiel d'écoulement et même le courant d'écoulement électrique dans les pores de membrane. On enregistre une diminution du potentiel d'écoulement avec l'augmentation de la conductance pour la valeur de 165  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , le potentiel d'écoulement égale -0.005 mV/mbar par contre à 171  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , le potentiel indique la valeur de -0.025 mV/mbar ; et même avec le pH, la conductance diminue. Plus le pH est grand (basique), la conductance est faible vis-à-vis du pH acide, puisque avec un pH = [7 – 9], la conductance égale 145  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , et à pH = 5 la conductance indique 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , et pour un pH égale à 4, la conductance égale 900  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

### III.2.8. Influence du gap.

La variation de la distance entre les parois de la membrane indique la possibilité d'augmentation du courant et du potentiel d'écoulement. La figure *III.79* suivante présente l'influence du gap sur le potentiel de la membrane.

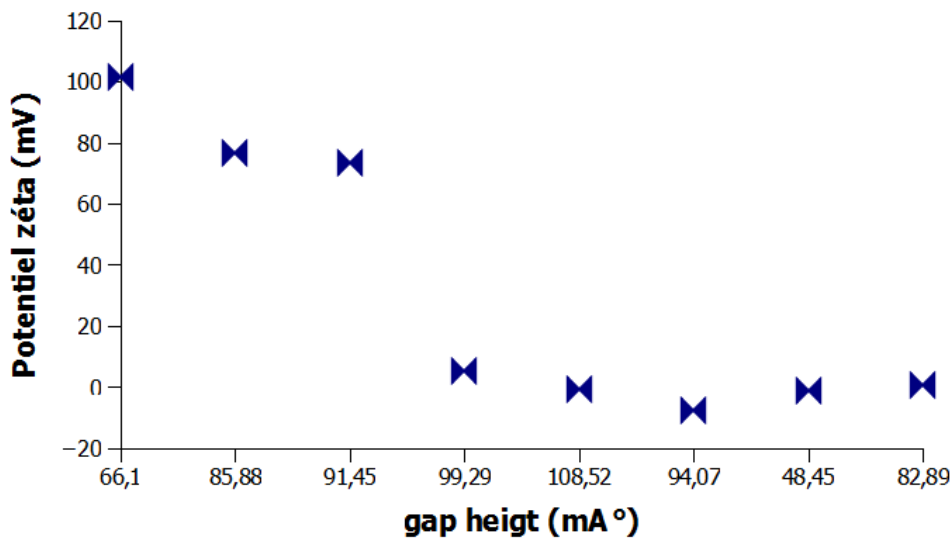


Figure III.79. Influence du gap sur le potentiel zéta de la membrane céramique

Le gap réagit avec cette distance et même avec la pression par le changement du potentiel d'écoulement et le courant d'écoulement, ce qui laisse la surface membranaire plus dense par la charge. On remarque pour le gap à 66,1mA, le potentiel *Zéta* égale 100,20mV comme valeur maximale et cette valeur diminue entre 85,88mA et 91,95 mA.

Pour un potentiel égale à 80 mV, mais pour les autres gaps, le potentiel *Zéta* est variable entre -7 mV et -1 mV avec 108,52mA.

### III.2.8. Influence d'effet électro-visqueux.

L'effet de la viscosité provient de la double couche électrique à la surface des pores qui influent sur le flux de la solution qui porte le nom d'électro-visqueux. Donc il y a un flux qui est généré, et l'installation du potentiel d'écoulement si la surface est chargée, ce qui provoque l'immigration des Co-ions dans les pores, qui vont se déplacer en direction du perméat et les contre-ions au rétentat ; et pour ce cas la double couche électrique intervient à l'intérieur des pores, ce qui diminue le flux et augmente la viscosité

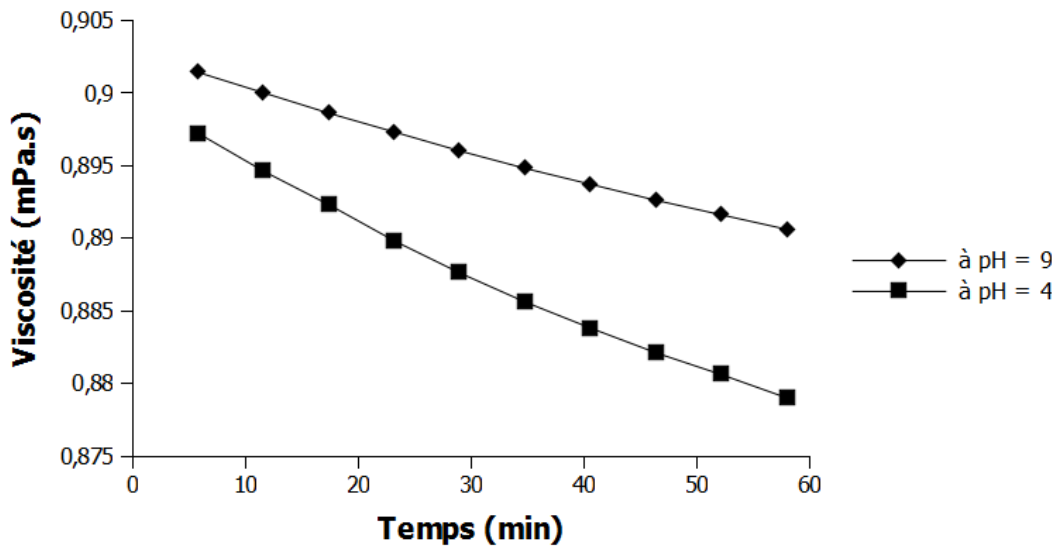


Figure III.80. Variation de la viscosité en fonction de temps pour les solutions à pH égale 4 et pH =9

### III.2.9. Influence de la résistance membranaire

Pour la détermination de la résistance membranaire, il faut que se présentent des résistances : la résistance de la membrane  $R_m$  qui est identifiée par la soustraction vis-à-vis du système solution / membrane/ solution et la résistance des colonnes  $R_{sol}$  qui se trouve entre la membrane et les électrodes de tension. On fait la mesure de la solution seule.

la résistance ( $R_{cell} = R_m + R_{sol}$ ) a un lien direct avec la conductance ou la conductivité de pore, et puisque la concentration de la solution augmente, elle provoque la compression de la double couche électrique, ce qui augmente le volume occupé dans le pore (très grand par rapport au volume occupé par la double couche électrique.) [231]. La figure III.81 suivante présente la variation de la  $R_{cell}$  en fonction du temps.

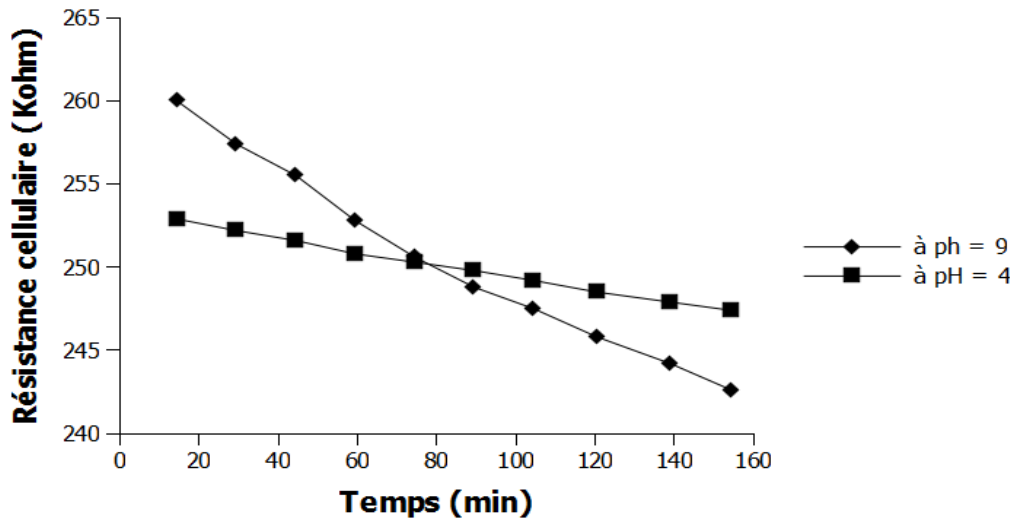


Figure III.81. Variation de la résistance cellulaire en fonction de temps des solutions H =4 et pH égale 9.

On observe qu'il y a une diminution des valeurs de  $R_{cell}$  en fonction du temps. Pour la solution pH à 9 la  $R_{cell}$  égale 260 Kohm à 20 minutes et diminue 243Kohm.

Pour 160 minutes et la même chose pour la solution électrolytique KCl, la  $R_{cell}$  égale 254 Kohm au départ. Après 160 minutes, elle descend à 249. Kohm cette variation n'est pas importante avec une différence de 10 Kohm par rapport  $R_{cell}$  a pH =9, avec l'intersection au point 252Kohm. A 70 minutes, elle montre que la conductance au port est plus importante à la double couche électrique et la densité de la charge à pH égale 4 est importante que l'autre solution de pH égale à 9.

#### IV.1.Traitement des colorants

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de la vie quotidienne. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles [197].

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 chromophore la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense

**Tableau IV.13.** Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyle (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyle (-C=C-)	Hydroxyle (-HO)
Nitro (NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

Les études ont été faites sur sept polluants organiques à savoir, bleu de méthylène BM, rouge Congo RC, le vert de méthyle, le bleu de thymol, le bleu d'Evans, le rouge de crésole et le rouge neutre. Le choix de ces molécules résulte de leurs charges et leurs présences fréquentes dans les eaux industrielles [198].

##### IV.1.1. Tests de filtration des colorants

Les différentes concentrations de solutions ( $10^{-3}$ M  $10^{-4}$  M et  $10^{-5}$  M) de chaque colorant (bleu de méthylène BM, rouge Congo RC, le vert de méthyle, le bleu de thymol, le bleu d'Evans, le

rouge de crésolé et le rouge neutre) ont été traitées sous une pression de 5 bar à travers les membranes MCK1, MCK2 et MCKA1, MCKA2, MLS et MLSA.

Les perméats des solutions colorées récupérées à chaque intervalle de temps sont soumis à des analyses par spectrophotométrie UV-visible à des longueurs d'ondes bien déterminées (tableau IV.14), afin de déterminer le taux de rétention et le flux à travers les membranes synthétisés.

Tableau IV.14. Déterminations des  $\lambda$  max et pH des colorants utilisés.

Colorants	pH (initial)	$\lambda$ max (nm)
<i>Bleu de Méthyl (BM)</i>	<b>7,08</b>	<b>665</b>
<i>Rouge Congo (RC)</i>	<b>6,53</b>	<b>495</b>
<i>Vert de méthyle (VM)</i>	<b>7,18</b>	<b>615</b>
<i>Bleu de thymol</i>	<b>6,94</b>	<b>681</b>
<i>Bleu d'Evans</i>	<b>7,21</b>	<b>674</b>
<i>Rouge de Crésolé</i>	<b>6,75</b>	<b>516</b>
<i>Rouge neutre</i>	<b>6,94</b>	<b>546</b>

#### IV.1.1.1. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène, de formule chimique (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S.XH<sub>2</sub>O) est soluble dans l'[eau](#) et plus légèrement dans l'[alcool](#).

C'est un colorant cationique de thiazine utilisé comme indicateur d'oxydation-réduction et dans l'analyse de trace de l'agent tensio-actif. Sa masse moléculaire est de 329,86g/mol

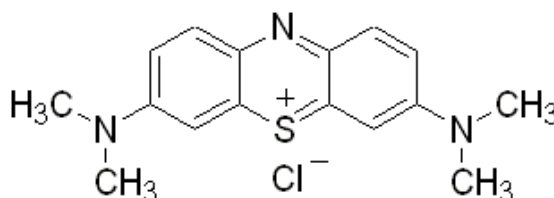


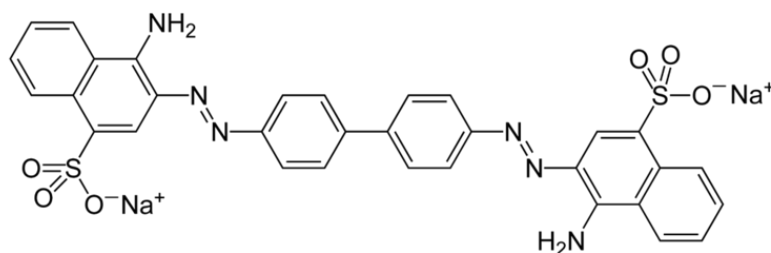
Figure IV.82. Formule développée de Bleu de méthylène [199]

#### IV.1.1.2. Rouge Congo

C'est un colorant synthétique anionique, obtenu par l'action de la diazobenzidine sur un acide naphthalène sulfonique, qui vire au bleu en solution acide. Il fait partie de la catégorie des poly azoïques parce qu'il possède deux chromophores de type azoïque c'est à dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés, et diversement substitués. C'est un colorant acide, qu'il a une tendance à se fixer préférentiellement sur les structures basiques [197]. Sa formule chimique est C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> et sa masse molaire est de 696,663 [g.mol](#)<sup>-1</sup>.

Leur usage dans l'industrie en cellulose (tissu de Cotton, pulpe du bois et papier) a longtemps été abandonné principalement à cause de sa toxicité. Il colore particulièrement bien les parois des

cellules de champignons ; c'est pour cela qu'il est un des colorants les plus utilisés en mycologie générale.



**Figure IV.83. Formule développée de rouge Congo [200]**

#### IV.1.1.3. Vert de méthyle

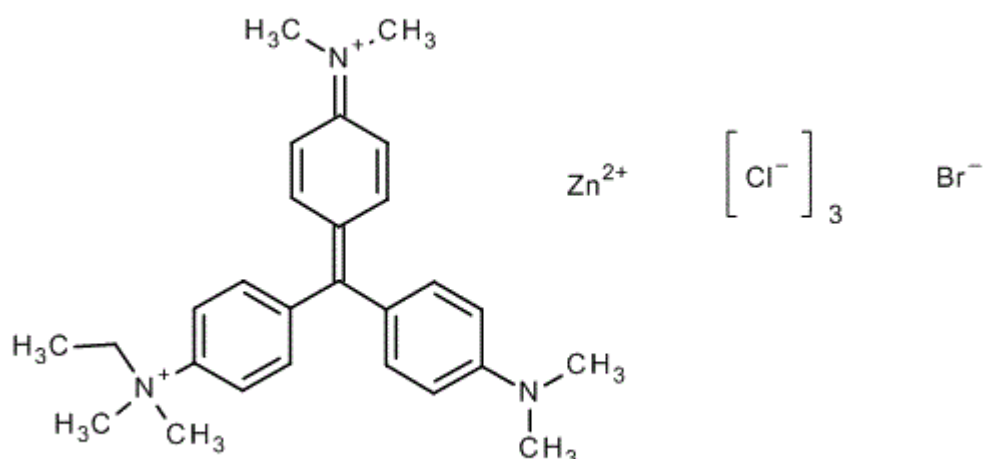
Le vert de méthyle (ou vert solide, ou Méthylgreen) est un triphénylméthane du groupe des rosanilines, il dérive de l'hexaméthylpararosaniline.

Le vert de méthyle est un chlorure double de zinc et de chlorométhylate de violet hexaméthylé, et de ce fait il renferme du violet sous forme d'impureté. C'est un colorant basique progressif également [200].

C'est un colorant important pour les tissus frais, non fixés, qui agit très rapidement sans surcoloration, et qui teinte les parties riches en oxygène de manière élective. La nucléine du noyau, notamment, est colorée en bleu. Cette coloration est assez fugace et ne résiste pas à l'alcool. En histologie, il est très utile pour colorer les acides nucléiques et certaines enclaves cytoplasmiques ; il colore aussi la soie, le mucus et le cartilage.

Formule brute :  $C_{27}H_{35}BrCl N_3$

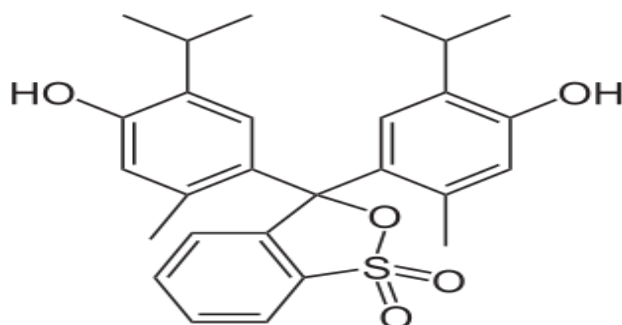
Masse molaire :  $458,47 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$



**Figure IV.84. Formule développée de vert de méthyle [199].**

#### IV.1.1.4. Bleu de thymol

Le bleu de thymol (ou thymolsulfonephtaléine) est un [colorant](#) de la famille des [sulfonephtaléines](#) utilisé comme [indicateur coloré de pH](#). Il possède deux zones de virage à l'instar du [bleu de bromothymol](#). Son nom vient des groupes [thymol](#) de cette sulfonephtaléine. Il est utilisé comme indicateur de pH. Une couleur rouge indique un pH faible (inférieur à 1,2), une couleur bleue indique un pH élevé (supérieur à 9,6) et une couleur jaune indique un pH entre 2,8 et 8. Il existe deux plages de pH qui n'appartiennent à aucune forme et qui sont appelées zones de virage : la zone de virage 1 (couleur orangée, pH entre 1,2 et 2,8) et la zone de virage 2 (couleur verte, pH entre 8 et 9,6)



**Figure IV.86. Formule développée de bleu de thymol [199]**

4-[9-(4-hydroxy-2-méthyl-5-propan-2-yl-phényl)-7,7-dioxo-8-oxa-7,6 thiabicyclo [4.3.0]nona-1,3,5-trièn-9-yl]-5-méthyl-2-propan-2-yl-phénol

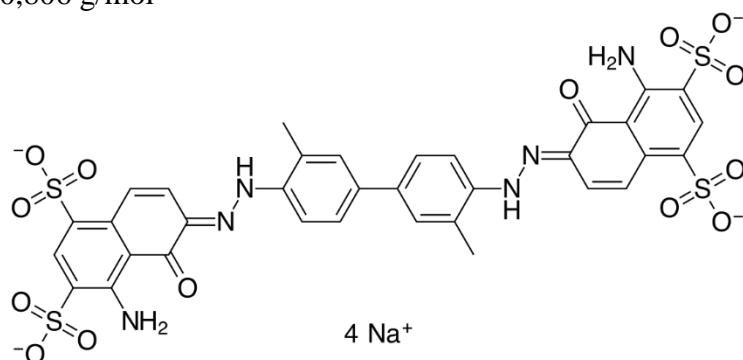
Sa formule brute est le  $C_{27}H_{30}O_5S$  avec une masse molaire égale à 466,589 g/mol

#### IV.1.1.5. Bleu d'Evans.

Est un colorant synthétique commercial qui est utilisé pour diverses applications, comme par exemple. Pour colorer des étoffes ou du papier. Il est utilisé aussi comme additif et colorant alimentaire, au comme indicateur coloré dans les dosages [acido-basiques](#) en chimie. Il possède trois formes différentes caractérisées par différentes couleurs qui permettent de déterminer le [pH](#) d'une solution, dans l'industrie acrylique.

**Sa formule chimique :**  $C_{34}H_{24}N_6Na_4O_{14}S_4$

**Massa molaire :** 960,806 g/mol

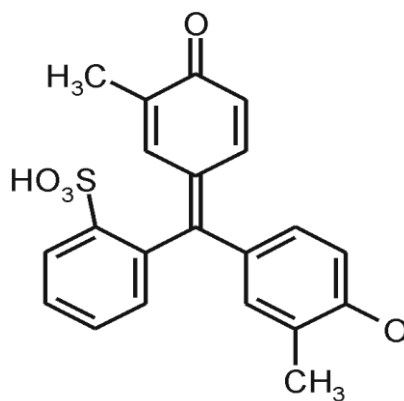


**Figure IV.84. Formule développée de vert d'Evans [199].**

#### IV.1.1.6. Rouge de crésolé

Le rouge de crésol est utilisé, à l'instar du [bleu de bromophénol](#), comme marqueur coloré afin de vérifier le bon déroulement d'une [électrophorèse sur gel de polyacrylamide](#) ou d'une [électrophorèse en gel d'agarose](#). Le rouge de crésol est utilisé, à l'instar du [bleu de bromophénol](#), comme marqueur coloré afin de vérifier le bon déroulement d'une [électrophorèse sur gel de polyacrylamide](#) ou d'une [électrophorèse en gel d'agarose](#).

C'est un indicateur de pH jaune à pH égale 7,2 et rouge à 8,8, utilisé pour mettre en évidence les variations de pH dues à la variation de teneur en dioxyde de carbone



### Figure IV.87. Formule développée de Rouge de Crésolé [199]

Formule :  $C_{21}H_{18}O_5S$

Masse moléculaire : 382,44 g/mol

#### IV.1.1.7. Rouge neutre

C'est un [indicateur coloré de pH](#). Sa couleur évolue du rouge au jaune quand le pH passe de 6,8 (légèrement acide) à un pH plus basique (8,0). Il est utilisé comme colorant généraliste en histologie, pour rendre certains détails visibles au microscope optique. Seul ou combiné à d'autres colorants, il colore

- les lysosomes en rouge ;
- les tissus embryonnaires (en combinaison avec le colorant Vert Janus B) ;
- le sang (pour la coloration supra vitale d'échantillons de sang)

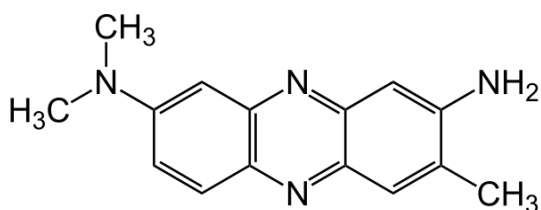


Figure IV.88. Formule développée de Rouge neutre [199]

Chlorure de 3-amino-7-diméthylamino-2-méthylphénazine

Formule chimique  $C_{15}H_{17}N_4$

La masse molaire 288,775 g/mol

Il est également utilisé pour colorer les plaques de cultures cellulaires utilisées pour le titrage de virus

#### IV.2. Application des membranes dans le traitement des colorants

Les études ont été faites sur ces colorants presque les plus utilisées dans l'industriel et le choix de ces molécules résulte de leur présence fréquenté dans les eaux industrielles et pour savoir mieux l'efficacité de ces membranes céramiques préparées dans laboratoire, on a varié la concentration de chaque colorant comme suivant  $10^{-3}M$   $10^{-4}M$  et  $10^{-5}M$ .

##### IV.2.1 Test de filtration des colorants.

###### IV.2.1.1. Etablissement des courbes d'étalonnage des colorants utilisés

###### a) Titrage spectrophotométrie

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

Les six courbes d'étalonnage sont présentées graphiquement par les figures suivantes.

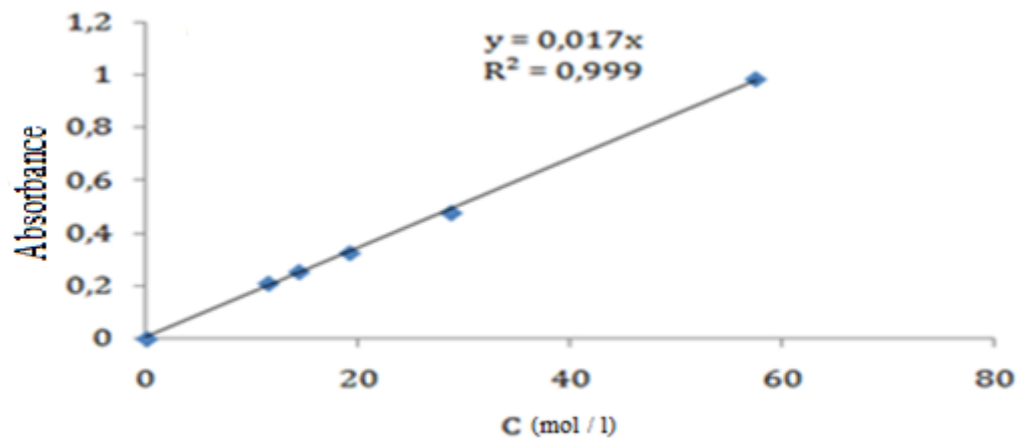


Figure IV.89. Courbe d'étalonnage du Rouge Neutre

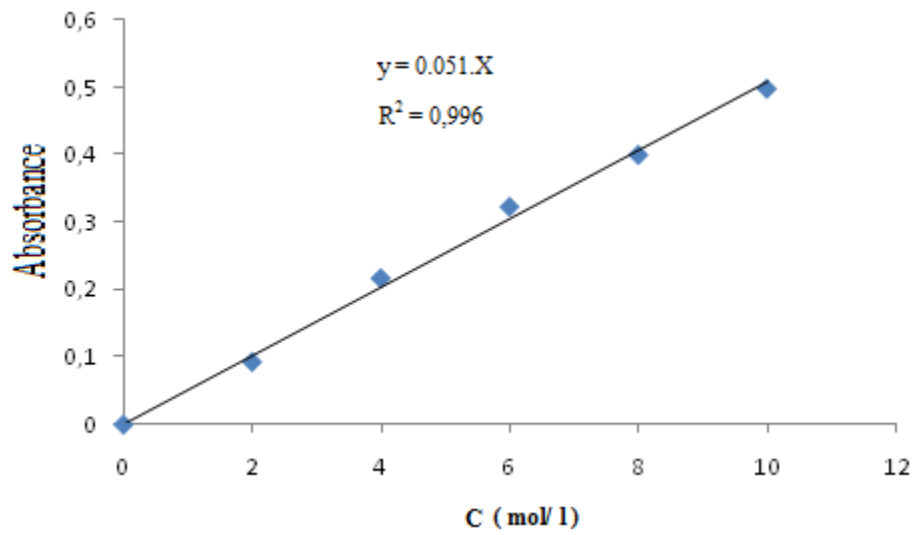


Figure IV.90. Courbe d'étalonnage du Rouge crésolé

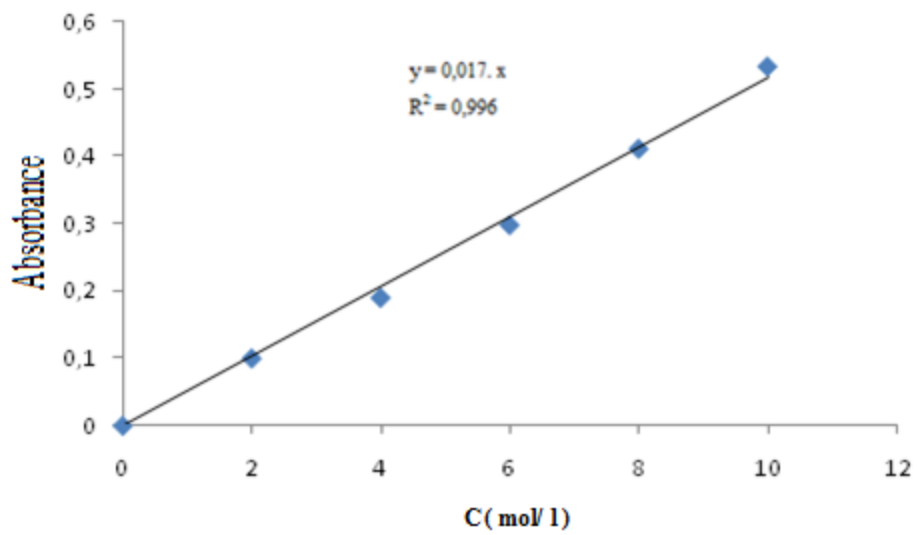


Figure IV.91. Courbe d'étalonnage du bleu de méthyle

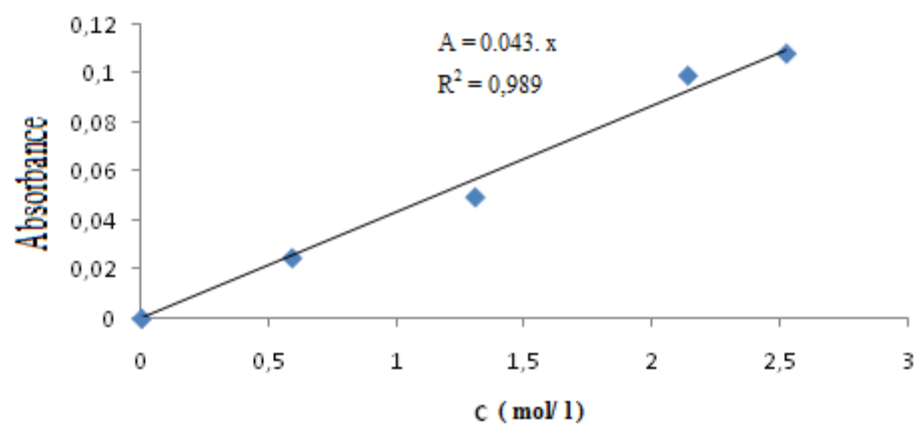


Figure IV.92. Courbe d'étalonnage du Vert de methyle

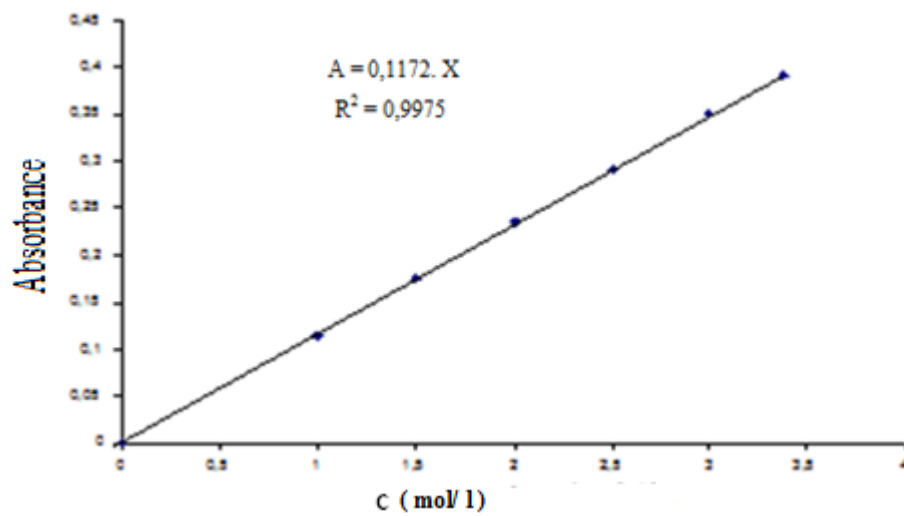


Figure IV.93. Courbe d'étalonnage du bleu de thymol

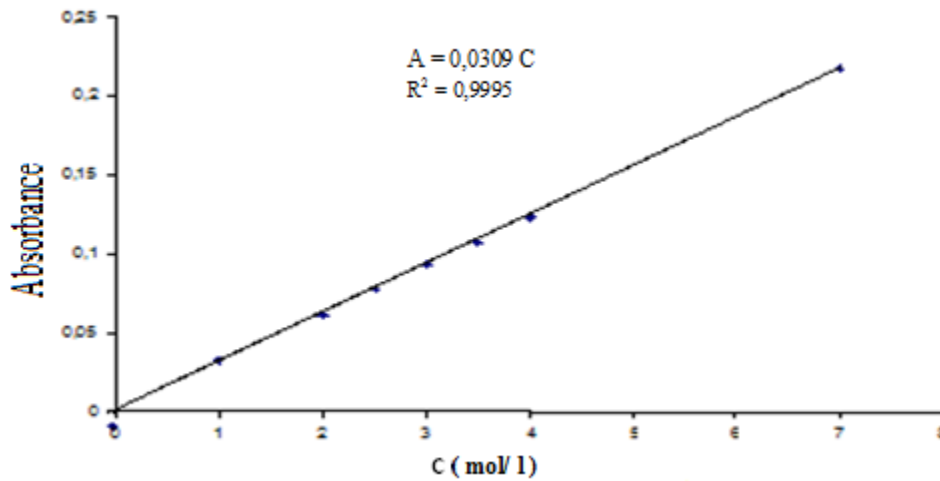


Figure IV.94. Courbe d'étalonnage du Rouge Congo

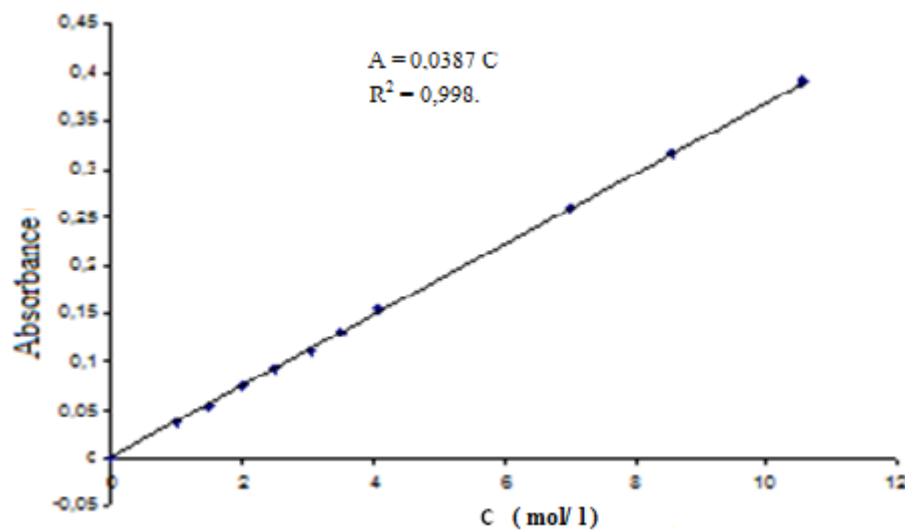


Figure IV.94. Courbe d'étalonnage du bleu d'Evans.

a partir des équations des courbes d'étalonnage, on tire les valeurs de la concentration des perméats des colorants.

#### IV.2.2. Etude de la filtration des colorants

Ces colorants sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux [201-203]. La majorité des colorants ne sont pas biodégradables et peuvent constituer des facteurs de risques pour

notre santé et de nuisances pour notre environnement. Dans le but de réduire ces risques, on a étudié le traitement des effluents colorés par les membranes inorganiques. Rappelons que la capacité d'élimination Dans l'étude des solutions et le transfert superficiel, le pH des solutions joue un rôle dans l'adsorption au niveau de la surface et dans la formation des liaisons électrostatiques. L'étude bibliographique [204-207] indique que le pH des solutions à la surface des membranes est un facteur important pour déterminer la capacité d'échange des composés cationiques et anioniques.

#### IV.2.2.1. Tests de filtration du bleu de méthyle.

Le traitement du bleu de méthyle ( $10^{-3}$  M,  $10^{-4}$ M et  $10^{-5}$ M) est réalisé par les différentes membranes synthétisées MCK1, MCK2, MCKA1 et MCKA2, sous une pression de 5 bar durant deux heures, rappelons que la capacité d'élimination des solutés des colorants s'exprime par le taux de rétention.

On a étudié la variation de pH des perméats des solutions préparées à différentes concentration ( $10^{-3}$  M,  $10^{-4}$ M et  $10^{-5}$ M) à des intervalles de temps bien déterminés durant un traitement de deux heures.

##### IV.2.2.1. 1. Variation du pH des perméats

D'après les tests de filtration réalisés, on remarque une influence du pH de flux des perméats en fonction du temps.

Les valeurs du pH du perméat des trois solutions de concentrations  $10^{-3}$ M,  $10^{-4}$ M et  $10^{-5}$ M sont présentées par les graphes IV.95 et 96.

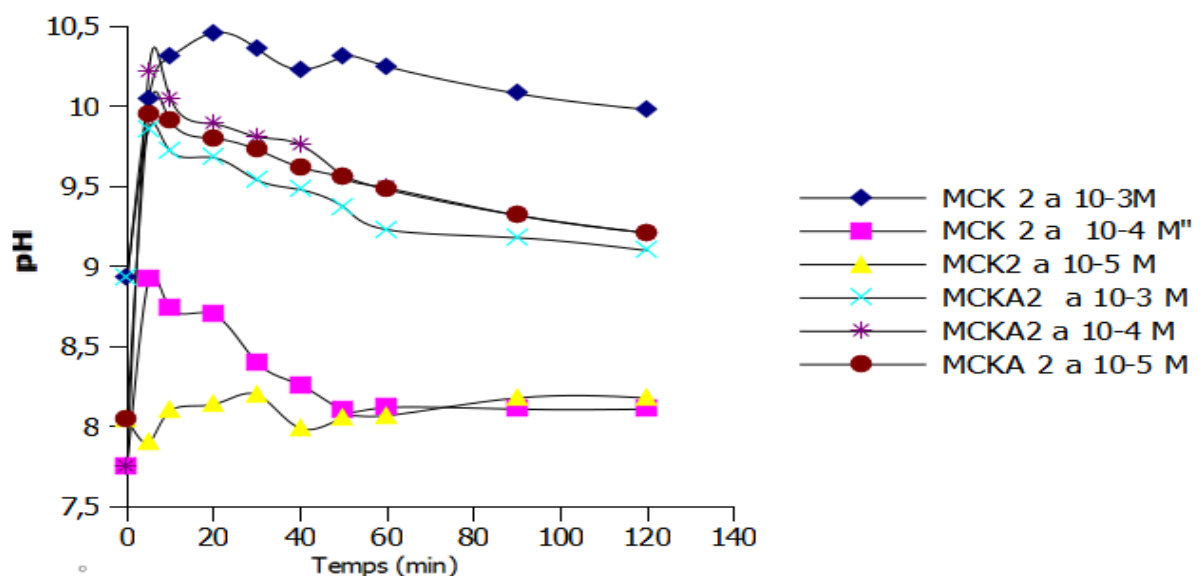


Figure IV.95. Variation du pH des perméats de bleu de méthyle à différentes concentrations à travers les membranes MCK2 et MCKA2

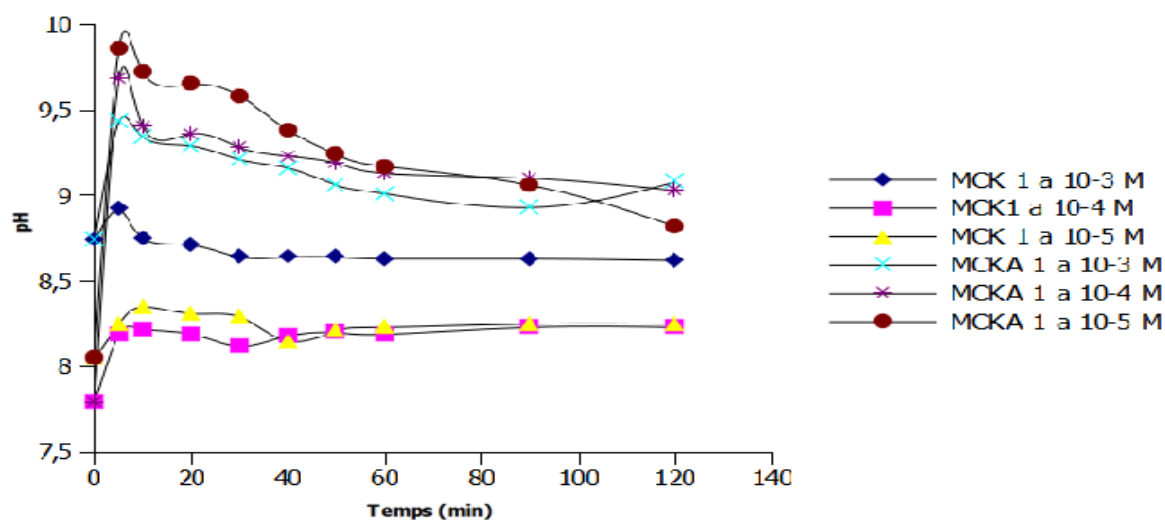


Figure IV.96. Variation de pH des perméats de bleu de méthyle à différentes concentrations à travers les membranes MCK1 et MCKA1

On remarque d'une façon générale, que le pH du perméat des solutions du bleu de méthyle traité varie selon la membrane utilisée.

En utilisant la membrane MCK2, on remarque une variation de pH entre 7.80 et 8.15 pour des concentrations  $10^{-4}M$  et  $10^{-5}M$ . Par contre avec la solution de concentration  $10^{-3}M$ , l'augmentation du pH (8.93 à 10,46) est remarquable durant 10 minutes. Après ça, le pH commence à diminuer jusqu'à une valeur de 9,98 puis il se stabilise jusqu'à la fin de filtration. Même remarques pour les pH des perméats de bleu de méthyle varie entre 7.79 et 8,25 à travers MCK1 pour les concentrations  $10^{-4}M$  et  $10^{-5}M$ . Tandis que pour une solution de concentration  $10^{-3}M$ , le pH de perméat de bleu de méthyle est de l'ordre de 8,92 durant la filtration.

La filtration à travers les membranes activées MCKA1, le pH des perméats solutions ( $10^{-4}M$  et  $10^{-5}M$ ) varie de 7,79 et 8,05 jusqu'au 9,86 et 9,68. Par contre le pH du perméat de la solution( $10^{-3}M$ ) diminue jusqu'à une valeur de pH=8,82.

#### IV.2.2.1.2. Rétention de bleu de méthyle

Les figures suivantes présentent la variation de taux de rétention de perméat des solutions de bleu de méthyle à travers les membranes préparées sous une pression de 5 bar.

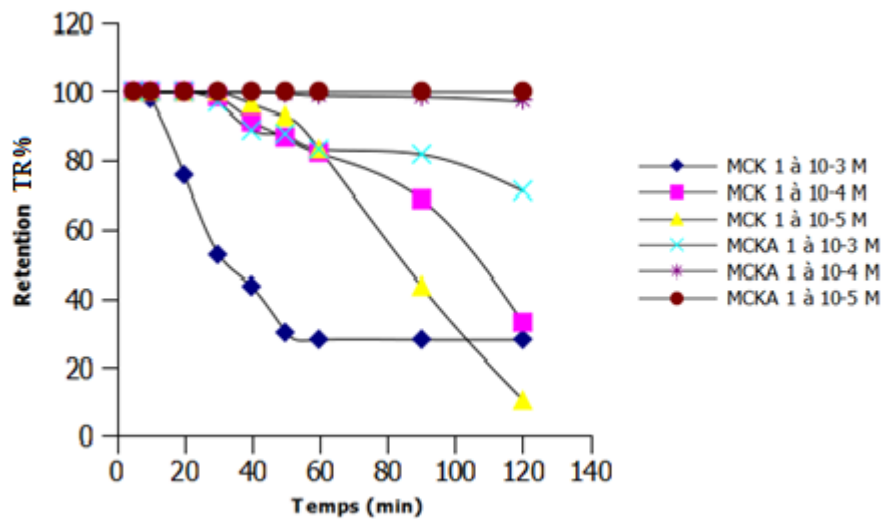


Figure IV.97. Variation de la rétention des perméats de bleu de méthyle à différentes concentrations à travers les membranes MCK1 et MCKA1

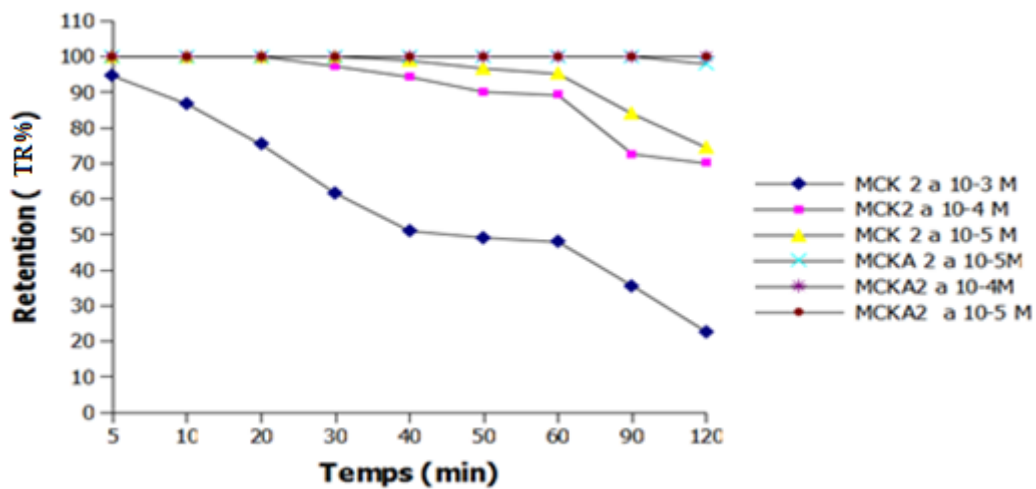


Figure IV.98. Variation de la rétention des perméats de bleu de méthyle à différentes concentrations à travers les membranes MCK2 et MCKA2.

On observe que les membranes céramiques MCK1 et MCK2 ont une capacité faible d'élimination vis-à-vis la solution du bleu de méthyle. On remarque une rétention de 100% en utilisant les membranes MCK1 et MCK2 durant les 5 minutes premières pour une concentration de 10<sup>-3</sup>M. Tandis que pour la membrane MCK2, le taux de rétention varie en fonction de la concentration du bleu de méthyle. Ce taux varie de 96% après 5 minutes diminue jusqu'à atteindre 23% pour une concentration de 10<sup>-3</sup> M. Par contre le traitement des

solutions de concentration  $10^{-4}$  M et  $10^{-5}$  M, le taux de rétention est de 100% durant les 30 minutes et diminue jusqu'à 78 % après 120 minutes de filtration.

Par contre le taux de rétention en utilisant la membrane MCKA1 est remarquable est presque 100% pour bleu de méthyle ( $10^{-3}$ M,  $10^{-4}$  M et  $10^{-5}$  M). tandis que la rétention de bleu méthyle ( $10^{-3}$  M  $10^{-4}$  M et  $10^{-5}$  M) atteint 100% et diminue jusqu'à 79% à la fin de l'expérience lorsque en utilise la membrane MCKA2.

#### IV.2.2.2. Filtration du bleu de thymol

##### V.2.2.2.1. Rétention de bleu de thymol

La filtration de bleu de thymol à différentes concentrations à travers les membranes préparées (MCK1, MCK2 et MCKA1 et MCKA2) sous une pression de 5bar est présenté par les graphes IV.99 et 100.

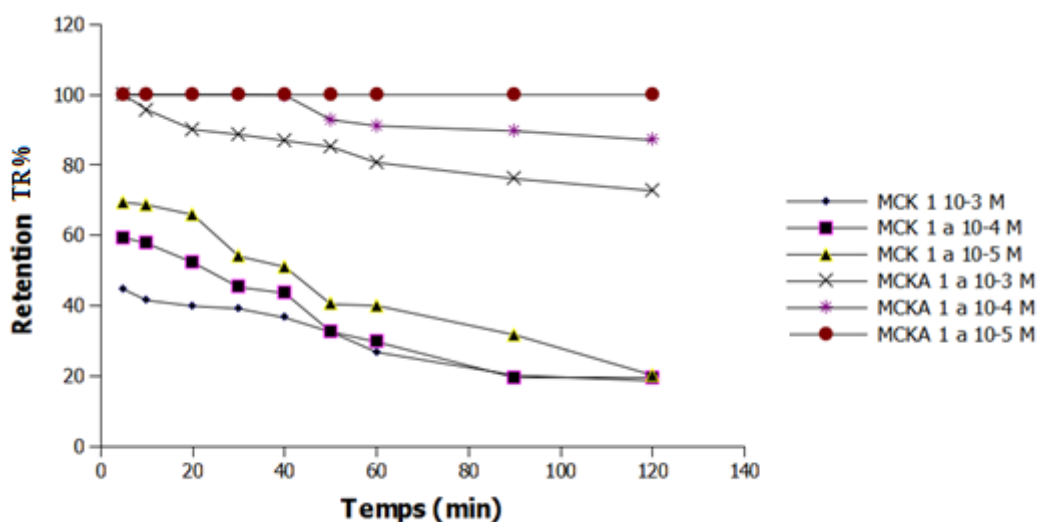


Figure IV.99. Variation de la rétention des perméats bleu de thymol à différentes concentrations à travers les membranes MCK1 et MCKA1

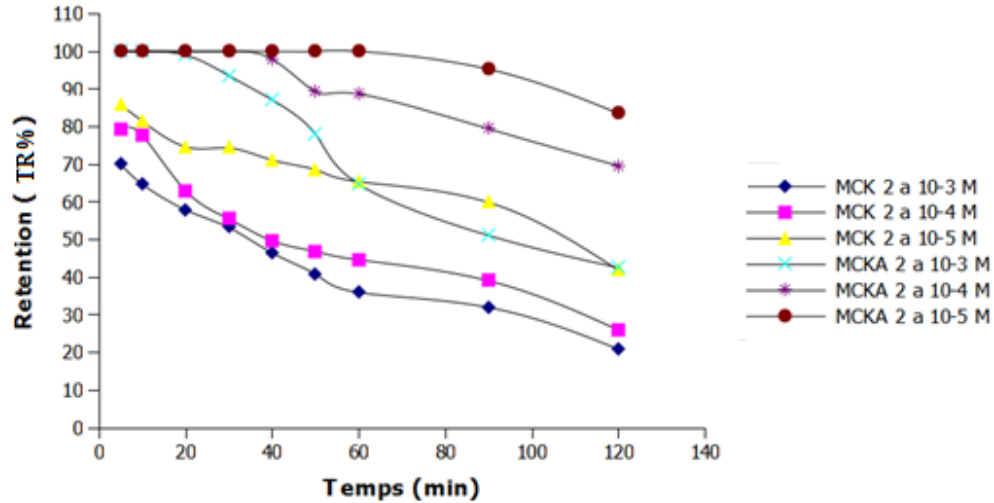


Figure IV.100. Variation de la rétention des perméats de bleu de thymol à différentes concentrations à travers les membranes MCK2 et MCKA2

On observe que la variation de taux de rétention de bleu de thymol est variable pour tous les concentrations à travers les membranes MCK1 et MCK2. Par contre le traitement par les membranes activées (MCKA2 et MCKA1), la rétention est de 100% pour la solution de concentration  $10^{-3}$  M durant les premières minutes. Tandis que cette valeur diminue jusqu'à atteindre une valeur de l'ordre de 78% en traitant les solutions de bleu thymol ( $10^{-4}$  M et  $10^{-5}$  M) durant 120 minute de filtration.

#### IV.2.2.2.2. Variation du pH

La mesure de pH de perméat de la solution à différente concentration ( $10^{-3}$  M ,  $10^{-4}$ M et  $10^{-5}$  M)à travers les membranes MCK1, MCK2, MCKA1 et MCKA2 sont présentés dans les figures IV.101 et IV.102.

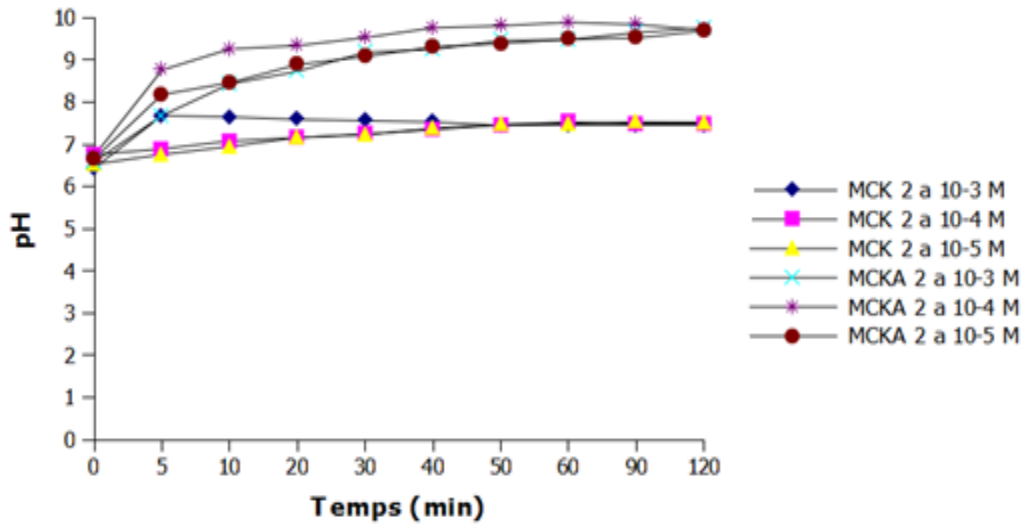


Figure IV.101. Variation de pH des perméats de bleu de thymol à différentes concentrations à travers les membranes MCK2 et MCKA2

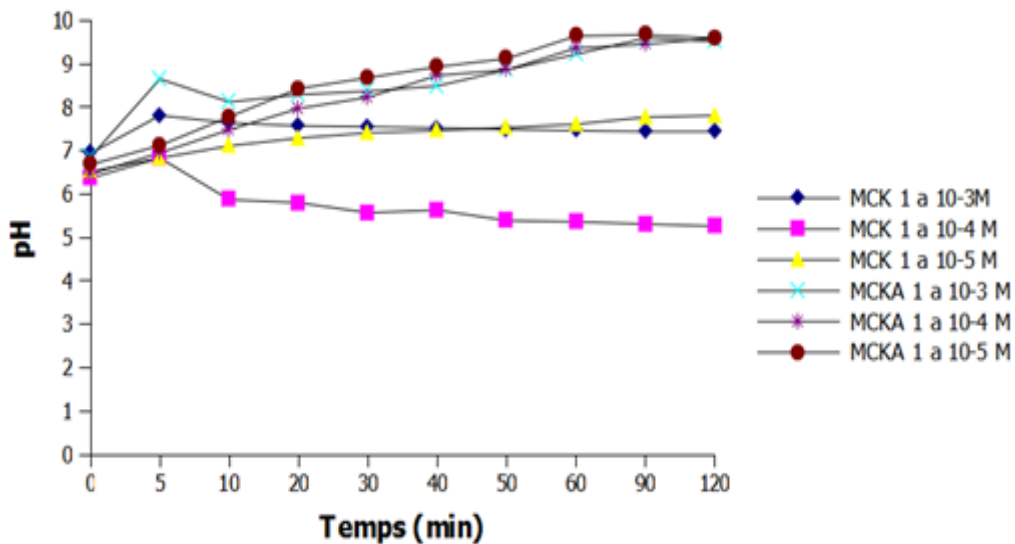


Figure IV.102 Variation de la rétention des perméats de bleu de thymol à différentes concentrations à travers les membranes MCK1 et MCKA1

On remarque que la variation du pH est légèrement observée avec les membranes MCK1 et MCK2. Cette valeur est comprise entre 6,4 et 7,5 durant 120 minutes de traitement.

Par contre, en utilisant les membranes (MCKA1 et MCKA2), on observe une augmentation du pH de 6,4 à 9 après 40 minutes de traitement. Cette valeur du pH 9 reste presque constante pour les trois concentrations jusqu'à la fin de l'expérience. Cette variation du pH provient de

la nature de la charge électrique de la membrane et les interactions avec le colorant utilisé comme électrolyte [208-210].

### IV.2.2.3. Filtration du vert de méthyle

L'étude de la filtration de la solution de colorant vert de méthyle à différentes concentrations a permis d'étudier l'efficacité de nos membranes synthétisées.

#### IV.2.2.3. 1. Variation du pH

L'étude du pH de perméat de cette solution à différentes concentrations variables se présente dans les figures IV.103 et 104.

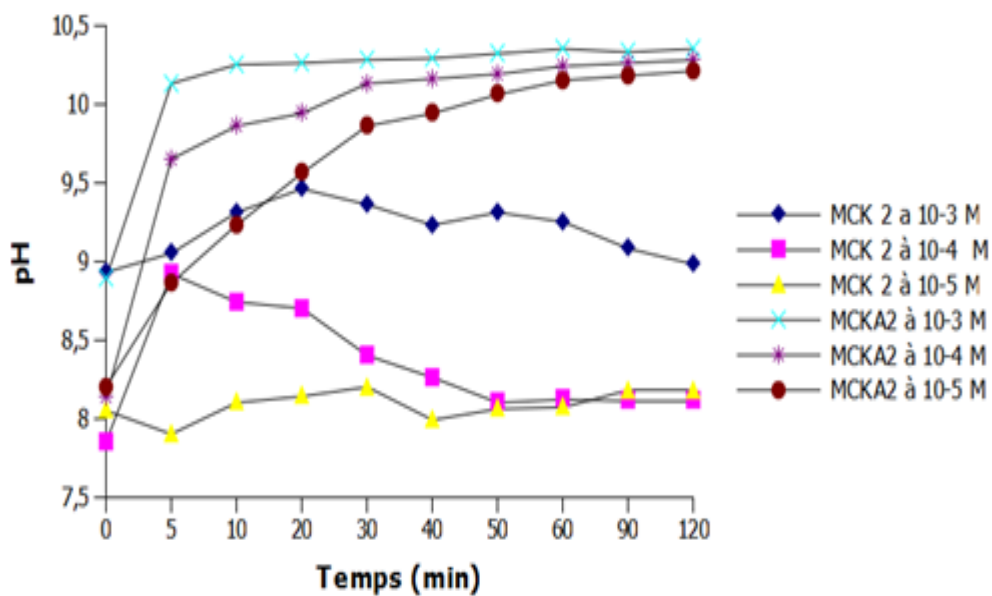


Figure IV.103. Variation du pH des perméats de vert de méthyle à différentes concentrations à travers les membranes MCK2 et MCKA2

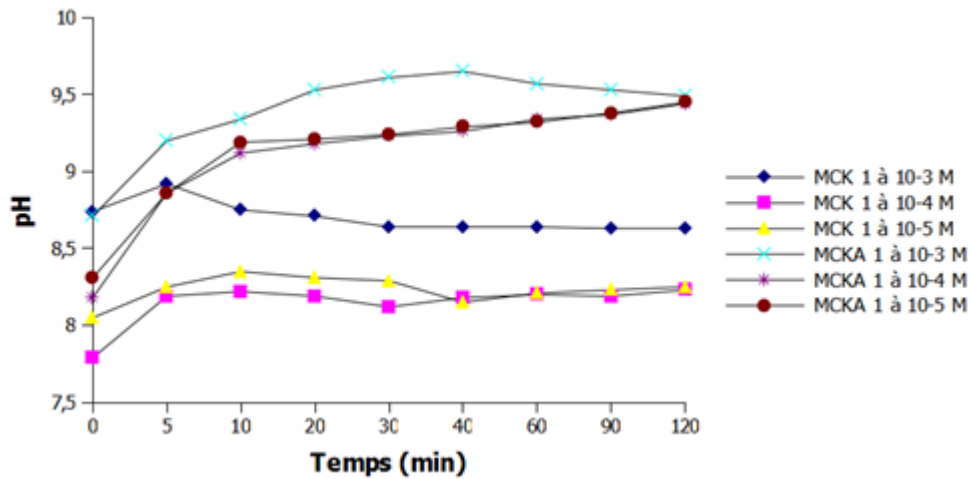


Figure IV.104. Variation du pH des perméats de vert de méthyle à différentes concentrations à travers les membranes MCK1 et MCKA1

On remarque une stabilité de pH à travers les membranes MCK1 qui varie entre 8,9 et 8,8 à une concentration  $10^{-3}M$ . Tandis que, le pH des solutions de vert de méthyle ( $10^{-4}M$  et  $10^{-5}M$ ) varie entre 7,9 et 8,4 durant la filtration à travers la membrane MCKA1. L'augmentation du pH est due à la nature de la couche activée qui a assuré une interaction électrostatique entre l'électrolyse et la surface de la membrane. Par contre avec les membranes MCKA2, le pH est de l'ordre de 9,5 pour une concentration de  $10^{-3}M$ . Pour les deux autres concentrations, le pH varie de 7,9 à 8,5 puis et se stabilise à une valeur de 8. Cette stabilité est due à l'équilibre de la charge et le phénomène de la double couche électrique de la surface membranaire.

#### IV.2.2.3.2. Rétention du vert de méthyle

La filtration de la solution colorée du vert de méthyle à trois concentrations ( $10^{-3} M$ ,  $10^{-4}M$  et  $10^{-5}M$ ) a permis d'étudier le taux de rétention à travers les membranes synthétisées. Ces résultats sont présentés par les figures IV.105 et 106.

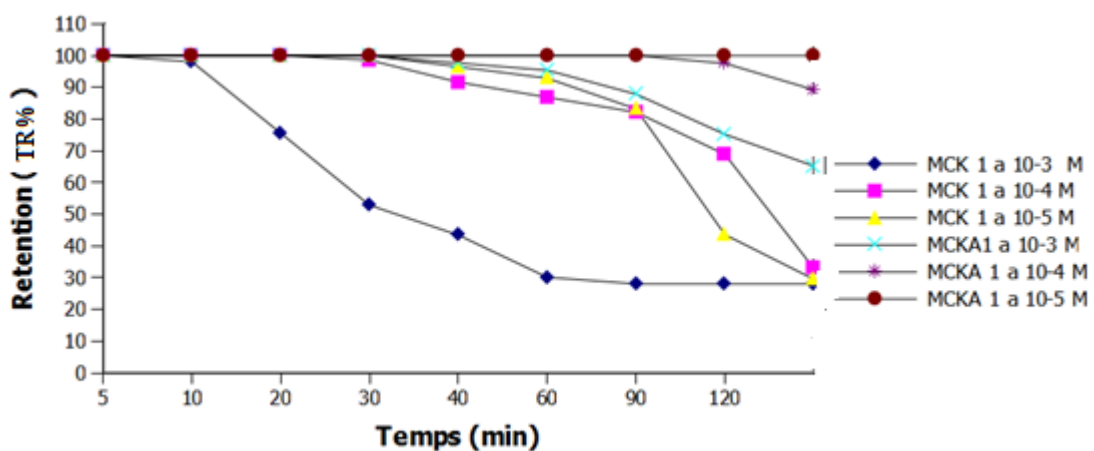


Figure IV.105. Variation de la rétention des perméats de vert de méthyle à différentes concentrations à travers les membranes MCK1 et MCKA1

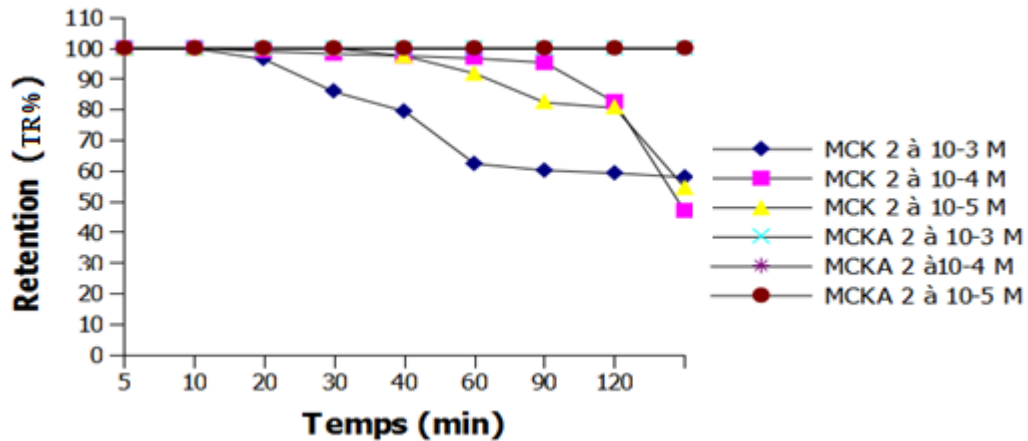


Figure IV.106. Variation de la rétention des perméats de vert de méthyle à différentes concentrations à travers les membranes MCK2 et MCKA2

D'après les résultats la rétention de la solution de vert de méthyle ( $10^{-5}$  M) est de 100% à travers les membranes activées MCK1 et MCKA1. Par contre en traitant les deux solutions de concentrations  $10^{-3}$  M et  $10^{-4}$  M, le taux de rétention varie de 98% à 20% à la fin de l'expérience. Cette diminution provient de la nature de la membrane, l'effet de charge et de la taille des pores. Plus la solution est concentrée plus l'effet de charge au niveau des pores est faible. Lorsqu'on utilise la membrane MCKA 2, le taux de rétention est remarquable (100 %) pour les trois solutions de vert de méthyle.

#### IV.2.2.4. Filtration du rouge Neutre

L'étude du pH et de la rétention des perméats des solutions de rouge neutre à différentes concentrations, a mis en évidence l'utilité des membranes inorganiques dans la dépollution des eaux usées.

##### IV.2.2.4.1. pH du perméat de rouge neutre

Les résultats des tests de filtration de la solution de rouge neutre, à différentes concentrations de rouge neutre, à travers les membranes MCK1, MCK2, MCKA1 et MCKA2, sous une pression de 5 bar, sont présentés dans les figures IV.107 et 108.

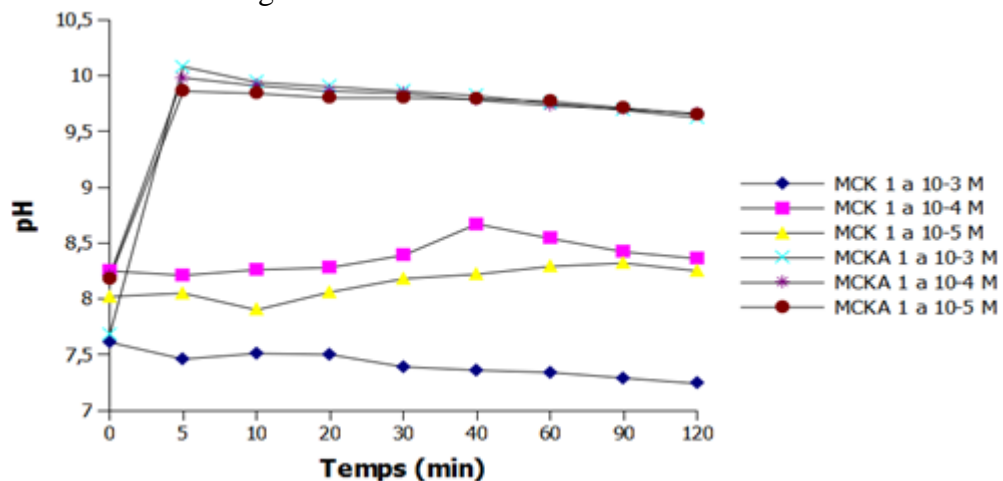


Figure IV.107. Variation du pH des perméats de rouge neutre des différentes concentrations à travers les membranes MCK1 et MCKA1

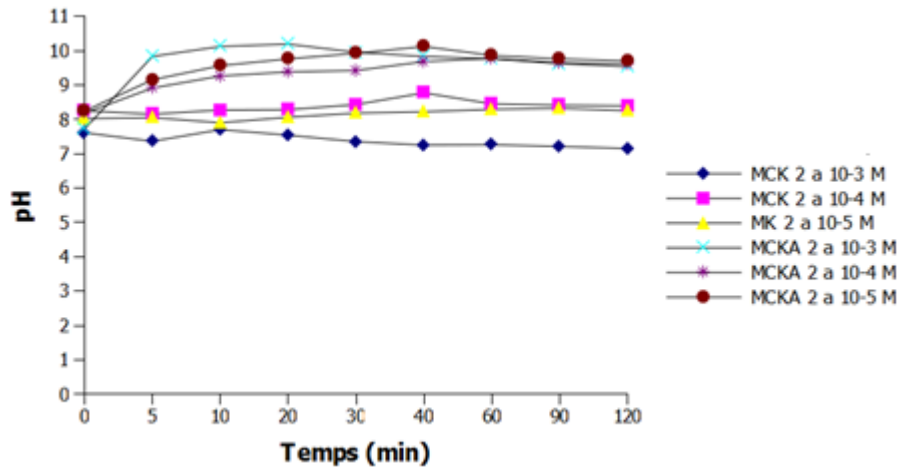


Figure IV.108. Variation du pH des perméats de rouge neutre des différentes concentrations à travers les membranes MCK2 et MCKA2

La variation de pH de la solution rouge neutre ( $10^{-3}M$ ) en utilisant les membranes MCK1 et MCK2 est presque constante (pH=7,76 à 7,23), mais pour les deux autres concentrations on remarque une légère augmentation entre 8,12 et 8,59. Tandis que pour les membranes activées, on enregistre une augmentation importante du pH =8.29 à 10 après les 5 minutes premières de filtration à travers les MCKA1 et MCKA2. Cette valeur de pH va diminuer jusqu'à 9.68 pour le reste du test de la filtration. Cette augmentation de pH provient de la couche activée qui a une inertie chimique sur la solution et l'augmentation de l'effet de charge dû au rétrécissement des pores des membranes.

#### IV.2.2.4.2. Rétention du rouge neutre

Les résultats des tests de filtration de la solution de rouge neutre des trois concentrations à travers les membranes MCK 1 , MCK2 ,MCKA1 et MCKA2 sous une pression de 5 bar ont donné les résultats présentés dans les figure. IV.109 et 110.

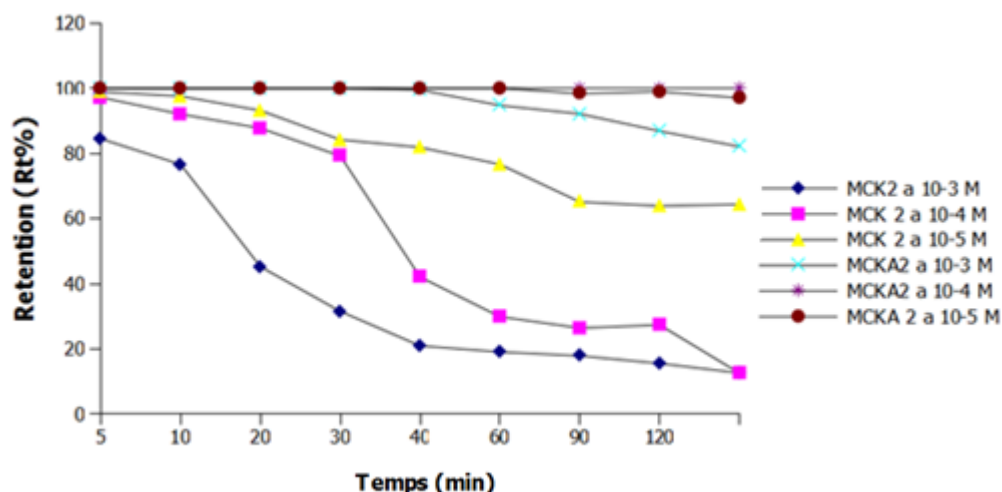


Figure IV.109. Variation de la rétention des perméats de rouge neutre à différentes concentrations à travers les membranes MCK2 et MCKA2

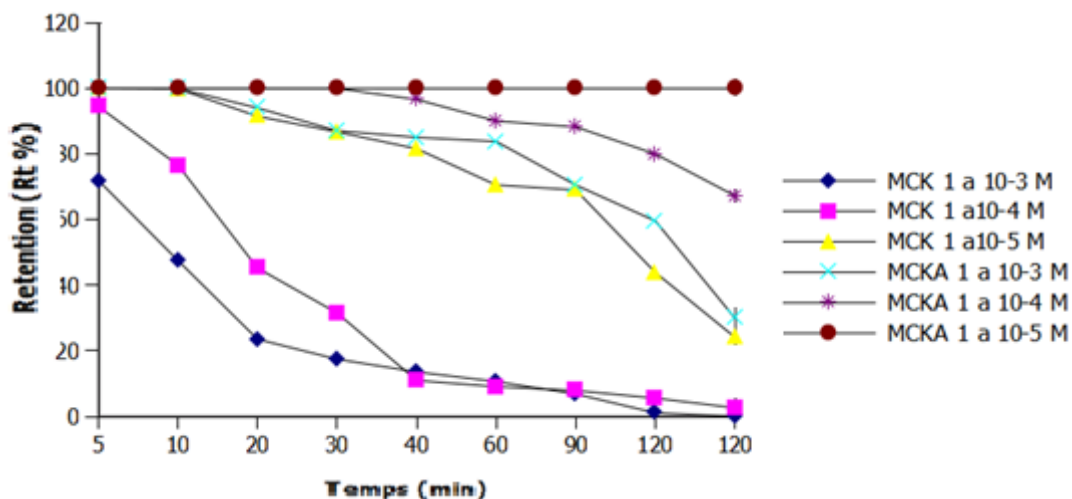


Figure IV.110. Variation de la rétention des perméats de rouge neutre à différentes concentrations à travers les membranes MCK1 et MCKA1

On remarque une variation importante du taux de rétention en fonction du temps, Cette élimination à travers les membranes MCK 1 et MCK2 est variable de 80% jusqu'à 2,86% pour la solution de concentration  $10^{-3}$ M. Tandis que le traitement de la solution du colorant des concentrations de  $10^{-4}$ M et  $10^{-5}$  M ont donné une rétention de 100% dès les premières minutes puis il diminue jusqu'à atteindre la valeur 23,59% et 48,68 % respectivement pour MCK1 et MCK2.

Par contre le taux de rétention à travers la membrane MCKA2 est plus important. Il atteint la valeur de 100% durant 40 minutes de traitement et commence à diminuer jusqu'à un taux de rétention 89,47% à la fin de filtration. Mais en utilisant le MCKA1 le pourcentage d'élimination est variable en fonction de la concentration de la solution utilisée. Pour une concentration de  $10^{-5}$ M, la rétention est de 100%. Par contre pour les deux autres concentrations, on observe que le taux de rétention varie de 100% à 31,16%. Cette variation de taux de rétention est due à la nature structurale de chaque membrane et la charge électrique de la couche activée qui assure une

répulsion et l'interaction d'après le phénomène de la double couche électrique ainsi le phénomène d'adsorption par colmatage ou blocage.

#### IV.2.2.5. Filtration du rouge de Crésolé

##### IV.2.2.5.1. Variation de pH de perméat de rouge Crésolé

Le traitement de rouge de crésolé  $10^{-3}M$ ,  $10^{-4}M$  et  $10^{-5}M$  est réalisé par différentes membranes MCK 1, MCK2, MCKA1 et MCKA2 sous une pression de 5bar pour une durée de 120 minute. les résultats de la capacité d'élimination qui s'expriment par le taux de rétention et le pH sont présentés dans les figures suivantes.

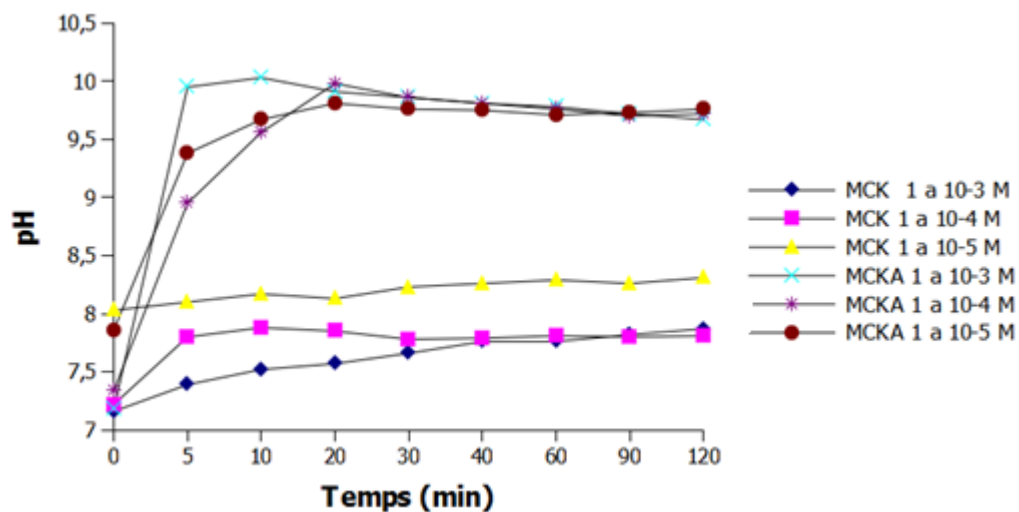


Figure IV.111. Variation du pH des perméats de rouge de crésolé à différentes concentrations à travers les membranes MCK1 et MCKA1

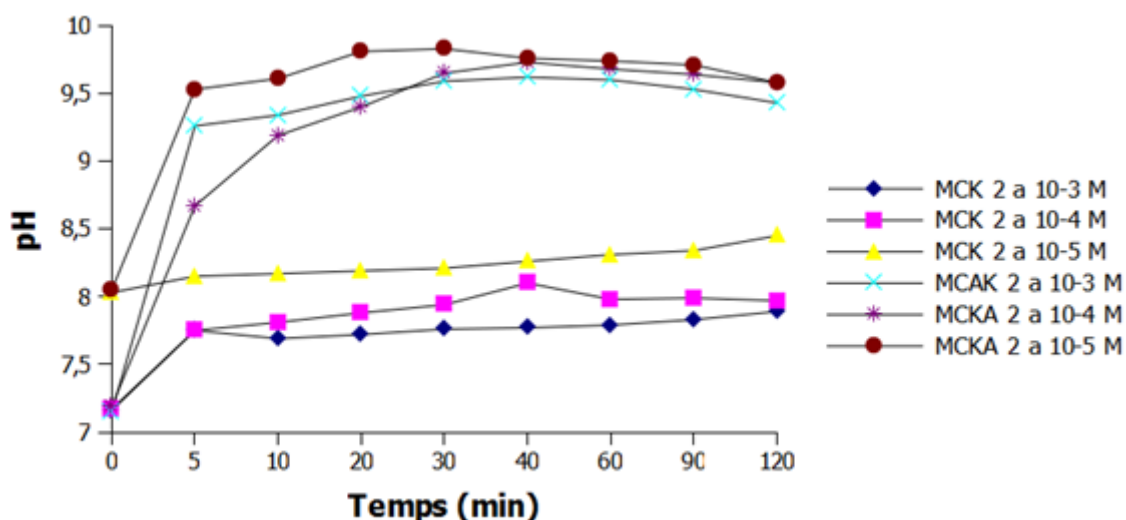


Figure IV.112. Variation du pH des perméats de rouge de crésolé à différentes concentrations à travers les membranes MCK2 et MCKA2

On remarque presque la même allure des courbes du pH en fonction du temps pour toutes les concentrations à travers les deux membranes. Le pH augmente jusqu'à une valeur puis il demeure constant jusqu'à la fin de l'expérience (MCK 1 et MCK 2). Les perméats récupérés sont basiques et ceci est due aux interactions entre la solution et la surface de la membrane. Au niveau de la surface, il y a un échange entre la solution et les bases de Lewis du matériau. Le membrane capte les  $H_3O^+$  et laisse passer les ions  $OH^-$  dans le perméat qui provoque l'augmentation du pH.

#### IV.2.2.5.2. Rétention du rouge de crésolé

Les tests de filtration de perméat de solution rouge de crésolé à travers les membranes synthétisées durant deux heures ont donné les résultats suivants (Figure. IV.113 et 114).

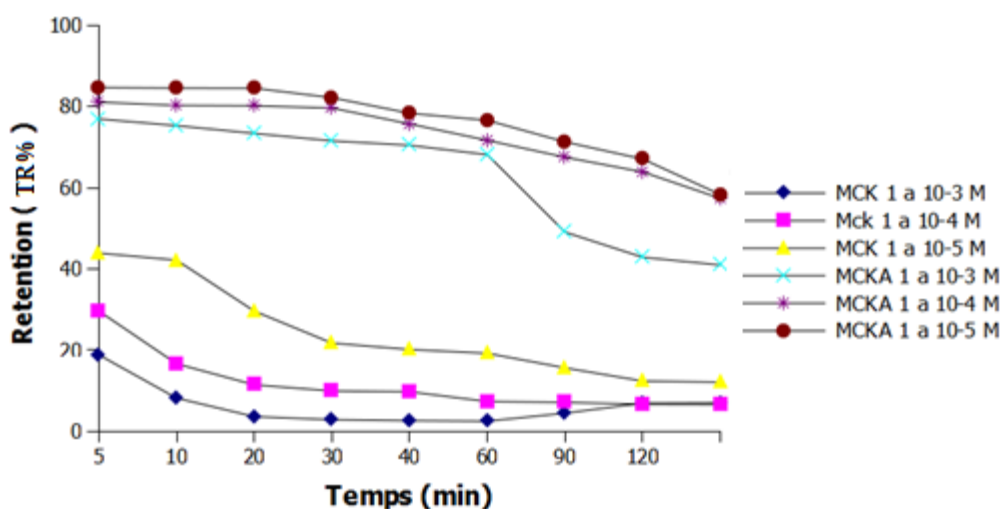


Figure IV.113. Variation de la rétention des perméats de rouge de crésolé à différentes concentrations à travers les membranes MCK1 et MCKA1

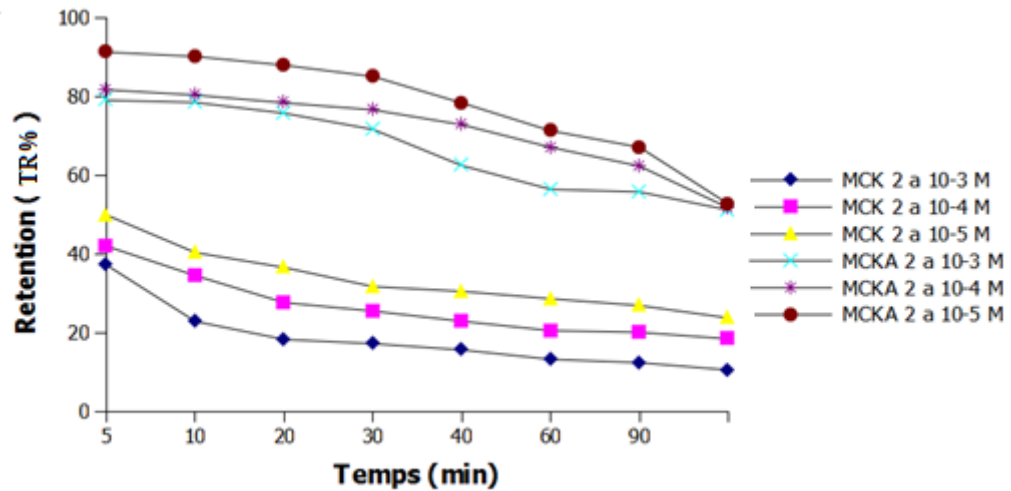


Figure IV.114. Variation de la rétention des perméats de rouge de crésole à différentes concentrations à travers les membranes MCK2 et MCKA2

Les résultats montrent, que le taux de rétention de rouge de crésole varie entre 54,53% et 36,75% à travers la MCK2. Cette valeur diminue d'une façon lente en fonction du temps jusqu'à atteindre 18,73%, 23,53 % et 26,86% pour les concentrations  $10^{-3}M$ ,  $10^{-4}M$  et  $10^{-5}M$  successivement. Tandis que, l'utilisation de la membrane MCK1 donne un taux d'élimination inférieur à celle obtenu à travers la membrane MCK2 . il est comprise entre 42,15% et 21,32%, et commence à diminuer rapidement jusqu'à une valeur de 12,86% pour une concentration du  $10^{-3}M$ . Par contre, le traitement du colorant ( $10^{-5} M$ ), par les membranes MCKA1 et MCKA2, donne un taux d'élimination important plus de 85% durant les premières minutes. Ce taux diminue jusqu'à atteindre une valeur de 61,5 2% à 56,78% pour les membranes MCKA2 et MCKA1 respectivement. Lorsque on traite des solutions plus concentrées, le rétention diminue en obtenant des valeurs de 81,75% et 82,86% pour les membranes MCKA2 et MCKA1 successivement. cette valeur diminue jusqu'à une valeur de 40%. Cette élimination est due à la nature électrique de la surface membranaire et le phénomène de la double couche électrique qui assure une interaction pour le plan d'Heltzmat extérieur (PHE) et PHI d'une répulsion qui a été favorisé par l'augmentation de pH des solutions.

#### IV.2.2.6. Filtration du Bleu d'Evans

L'étude des grandeurs, telle que le pH et la rétention de la solution de bleu d'Evans a différentes concentrations, nous a donné des résultats importantes par le procédé de la

filtration sous une pression de 5bar en utilisant des membranes MCK1, MCK2, MCKA1 et MCKA2.

##### IV.2.2.6.1. Variation du pH du perméat du bleu d'Evans

Les résultats, du pH à travers les membranes préparées au laboratoire sous la pression de 5 bar durant deux heures de filtration, ont donné les valeurs suivantes (figure IV.115 et 116).

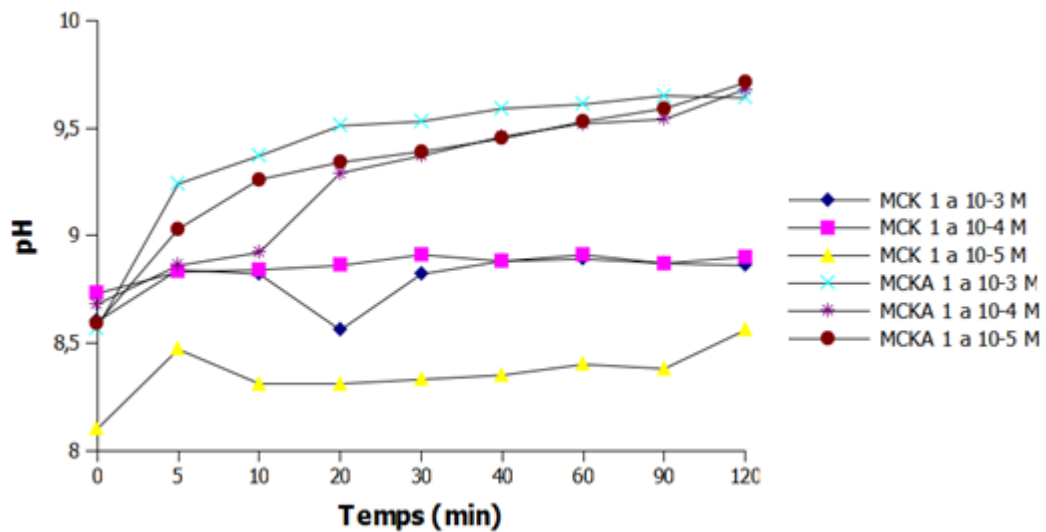


Figure IV.115. Variation du pH des perméats de bleu d'Evans à différentes concentrations à travers les membranes MCK1 et MCKA1

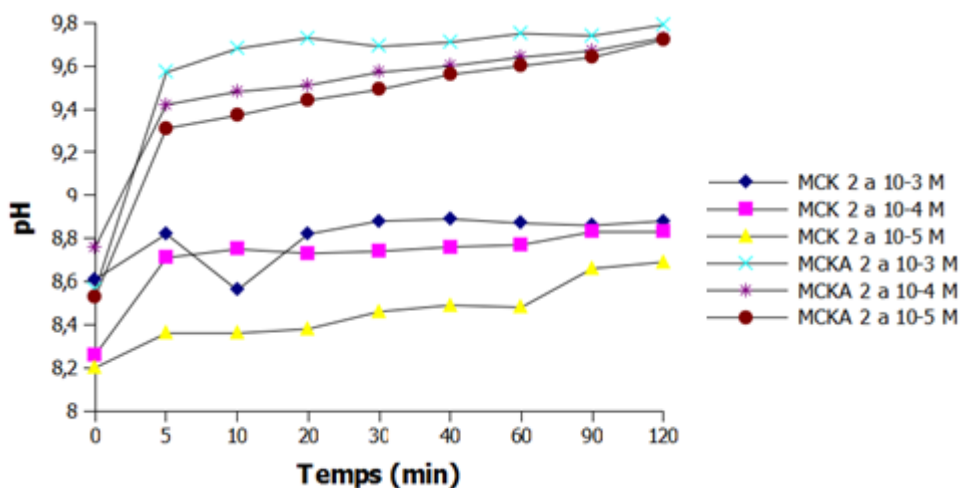


Figure IV.116. Variation du pH des perméats de bleu d'Evans à différentes concentrations à travers les membranes MCK2 et MCKA2

On remarque que, le pH, des perméats de la solution colorée à différentes concentrations, varie de 8,2 à 8,8 en utilisant les deux membranes (MCK1 et MCK2). Ces valeurs sont

légèrement variables. Ce qui assure le contacte superficiel est directe avec la solution. Par contre, en utilisant les membranes activées (MCKA1 et MCKA2), le pH des perméats du colorant se situe entre 8,88 et 9,8. Cette augmentation provient de l'échange entre la solution et la membrane au niveau de la surface.

#### IV.2.2.6.2. Rétention du bleu d'Evans

Les résultats de la rétention en fonction du temps à travers les membranes réalisées sont représentés dans les figures IV.117 et 118.

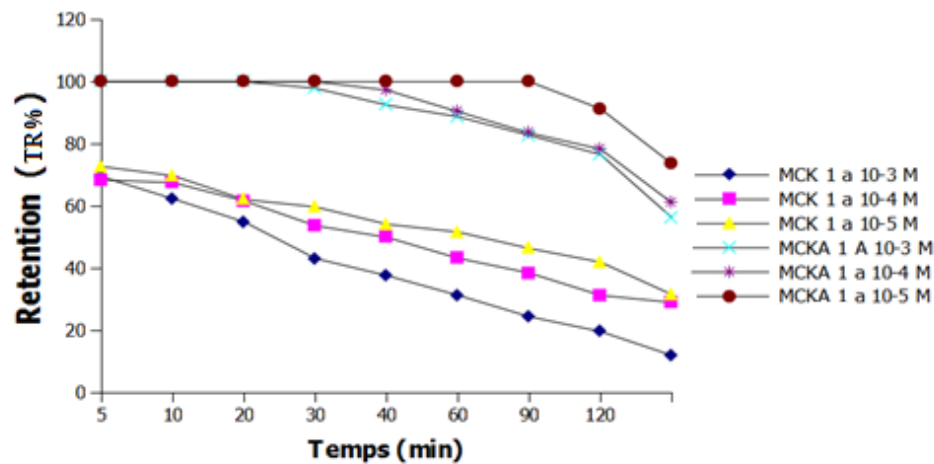


Figure IV.117. Variation de la rétention des perméats de bleu d'Evans des différentes concentrations à travers les membranes MCK1 et MCKA1

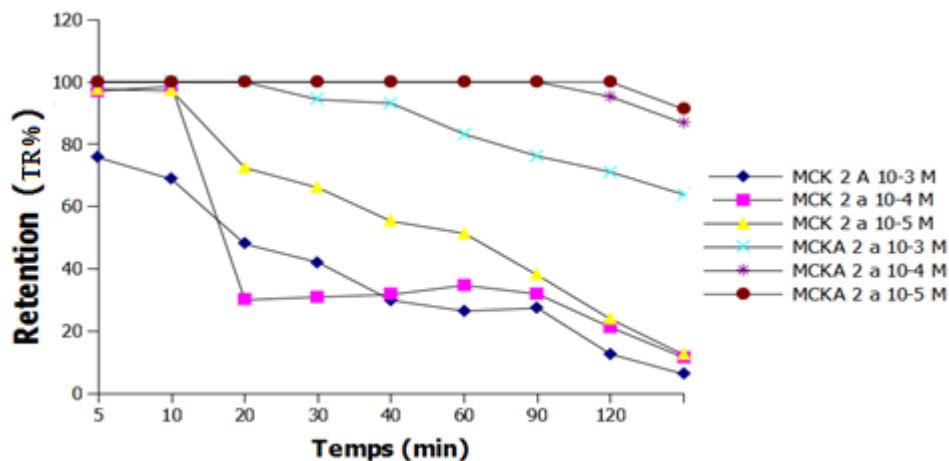


Figure IV.118. Variation de la rétention des perméats de bleu d'Evans des différentes concentrations à travers les membranes MCK2 et MCKA2

On remarque que le taux d'élimination de bleu d'Evans est variable à travers MCK1 et MCK2 en fonction de la concentration de la solution. On note pour MCK2, le taux d'élimination est de 98,73% durant les 10 premières minutes en traitant les solutions de 10<sup>-4</sup>M et 10<sup>-5</sup> M. Cette valeur diminue jusqu'à un R= 16,32% à la fin de l'expérience. Mais en utilisant la membrane MCK1 le taux d'élimination varie de 75,32% à 86,45%, pour les trois concentrations. La même chose en traitant la solution concentration 10<sup>-3</sup>M par la membrane MCK2.

Par contre avec les membranes MCKA2, le taux de rétention est presque 100% pour les solutions (B.E) de concentrations 10<sup>-5</sup>M et 10<sup>-4</sup>M. Par contre le traitement de la solution de concentration 10<sup>-3</sup>M

$3M$  donne un taux d'élimination de 100% durant les 30 minutes de filtration. Cette valeur diminue jusqu'à 69,86% au bout de deux heures de traitement. Tandis que en utilisant , la membrane MCKA1 a donné un taux de rétention de 100% pour les concentrations  $10^{-3} M$  et  $10^{-4}M$  après 20 minutes de filtration, puis cette valeur diminue jusqu'à 59,76%. Cette variation est due au phénomène de la double couche électrique de la membrane qui forme une couche électrique de répulsion entre les charges réparties dans la solution et même par le phénomène de blocage ou l'absorption superficielle ( engendrant une diminution du nombre de pore accessible) ou par l'absorption en profondeur qui entraine une diminution de diamètre de pore, ce qui forme le gâteau à la surface membranaire.

#### IV.2.2.7. Filtration du rouge Congo

Les tests de filtration du rouge Congo à différentes concentrations ( $10^{-3} M$ ,  $10^{-4}M$  et  $10^{-5}M$ ) à travers les membranes MCK1, MCK2, MCKA1 et MCKA2, sous une pression de 5 bar, pendant deux heures de traitement, nous a permis d'étudier les grandeurs telles que le pH et la rétention de ce colorant.

#### IV.2.2.7. Variation du pH des perméats du rouge Congo

Les résultats des tests de filtration par les membranes synthétisées durant 120 minutes, sont présentés dans les figures IV.119 et 120.

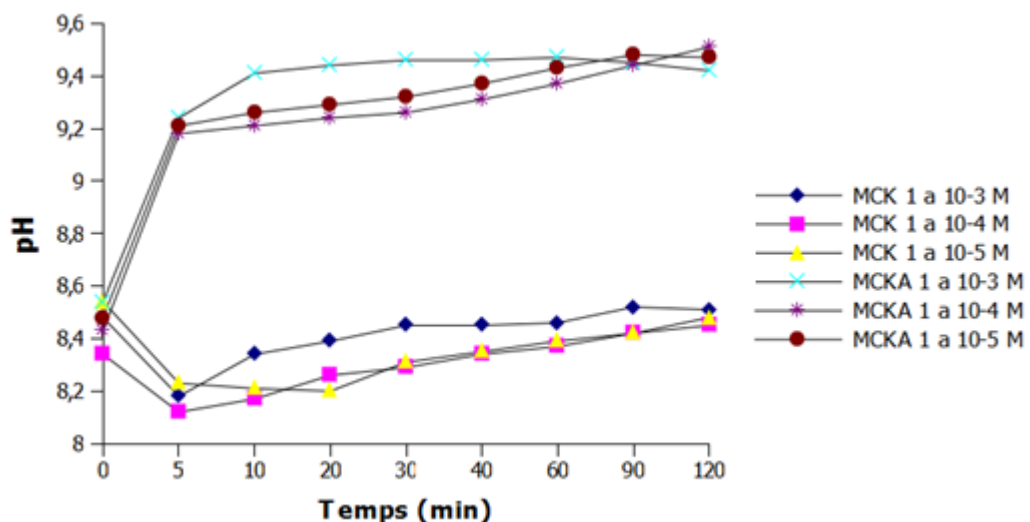


Figure IV.119. Variation du pH des perméats de rouge Congo des différentes concentrations à travers les membranes MCK1 et MCKA1

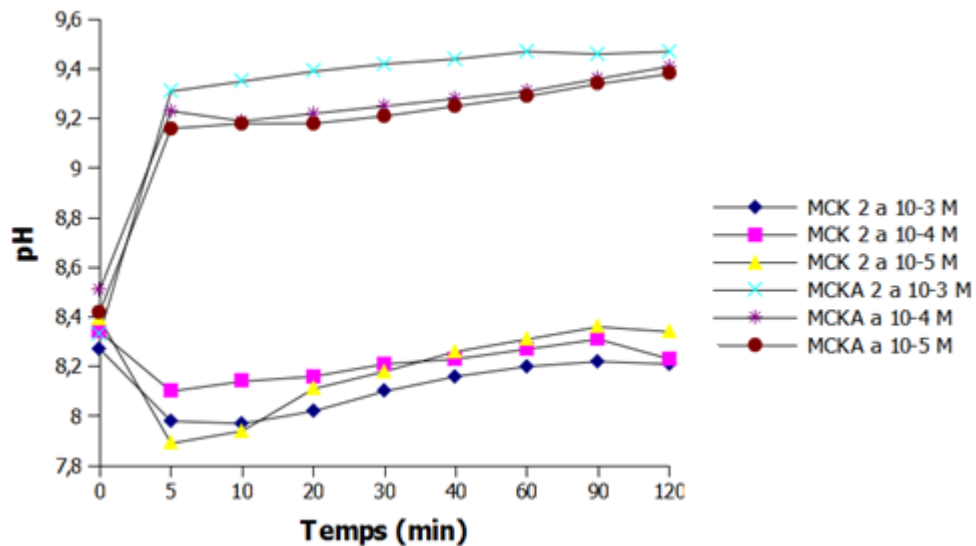


Figure IV.120. Variation du pH des perméats de rouge Congo des différentes concentrations à travers les membranes MCK2 et MCKA2

On remarque que, la variation du pH de la solution du rouge Congo est presque la même en traitant par les membranes MCK1 et MCK2. Seulement que la valeur du pH de 8,5 au début de filtration, diminue après 5 minutes jusqu'à 7,87. Puis commence à augmenter est atteint la valeur du départ au alentour de 8,4 après 120 minute de traitement. Par contre, en traitant les solutions du rouge Congo par MCAK1 et MCKA2, le pH augmente de 8,38 à une valeur supérieure de 9,25 pour les solutions préparées après 5 minutes de filtration. Cette valeur

augmente graduellement jusqu'au pH = 9,53 comme une valeur maximale. Cette variation est due au contacte directe entre la couche activée chargé positivement et la solution du rouge Congo ainsi que les interactions électrostatiques et même par l'absorption superficielle ou en profondeur. Ce qui augmente la valeur du pH en rendant le milieu plus basique.

#### IV.2.2.7. 2. Rétention du rouge Congo

La variation de taux de rétention de la solution du rouge Congo vis -à- vis les concentrations étudiées à travers les membranes ont donné les résultats suivants (figure IV.121 et 122).

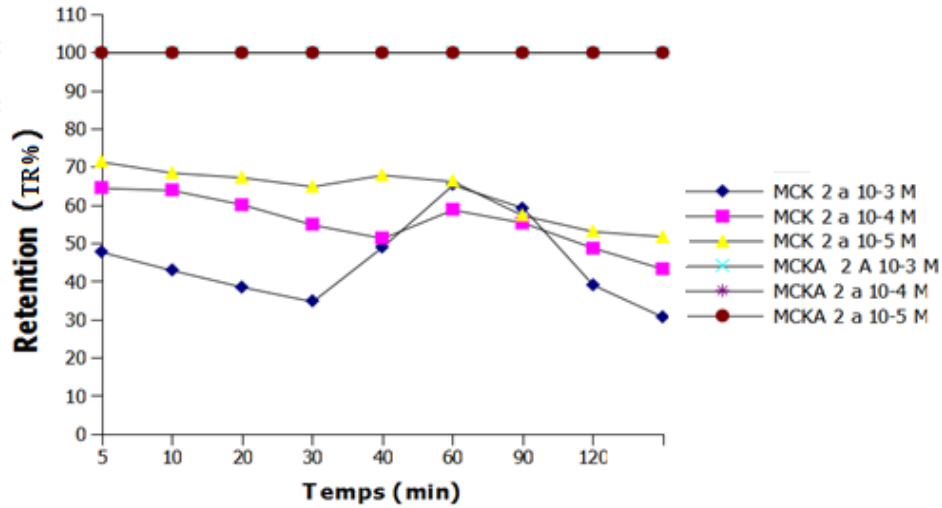


Figure. IV.121. Variation de la rétention des perméats de rouge Congo des différentes concentrations à travers les membranes MCK2 et MCKA2

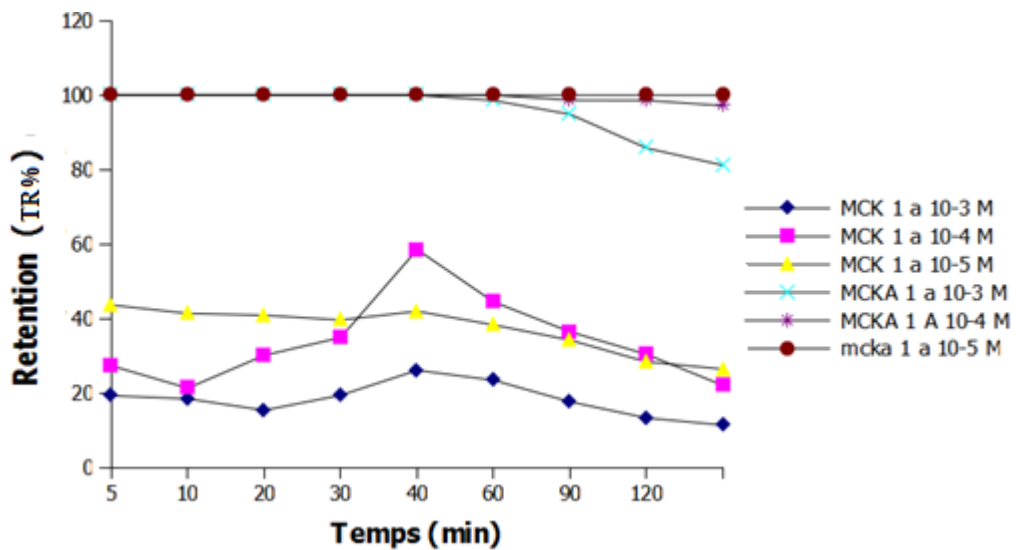


Figure IV.122. Variation de la rétention des perméats de rouge Congo des différentes concentrations à travers les membranes MCK1 et MCKA1

Les résultats de rétention des solutions du rouge Congo exhibent des valeurs variables lorsqu'elles sont traitées par les membranes appliquées à la filtration. On remarque que, le taux de rétention varie de l'ordre de 20% à 40% et demeure constant en utilisant les MCK1 et MCK2. Par contre, le traitement par MCKA1 et MCKA2, donne un taux de 100% pour toutes les concentrations. Cette élimination justifie l'action de la couche activée (porosité en nanomètre), ainsi que le phénomène de déposition des molécules sur la surface membranaire soit par blocage ou par adsorption.

### IV.2.3. Traitement des eaux usées

Les eaux résiduaires de l'industrie ou de l'assainissement (les eaux urbains) sont des déchets liquides chargés de nombreux micropolluants organiques ou inorganiques telles que les colorants, les métaux lourds et les détergents...etc.

L'eau est utilisée fortement dans l'industrie ce qui assure une forte augmentation de concentration de ces composants dans l'eau, qui rend les traitements biologiques difficilement applicables. Dans les années passées les procédés classiques de purification des eaux ont montré leurs limites. Pour les années récentes beaucoup des travaux consacrés à l'émergence de nouveaux procédés de traitement, parmi lesquels, les procédés membranaire, qu'on trouve, ont un champ vaste et une place importante. Dans ce but, on a essayé de voir l'efficacité des membranes inorganiques sur quelques rejets liquides récoltés a partir des rejets industries [211-213].

#### **IV.2.3.1. l'eau de mer de Ghazaouet**

**La pollution marine** est définie comme l'introduction directe ou indirecte de déchets de substances, ou d'énergie, y compris de sources sonores sous-marines d'origine humaine, qui est susceptible d'entraîner des effets nuisibles pour les ressources vivantes et les écosystèmes marins. Ceci provoque un appauvrissement de la biodiversité, des risques pour la santé humaine, des obstacles pour les activités maritimes, une altération de la qualité des eaux du point de vue de leur utilisation, et une réduction de la valeur d'agrément du milieu marin.[214]. On distingue la pollution générée par les substances chimiques et celle produite par les déchets aquatiques comme les rejets d'huile des moteur.

**Les déchets aquatiques** comprennent tout solide ménager, industriel, naturel qui se retrouve dans l'environnement maritime et côtier. Ils peuvent être de nature très variée : déchets flottants en surface ou dans la colonne d'eau, déchets déposés dans les fonds, déchets échoués sur les bords des mers (plages) ou des déchets d'origines humaines.

#### **IV.2.3.2. Rejet de GPZ1 (Arzew sonatrach)**

Les rejets de l'unité de gaz liquéfié sont issus des zones d'adsorption pour l'élimination des métaux lourds tell que le plomb et le mercure et le traitement par procédés de distillation pour la séparation des fractions. L'utilisation de L'eau est importante dans le circuit de fractionnement, pour la fabrication de la vapeur, et le refroidissement des corps des moteurs thermiques ainsi l'utilisation dans le surcuit de nettoyage et la cuisine, sanitaire, Ces déchets sont tous accumuler dans une unité de traitement des eaux qui contienne même les huiles, des

composés aromatisés. Cette nature d'eau, qui polluée par le GPL et des autres particules, est traitée par nos membranes afin d'évaluer efficacité.

#### **IV.2.3.3. Rejet d'unité d'ALZINC de Ghazaouet**

Les eaux résiduaires de l'ALZINC sont issues des ateliers galvano techniques renfermant des constituants caractéristiques des substances utilisées pour la fabrication des batteries, d'acide sulfurique et le zinc comme matière [215-216]. On rencontre le cadmium, le cuivre, le cobalt et le fer qui caractérise leur teneur en concentration variable. Si on utilise la solution au-dessus de pH 8.5 on aura un taux très élève de la récupération de zinc.

En fait le traitement de la jalozite, et puisqu'on utilise le carbonate de sodium, il se forme des complexes solubles ou colloïdaux, dont la décantation du précipité est incomplète même

après un temps assez long [217]. L'utilisation de polyélectrolytes améliore la séparation des précipites, et leur filtration est impossible car le filtrat a une teneur élevée en solides.

Des bassins à parois obliques conviennent peu pour la précipitation, car le zinc doit être dissout dans des cuvettes en acide sulfurique et faire la décantation des autres composants tels que le cuivre, le cadmium et le cobalt. Ces rejets sont absorbés par les organismes vivant et ont des effets physiologiques nuisibles, ce qui nécessite un traitement chimique thermique ou biologique. Ainsi on trouve les gaz dégagés durant le traitement de zinc qui sont le  $SO_3$ ,  $CO_2$  et  $NO_3$ , et qui sont toxiques.

#### **IV.2.3.4. Rejet de Soitexe**

Les effluents des usines de textile sont des mélanges complexes de produits chimiques, dont la composition varie non seulement dans le temps mais aussi d'une usine à l'autre. Ces effluents peuvent contenir de fortes concentrations de matières en suspension et de métaux, ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture et de fait les eaux de rejet se trouve fortement concentrées en colorants avoir un pH extrême et des températures élevées. Comme il existe beaucoup d'usines de textile partout au pays, l'exposition à ces substances est répandue. Des études révèlent que ces effluents ont des effets nocifs sur une large gamme d'organismes et plantes. Une évaluation est donc jugée nécessaire, afin de déterminer la toxicité et l'impact biologique des effluents traités et non traités des usines de textile sur les écosystèmes aquatiques. Cette évaluation devrait inclure également une analyse du devenir et des effets des colorants sur l'environnement.

#### IV.2.3.5. Rejet de l'Oued Mina de Relizane

Ces déchets continuent à être rejetés dans la nature sans aucun traitement. Pour mieux comprendre les dangers, on prend la ville de Relizane comme exemple de constat. Les déchets sont déposés de part et d'autre de la ville et en période de crue ou de pluie, une grande partie se trouve immergée dans l'eau qui coule vers le fleuve. Il est important de remarquer ici la ville de Relizane ne dispose pas d'une station d'épuration, et avec les fosses septiques individuelles le danger en long terme sur les ressources d'eau superficielles et souterraines est très élevé.

#### IV.2.4. Tests de filtration des eaux usées et urbaines.

On a testé l'efficacité des membranes synthétisés sur des effluents liquides telle que les eaux usées industrielle et urbaine de notre région. On a mesuré leurs paramètres analytiques comme le pH, la conductivité, la DCO et le flux.

Tableau. IV.15. Détermination des paramètres analytiques des rejets utilisés

Effluent	Conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	pH	DCO ( $\text{mgO}_2/\text{l}$ )
Rejet de ALZINC	1534	10,72	368
Rejet de GPZ1 (arzew)	2480	7,4	147
L'eau de mer de ghazaouet	4760	7,5	1082
Rejets WAD MINA DE Relizane	1833	7,56	989
Unité de coloration Soitexe( Tlemcen)	1862	7,3	492

#### IV.2.5. Caractérisation des eaux usées par la filtration des membranes.

L'étude du flux, le pH et la DCO des membranes des rejets industrielles par procédé membranaire, sous une pression donnée, sont des paramètres importants pour évaluer le procédé de séparation [218].

##### IV.2.5.1. Variation de flux des rejets.

Le flux c'est un facteur qui assure le bon rendement des membranes, les résultats obtenus par la filtration membranaire des MCK1, MCK2, MCKA1 et MCKA2 sont présentés dans les figures IV.123 et 124 suivantes.

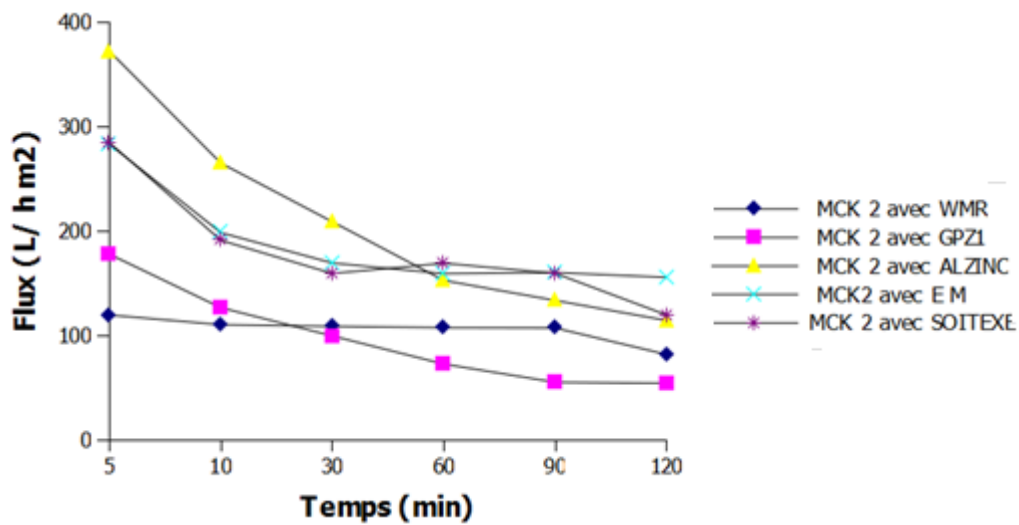


Figure IV.123. Variation de flux des perméats des rejets industriels à travers la membrane MCK2.

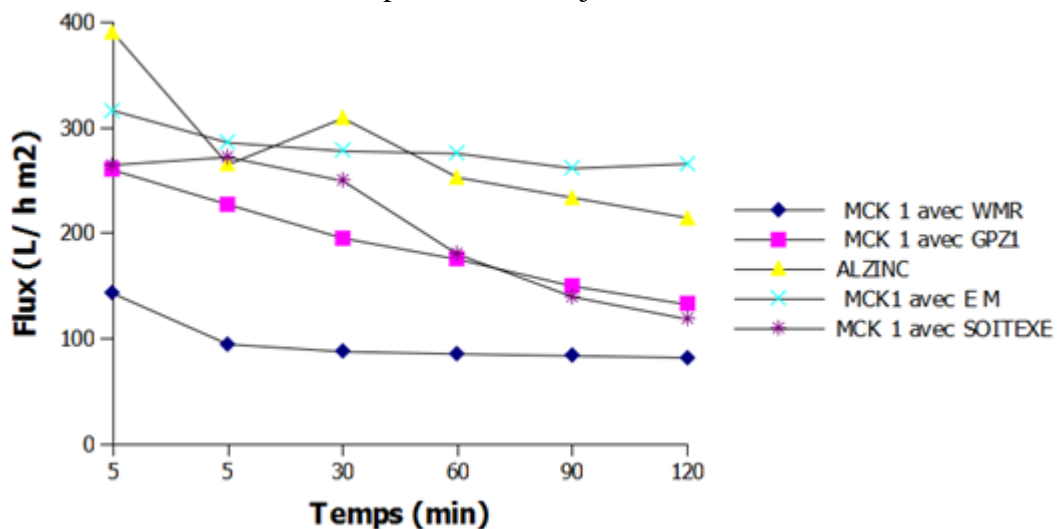


Figure IV.124. Variation de flux des perméats des rejets industriels à travers la membrane MCK1

On remarque que le flux varie en fonction du temps et en fonction du type de la membrane utilisée. Les valeurs du flux de départ varient entre  $[368,75\text{L}/\text{hm}^2$  à  $111,32\text{L}/\text{hm}^2]$  et de  $[397,95\text{L}/\text{hm}^2$  à  $143,26\text{L}/\text{hm}^2]$  pour les MCK2 et MCK1 respectivement. On observe que ces valeurs diminuent en fonction du temps pour la plus part des rejets. Le pH du rejet d'ALZINC et de l'eau de mer sont les plus remarquées pour cette diminution. Tandis que, pour le rejet de GPZ1, le flux varie entre  $367,19\text{L}/\text{hm}^2$  et  $153,86\text{L}/\text{hm}^2$  et de  $187,59\text{L}/\text{hm}^2$  à  $96,42\text{L}/\text{hm}^2$  pour MCK1 et MCK2 successivement. Pour le WMR la variation du flux reste presque constante de l'ordre de  $106,53\text{L}/\text{hm}^2$  pour les MCK1 et de  $120,57\text{L}/\text{hm}^2$  pour MCK2.

Cette diminution est originaire à la composition chimique de chaque rejet, aux particules qui existent dans les solutions, ainsi à l'encrassement des pores, soit par dépôt des particules sur la surface membranaire comme le rejet de SOITEXE, de WMR, GPZ1 et de l'EM qui forment des gâteaux au niveau de la surface. Mais il y'a aussi une élimination par l'effet de la charge électrique qui est due à la répulsion des cations dans la solution qui forme la couche Heltzmat extérieur(HPE) qui joue le rôle d'une bande d'élimination. Ceci est plus observé durant le traitement du rejet de l'ALZINC qui contient des particules métalliques.

#### IV.2.5.2. Variation du pH des rejets industriels

La variation du pH des perméats des rejets industriels traités, par les membranes MCK1 et MCK2, sous une pression de 5 bar, est donné par les figures IV.125 et 126.

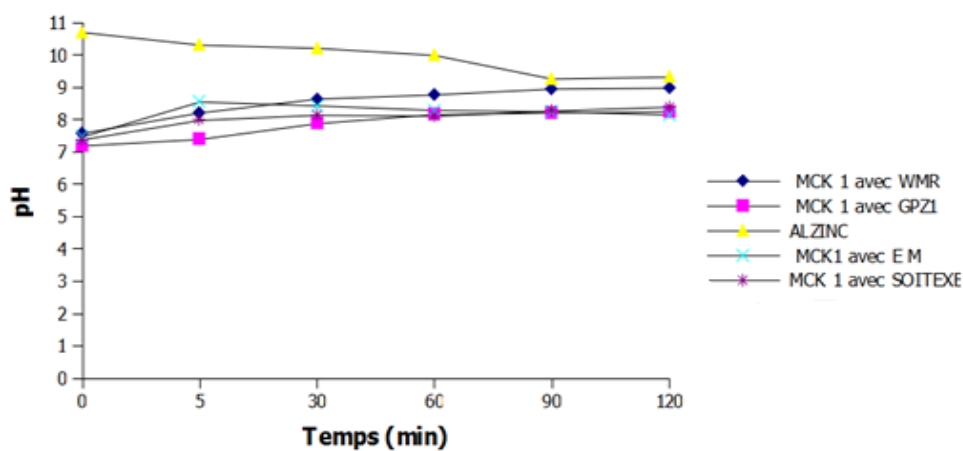


Figure IV.125. Variation de pH des perméats du rejet industriel à travers la membrane MCK1

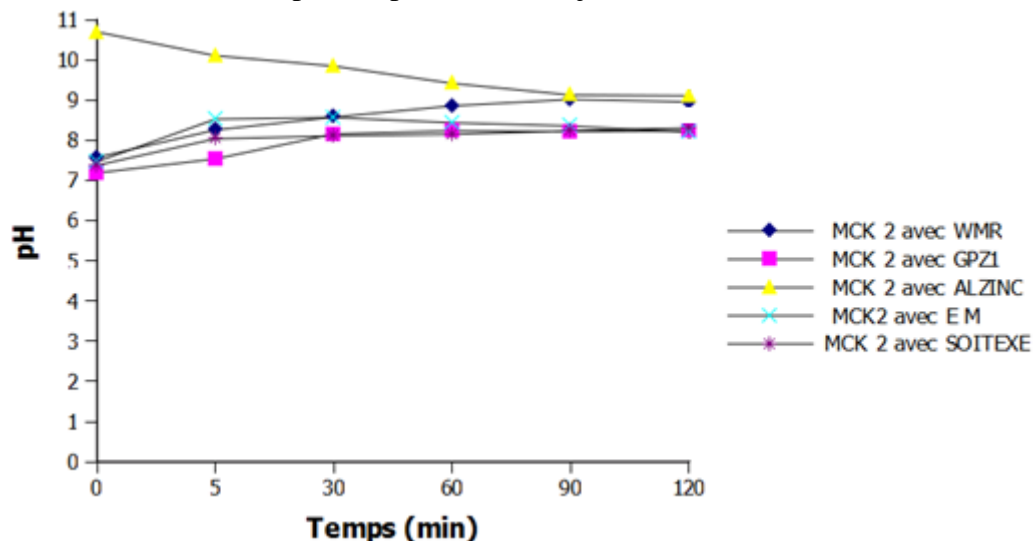


Figure IV.126. Variation de pH des perméats du rejet industrie là travers la membrane MCK2.

D'après les figures, on observe une augmentation du pH de tous les rejets récoltés jusqu'à une valeur (au voisinage 8) ou il se stabilise.

Par contre, le pH du rejet d'ALZINC diminue jusqu'à un pH aux alentours de 9 pour les deux membranes MCK1 et MCK2.

La variation du pH est due à la nature chimique de chaque solution et à la surface membranaire là où il y'a un contact avec les électrolytes qui assurent le transfert de la matière par effet de charge électrique. Le plus important c'est que le pH des rejets des perméat est basique ce qui justifie la prédominance de la charge positive que la charge négative sur la surface membranaire.

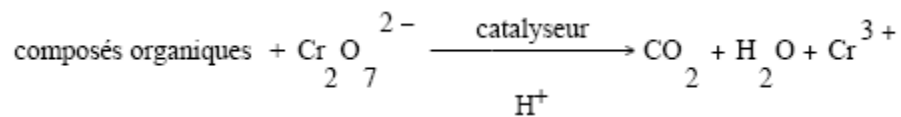
#### IV.2.5.3. Mesure de DCO des rejets industriels

##### IV.2.5.3.1. Principe de Mesure de la DCO (demande chimique en oxygène)

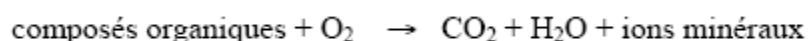
Il s'agit de la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder principalement les composés organiques présents dans l'eau. Les substances organiques sont traitées chimiquement dans des conditions d'oxydation très sévères, de façon à estimer aussi celles qui sont difficilement dégradables biologiquement, comme les composés organiques chlorés.

En conditions normales d'exploitation, les seuils à ne jamais dépasser ont été fixés à 50 mg/L pour la DBO<sub>5</sub> et 250 mg/L pour la DCO et 85 mg/L pour les matières en suspension [219-220]. Par ailleurs, les eaux rejetées ne doivent pas contenir de substances qui peuvent favoriser les odeurs, leur pH doit être compris entre 6 et 8,5 et leur température inférieure à 25°C.

Pour les mesures de DCO, on n'utilise pas l'oxygène moléculaire O<sub>2</sub> comme oxydant, car ses capacités d'oxydation sont faibles, et la détermination de la consommation en O<sub>2</sub> est relativement difficile. La détermination de la DCO se fait essentiellement par oxydation avec le dichromate de potassium (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) dans une solution d'acide sulfurique porté à ébullition à reflux pendant 2 heures (T = 170°C), en présence d'ions Ag<sup>+</sup> comme catalyseurs d'oxydation et d'ions Hg<sup>+</sup> permettant de complexer les ions chlorures. Dans ces conditions, 95 à 97 % des composés organiques sont oxydés. D'une manière simplifiée, on peut décrire par la réaction



qui est équivalent en terme de DCO à



Les échantillons sont prélevés au cours de l'électrolyse à différents intervalles de temps ou de charge électrique consommée. Les échantillons sont filtrés sur une membrane hydrophile (Millex-GV Millipore, taille des pores 0,2 µm) puis oxydés par K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et portés à reflux. L'excès de

dichromate de potassium est dosé par une solution de sel de Mohr. La valeur de la DCO est calculée à partir de l'expression.

$$\text{DCO (mg O}_2\text{/L)} = 8000 \times (V_{(\text{SM})\text{blanc}} - V_{(\text{SM})\text{échantillon}}) \times N_{(\text{SM})} / V_0$$

où  $V(\text{SM})$  blanc et  $V(\text{SM})$  échantillon) représentent les volumes de la solution standard de sel de Mohr utilisé pour le blanc et l'échantillon,  $N(\text{SM})$  est la normalité de la solution de sel de Mohr et  $V_0$  le volume de l'échantillon.

Les analyses de la DCO ont été réalisées avec la prise des échantillons de l'eau résiduaire et urbain, lesquelles ont été diluées pour les mesurer avec la méthode précédente.

Les mesures de la demande chimique d'oxygène (DCO) des rejets industriels et urbain récoltés à travers les membranes MCK1 et MCK2, ont donné des valeurs de la DCO présenté dans les figures IV.127 et 128.

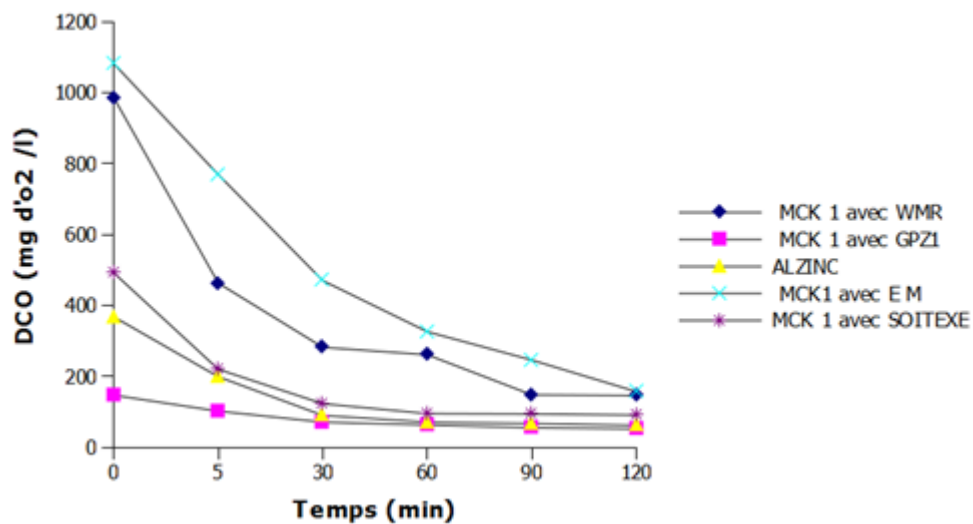


Figure IV.127. Variation de la DCO des rejets industriels à travers la membrane MCK1

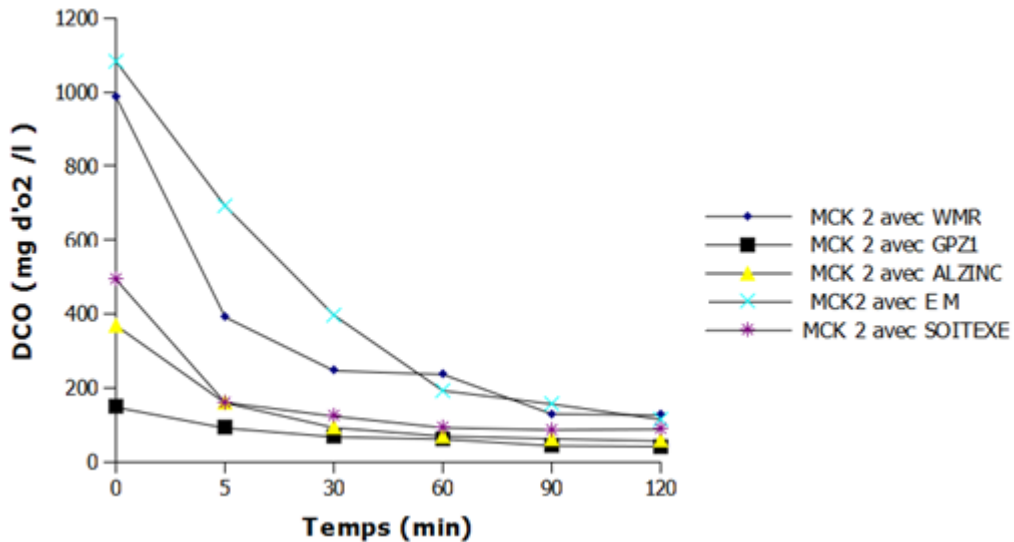


Figure IV.128. Variation de la DCO des rejets industriels à travers la membrane MCK2.

On remarque que les valeurs de la DCO à travers les membranes MCK1 et MCK2 sont variés d'après la nature de rejet en fonction du temps et même d'après la membrane utilisée.

La valeur la plus élevée de la DCO est la valeur du rejet de l'EM qui est de 1082 mg d'O<sub>2</sub>/ L et puisqu'il contient de chlore, il y a un autre procédé à suivre avec une dilution de l'échantillon traité. Le traitement de ce rejet par les membranes MCK1 et MCK2, a diminué la charge polluante environ de 85% et 91% respectivement, de sa valeur initiale après 120 minutes de traitement.

Même chose pour le rejet de le WMR, les résultats de la DCO sont très importants, car on a pu éliminer plus 85% et 88% pour les deux membranes MCK1 et MCK2 respectivement. Ces diminutions intenses reviennent à la nature structurale de chaque membrane ainsi à l'élimination de la matière organique qui par adsorption superficielle et profondeur, et même par colmatage de la membrane. La variation de flux confirme cette diminution.

Le traitement, des trois autres rejets classé selon l'ordre décroissant suivant la DCO de Soitexe (492 mg d'O<sub>2</sub>/ L) > DCO Alzinc (368mg d'O<sub>2</sub>/ L) > DCO de GPZ1 (147mg d'O<sub>2</sub>/ L) donne des valeurs inférieure à la gamme admissible après 120 minutes de filtration. Ils sont de l'ordre de 88 mg d'O<sub>2</sub>/ L ( DCO de Soitexe) > 56mg d'O<sub>2</sub>/ L (DCO Alzinc) > 41 mg d'O<sub>2</sub>/ L DCO de GPZ1 pour le MCK1 et de 91 mg d'O<sub>2</sub>/ L ( DCO de Soitexe) > 68 mg d'O<sub>2</sub>/ L (DCO Alzinc) > 52 mg d'O<sub>2</sub>/ L (DCO de GPZ1) en utilisant les membranes MCK2.

#### IV.2.6. Traitement des métaux lourds

#### **IV.2.6.1. Le Zinc**

Les teneurs en zinc dans les sols varient entre 10 et 300 mg.kg<sup>-1</sup> et sont en moyenne de 50 mg.kg<sup>-1</sup> [221]. Les différentes sources sont l'industrie principalement sous forme de sulfures (ZnS), l'épandage agricole d'effluents d'élevage ou de boues urbaines, l'activité urbaine et le trafic routier. Les apports par voie atmosphérique ont été estimés entre 80 et 500 g/ha/an.

Le zinc, relativement mobile est facilement adsorbé par les constituants du sol organiques et minéraux. Une baisse d'une unité pH multiplie la solubilité du zinc par 100. Dans les sols lessivés acides le Zn accompagne l'argile dans sa migration et s'accumule dans l'horizon enrichi en argile.

Le zinc peut donc être mobile et migrer facilement en profondeur

#### **IV.2.6.2. Le Plomb**

La toxicité du plomb vis-à-vis des plantes dépend de l'espèce considérée et du substrat de culture dans une fourchette de 25 ppm pour la tomate à plus de 2000 ppm pour le riz D'une façon générale le plomb est 20 fois moins toxique que le Cadmium [222]. L'excès de plomb dans les plantes induit des troubles physiologiques et biochimiques diminuant la photosynthèse et la transpiration induisant ainsi qu'un retard de croissance.

#### **IV.2.6.3. Le Chrome**

On peut être exposé au chrome en respirant, en mangeant, en buvant ou par contact de la peau avec du chrome ou des composés chromés. Le niveau de chrome dans l'air et dans l'eau est en général faible. Le niveau de chrome dans l'eau potable est aussi faible en général, mais les puits d'eau contaminés peuvent contenir le chrome dangereux: le chrome (IV), le chrome hexavalent. Pour la plupart des gens, [223] manger de la nourriture contenant du chrome(III) est la principale voie d'absorption de chrome. En effet, le chrome est présent naturellement dans beaucoup de légumes, fruits, viandes, graines et levures. Plusieurs façons de préparer ou de stocker la nourriture peuvent modifier la teneur en chrome de la nourriture..

Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour l'homme et, une carence peut provoquer des problèmes au cœur, des perturbations du métabolisme et du diabète. Mais l'absorption excessive de chrome (III) peut aussi provoquer des problèmes de santé.

Le chrome (VI) est dangereux pour la santé, principalement pour les personnes travaillant

dans l'industrie de l'acier et du textile.

On sait que le chrome (VI) a divers conséquences sur la santé. Quand il est un composé dans les produits en cuir, il peut provoquer des réactions allergiques, telles que des éruptions cutanées.

Le chrome (VI) peut avoir d'autres conséquences qui sont:

- Eruptions cutanées
- Estomac dérangé et ulcères
- problèmes respiratoires
- Système immunitaire affaiblis

Domage au foie et aux reins

- Altération du matériel génétique
- Cancer des poumons

Il y a plusieurs types de chrome qui n'ont pas tous les mêmes effets sur les organismes. Le chrome pénètre dans l'air, l'eau et le sol sous les formes chrome III et chrome VI lors des processus naturels et du fait de l'activité humaine. Les principales activités humaines qui augmentent les concentrations en chrome(III) sont la fabrication de l'acier, du cuir et des textiles. Les principales activités humaines qui augmentent les concentrations en chrome(VI) sont les fabriques de produits chimiques, de cuir et de textile, l'électro-peinture et autre application du chrome (VI) dans l'industrie. Ces applications augmentent principalement les concentrations en chrome de l'eau. La plupart du chrome de l'air se dépose finalement et finit dans l'eau ou dans le sol. Dans le sol, le chrome se lie fortement aux particules du sol et, par conséquent, il ne se déplace pas jusqu'aux eaux souterraines. Dans l'eau, le chrome est absorbé sur les sédiments et devient immobile, seule une petite partie du chrome qui se retrouve dans l'eau finit par se dissoudre. Le chrome (III) est un élément essentiel pour les organismes qui peut interrompre le métabolisme du sucre et provoquer des problèmes au cœur lorsque la dose quotidienne est trop faible. Le chrome (VI) est principalement toxique pour les organismes. Il peut altérer le matériel génétique et provoquer cancers.

En général, les plantes absorbent uniquement le chrome (III). Le chrome n'est pas connu pour s'accumuler dans le corps des poissons, mais des concentrations élevées en chrome, du fait du rejet de produits en métal dans les eaux de surfaces peut endommager les ouïes des poissons

nageant dans des eaux. Chez les animaux, le chrome peut provoquer des problèmes respiratoires, une capacité plus faible à lutter contre les maladies, des défauts à la naissance, une infertilité ou la formation de tumeurs.

#### **IV.2.7. Tests de filtration des métaux lourds**

Les essais de filtration des métaux lourds tel que ( $K_2CrO_4$ ,  $Pb(NO_3)_2$  et  $ZnCl_2$ ) sont effectués à travers les différentes membranes sous une pression de 5 bar. Les concentrations des métaux lourds récupérés en perméat et mesurée par spectroscopie d'adsorption atomique. Des mesures de pH ont été effectuées utilisant un compteur pH model PHSJ-3, même le taux de rétention et le Flux des perméats[224].

#### IV.2.7.1. Filtration du la solution de zinc

##### IV.2.7.1.1. Variation du pH.

La variation du pH des solutions à différentes concentrations à travers les membranes MCK1, MCK2, MCKA1 et MCKA2, sous une pression de 5bar durant deux heures de filtration, a donné les résultats convient dans les figures IV.129 et 130.

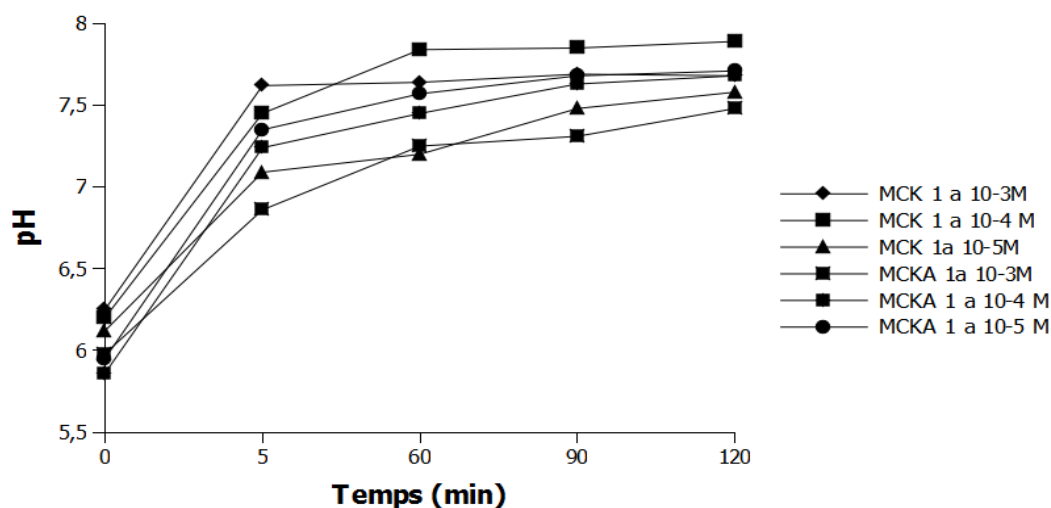


Figure IV.129. Variation du pH des perméats des différentes concentrations du Zn à travers les membranes MCK1 et MCKA1

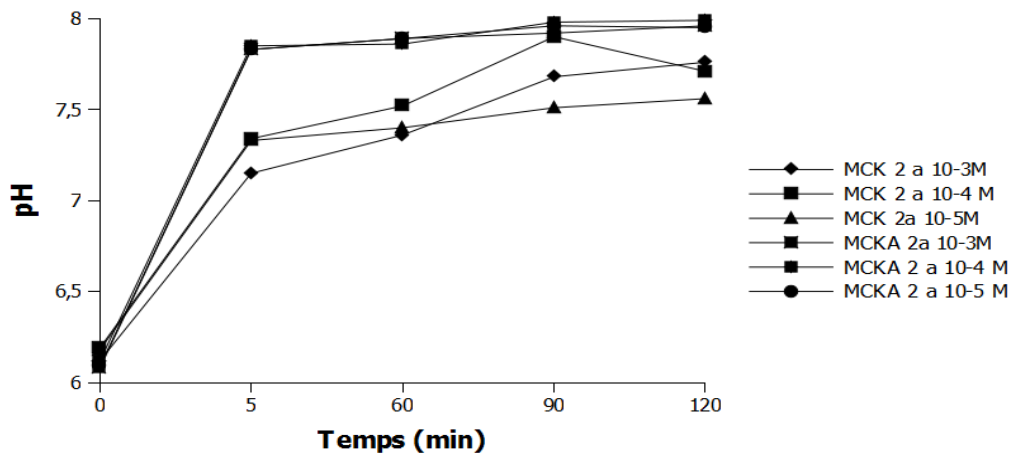


Figure IV.130. Variation de pH des perméats des différentes concentrations du Zn à travers les membranes MCK2 et MCKA2

En générale, on remarque que le pH des solutions varie en fonction du temps selon la membrane utilisée. L'allure des courbes est la même pour toutes les solutions à travers les deux membranes. On observe une légère augmentation puis une stabilisation après cinq ou dix minutes de traitement. Les valeurs se trouvent dans l'intervalle de 7,2 et 7,8 pour tous perméats des solutions traitées.

#### IV.2.7.1.2. Variation de flux de la solution Zinc

Les résultats de la variation de flux des solutions de zinc à travers les membranes préparées sont présentés dans les figures IV.131 et 132.

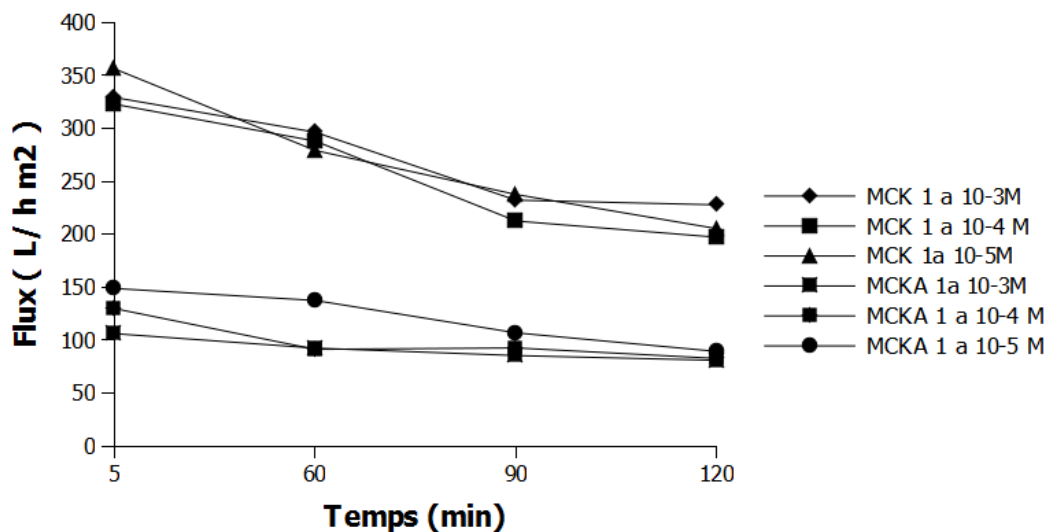


Figure. IV.131. Variation de flux des perméats des différentes concentrations du Zn à travers les membranes MCK1 et MCKA1

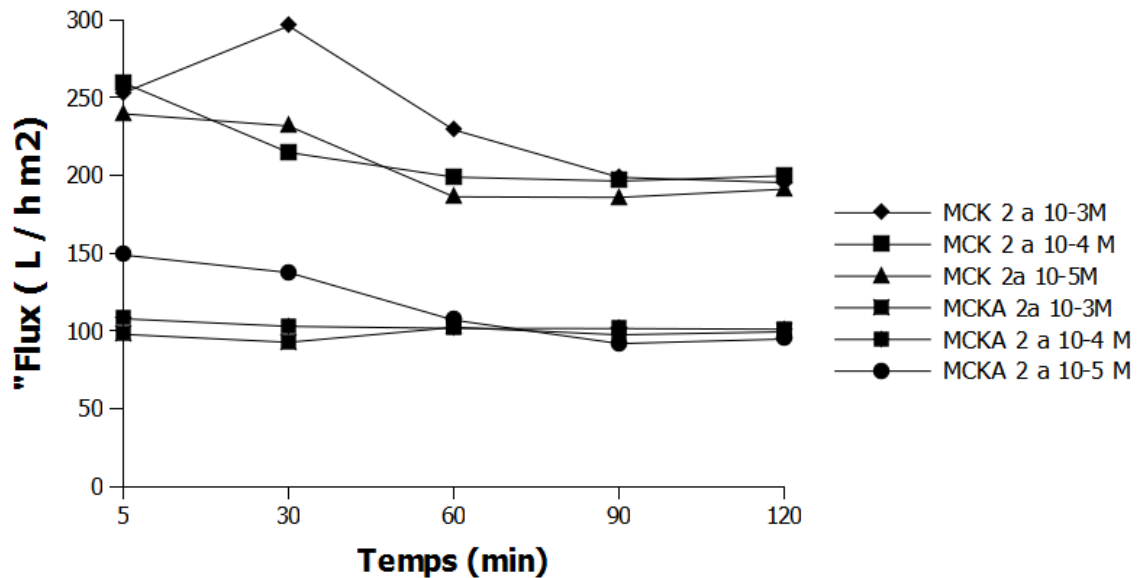


Figure IV.132. Variation de flux des perméats des différentes concentrations du Zn à travers les membranes MCK2 et MCKA2

Les résultats montrent que le flux de perméats des solutions de zinc diminue en fonction du temps en utilisant les quatre types des membranes mais avec des valeurs différentes d'une concentration à l'autre.

A travers la MCK1, le flux de la solution  $10^{-3}$  M varie entre  $355,86 \text{ L/hm}^2$  et  $346 \text{ L/hm}^2$ , par contre, ces valeurs diminuent jusqu'à atteindre  $227,37 \text{ L/hm}^2$  à  $243,61 \text{ L/hm}^2$  lorsque on utilise la MCK2. La même chose pour les deux autres concentrations ( $10^{-4}$  M et  $10^{-5}$  M) le flux diminue de  $258,95 \text{ L/hm}^2$  jusqu'à  $218,34 \text{ L/hm}^2$ , par contre avec les MCKA2 et MCKA1, le flux varie dans un intervalle de  $152,12 \text{ L/hm}^2$  et  $99,95 \text{ L/hm}^2$ .

#### IV.2.7.1.3. Rétention du Zinc

L'élimination de zinc comme métal par les membranes MCK1, MCK2, MCKA1 et MCKA2, durant 120 minutes de traitement, sous une pression de 5 bar, est donnée par les figures IV.133 et 134.

On utilise l'équation suivante donnant l'absorbance  $A$  en fonction de la concentration du zinc est :  $A = 35.042 * C$ , avec un coefficient de régression  $R^2 = 0.9921$ , pour calculer la concentration du zinc dans le perméat.

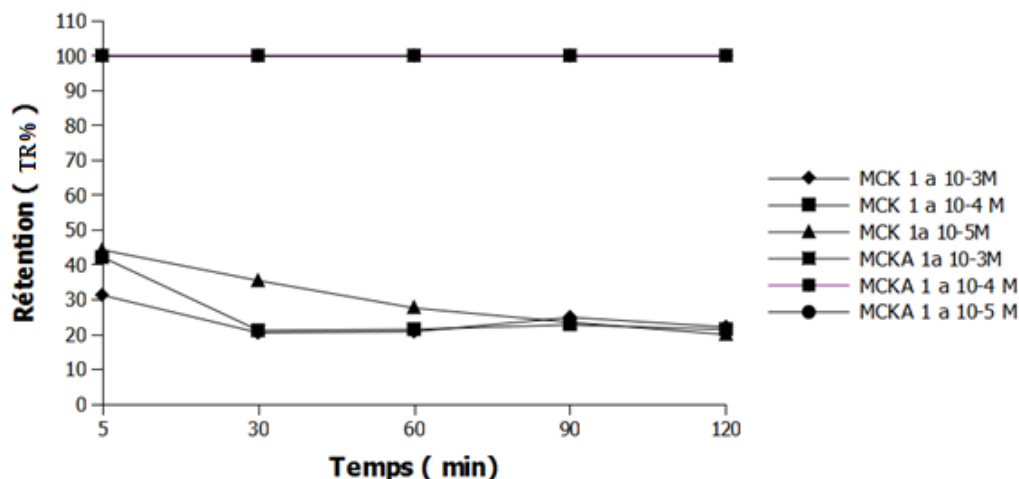


Figure IV.133. Variation de rétention des perméats des différentes concentrations à travers les membranes MCK1 et MCKA1

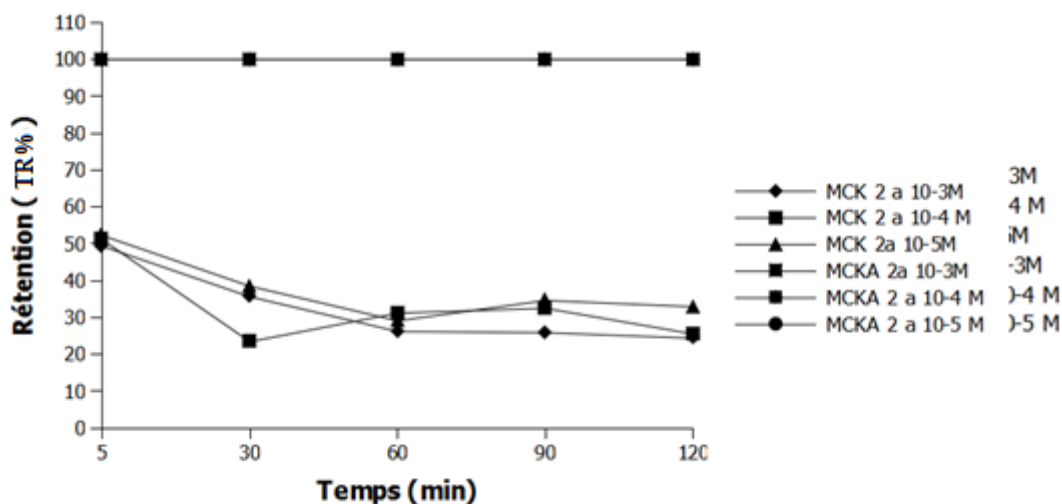


Figure IV.134. Variation de rétention des perméats des différentes concentrations du Zn à travers les membranes MCK2 et MCKA2

On observe que le taux de rétention, à travers les membranes MCK1 et MCK2, est différents vis-à-vis à la nature des membranes utilisées et le taux d'élimination n'excède pas les 51% dans tous les cas.

Par contre, le traitement d la solution de zinc est plus favorable par la MCKA1 et la MCKA2. On enregistre un taux de rétention 100% de zinc pour toutes les concentrations ( $10^{-3}$ M,  $10^{-4}$  M et  $10^{-5}$  M) durant deux heures de traitement.

Ceci est due que la rétention provient d'un phénomène électrocinétique qui assure les interactions entre les anions et la formation de la couche PHE et PHI (Plan d'Helmholtz extérieure et interne) qui assure la répulsion, et forme ce qu'en appelle la couche

compacte. Ceci est dû à la double couche électrique entre la charge de la surface et la solution qui provoque une adsorption superficielle et même profonde.

#### IV.2.7.2. Filtration du Plomb

La variation du pH, le flux et la rétention du Pb dans les perméats obtenus, à différentes concentrations à travers les membranes synthétisées, sont exploités afin d'évaluer l'efficacité des matériaux utilisés.

##### IV.2.7.2.1. Variation du pH des perméats des solutions du Pb

La variation de pH de la solution du Pb à différentes concentrations à travers les membranes réalisées au niveau de laboratoire, sous une pression de 5 bar et pour une durée de 120 minutes, nous a ramener aux résultats figurant sur les figures IV.135 et 136.

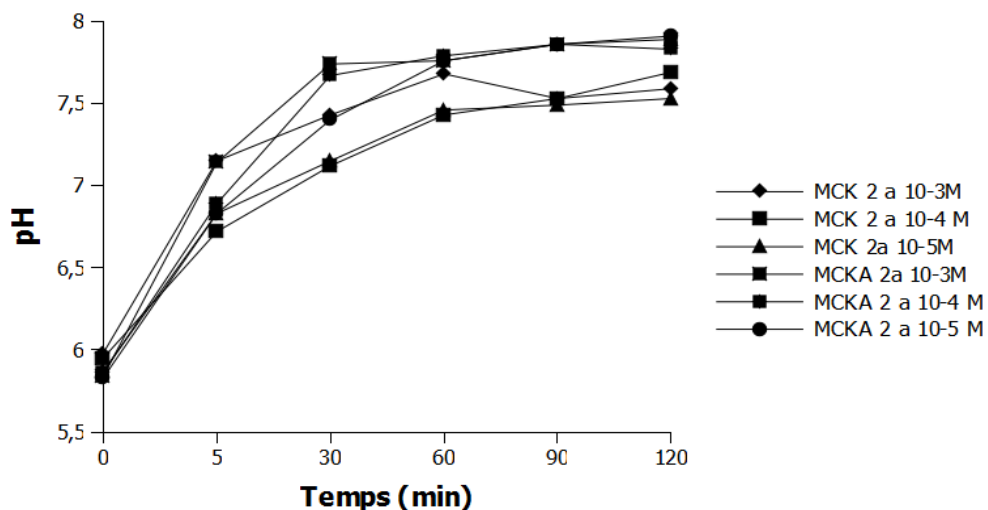


Figure IV.135. Variation de pH des perméats des différentes concentrations du Pb à travers les membranes MCK2 et MCKA2

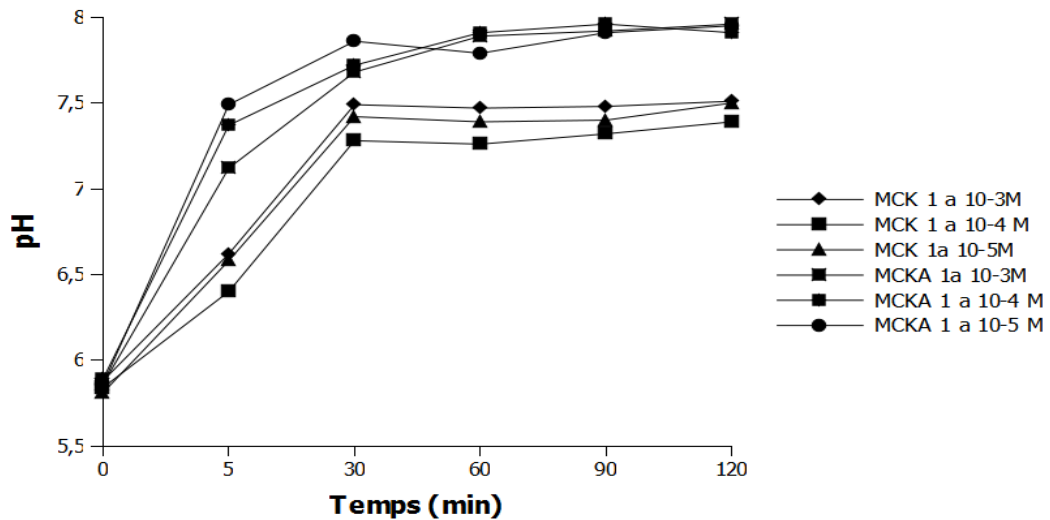


Figure IV.136. Variation de pH des perméats des différentes concentrations du Pb à travers les membranes MCK1 et MCKA1

On remarque qu'il y'a une augmentation du pH de 5,8 jusqu'à atteindre une valeur de 7,72, cette augmentation du pH est propre à chaque membrane utilisée (MCKA1, MCK1 MCK2 et MCKA2). Le pH dans tous les tests, il augmente à une certaine valeur et puis se stabilise.

#### IV.2.7.2.2. Variation de flux des perméats du Pb.

L'étude de flux des perméats du Pb, à travers les membranes réalisée au laboratoire sous une pression de 5 bar et d'une durée de 2 heures, sont représentés dans les figures IV.137 et 138.

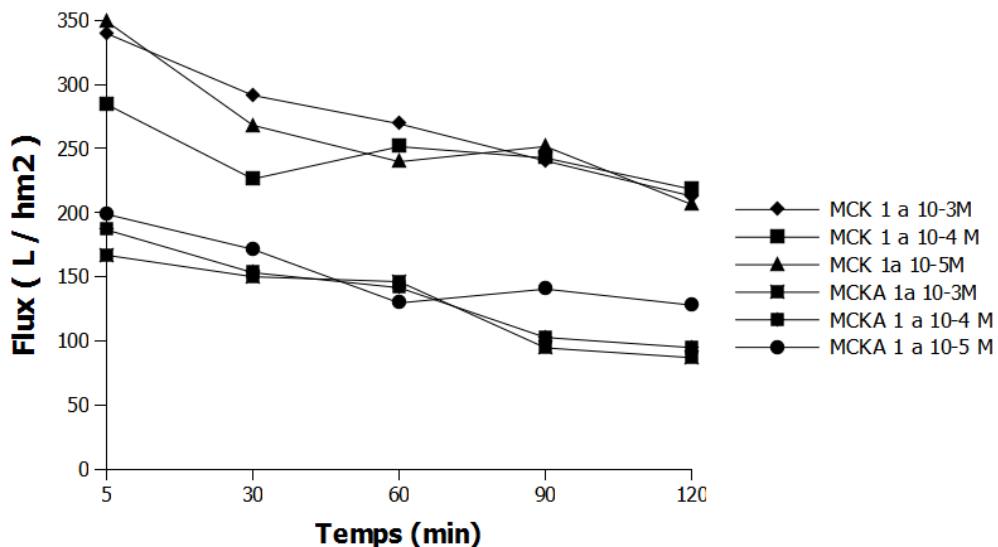


Figure. IV.137. Variation du flux des perméats des différentes concentrations du Pb à travers les membranes MCK1 et MCKA1

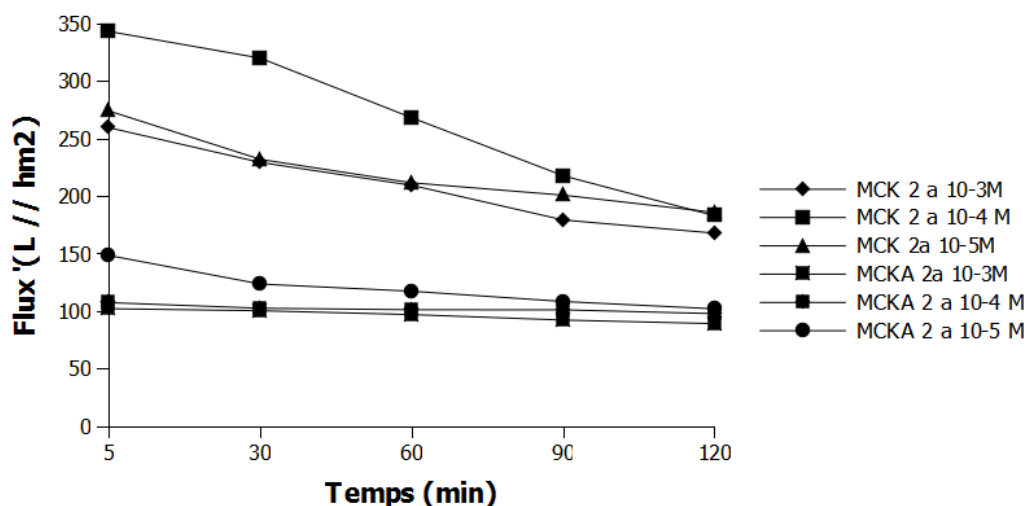


Figure IV.138. Variation de flux des perméats des différentes concentrations du Pb à travers les membranes MCK2 et MCKA2

On remarque que le flux des perméats du Pb à travers les membranes MCK1 et MCK2 est plus important que celles les MCKA1 et MCKA2 et ceci est dû à la nature structurale et à la porosité de chaque membrane.

Le flux des perméats du Pb en utilisant la MCK1 varie entre 200,09L/hm<sup>2</sup> et 173,43 L/hm<sup>2</sup>. Ce flux diminue jusqu'à atteindre la valeur 119,89 L/hm<sup>2</sup> en traitant les solutions de 10<sup>-4</sup> M et 10<sup>-5</sup>M). Par contre, pour la concentration 10<sup>-3</sup>M, le flux reste constant (147.32 L/hm<sup>2</sup>). Tandis que, le flux, à travers les MCKA1, varie de 200,13L/hm<sup>2</sup> et de 164,23 L/hm<sup>2</sup> jusqu'à une valeur de 120,19 L/hm<sup>2</sup> pour les concentrations 10<sup>-4</sup> M et 10<sup>-5</sup> M.

Par contre, le flux, le plus important, varie de 350,24 L/hm<sup>2</sup> à travers la MCK2 et diminue jusqu'à une valeur de 193,83 L/hm<sup>2</sup>. Mais en utilisant la MCKA2, le flux reste constant pour les concentrations 10<sup>-3</sup>M et 10<sup>-4</sup> M durant 120 minutes de traitement. Le traitement d'une solution de concentration 10<sup>-5</sup>M, le flux diminue jusqu'à 110,21L/hm<sup>2</sup> et à la fin de filtration. Cette variation de flux consiste la diversité de la taille des pores et même au phénomène d'adsorption et absorption.

#### IV.2.7.2.3. Rétention du Pb

La variation de la rétention des perméats du plomb à différentes concentrations à travers les membranes sont représentés dans les figures IV.139 et 140.

On calcule la concentration à partir de l'équation suivante donnant l'absorbance  $A$  en fonction de la concentration en plomb est :  $A=593.69*C$ , avec un coefficient de régression  $R^2=0.9973$ . Ceci nous permet de calculer la concentration du plomb dans le perméat.

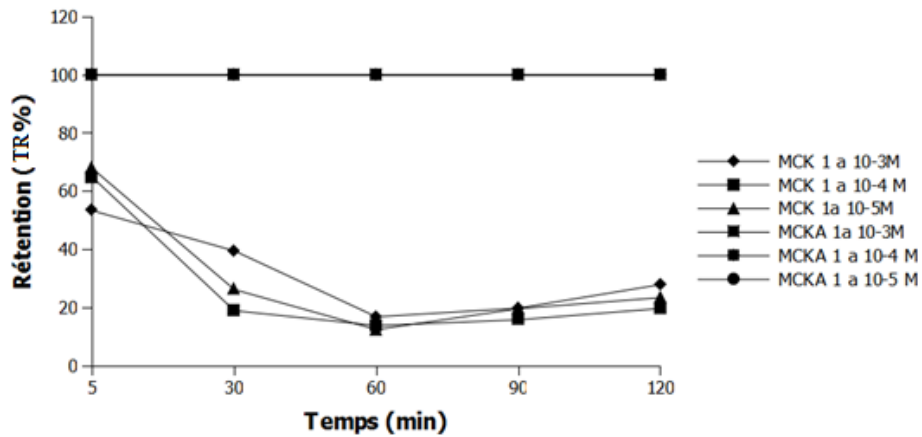


Figure IV.139. Variation de rétention des perméats des différentes concentrations de Pb à travers les membranes MCK1 et MCKA1

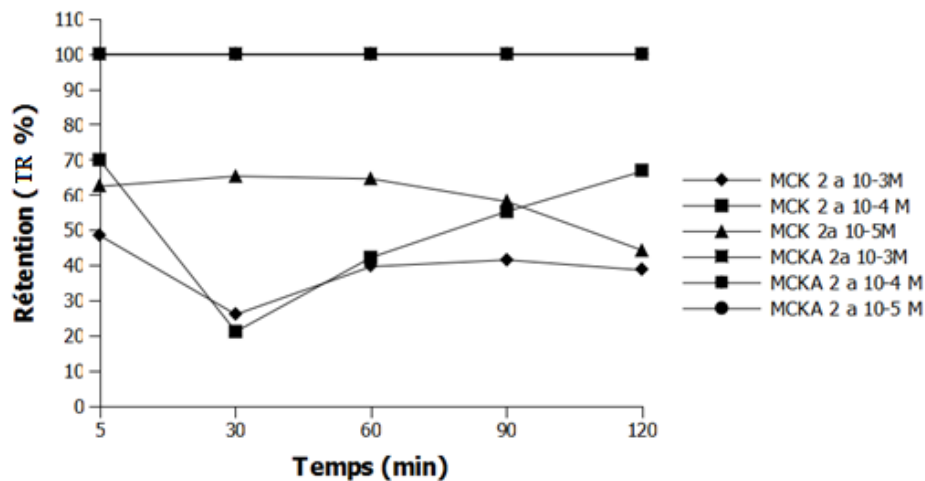


Figure IV.140. Variation de rétention des perméats des différentes concentrations de Pb à travers les membranes MCK2 et MCKA2

On observe une variation importante de la rétention en utilisant les MCK1 et MCK2. On note, une rétention maximale de 79,84% pour la solution de concentration  $10^{-5}$  M du Pb, après 60 minutes, cette valeur diminue jusqu'au 49,16% pour le reste de filtration à travers la MCK2.

Au début de filtration, le taux d'élimination en utilisant la MCK1 est de l'ordre de 67,38%, 67,23 et 52,72 % pour les solutions de concentrations  $10^{-4}$  M,  $10^{-5}$ M et  $10^{-3}$ M respectivement.

Ces valeurs ont diminué après 30 minutes de traitement à 20,13 %, 23,86% et 23,31% successivement.

Par contre, les solutions traitées ( $10^{-4}$  M,  $10^{-5}$  M et  $10^{-3}$  M) par les membranes MCKA1 et MCKA2, le taux de rétention est de 100% pour les trois concentrations. Ceci est dû au phénomène de polarisation à la surface membrane activée en formant une couche compacte qui repousse les cations qui ont augmenté le pH étudié en avant.

### IV.2.7.3. Filtration de la solution de chrome

on est intéressé à la filtration des solutions du chrome à différentes concentrations, ce qui nous a permis de voir l'efficacité de nos membranes. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures suivantes.

#### IV.2.7.3.1. Variation du pH de la solution de chrome.

L'étude de la variation du pH de la solution de  $\text{Cr}^{2+}$  à travers les membranes préparées a donné les résultats regroupés dans les figures IV.141 et 142.

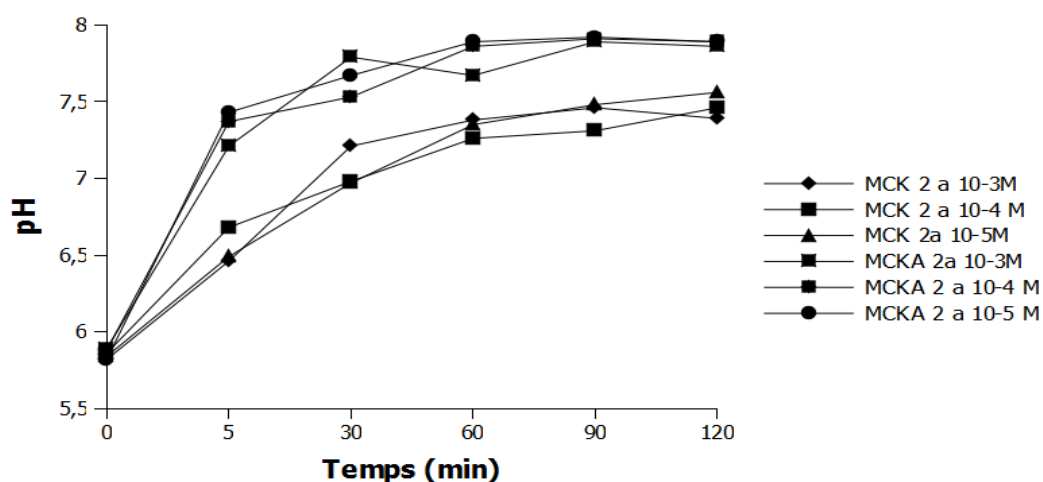


Figure IV.141. Variation de pH des perméats des différentes concentrations du Cr à travers les membranes MCK2 et MCKA2

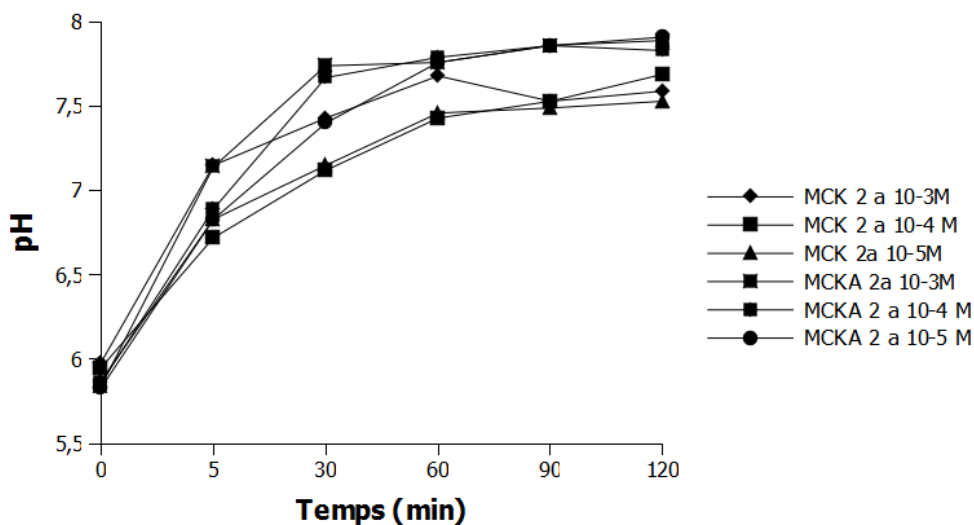


Figure IV.142. Variation de pH des perméats des différentes concentrations du Cr à travers les membranes MCK1 et MCKA1

Les courbes de la variation du pH des perméats de trois concentrations traitées, ont la même allure dans tous les tests. On remarque que l'utilisation des membranes activées, leurs pH de perméats est le plus important avec une valeur qui excède 7,5. Par contre le pH des perméats du Cr est inférieur à 7,5 lorsque, on utilise des membranes non gobées

#### IV.2.7.3.2. Variation de flux des perméats du Chrome

La variation de flux des solutions du chrome à différentes concentration à travers les membranes synthétisées est présenté par les figures IV.143 et 144.

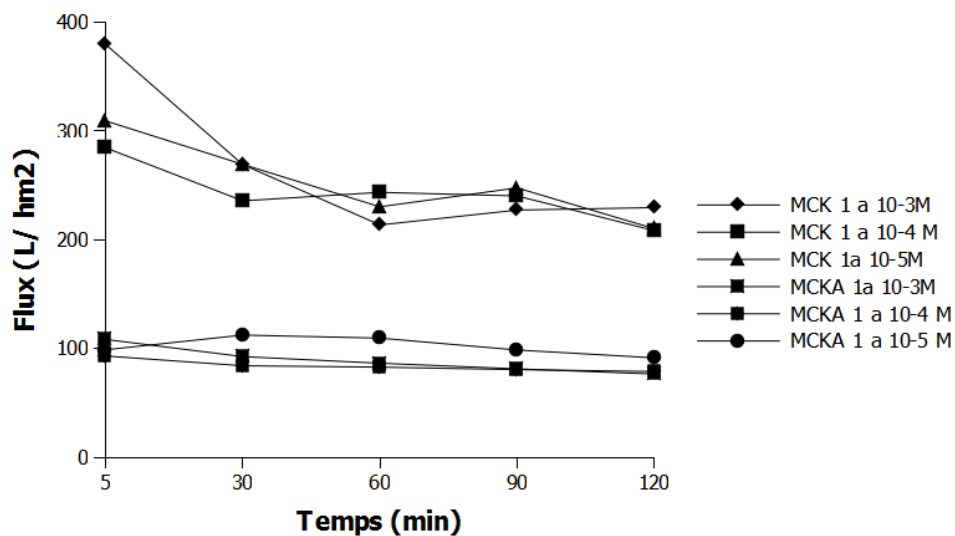


Figure IV.143. Variation du flux des perméats des différentes concentrations du Cr à travers les membranes MCK1 et MCKA1

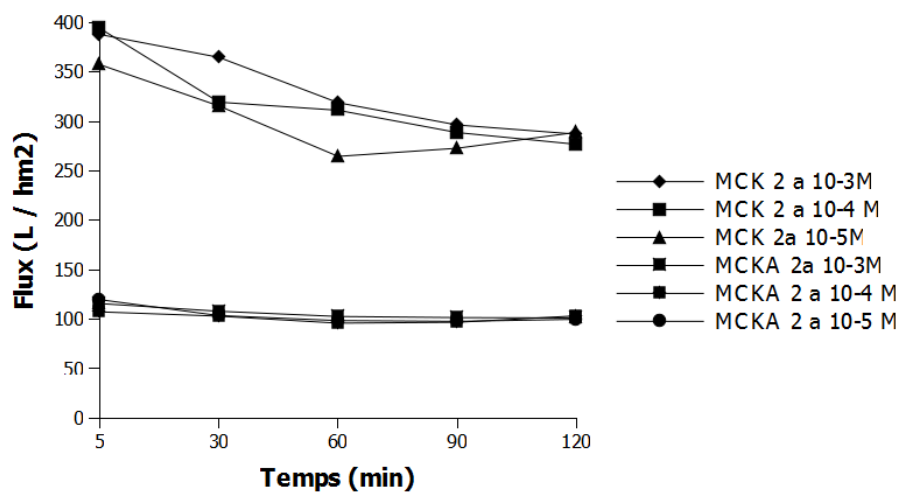


Figure IV.144. Variation du Flux des perméats des différentes concentrations du Cr à travers les membranes MCK2 et MCKA2

On remarque que, le flux des perméats du Cr, varie d'une membrane à l'autre. Les courbes ont la même allure pour les flux de différentes concentrations ( $10^{-3}\text{M}$  et  $10^{-4}\text{M}$  et  $10^{-5}\text{M}$ ).

Les membranes non activées donnent des flux importants, par contre, les flux à travers les membranes engobées, sont moins élevés que les autres sous les mêmes conditions. Le flux le plus marquant est de l'ordre de  $421,43\text{L/hm}^2$  en utilisant la MCK2. Durant deux heures de traitement, ce flux diminue jusqu'à atteindre une valeur de  $352\text{ L/hm}^2$ . Tandis que à travers la membrane MCK1, le flux optimum enregistré est de l'ordre  $380\text{ L/hm}^2$  durant les première minutes de traitement puis il diminue jusqu'à une valeur aux alentours de  $270\text{ L/hm}^2$  pour une solution de Cr de concentration  $10^{-3}\text{M}$ .

Cette diminution provient de la formation de la couche polarisante sur la surface membranaire soit par effet de transmembranaire (blocage) et par adsorption superficielle qui entraîne une diminution des pores accessible, ainsi l'adsorption en profondeur qui entraîne une diminution de diamètre des pores.

Par contre, les membranes activées MCKA1 et MCKA2 donnent un flux aux alentours de  $100\text{ L/hm}^2$  durant les 120 minutes de filtration. Cette stabilité de flux est due à la formation de la couche éclectique qui assure l'échange électrostatique entre la surface de la membrane et la solution.

#### **IV.2.7.3.3. Rétention du chrome**

La mesure de rétention des perméats de la solution du chrome à différentes concentrations durant 2 heures de filtration, sous une pression de 5 bar, a donné les résultats regroupés dans les figures IV.145 et 146.

Le calcul de la rétention du chrome repose sur l'équation suivante donnant l'absorbance  $A$  en fonction de la concentration du chrome est :  $A=45.337*C$ , avec un coefficient de régression  $R^2=0.9973$ .

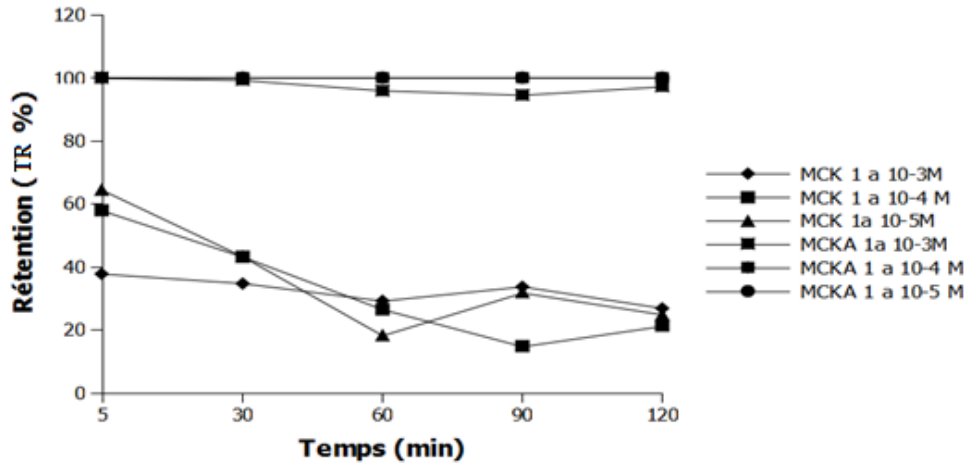


Figure IV.145. Variation de la rétention des perméats des différentes concentrations du Cr à travers les membranes MCK1 et MCKA1

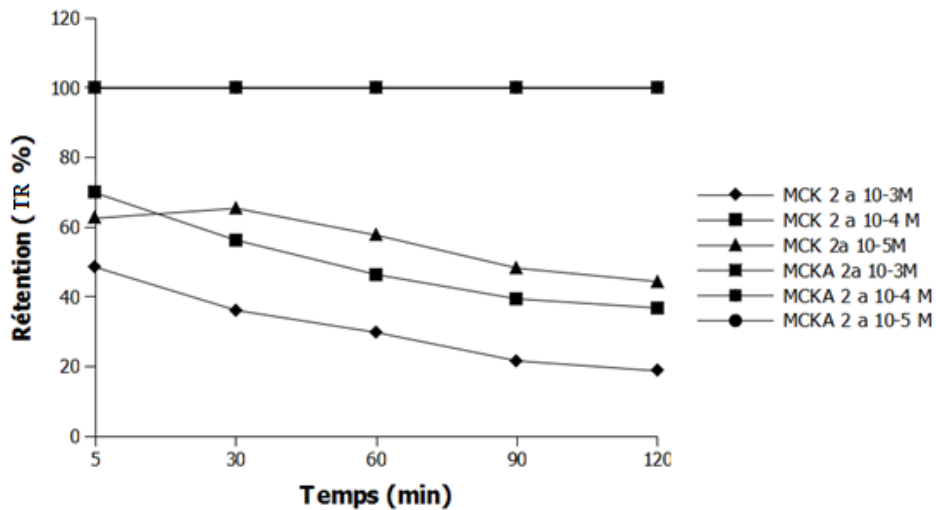


Figure IV.146. Variation de la rétention des perméats des différentes concentrations du Cr à travers les membranes MCK2 et MCKA2

On observe, le taux de rétention du chrome est de 100% en utilisant les membranes MCKA1 et MCKA2 pour toute toutes les concentrations. Le taux d'élimination élevé est dû à la porosité de la membrane et à l'effet de charge au niveau de la surface de la membrane qui assure l'interaction et la répulsion des ions.

Par contre, l'utilisation des membranes (MCK1, MCK2) non activées donnent un taux de rétention moins importants. La rétention est plus favorable lorsqu'on utilise des solutions de concentrations faibles  $10^{-5}$ M avec un taux qui excède 64%.

#### IV.2.8. Filtration de solutions salines

L'importance de l'élimination des sels de l'eau est leur effet nuisant sur l'environnement. Ceci, nous a mené à étudier la filtration des sels (tels que  $Mg_2SO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $MgCl_2$  et  $NaCl$ ) de différentes concentrations à travers les différentes membranes synthétisées MCK1, MCK2, MCKA1 et MCKA2, sous une pression de 5 bar.

Les manipulations de procédé de filtration, sont réalisées pour étudier les performances des tests de filtration sont réalisés membranes inorganiques vis à vis les solutions salines.

L'étude des grandeurs comme le flux, pH et la rétention avec les solutions salines à différentes concentrations par précédentes de filtration tangentielle a travers les membranes MCK1, MCK2, MCKA1 et MCKA2, et sous une pression de 5 bar, et durant 120 minutes. [225-226].

Les résultats obtenus sont comme suivant.

#### **IV.2.8.1. Variation du 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 MCK1 et MCK2 à 5 bar durant deux heures de traitement sont présentés par les figures IV-147, 178

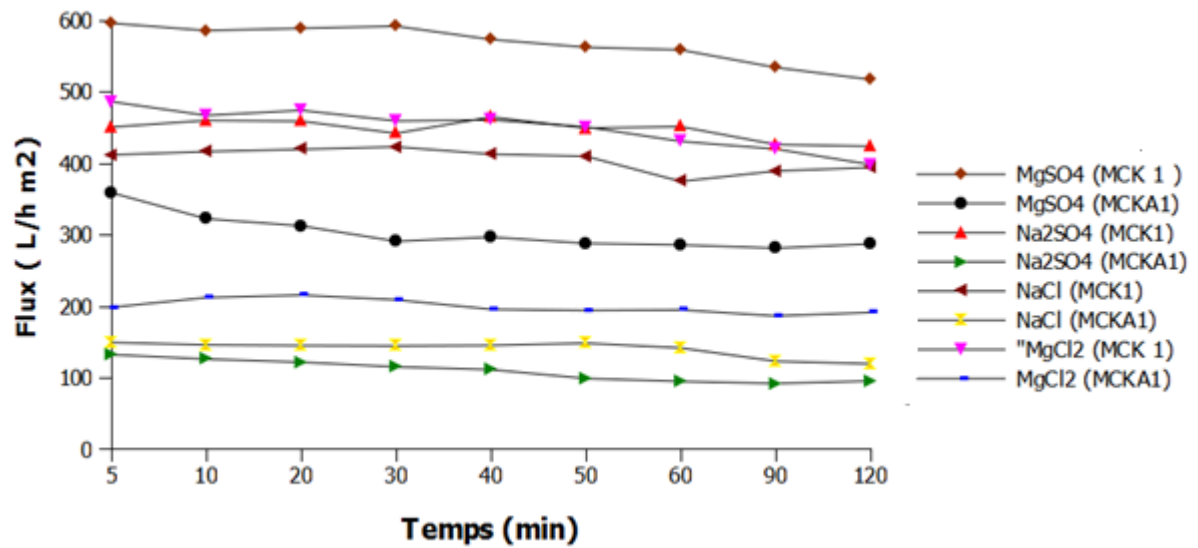


Figure. IV.147. Variation de Flux en fonction du temps des membranes MCK1 et MCKA1 en fonction de temps.

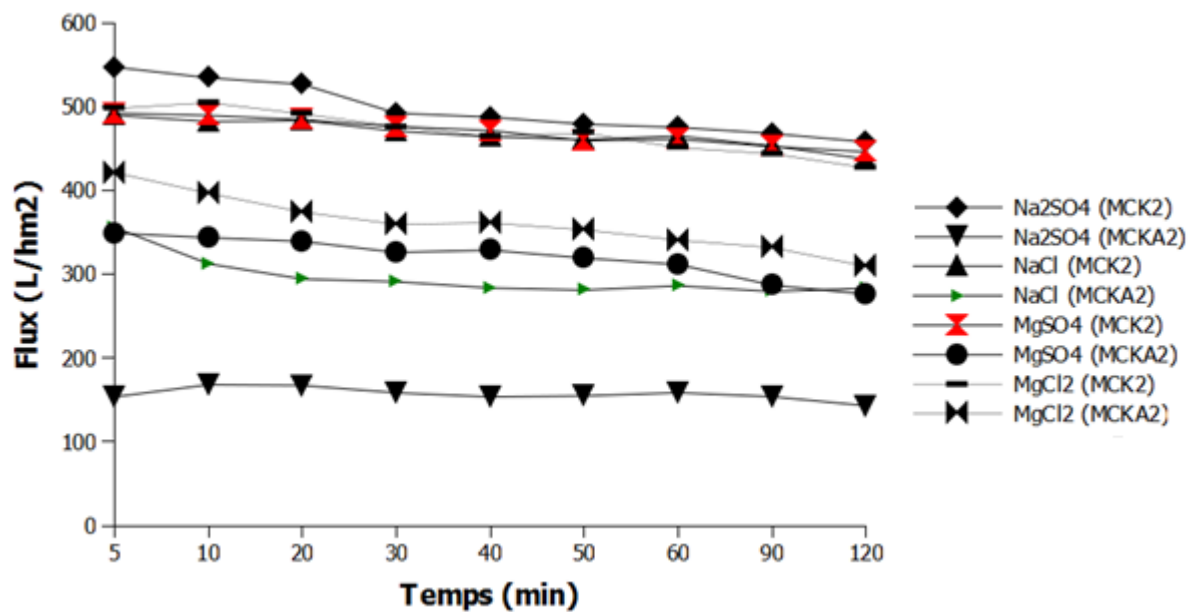


Figure. IV.148. Variation de Flux en fonction du temps des membranes MCK2 et MCKA2 en fonction de temps.

On observe que le flux du perméat, à différentes valeurs, reste constant pour chaque solution saline à travers les membranes MCK1, MCK2, MCKA1 et MCKA2 durant deux heures de traitement. Cette diminution est plus importante lorsque, on utilise les membranes MCKA1 et MCKA2 dont les valeurs de flux respectives, durant 5 minutes, sont de l'ordre de 600 L/h.m<sup>2</sup> à 520 L/h.m<sup>2</sup>. Ces valeurs chutent jusqu'à atteindre 400 L/h.m<sup>2</sup> à la fin de filtration pour MCKA1 et 100L/h.m<sup>2</sup> avec MCKA2. Cette diminution est due à l'encrassement des pores ainsi que l'effet de charge des ions du soluté et la charge de la surface de la membrane utilisée. Le flux de perméat est moins élevé en utilisant les membranes MCKA1 et MCKA2 par rapport à ceux MCK1 et MCK2. En raison de l'engorgement par la couche mince qui a pour effet de diminuer la taille des pores en plus des interactions électrostatiques qui sont plus importantes.

#### IV.2.8.2.Variation du pH de perméat des sels

Le pH de solution joue un rôle important dans l'adsorption au niveau de la surface et dans la formation des liaisons électrostatiques. Les études indiquent que le pH de la solution à la surface de contact des membranes est un facteur important pour déterminer la capacité d'échange des composés cationiques et anioniques, les résultats de pH de perméat des solutions sont présentés dans les figures IV.149 et 150.

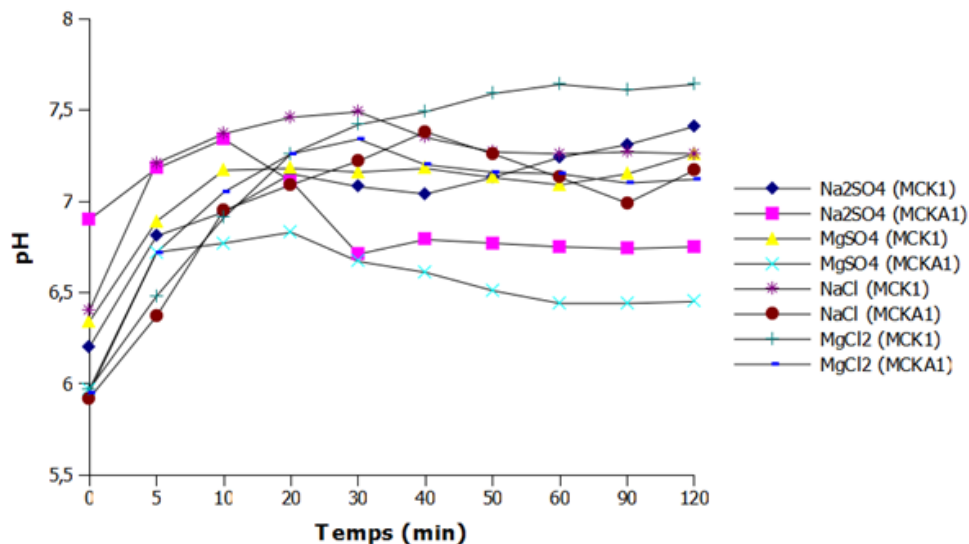


Figure. IV.149.Variation de pH en fonction du temps des membranes MCK1 et MCKA1 en fonction de temps

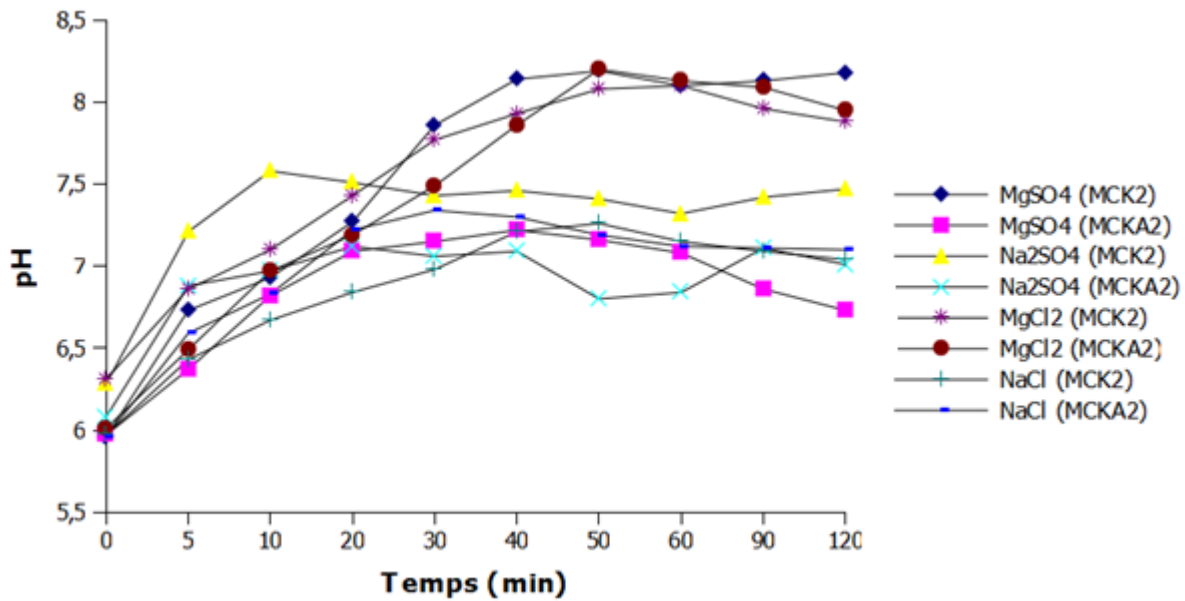


Figure. IV.150. Variation de pH en fonction du temps des membranes MCK2 et MCKA2 en fonction de temps.

On observe la même allure des courbes de la variation du pH en fonction du temps pour les membranes MCK1, MCK2, MCKA1 et MCKA2.

Le pH augmente, d'une manière générale, en fonction du temps pour tous les perméats des solutions salines, et varie entre 5.8 et 8,2 pour un temps de traitement de 120 minutes. La variation est due aux échanges ioniques entre le matériau et le sel utilisé.

On remarque que les valeurs de pH sont variées entre [5.8 à 6,25] au début de test, ces valeurs de pH augmentent jusqu'au 7,42 après 30 minutes de filtration à travers les membranes MCK1 et MCKA1. Après ces valeurs restent dans la même gamme de pH pour chaque solution salines.

La même chose concernant le pH à travers MCK2 et MCKA2, il augmente de [6,12 à 6,39] jusqu'à un pH qui est compris dans un intervalle [7,72 – 8,13]. Cette augmentation de pH due au phénomène de transfert de la matière, et la formation de la couche de double couche électrique vis-à-vis l'interaction et la répulsion électrique des anions qui ont assurés l'augmentation des cations et les  $H_3O^+$  dans le perméat (les ions  $H^+$  se fixent sur les bases de Lewis des membranes et les ions  $OH^-$  passent dans le perméat en favorisant l'augmentation du pH).

#### IV.2.8.3. Variation du conductivité des perméats des sels

La conductivité est un paramètre qui permet d'étudier la capacité de transfert ou de porter les cations et les anions durant 120 minutes. Elle traduit la capacité d'une solution aqueuse à

conduire le courant électrique. et elle est directement proportionnelle à la quantité de solide (sels minéraux) dissous dans l'eau. Cette notion est inversement proportionnelle a celle de résistivité électrique. Ainsi plus la concentration en solide dissout est importante et plus la conductivité sera élevée ; généralement le rapport entre conductivité et concentration ionique s'exprime par approximativement de façon  $2\mu\text{S}/\text{cm} = 1\text{ppm}$ .

L'étude de la variation de la conductivité des perméats des sels en fonction de temps à travers les différentes membranes sont représentés par les figureIV.151.et 152.

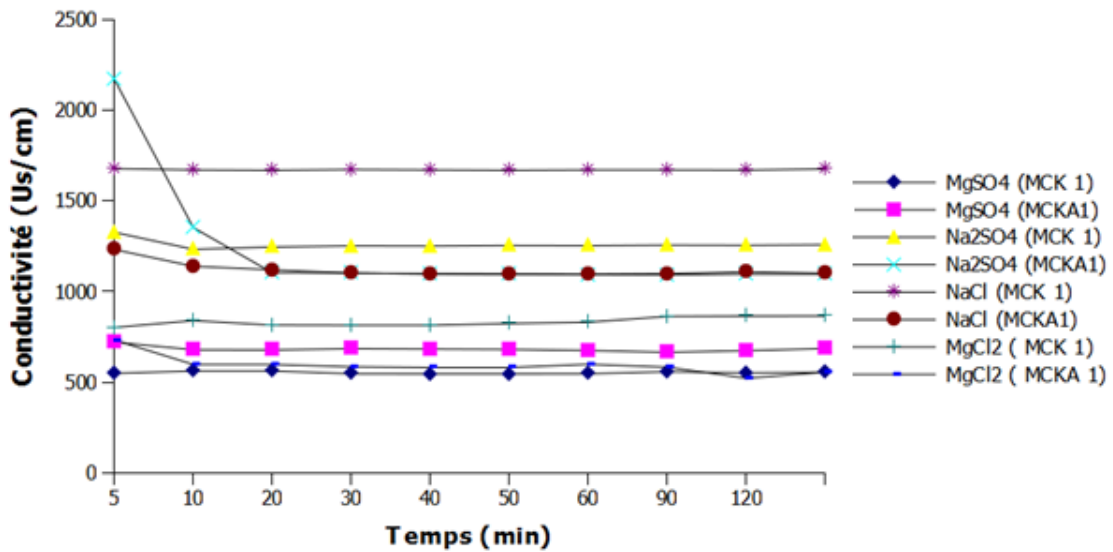


Figure IV.151.Variation de conductivité en fonction du temps des membranes MCK1 et MCKA1 en fonction de temps

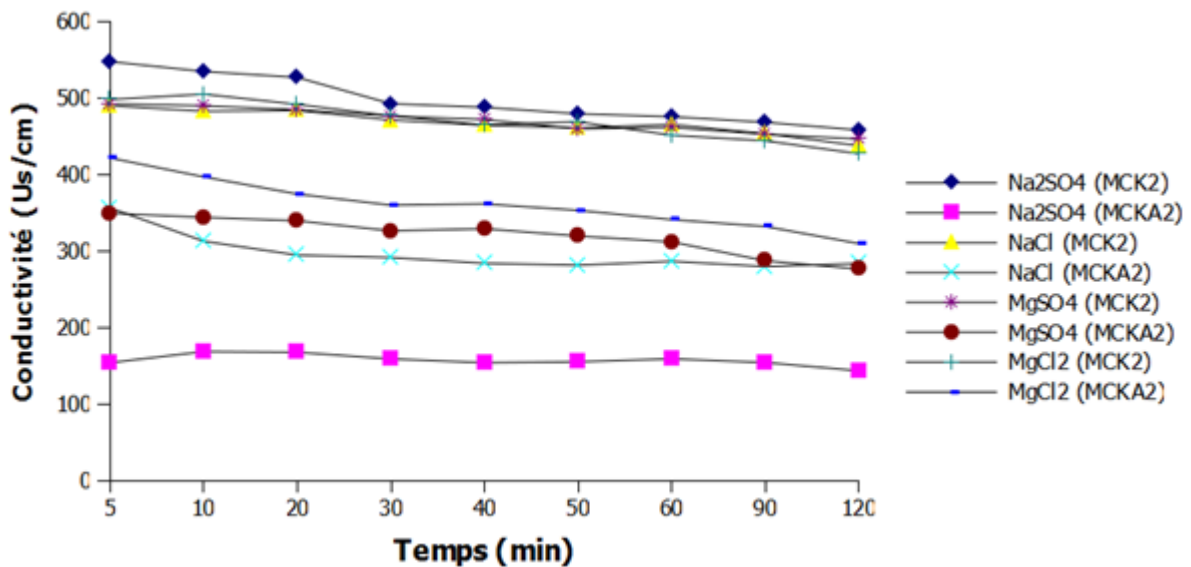


Figure IV.152. Variation de conductivité en fonction du temps des membranes MCK2 et MCKA2 en fonction de temps.

Les résultats représentés par les figures IV.151 et 152 montrent que la conductivité des perméats des sels est presque stable durant deux heures en utilisant les membranes simples et activées. Cependant on a remarqué qu'en utilisant les membranes MCK1 et MCK2 la conductivité du perméat du Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enregistre une valeur (diminution remarquable) de 2221 μs/cm à 550 μs/cm. Mais en utilisant la membrane MCK1, la conductivité a diminué jusqu'à une valeur de 1155 μs/cm.

Les résultats obtenus montrent une variation instable de la conductivité suivant les solutions salines traitées. Mais la plus part des valeurs de la conductivité sont élevées avec les MCK1 et MCK2 entre 2221 μs/cm et 550 μs/cm. Tandis que la filtration à travers les MCKA1 et MCKA2 donne une conductivité de perméat de 780 μs/cm et 100 μs/cm respectivement.

#### IV.2.8.4. Influence de la concentration sur la rétention des sels.

Les résultats de la variation la rétention des sels en fonction du flux de perméat des membranes MCK1, MAK2, MCKA1 et AMC KA1 et MCKA2 sont représentés par la figure IV-153 et 154.

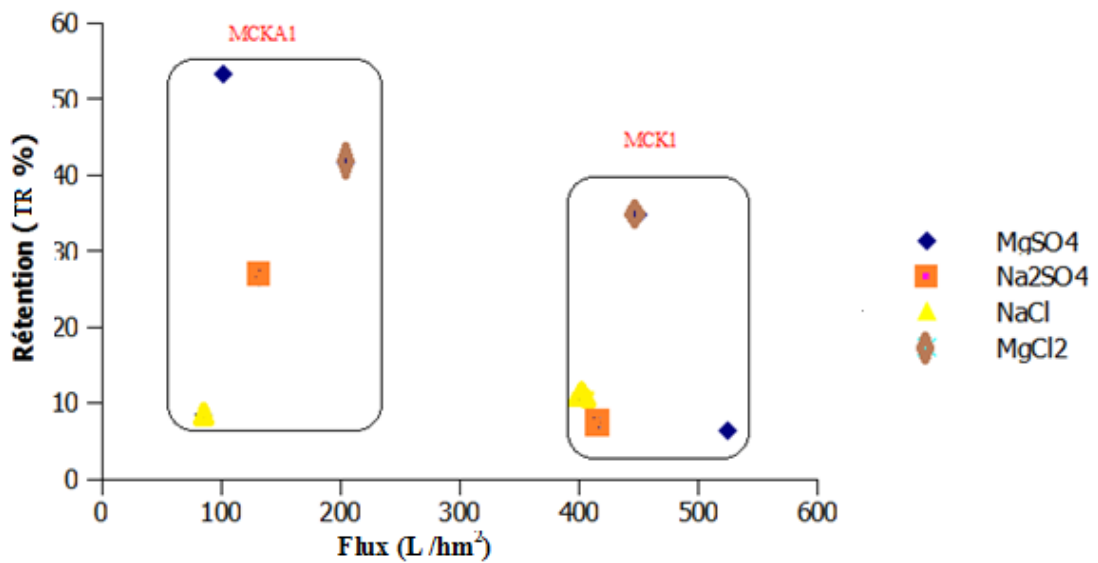


Figure IV.153. Variation de la rétention des sels en fonction du flux des solutions salines à travers les membranes MCK1 et MCKA1

On constate d'après la figure IV-153 que les membranes MCK1 à une perméabilité d'environ 111,2 L/bar.h.m<sup>2</sup>. Tandis que la membrane activée MCKA1a une faible perméabilité de 40,5L/bar.h.m<sup>2</sup>. La rétention des sels à travers les deux matériaux suit l'ordre :MgCl<sub>2</sub>>NaCl> MgSO<sub>4</sub>= MgCl<sub>2</sub> pour la membrane MCK1, et MgSO<sub>4</sub>> MgCl<sub>2</sub>> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>> NaCl en utilisant la membrane MCKA1.

On a trouvé que la rétention de MgCl<sub>2</sub> et NaCl est de 37,42% en utilisant la membrane MCK1 (chargé négativement) et 42,48% pour les membranes MCKA1 et de 56,75% pour MgSO<sub>4</sub> (chargé négativement). Ce taux est plus important que celui des sels Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, et MgCl<sub>2</sub> pour les deux membranes. Ceci est permis e d'expliquer [225]; les charges négatives sur les membranes retiennent de préférence les anions de la valence plus élevée, ce qui entraîne une rétention plus élevée aux sulfates 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 [224, 224], c'est pourquoi on observe que la membrane MCK1 retient principalement les ions bivalents du sulfate, tandis que, la membrane MCKA1 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.

Presque les mêmes constatations sont observées lors de traitement des sels à travers les membranes céramiques MCK2 et MCKA2 (figure IV-154).

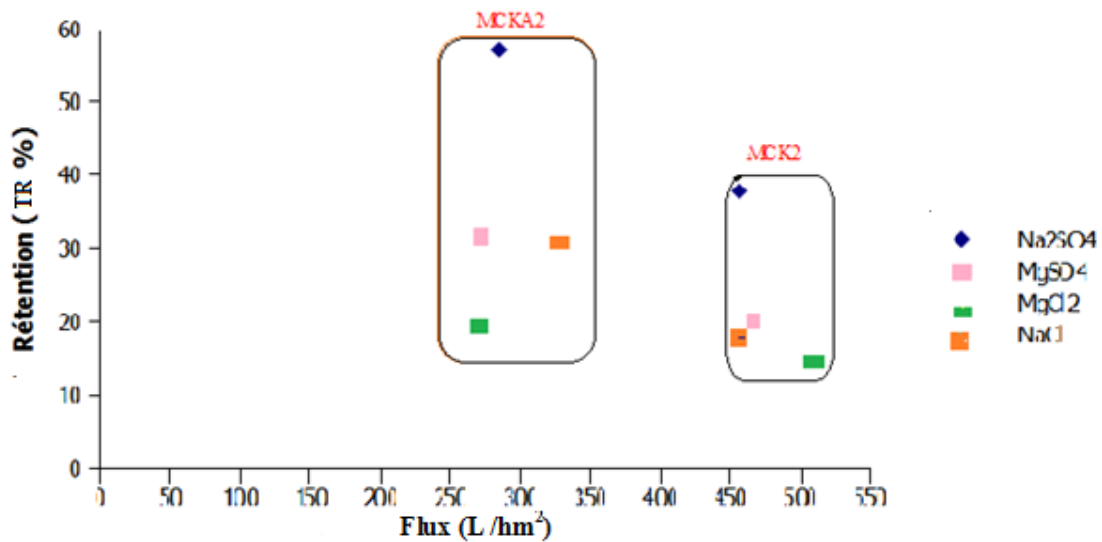


Figure IV-154. Variation de la rétention des sels en fonction du flux des solutions salines à travers les membranes MCK2 et MCKA2

Le suivi de la variation de la rétention des sels en fonction du flux de perméat des deux membranes montre que la perméabilité de MCK2 (126,2 L/bar.hm<sup>2</sup>) est plus élevée que celle de la membrane MCKA2 (45 L/bar.hm<sup>2</sup>). La rétention de sel de ces deux membranes suit l'ordre : Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > MgSO<sub>4</sub> > NaCl > MgCl<sub>2</sub> pour MCK1, et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > MgSO<sub>4</sub> > NaCl > MgCl<sub>2</sub> pour la membrane MCKA2.

On remarque que le taux de rétention de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est de 58.69% (MCKA2), 38.87% (MCK2). Les valeurs plus élevées que celles des sels, NaCl, MgCl<sub>2</sub> en utilisant les membranes MCK2. Par contre pour la membrane MCKA2 (chargée négativement) le Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> donne un taux de rétention le plus élevé, de l'ordre 60%. C'est pourquoi on observe que la membrane MCK1 retient principalement les ions monovalents de sodium, mais la membrane MCK2 endigue les ions monovalents de sodium avec une valeur importante. Ceci est dû au phénomène de répulsion électrostatique entre la membrane chargée et les co-ions. [227]. 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,
- la valence des contre-ions est faible.

On constate généralement d'après les résultats des figures IV.155 – 158 que la rétention des sels est faible à cause de la concentration élevée en sel, la taille des pores et la charge non homogène de ces membranes.

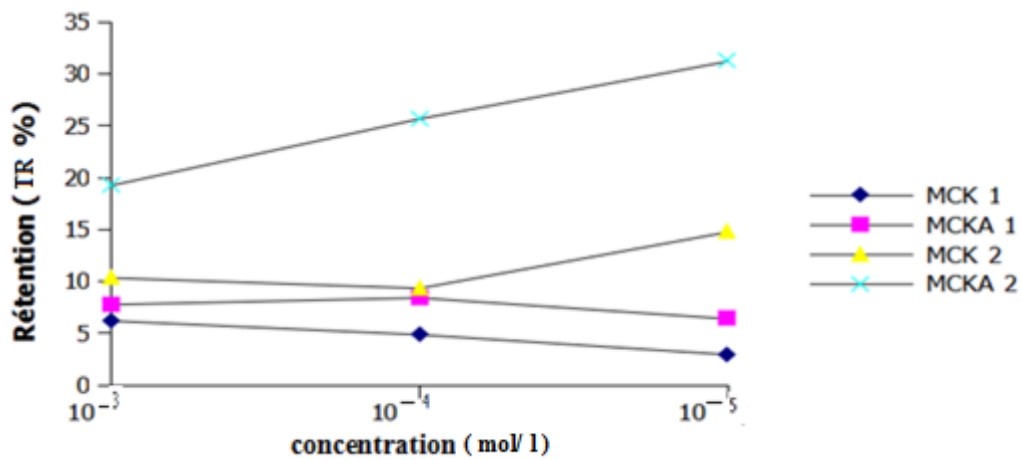


Figure IV-155. Influence de la concentration de la solution de Mg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur les rétentions à travers les membranes.

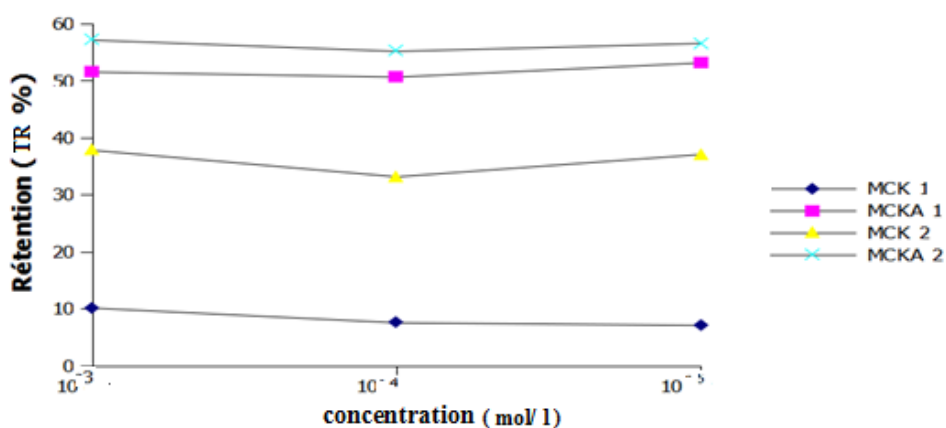
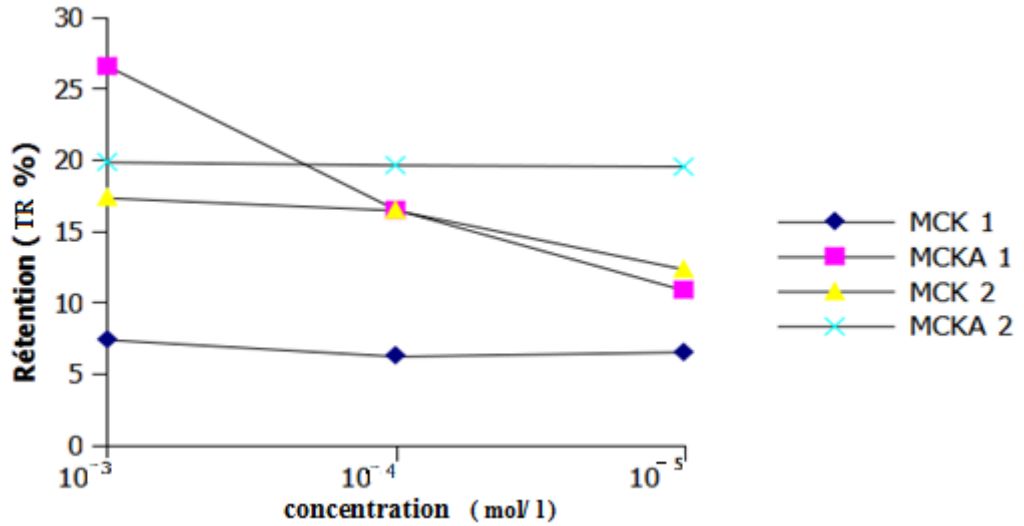
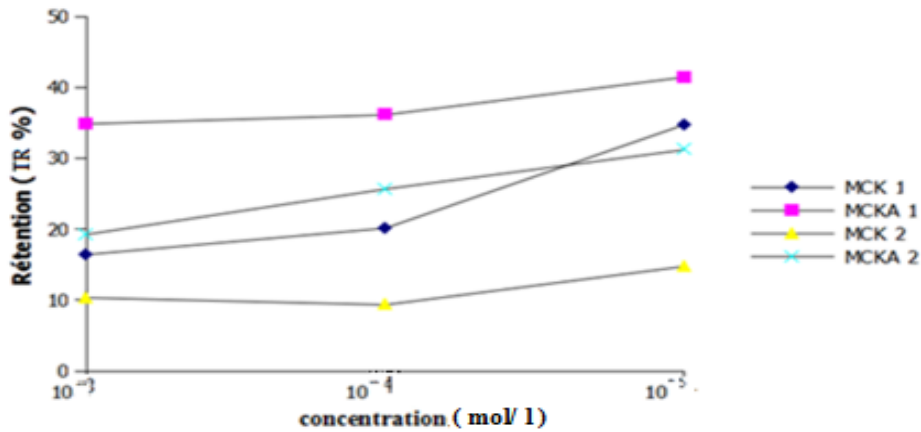


Figure IV-156. Influence de la concentration de la solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur les rétentions à travers les membranes.



**Figure IV-157.** Influence de la concentration de la solution de NaCl sur les rétentions à travers les membranes



**Figure IV-158.** Influence de la concentration de la solution de  $MgCl_2$  sur les rétentions à travers les membranes.

On observe d'après les figures IV.155-158 que le taux de rétention de  $Na_2SO_4$  en utilisant les MCKA1 et MCKA2, varie entre 50% et 60% respectivement. Mais à travers les MCK1 et MCK2, le taux de rétention varie entre 10% et 40%.

Avec la solution  $MgCl_2$   $10^5$  ppm le taux de rétention est important qui varie entre 15 à 44%, mais avec les MCK1 et MCK2 le taux de rétention varie entre 32% à 35 %. successivement le taux de rétention.

Ainsi pour la solution  $MgSO_4$  traité par les membranes actives MCKA1 et MCKA2, varie entre 19,7 % à 31,5% et pour les MCK2 le TR % varie entre 19,7 à 15%, et avec MCK1 le taux de rétention. Tandis que le traitement de sel avec MCK2,MCK1 le taux de rétention est

inferieur de 5%. tandis que le traitement de sel avec MCK2,MCK1 le taux de rétention est de l'ordre 19,7% et 5% respectivement.

Les rétentions obtenues, à  $P = 5$  bar ,sont en fonction de la concentration en sel augmentent bien avec la concentration des colorants utilisés.

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 MCK1 et MCK2. Il est note 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. D'après ces valeur on trouve que les membranes MCK2 sont mieux que les MCK1 vis-à-vis l'élimination des sels qui ont des ions bivalent qui sont mieux retenus que les monovalent. On constate que l'activation a amélioré les performances des membranes vis-à-vis des sels. La rétention dépend essentiellement des interactions électrostatiques entre le matériau et les ions des sels considérés. Les ions chargés positivement sont repoussés par les membranes de même charge ce qui diminue le passage des ions à travers les membranes.

## Conclusion

Ce travail de recherche a permis d'avoir des connaissances importantes pour l'élaboration des membranes céramiques à base de kaolin modifié par l'oxyde d'aluminium et l'oxyde de zircon, et leur application.

Les analyses de caractérisation (RX, le MEB, IRTF, ATD et ATG) des membranes céramiques à base de kaolin ont permis de mettre en évidence des membranes inorganique MCK1 et MCK2 ainsi des membranes à couche mince à base d'alumine. L'autre volet de notre étude traite les grandeurs variables de la performance des membranes telles que la perméabilité hydraulique ( $L_p$ ), le flux, le facteur de réduction volumique FRV, la conductivité, le pH et la vitesse de circulation.

Ces grandeurs révèlent :

- ❖ Une perméabilité hydraulique de membrane MCK2 est plus élevée que MCK1 et augmentation de la perméabilité en fonction de temps du traitement,
- ❖ Le flux varie en fonction du temps d'une valeur de 210 L/hm<sup>2</sup> à 620 L/hm<sup>2</sup>. Par contre le FRV diminue en fonction de temps jusqu'à atteindre des valeurs inférieures à 1.
- ❖ la vitesse de circulation de l'eau dans les membranes montre une structure homogène parce que le flux de la membrane augmente, dont l'intervalle est comprise entre 200 L/hm<sup>2</sup> au 600 L/hm<sup>2</sup>, avec l'augmentation de la pression membranaire (2 bar à 5 bar).
- ❖ La conductivité varie à travers la membrane appliquée mais reste constante en fonction de temps malgré l'augmentation de gradient de pression. Elle est de 1090  $\mu\text{s}/\text{cm}^2$  à 1442  $\mu\text{s}/\text{cm}^2$  pour les deux membranes simples MCK1 et MCK2 successivement.
- ❖ les membranes utilisées ont une inertie chimique (le pH est toujours neutre) vis-à-vis le pH de l'électrolyte utilisé.

Au cours de cette étude, les membranes MCK1, MCK2 et les membranes à couche mince à base d'alumines sont ensuite soumises à la caractérisation des propriétés électriques de la surface de ces membranes.

Les résultats ont montrés que les membranes synthétisées ont une double charge négative et positive mais la densité due à la charge négative est plus importante que la charge positive.

La charge positive est cinq fois plus grande. Pour un pH=4.5, le potentiel Zeta égale à -20mV ce qui montre que le PZ devient plus négatif lorsque le pH augmente.

On effet lorsqu' on injecte de l'azote dans un milieu basique (pH = 9,35) le potentiel zêta est négative( ZP égal -50 mV). On déduit que la charge de la membrane céramique est négative. Par contre à un pH égal3.4, le ZP est de l'ordre de 9 mV d'où la charge de la surface de la membrane est positive.

Des tests de filtration sont réalisés dans le but d'évaluer l'efficacité de ces membranes (MCKA1 et MCKA2) dans le traitement des solutions des métaux lourds ,des solutions colorantes, des solutions salines et des rejets industriels liquides.

Les résultats obtenus montrent que les taux de rétention des métaux lourds et les colorants en utilisant les membranes MCKA1 et MCKA2 est de 100% durant 120 minutes de traitement. Par contre le traitement des solutions salines par ces membranes, donne un taux de rétention inférieur de 60%.

Pour se rapprocher de la réalité, on a traité des rejets industriels réels en mesurant la DCO de ces rejets. Les valeurs de la DCO obtenue sont remarquables. Par exemple, le traitement du rejet telle que l'eau de mer de Ghazaouet pollue a donné un taux d'élimination de 99,85%. La demande chimique en oxygène est passé de 1082 mg d'O<sub>2</sub>/ L avant le traitement à une valeur de 158 mg d'O<sub>2</sub>/ L après le traitement en utilisant la membrane MCK1 et à 114 mg d'O<sub>2</sub>/ L à travers la membrane MCK2.

La DCO varie d'une manière décroissante pour les autres rejets comme suivants : avant traitement la DCO de Soitexe (492 mg d'O<sub>2</sub>/ L) > DCO Alzinc (368 mg d'O<sub>2</sub>/ L) > DCO de GPZ1 (147mg d'O<sub>2</sub>/ L) après 120 minutes de filtration sous une pression de 5 bar les valeurs obtenues est de l'ordre de 88 mg d'O<sub>2</sub>/ L > 56 mg d'O<sub>2</sub>/ L > 41 mg d'O<sub>2</sub>/ L et 91 mg d'O<sub>2</sub>/ L > 68 mg d'O<sub>2</sub>/ L > 52 mg d'O<sub>2</sub>/ L pour les membranes MCK1 et MCK2 successivement. On remarque que la valeur de la DCO est inférieure à la valeur admissible 120 mg d'O<sub>2</sub>/ L.

Enfin ce travail se place dans une problématique de recherches pluridisciplinaires telle que :

- La synthèse des nouvelles membranes céramiques, la réalisation des essais de filtration des effluents liquides et de la détermination de la charge de la membrane.

- La nécessité d'étudier les mécanismes de transfert au niveau de la surface de la membrane et les interactions électrostatiques qui se passent au niveau de la surface du contact entre la solution et la membrane.

## Références.

- [1] Fiset, J., Blais F., J. F. Ben Cheikh, Dayal R., Tyagi, R. Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois. *revue des sciences de l'eau. rev. sci. eau* 13/3(2000) 323-347.
- [2] Jérôme Monod ; Mémento technique de l'eau ; Ed. du cinquantenaire T1 ; (1989). Valiron « Gestion des eaux - Principes. Moyens. Structures », Cours de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 1990
- [3] Alloway B. J., Ayres D.C.; *Chemical principles of environmental pollution*, Ed. Blakie Academic and professional, (1993).
- [4] Meinck F., Stooff H., Kohl Schutter - *Les eaux résiduelles industrielles.*-2 édition traduction par André GASSER institut de recherches hydrologiques Nancy.- Préface de René Calas- MASSON Paris New York Barcelone Milan 1977,
- [ 5] Nieboer E ., Richardson D. H. S, *Environ. Pollut.*, (série B), 1, 3-26, 1980,
- [ 6] Ricordel S, Taha.S, Cisse.I, Dorange. G - *Revue sur Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modeling*, 35700 *Rennes, France b Department Génie Ci-2001*
- [7] Ho.Y.S, HuangC.T. HuangH.W- No. 250 Wu-Hsing Street, Taipei. - *Revue sur Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern Taiwan*, 2002
- [8] Van den Broeck, R., Van Dierdonck, J., Nijskens, P., Dotremont, C., Krzeminski, P., van der Graaf, J.H.J.M., van Lier, J.B., Van Impe, J.F.M., Smets, I.Y., 2012. The influence of solids retention time on activated sludge bioflocculation and membrane fouling in a membrane bioreactor (MBR). *Journal of Membrane Science*, 401-402, 48-55
- [ 9] Sun, F., Wang, X., Li, X., 2011. Change in the fouling propensity of sludge membrane bioreactors in relation to the accumulation of biopolymer clusters. *Bioresource Technology*, 102, (7), 4718-4725.

- [10] Gagnaire, J., 2010. Couplage de procédés appliqués au traitement d'un effluent de compostage. Thèse de doctorat, M2P2, Aix-Marseille
- [11] Rodier J., L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer ; Ed. DUNOD, Bordas, 1978, Paris
- [12] Asaka K., J. Membr. Sci, 52, 57. 1990
- [13] Baker R.W., Membrane Technology and applications. John Wiley and Sons Chichester, (2004).
- [14] Benavente J., Jonsson G., Sep. Pur. Tech., 22-23, 637, 2001
- [15] B. E., Rabaey K., "Conversion of wastes into bioelectricity and chemical by using microbial electrochemical technologies" *Science* **337**, 2012, 686-690).
- [16] Boström M., Williams D. R. M., Ninham B.W., Phys. Rev. Lett., (2001), 87, 16
- [17] Brun J.P., Procédés de séparation par membranes, Masson, (1989).
- [18] . Surface Modification of Ultrafiltration Membranes by adsorption, for improving their fouling resistance, Waritha Jantaporn, Antoine Venault, Yung Chang, Pierre Aimar, ICOM, Suzhou, China. 14, 21-26 July 2014,
- [19] Les Cahiers du CFM n°4, « Membranes et Electrochimie », Editeur AMD Coordinateurs , Maxime Pontié / Christian Larchet , Juillet 2008.
- [20] Bixio D, Thøye C , De Koninck J, Joksimovic D, Savic D, Wintgens T, Melin T, Desalination 187 , 89, 2006.
- [21] Schweitzer P.A.; Handbook of separation techniques for chemical engineering; McGraw-Hill, (1999).
- [22] H. bouzid thèse de doctorat de l'université de rennes 1 à l'unité de recherche SCR-URM CNRS 6226 science chimique de rennes 2008.
- [23] Lapinsonnière L., Picot M., Poriel C., Barrière F., *Electroanalysis* "Phenylboronic Acid Modified Anodes Promote Faster Biofilm Adhesion and Increase Microbial Fuel Cell Performances" 25, 601-605, 2013
- [24] Logan B. E., Rabaey K., "Conversion of wastes into bioelectricity and chemical by using microbial electrochemical technologies" *Science* 337, 686-690, 2012,
- [25] Gesan G., Daufin G., Microfiltration tangentielle de lactosérums doux prétraités : mécanisme de colmatage et conduite opératoire, Cahier scientifique IAA, 112, 633-640, 1995
- [26] Szymczyk A., Fievet P., Les procédés de filtration membranaire appliqués au traitement des eaux dans : Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées – Procédés Membranaires,

Biadsorption et Oxydation chimique. Editeur : Presses Universitaires de Franche-Comté, Ouvrage coordonné par G. Crini et P.M. Badot. Chapitre 2, 2007

[27] Hagan CL, Kim S, Kahne D, Reconstitution of outer membrane protein assembly from purified components. *Science* 328: 890–892,2010

[28] Baker R. W, *Membrane technology and applications*. Jhon Wiley and Sons, Chichester. (2004).

[ 29] Ferrarini.R., Versari.A., S. Galassi, A preliminary comparison between nanofiltration and reverse osmosis membranes for grape juice treatment, *Journal of Food Engineering*. 50 113-116,2001.

[ 30] Liu X. W., Sun X. F., Huang Y. X., Li D. B., Zeng R. J., Xiong L., Sheng G. P., Li W. W., Cheng Y. Y., Wang S. G., Yu H. Q. *Biotechnology and Bioengineering* 110, 173-179, 2013[31] *Tech Tendances, Technologies et applications des membranes de filtration, Paris : Innovation* 128, . 441p. 1993

[32] Shanefield D. J. *Organic Additives and Ceramic Processing*, Kluwer Academic Publishers, L 1995.

[ 33] *Tech Tendances, Technologies et applications des membranes de filtration, Paris : Innovation* 128 . 441p. 1993

[ 34] Gesan G., Daufin G., *Microfiltration tangentielle de lactosérums doux prétraités : mécanisme de colmatage et conduite opératoire, Cahier scientifique IAA*, 112, 633-640,1995

[35] Agenson,K. O, Urase.T., Change in membrane performance due to organic fouling in nanofiltration (NF)/ reverse osmosis (RO) applications, *Separation and Purification Technologie*. 55 (2007) 147.

[ 36] Schafer,A. I.,FaneA. G, WaiteT. D., Nanofiltration of natural organic matter: Removal, fouling and the influence of multivalent ions, *Desalination*. 118 (1998) 109-122.

[ 37] Gaeta SN., *Application of membrane processes to textile industry : development of specific membrane and process, 4th Brite -EuRam Conference Processing, Séville,86-89 ,1992.*

[ 38] Sydney A. L, Stagnant film model for concentration polarization in membrane systems, *Journal of membrane Science* 130,275,1997,

[39] Gésan G., Daufin G, Merin U., Performance of whey crossflow microfiltration during transient and stationary operating conditions, *J. Membrane Science*,104, 271-281,1995,

[40] Lin S.H., Lan W.J., Polyvinylalcohol recovery by ultrafiltration : effects of membrane type and operating conditions, *Sep. Tech.*, 5, 97-103 ,1995.

- [ 41] Nakao, S. Kimura, Models of Membrane Transport Phenomena and their Application for Ultrafiltration Data, J. Chem. Eng. Japan. 15 200. 1982
- [ 42] Jacquemet J.C., Séparations industrielles à l'aide de membranes, Sciences et techniques, 52, 13-18,1978.
- [43] Schweitzer P.A.; Handbook of separation techniques for chemical engineering; McGraw-Hill, (1999).
- [44] Lefebvre.X., Palmeri.J, Sandeaux.J, Sandeaux.R., David.P., B. Maleyre, C. Guizard, P. Amblard, J. -F. Diaz, B. Lamaze, Nanofiltration modeling: a comparative study of the salt filtration performance of a charged ceramic membrane and an organic nanofilter using the computer simulation program NANOFILUX, Sep. Pur. Technol. 32 117-126.(2003)
- [45] Meyer.K. H, Sievers.J. F, La perméabilité des membranes. I théorie de la perméabilité ionique; II essais avec des membranes sélectives artificielles. Helv. Chim. Acta, 19 649, 665, 987,1996
- [ 46] Menjeaud.C., Treatment and regeneration of wastewater produced by industrial laundry with inorganic membranes, Key Eng. Materials, 61, 1991
- [ 47] Degrémont, Mémento Technique de l'Eau, 9ième édition, Paris : Lavoisier, , 2, 1459 p, (collection Technique et Documentation) 1989
- [ 48] Cogo .E., Optimisation du stade d'ozonation de la pâte à papier kraft en vue de son intégration dans une séquence de blanchiment sans chlore, 212p, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 1995, n°1091
- [ 49] Pontalier P.Y., Ismail A., Ghoul M., Etude de l'influence des conditions opératoires sur la séparation sélective des ions par des membranes de nanofiltration, Cahier scientifique IA Nielsen C.E., Membrane filtration for strong effluents, Water Management International (Water and WastewaterTreatment), , 77-80 ,1995 A, 112, 642-646 ,1995.
- [ 50] Nielsen C.E., Membrane filtration for strong effluents, Water Management International (Water and Wastewater Treatment), , 77-80 ,1995.
- [51] Alkhatim H.S., Treatment of whey effluents from dairy industries by nanofiltrationmembranes, Desalination, 119, 177-183 ,1998
- [ 52] Daufin et al, 1998; Huisman et al., 1998; Bouhabila et al., 2001; Chang et al., 2001; Parameshwaran et al., 2001 ,f rinse water during the scouring of raw wool, Wat. Sci. , Tech., 25(10), 127-136 ,1992
- [ 53] Yaroshchuk A.E., Sep. Purif. Technol. 22-23, 143,(2001).

- [54] Turpie D.W.F., Steenkamp C.J., Townsend R.B., Industrial application of formed-in- place membrane ultrafiltration and automated membrane forming in treatment and recycle
- [ 55] REMIGY J-C. C. et DESCLAUX S. (2007). Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Présentation des membranes et modules. Génie des procédés. Techniques l'ingénieur. W 4 090
- [ 56] Khulbe.S,Matsuura T, Ramamurthy P. J Membrane Sci 168.2000.101
- [57] Aimar P. Filtration membranaire (OI, NF, UF) – Mise en oeuvre et performances. Technologies de l'eau. Techniques de l'ingénieur. 2006. W 4 110.
- [58] Aimar P. et Daufin G. Séparations par membrane dans l'industrie alimentaire Pour en savoir plus. Traité Agroalimentaire. Techniques de l'ingénieur. 2004. F 3 250
- [59] Aptel P. Filtration membranaire (OI, NF, UF) – Applications en traitement des eaux. Technologies de l'eau. Techniques de l'ingénieur. 2006. W 4 120.
- [60] Aimar P. et Daufin G. Séparations par membrane dans l'industrie alimentaire.Traité Agroalimentaire – Techniques de l'ingénieur. 2004. F 3 250
- [ 61] Heuck A, Schleiffer A, Clausen T (2011) Augmenting b-augmentation: structural basis of how BamB binds BamA and may support folding of outer membrane proteins. Journal of Molecular Biology 406: 659–666
- [62] Audinos R. Membranes sémi-perméable, Membranes d'osmoseinverse. Traité-constantes physicochimiques. Techniques de l'ingénieur. 2000. K 362
- [ 63] Baker R.W. Membrane Technology and Applications. John Wiley& Sons. USA. 2004. 538 p
- [64] Audinos R. Membranes de microfiltration tangentielle.Traité constante sphysico chimiques. Techniques de l'ingénieur. 2001. K 365
- [65] Audinos R. Membranes sémi-perméables – Membranes d'ultrafiltration.Traité constantes physicochimiques. Techniques de l'ingénieur. 2000. K 364
- [ 66] Berland J-M. et JUERY C. Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau. Document technique FNDAE No. 14. Fonds National pour le Développement de Adductions d'Eau. France. 2002. 71 p
- [ 67] Grahame.D.C.,**Effects of dielectric saturation upon the diffuse double layer and the free energy of hydration of ions**, J. Chem. Phys, 18, 903.1950
- [ 68] Duclert.F, Etude de divers phénomènes de colmatage limitant l'écoulement de l'eau à travers une membrane minérale microporeuse ; Thèse, Université de Montpellier II, 1990.
- [69] Chevalier.S, Modélisation mathématique des mécanismes de séparation en nanofiltration ; Thèse, Université de Bordeaux I, 1999.

- [70] Hunter, R. J., *Zeta potential in colloid science: principles and applications*; Academic press, San Diego. 1981
- [ 71] Hunter, R. J., *Foundations of Colloid Science*, Oxford Science Publications, 1987
- [ 72] M. Abouzlam, R. Ouvrard, D. Mehdi, F. Pontlevoy, B. Gombert, N. Kar-pel Vel Leitner et S. O. B. Boukari : An optimal control of a wastewater treatment reactor by catalytic ozonation. *Control Engineering Practice*, 21 (1):105–112, 2013.
- [ 73] Abouzlam, R. Ouvrard, D. Mehdi, F. Pontlevoy, B. Gombert, N. Kar-pel Vel Leitner et S. O. B. Boukari : Identification and control of a wastewater treatment pilot by catalytic ozonation. In *American Control Conference*, Montréal, Canada, June 2012.
- [74] M. Abouzlam, R. Ouvrard, D. Mehdi, F. Pontlevoy, B. Gombert, N. Kar-pel Vel Leitner et S. O. B. Boukari : Identification of a wastewater treatment reactor by catalytic ozonation. In *16th IFAC Symposium on System Identification*, Brussels, Belgium, July 2012.
- [75] Bowen W. R., Cassey B, Jones P, D.L. Oatley, Modelling the performance of membrane nanofiltration-application to an industrially relevant separation, *Journal of Membrane Science*. 242 (2004) 211–220
- [76] Sasidhar V, Ruckenstein E., Anomalous effects during electrolyte osmosis across charged porous membranes, *J. Colloid Interface Sci.* 85 , 332, 1982.
- [77] Szymczyk A., *Etude des propriétés électriques et électrocinétiques de membranes poreuses*, Université de Franche-Comté (France), thèse, 1999
- [ 78] Sbaï M., *Détermination du potentiel électrocinétique de membranes poreuses : mesures tangentielles et transmembranaires*, Université de Franche-Comté (France), thèse, 2004.
- [ 79] Labbez C, Fievet P, Thomas F, Szymczyk A, Vidonne A, Foissy A, Pagetti J, Evaluation of the “DSPM” model on a titania membrane: measurements of charged and uncharged solute retention, electrokinetic charge, pore size, and water permeability, *Journal of Colloid and Interface Science* 262, 200–211, 2003.
- [ 80] Lemaitre J., Bulens M., Delman B., *Proc. Int. Clay Conf.*, (1975), Edited by S. W. Bailey. Applied Publishing. Wilmette, IL 539-544 , 2009.
- [ 81] Ben Rhaiem H.–Analyse multiéchelle de phyllosilicates tunisiens par diffraction aux petits angles des RX et par MET. Relation entre structure, microtextur et propriétés macroscopiques d’hydratation au cours d’un cycle de dessiccation- humectation. Thèse d'Etat de l'Université de Tunis II, 262 p. 1999

- [ 82] MullerF, "Mémoire présenté en vue de l'obtention de l'Habilitation à Diriger des Recherches", Université d'Orléans, 2004
- [ 83] SaiyouriN, "Approche microstructurale et modélisation des transferts d'eau et du gonflement dans les argiles non saturées", thèse de doctorat, école centrale de Paris, p. 228, 1996.
- [ 84] BouraneneS, SamarM.E.H, AbbaciA, Extraction of cobalt and lead fromwaste water using a liquid surfactant membrane emulsion, *ActaChim. Slov.* 50 (2003) 663–675
- [ 85] Peeters J.M.M, MulderM.H.V, StrathmannH, Streaming potential measurements as a characterization method for nanofiltration membranes, *Colloids and Surfaces, hysicochemical and Engineering Aspects.* 150 (1999) 247–259
- [ 86] BouraneneS, SamarM.E.H, AbbaciA, Extraction of cobalt and lead fromwaste water using a liquid surfactant membrane emulsion, *ActaChim. Slov.* 50 (2003) 663–675
- [ 87] Brénon-AudatF, RafflegeauF, PrévotEAU, TP commentés Chimie inorganique et générale 546. BRE. DUNOD. (mars 2001) 176-178
- [ 88] Grimr.E. - Clay mineralogy, Édité par. ShrockR.R (McGraw-Hill series in eology, Londres), Jan 2013. 163-.
- [ 89] MesplèdeJ, RandonJ, Chimie générale et analytique 100 manipulations de chimie, Bréal. (Août 2001) 143
- [ 90] . Labbez, FievetP, SzymczykA, AoubizaB, VidonneA, PagettiJ, Theoretical study of the electrokinetic and electrochemical behaviors of two-layer composite membranes, *Journal of Membrane Science.*184 (2001) 79-95.
- [ 91] LabbezC, FievetP, ThomasF, SzymczykA, VidonneA., FoissyA, PagettiJ, Evaluation of the "DSPM" model on a titania membrane: measurements of charged and uncharged solute retention, electrokinetic charge, pore size, and water permeability, *Journal of Colloid and Interface Science* 262 (2003) 200–211.
- [ 92] BouchouxA, Etude de la nanofiltration pour son intégration dans les procédés de production d'acides organiques, Thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse. (2004
- [ 93] EspinasseB, Approche Théorique et Expérimentale de la Filtration Tangentielle de Colloïdes : Flux Critique et Colmatage, Thèse de l'Université Paul Sabatier, Laboratoire de Génie Chimique.Toulouse. (2003).
- [94] ManttariM, PuroL, Nuortila-JokinenJ, NystromM, Fouling effects of polysaccharides and humic acid in nanofiltration, *Journal of Membrane Science.* 165 (2000) 1-17

- [ 95] Schafer A. I, G.Fane A, Waite, T. D. Nanofiltration of natural organic matter: Removal, fouling and the influence of multivalent ions, *Desalination*. 118 (1998) 109-122
- [ 96] Timmer J. M. K, Kromkamp J, Robbertsen T, Lactic acid separation from fermentation broths by reverse osmosis and nanofiltration, *Journal of Membrane Science*. 92 (1994) 185-197
- [ 97] Boast D.A. large scale chrome recovery from chrome wash liquors. *J. Amer. Leather Chemists Assoc.*, 83, 17-23. (1988)
- [ 98] James K. pesticides in soil and water. In W. D. Guenzi. *Soil Science Society of America, Madison WI*. (1986)
- [99] Bowen W. R., Welfoot J. S Modelling the performance of membrane nanofiltration-critical assessment and model development, *Chemical Engineering Science*. 57 (2002) 1121-1137
- [100] Burggraaf A.J., Cot L Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology. Elsevier Science and Technology, Series 4, Elsevier, Amsterdam. (1996)
- [101] Charpentier J.C., Rios G. Intégration des membranes dans les procédés : quels enjeux pour la future décade, Colloque Francophone MemPro2, Intégration des membranes dans les procédés, 14, Montpellier, France (2003).
- [102] Broussous L. Elaboration de nouvelles géométries tubulaires de membranes céramiques : Application à la réduction du colmatage, Thèse, Université Montpellier, France. 1999.
- [103] Shanefield D. J. *Organic Additives and Ceramic Processing*, Kluwer Academic Publishers, L 1995.
- [104] Bixio D, Thoeve C , De Koninig J, Joksimovic D, Savic D, Wintgens T, Melin T, *Desalination* 187 (2006) 89.
- [105] Tech Tendances, Technologies et applications des membranes de filtration, Paris : *Innovation* 128, . 441p. 1993
- [106] Cartwright P.S., *Industrial waste water treatment with membranes : a united states perspectives*, *Wat. Sci. Tech.*, , 10, 373-390 ,1992.
- [107] Squires R.C., Removal of heavy metals from industrial effluent by crossflow microfiltration, *Wat. Sci. Tech.*, 25(10), 55-67 ,1992.
- [108] Gesan G., Daufin G., Microfiltration tangentielle de lactosérums doux prétraités : mécanisme de colmatage et conduite opératoire, *Cahier scientifique IAA*, 112, 633-640, 1995.
- [109] Menjeaud, C., Treatment and regeneration of waste water produced by industrial laundry with inorganic membranes, *Key Engineering Materials*, 61&62, p.589-592 1991

- [110] Gésan G., Daufin G, Merin U., Performance of whey crossflow microfiltration during transient and stationary operating conditions, *J. Membrane Science*,104, 271-281,1995.
- [111] Gaeta SN., Application of membrane processes to textile industry : development of specific membrane and process, 4th Brite-EuRam Conference Processing, Séville, 86-89 ,1992.
- [112] Lin S.H., Lan W.J., Polyvinylalcohol recovery by ultrafiltration : effects of membrane type and operating conditions, *Sep. Tech.*, 5, 97-103 ,1995.
- [113] Nielsen C.E., Membrane filtration for strong effluents, *Water Management International (Water and Wastewater Treatment)*, , 77-80 ,1995.
- [114] Alkhatim H.S., Treatment of whey effluents from dairy industries by nanofiltration membranes, *Desalination*, 119, 177-183 ,1998.
- [115] Turpie D.W.F., Steenkamp C.J., Townsend R.B., Industrial application of formed-in-place membrane ultrafiltration and automated membrane forming in treatment and recycle
- [116] Daufin et al, 1998; Huisman et al., 1998; Bouhabila et al., 2001; Chang et al., 2001; Parameshwaran et al., 2001 ,f rinse water during the scouring of raw wool, *Wat. Sci. , Tech.*, , 25(10), 127-136 ,1992.
- [117] Witek A, Koltuuiewicz A. *Membrane New* 69 ,30. 2005.
- [118] Loeb S, SourirajanS.Sea Water demineralization by means of a semi permeable membrane .UCLA Water Resources centerRaport WRCC-34, Los Angeles, California(1960).
- [119] Singh S, Khulbe KC, Matsuura T, Ramamurthy P. *J Membrane Sci* 168.2000.101.
- [120] Rodriguer- Reinoso F. Linars – Solano A, miçroporeus structures of activated carbons as revealed by adsorption techniques. In chemistry and physics of carbon. Thrower PA, ed .Marcel Dekker ,New York 21.
- [121] REMIGY J-C. C. et DESCLAUX S. (2007). Filtration membranaire (OI, NF, UF) – Présentation des membranes et modules. Génie des procédés. Techniques de l'ingénieur. W 4 090
- [122] Aimar P. Filtration membranaire (OI, NF, UF) – Mise en œuvre et performances. Technologies de l'eau. Techniques de l'ingénieur. 2006. W 4 110.
- [123] Aimar P. et Daufin G. Séparations par membrane dans l'industrie alimentaire Pour en savoir plus. Traité Agroalimentaire. Techniques de l'ingénieur. 2004. F 3 250.
- [124] Aimar P. et Daufin G. Séparations par membrane dans l'industrie alimentaire.Traité Agroalimentaire – Techniques de l'ingénieur. 2004. F 3 250.

- [125] Aptel P. Filtration membranaire (OI, NF, UF) – Applications en traitement des eaux. Technologies de l'eau. Techniques de l'ingénieur. 2006. W 4 120.
- [126] Aptel P., Moulin P, et Quemeneur F. Micro et ultrafiltration : Conduite des essais pilotes traitements des eaux et effluents. Les Cahiers du CFM N°. 2002. 2. France 102 p.
- [127] Audinos R. Membranes sémi-perméables Généralités. Traité constantes physicochimiques. Techniques de l'ingénieur. 1999. K 360.
- [128] Audinos R. Membranes sémi-perméable, Membranes d'osmose inverse. Traité constantes physicochimiques. Techniques de l'ingénieur. 2000. K 362.
- [129] Audinos R. Membranes sémi-perméables – Membranes d'ultrafiltration. Traité constantes physicochimiques. Techniques de l'ingénieur. 2000. K 364.
- [130] Audinos R. Membranes de microfiltration tangentielle. Traité constantes physico chimiques. Techniques de l'ingénieur. 2001. K 365.
- [131] Baker R.W. Membrane Technology and Applications. John Wiley & Sons. USA. 2004. 538 p.
- [132] Berland J-M. et JUERY C. Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau. Document technique FNDAE No. 14. Fonds National pour le Développement des Adductions d'Eau. France. 2002. 71 p.
- [133] Grahame .D.C, **Effects of dielectric saturation upon the diffuse double layer and the free energy of hydration of ions**, J. Chem. Phys, 18, 903.1950.
- [134] Duclert, F. Etude de divers phénomènes de colmatage limitant l'écoulement de l'eau à travers une membrane minérale microporeuse ; Thèse, Université de Montpellier 1990.
- [135] Chevalier S, Modélisation mathématique des mécanismes de séparation en nanofiltration ; Thèse, Université de Bordeaux I, 1999.
- [136] Hunter R. J, Zeta potential in colloid science: principles and applications; Academic press, San Diego. 1981.
- [137] Hunter R. J, Foundations of Colloid Science, Oxford Science Publications, 1987.
- [138] Sasidhar V, Ruckenstein E, Anomalous effects during electrolyte osmosis across charged porous membranes, J. Colloid Interface Sci. 85 , 332, 1982.
- [139] Szymczyk A., Etude des propriétés électriques et électrocinétiques de membranes poreuses, Université de Franche-Comté (France), thèse, 1999.
- [140] Sbaï M., Détermination de la potentielle électrocinétique de membranes poreuses : mesures tangentielles et transmembranaires, Université de Franche-Comté (France), thèse, 2004.
- [141] Szymczyk A, Fievet P, Characterization of electrical properties of membrane pore

walls, Chap. 11 de Recent developments in colloids and interface research, Vol 1, édité par Pandalai S.G., Transworld research network. 2003.

[142] FievetP, SzymczykA., SbaiM, MagnenetC. FatinN -Rouge, Tangential Streaming Potential as a Tool in the Characterisation of Microporous Membranes: Theory and Experiments, Recent developments in Colloids and Interface Research, 2 ,2004, 1-21, Ed. Transworld research network ,2004.

[143] PontiéM., ChasserayX. LemordantD, LairéJ.M, The streaming potential method for the characterization of ultrafiltration organic membranes and the control of cleaning treatments, J. Membr. Sci. 129, 125, 1997.

[144] Fievet P, Szymczyk A, Caractérisation des propriétés électriquesdes parois de pores d'une membrane, C. R. Chimie. 5, 493–505,2002.

[145] LabbezC, FievetP, ThomasF, SzymczykA, VidonneA, FoissyA, PagettiJ, Evaluation of the “DSPM” model on a titania membrane: measurements of charged and uncharged solute retention, electrokinetic charge, pore size, and water permeability, Journal of Colloid and Interface Science 262, 200–211,2003.

[146] BouchouxA, Etude de la nanofiltration pour son intégration dans les procédés de production d'acides organiques, Thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse. 2004.

[147] EspinasseB, Approche Théorique et Expérimentale de la Filtration Tangentielle de Colloïdes : Flux Critique et Colmatage, Thèse de l'Université Paul Sabatier, Laboratoire de Génie Chimique.Toulouse. 2003.

[148] KonanK.L, "Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium", Thèse de doctorat N°32, Université de Limoges, 2006.

[149] Baldeyrou-BaillyA, "Etude expérimentale et modélisation de la stabilité des phyllo silicates soumis à un fort gradient thermique. Test dans les contextes du géothermique de Soultz-sous-Forêt ", Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteurde Strasbourg, 2003.

[150] GouyG, "Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte", An. Physique, Paris, Vol.9, 457-468, 1990.

[151] ChapmanD.L, "A contribution to the theory of electrocapillarity", Philosophical Magazine, Vol . 25, n° 6, 475 - 481, 1913. Bull. 70 [10], 1624 - 32, 1991.

[152] NixonR.D, ChevachoenkulS., Davis R.F et. Tiegst.N, "Creep of Hot-Pressed SiC-Whisker- Reinforced Mullite", p. 579-603 in Ceramic Transactions, Vol. 6, Mullite and Mullite Matrix Composites. Edited by S. Somiya, R.F. Davis et J. A. Pask. Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, 1990.

- [153] Pampuch R., Proc. IXth Conf. Silicate Ind., Budapest, 143 (1968)
- [154] Toussaint F., Fripiat J.J., Gastuche M.C., Dehydroxylation of kaolinite. I. Kinetics, J.Phys. Chem., 67, 26-30 ,1963
- [155] Slaughter M., Keller W. D., High Temperature from impure kaolin clays, Am. Ceram. Soc. Bull., 38, 703-707 ,1959.
- [156] Chougui A. Zaiter khaled, Belouatek A; Asli A: Heavy metals and color retention by a synthesized inorganic membrane, Original Reseach artical arabian journal of chemistry, Volume 7; Issue 5, Nov 2014,Pages 817-822.
- [157] Sonuparlak B., Sarikaya M., Aksay I., Spinel phase formation during the 980°exothermic reaction in the kaolinite-to-mullite reaction series, J. Am. Ceram. Soc., 70, 837-42 ,1987.
- [158] Srikrishna K., Thomas G., Martinez R., Corral M. P., De Aza S., Moya J. S., Kaolinitemullite reaction series : a TEM study, J. Mater. Sc., 25, 607-612 ,1990.
- [159] Brown I. W. M., Mackenzie K. J. D., Bowden M. E., Meinhold R. H., Outstanding-problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al solid stat Nuclear Resonance : II, high temperature transformations of metakaolin, J. Am. Ceram. Soc.68, 298-301 ,1985.
- [160] Okada K., Otsuka N., Osaka J., Characterisation of spinel phase formed in the kaolinite-mullite thermal sequence, J. Am. Ceram. Soc., 69, C251-C253 ,1986.
- [161] Gualtieri A., Belloto M., Artioli G., Clark S.M., Kinetic study of the kaolinite- mullite reaction sequence. Part II : mullite formation, Phys. Chem. Miner., 22, 215- 222 ,1995.
- [162] Sanz J., Madani A., Serratosa J. M., Moya J. S., Aza S., Aluminium 27 and silicon 29 magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of the kaolinite-mullite-transformation, J. Am. Ceram. Soc., 71, C418-C421 ,1988
- [163] Pask J. A., Tomsia A. P., Formation of mullite from sol-gel mixture and kaolinite, J. Am. Ceram. Soc., 74, 67-73 ,1991.
- [164] Lee S., Kim Y. J., Moon H.-S., Phase transformation sequence from kaolinite to Mullite investigated by an energy-filtering transmission electron microscope, J. Am. Ceram. Soc., 82, 2841-48 ,1999.
- [165] Okada K., Otsuka N., Characterization of the spinel phase from SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>xerogels and the formation process of mullite, J. Am. Ceram. Soc., 69, 652-656 1986.
- [166] Lemaitre J., Léonard A. J., Delmon B., Mechanism of the thermal transformations Of metakaolinite, Bull. Mineral., 105, 501-507 ,1982.

- [167] Brindley G. W., Nakahira M., The kaolinite-mullite reaction series : I, a survey of outstanding problems, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 311-314 III, the high temperature phases, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 319-324 .
- [168] Yamada H., Kimura S., Studies on the co-precipitates of alumina and silica gels and its transformation at high temperatures, *YogyoKyokaishi*, 70, 87-93,1962.
- [169] Weiss A., Range K. J., Russow J., The Al, Si-spinel phase from kaolinite (isolation, chemical analysis, orientation and relations to its low-temperature precursors), *Proc. Int. Clay Conf.*, Tokyo (1969), vol II; Edited by L. Heller. Applied Publishing, Israel University Press, Jerusalem, 34-37,1970.
- [170] Chakravorty A. K., Ghosh D. K., Kaolinite-mullite reaction series : the development and significance of a binary aluminosilicate phase, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 1401-1406 ,1991.
- [171] Chakravorty A. K., Ghosh D. K., Reexamination of the kaolinite-to-mullite reaction series,*J. Am. Ceram. Soc.*, 61, 170-173 ,1978.
- [172] Percival H. J., Duncan J. F., Foster P. K., Interpretation of the kaolinite reaction sequence from infrared absorption spectra, *J. Am. Ceram. Soc.*, 57, 57-61,1974.
- [173] Mazumdar S., Mukherjee B., Structural characterization of the spinel phase in the kaolinite-mullite reaction series through lattice energy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 57, 57-61,1974.
- [174] Schüller K. H., Reactions between mullite and glassy phase in porcelains, *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 63, 102-117 .
- [175] Schüller K. H., Process mineralogy of ceramic materials, chap.1, Edited by W. Baumgart. And F. Enke, Stuttgart, Germany ,1984.
- [176] French J.D., ZHAO J., HARMER M.P., Creep of duplex microstructures, *Journal of the american ceramic society*, 77 [11] 2857-2865,1994.
- [177] Green D.J., Critical microstructures of microcracking in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> composites, *Journal of the american ceramic society*, 65 [12] 610-614,1982.
- [178] boundary phases on the superplastic behaviour of 3mol%-yttria-stabilised tetragonal zirconia polycrystals (3Y-TZP), *Journal of the american ceramic society*,76,1681-1690,1993.
- [179] Herring, Diffusional viscosity of a polycrystalline solid, *Journal of applied physics*, 21, 437
- [180] Hirayama T., High temperature characteristics of transition Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder with ultra-fine spherical particles, *Journal of the american ceramic society*, 70 [6] ,1987,C122 C124
- [181] Gaffet E. and Le Caër G, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, H.S. Nalwa, vol.5, pp.91-129 (2004).

- [182] agashima, M.N.. Maki K and. Hayakawa M, Fabrication of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> micro/nano-composite prepared by high energy ball milling, Mater. Trans., Vol.42, p1119-1123 (2001).
- [183] ShawL.L, GobermanD, RenR. , GellM. , JiangS, WangY, Xiao T.Dand . StruttP.R, The dependency of microstructure and properties of nanostructured coatings on plasma spray conditions, Surf. Coat. Technol. Vol. 130, p 1-8 (2000).
- [184] ZhouX, ShuklaV, Cannon W.R. & . Kear B.H, Metastable phase formation in plasma-sprayed ZrO<sub>2</sub>.
- [185] BelouatekA, OuaguedA, BelhakemM, AddouA, Filtration performance of microporous ceramic supports, J. Biochem. Biophys. Methods 70 (2008) 1174–1179.
- [186] BelouatekA, BenderdoucheN, AddouA, OuaguedA, BettaharN- Preparation of inorganic supports for liquid waste treatment. J MicroporousMesoporous Mater 85:163 8,(2005).
- [187] Henglien ,A.Grundri B der ChimischenTechnik, 11<sup>o</sup> edit, Weinheim 19 Verlagchimie G.m.b.H. .- Les eaux résiduaires industrielles, F.Meinck. H .StoofH.kohlschutter 2<sup>em</sup> Edition.1996.
- [188] Jolivet J.P.; De la solution à l'oxyde ; Inter Edition / CNRS Editions, 1994.
- [189] Defrance,L. Jaffrin,M.Y. Comparison between filtrations at fixed transmembrane pressure and fixed permeate flux: application to a membrane bioreactor used for wastewater treatment. Journal of Membrane Science 152, 203-210 (1999)..
- [190] Lazarova V. et al., (1998 ), La reutilisation des eaux uses : un enjeu de l'an 2000 ; L'eau, l'industrie, les nuisances, n°212, Pages 39-46,2000.[191] Hunter R.J., Zeta potential in colloid science. Principles and applications, Academic press,1981.
- [192] Lyklema J., Fundamentals of interface and colloid science, vol. II, Academic Press, 1995.[193] Freudenberg U., Behrens S.H., Welzel P.B., Müller M., Grimmer M., Salchert K., Taeger T., Schmidt K., Pompe W., Werner C., *Biophys. J.*, 2007, 92, 2108.
- [194] Manuel sur SuPP-Sur potentiomètre Zeta.
- [195] Szymczyk A., Fatin-Rouge N., Fievet P., *J. Colloid Interface Sci.* 2007, 309, 245.
- [196] Freger V., Srebnik S.,*J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 88, 1162
- [197]. Zidoune M.N, Etude de l'ultrafiltration des lactosérums sur membranes minérales, TheseUniv. Montpellier II, France, 1983.
- [198] Zidoune M.N., Etude des interactions entre soluté du lactosérums et matériaux poreux inorganiques, These doctorat d'état en sciences alimentaires, Univ. Constantine, Algerie, 1997.
- [199] El Moudden N. Nouveaux supports membranaires a base de chamotte d'argile. Ann. Chim.Sci. Mat.,26(2), 5-11,2001.

- [200] Saffaj N., Younssi S.A, Albizane A., Messouadi A., Bouhria M., Persin M., Cretin M. Larbot A. Preparation and characterization of ultrafiltration membranes for toxic removal from wastewater. *Desalination*, 168, 259–263,2004.
- [201] Saffaj N., Loukili H., Younssi S.A , Albizane A., Bouhria M., Persin M., Larbot A. Filtration of solution containing heavy metals and dyes by means of Ultrafiltration membranes deposited on support made of Moroccan clay. *Desalination*, 168, 301–306,2004.
- [202] Broussous L. Elaboration de nouvelles géométries tubulaires de membrane Céramiques : Application à la réduction du colmatage, Thèse, Université Montpellier, France. 1999.
- [203] Shanefield D. J. *Organic Additives and Ceramic Processing*, Kluwer Academic Publishers , London. 1995.
- [204] Pascal P. *Nouveau traité de chimie minérale. Tome VIII. Ed. Masson et Cie, Paris*. 1995.
- [205] Shanefield D. J., *Organic Additives and Ceramic Processing*, Kluwer Academic Publishers, London
- [206] Saffaj N. Préparation de membranes d’ultrafiltration à base d’oxyde de titane et d’aluminat de zinc sur supports d’argiles Application à la filtration de sels métalliques et des colorants. Thèse de Doctorat. Univ Hassan II, Faculte des Sciences et Techniques Mohammedia, Maroc. 2004.
- [207] Dahmani-Muller, H. Localisation et approche de spéciation de métaux lourds (Zn, Pb, Cd) dans des végétaux adaptés aux friches industrielles. INRA, Versailles, DEA-S.T.E. Paris XII val de Marne, ,6p, 1996.
- [208] Koalinko, Nabarstoomian, K.M. Lhmar. *Exploitation des carrières alger. O.P.U, s.d* 302p
- [209] Giovanna Alprandi. *Matériaux réfractaires et céramiques techniques, I. Eléments de céramurgie et de technologie. 277-286, 1980.*
- [210] Jouenne. C.A. Ed. *Traite de céramiques et matériaux minéraux.. p240-250, 1984*
- [211] iingery W, *introduction to ceramics, Ed. John Wiley and Sons, New-yourk, 1960.*
- [212] Bown WR, Donave TV. *Colloide Int SCI 229 544- traitement et épuration des eaux industrielles polluées – procédés membranaires dioasorption et oxydation chimique- coordonné par Gégrio Crin ET Pierre – Marie Badot. 2000.*
- [213] Hilal n , Al Zoubi H , Darwish NA, MOHAMMED AW, Abu Arai M. *Dssalination 170 281, 2004.*
- [214] Erdemoglu M., Sarykaya M. - *The e. ect of grinding on pyrophyllite flotation. Minerals Engineering, 15, 723–725. 2002.*

- [215] Benyahya L., (1966)- Complexation de ligands organiques et de métaux- trace à la surface de la silice, de l'alumine et de kaolinite : expérimentation et modélisation. Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI.
- [216] Richard F.C. , Bourg A.C.M. Aqueous geochemistry of chromium. A review. *Water Research*, 25(7), 807-816,1991.
- [217] schaepe,b.v.d.BruggenJ, VanencasteleeC, WilmsD, Influence of ion size and Charge in nanofiltration, *Sep, Purif.Technol.*14,155-162,1998.
- [218] eetersM. M.. BOOM. M .H .VJ. P Mulder. trathmannH S , Retention measurement of nanofiltration membranes with electrolyte solutions.,*J.Membr.SCI* 145,199,1998.
- [219] JusteJ, ChassinC., GomezP., LinèresA.,. &MocquotM,B. Les micropolluants métalliques dans les boues résiduaires des stations d'épuration urbaines. In:Valorisation agricole des stations d'épuration, connaître pour agir, Adem, ISBM2-8,817-100-1.209p,1995
- [220] Greenberg, Michael I., Richard J. Hamilton, and Scott D. Phillips, Eds., *Occupational, Industrial, and Environmental Toxicology*, Mosby, St. Louis, 1997.
- [221] Décret CEE n°97-1133(8/12/1997) Épandage des boues issues de traitement des eaux usées.JO du 10/12/1997.
- [222] OST-Rassow : lehrbuch der chemischen Technologie, 27° édit, publié par F.RUNGE,W,K, SCHWARZE et autres, Leipzig, 1965 ,VerlagDr.MaxJanecke.- Les eaux résiduaires industrielles, F.Meinck. H .Stooff . H. kohlschutter 2<sup>em</sup> Edition
- [223] Henglein, F. A. : Grundri B der chemischenTechnik, 11° edit WeinheimVerlan chemie/Les eaux résiduaires industrielles, F.Meinck. H .Stooff . H.kohlschutter 2<sup>em</sup> Edition. 1996.
- [224] Alvarez S, Alvarez R, Riera FA, Coca J, Millessime L, Chaufer B, Daufn G. *J Membrane SCi* 148 ,1998.
- [225] Frassen, H. J. W. M. H., van Eijnsbergen, A.C. & Stein, A. Use of spatial prediction techniques and fuzzy classification for mapping soil pollutants. *Geode* 77, 243-262,1997.
- [226] Henglein, F. A. : Grundri B der chemischen174] Fisher,E.J. :Adfallstoffe der anorganisch-chimischenindustrie und ihreverwertung.(chapitres «résidus de la grosseindustriechimiquemùinérale »)Dresde- leipzig,verlagTh.Steinkopff.
- [227] Greenberg, Michael I., Richard J. Hamilton, and Scott D. Phillips, Eds., *Occupational, Industrial, and Environmental Toxicology*, Mosby, St. Louis, 1997.
- [228] Décret CEE n°97-1133(8/12/1997) Épandage des boues issues de traitement des eaux usées.JO du 10/12/1997.

[229] De Mora, Stephen J., *Tributyltin: Case Study of an Environmental Contaminant*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 1996.